



HAL
open science

Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates

David Baque

► **To cite this version:**

David Baque. Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates. Hydrologie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00128208

HAL Id: tel-00128208

<https://theses.hal.science/tel-00128208>

Submitted on 31 Jan 2007

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.

**UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER
LABORATOIRE DES MECANISMES DE TRANSFERT EN GEOLOGIE, UMR 5563**

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Toulouse III

Discipline : Sciences de la terre et de l'environnement

Spécialité : Hydrochimie

Présentée et soutenue

par

David BAQUE

le 28 septembre 2006

**« PERTURBATIONS ANTHROPIQUES DU RESEAU HYDROGRAPHIQUE DU BASSIN DE
LA GARONNE, CAS DES METAUX ET DES NITRATES »**

Devant la commission d'examen composée de :

A. COUDRAIN	Directrice de Recherche à l'IRD de Montpellier	Rapporteur
G. BLANC	Professeur à l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
B. DUPRE	Directeur de Recherche au CNRS de Toulouse	Président
J.L. ROLS	Professeur à l'Université de Toulouse III	Examineur
F. SIMONET	A. E. A. G. Connaissance et Planification	Examineur
M. LOUBET	Physicien au CNRS de Toulouse	Directeur de thèse

UNIVERSITE TOULOUSE III - PAUL SABATIER
LABORATOIRE DES MECANISMES DE TRANSFERT EN GEOLOGIE, UMR 5563

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Toulouse III

Discipline : Sciences de la terre et de l'environnement

Spécialité : Hydrochimie

Présentée et soutenue

par

David BAQUE

le 28 septembre 2006

**« PERTURBATIONS ANTHROPIQUES DU RESEAU HYDROGRAPHIQUE DU BASSIN DE
LA GARONNE, CAS DES METAUX ET DES NITRATES »**

Devant la commission d'examen composée de :

A. COUDRAIN	Directrice de Recherche à l'IRD de Montpellier	Rapporteur
G. BLANC	Professeur à l'Université de Bordeaux I	Rapporteur
B. DUPRE	Directeur de Recherche au CNRS de Toulouse	Président
F. SIMONET	A. E. A. G. Connaissance et Planification	Examineur
M. LOUBET	Physicien au CNRS de Toulouse	Directeur de thèse

A ma grand-mère Juliette, à mes parents Marjolaine et Guy dont le soutien a toujours été sans faille durant ces nombreuses années d'étude et de thèse.
A Valé, Pripri, Jéré et Fabe sans qui je ne serais pas allé au bout de ce travail.

Bonne lecture...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
Chapitre I	13
PRESENTATION DU BASSIN DE LA GARONNE	
I / Cadre géographique	15
II / Cadre géologique	18
III / Cadre climatique	19
IV / Cadre hydrographique.....	19
V / Cadre économique	20
Chapitre II	21
MATERIEL ET METHODES	
I / Mise en forme et conservation des échantillons en vue de leur analyse	23
A. Les eaux.....	23
A.1. Préparation du matériel destiné au stockage et à l'analyse des eaux.....	23
A.2. Echantillonnage et filtration des eaux.....	24
A.3. Attaque des eaux brutes	25
B. Les sédiments	26
II / Méthodes analytiques	27
A. Spectrométrie d'absorption : mesure des cations majeurs.....	27
B. Anions majeurs :	28
B.1. Chromatographie ionique : chlore, nitrates, sulfates	28
B.2. Mesure des alcalinités par titration	29
C. Mesure par spectromètre U.V de la silice	31
D. Mesure par oxydation catalysée du carbone organique dissous.....	31
E. Mesures par ICP-MS des éléments traces	32
E.1. Principe physique de l'ICP-MS :	32
E.2. Problèmes liés à la mesure par ICP-MS	33
III / Précisions analytiques : résumé.....	40

Chapitre III	41
LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES (ETM) DANS LE SYSTEME FLUVIAL DE LA GARONNE	41
I / Les Eléments Trace Metalliques (ETM) dans l'environnement : généralités	43
A. Les éléments trace métalliques : aspects environnementaux	45
B. Les éléments trace métalliques : pollution dans les eaux naturelles.....	56
II / Problématique scientifique et objectifs de l'étude	60
A. Problématique scientifique	60
B. Objectifs de l'étude	61
C. Plan d'échantillonnage de l'étude	62
III / La campagne d'échantillonnage des eaux	62
A. Problèmes liés à l'échantillonnage pour l'établissement des flux élémentaires.	62
B. Modalités de l'échantillonnage	65
IV / Présentation et analyse des résultats	70
A. Les débits	70
B. Les concentrations	99
C. Mode de transport des métaux traces : S (%) d'éléments dissous.....	107
C.1. Forme théorique de S	107
C.2. Forme simplifiée de S	109
C.3. Résultats, interprétations de S (%)	110
C.4. Conclusion sur S (%).....	124
D. Facteur d'enrichissement	125
D.1. Définition du facteur d'enrichissement : FE	125
D.2. Facteurs pouvant biaiser l'interprétation du FE	125
D.3. Analyse des résultats du FE.....	127
E. Origines des enrichissements des eaux de rivières du bassin de la Garonne	138
E.1. Facteurs d'enrichissement des alluvions	138
E.2. Retombées atmosphériques sur la ville de Toulouse	140
E.3. Proportions de métaux d'origine anthropique dans les eaux du bassin de la Garonne	143
E.4. Enrichissements métalliques des rivières : Origine diffuse « générale » ou anomalie « régionale » ?	144
F. estimation des Bilans de Flux métalliques : apports atmosphériques et flux des rivières.....	149
F.1. Définition du flux moyen annuel exporté par les rivières.....	149
F.2. Cas des flux à Muret et à Port Sainte Marie.....	149
F.3. Estimation des flux exportés par les rivières	150
F.4. Comparaison des flux exportés par la Garonne avec les apports atmosphériques : estimation des bilans de masse	151
VI / Conclusion générale sur les éléments trace dans le système fluvial de la Garonne	154

Chapitre IV	157
ETUDE DU TRONCON DE GARONNE TOULOUSE CONFLUENCE AVEC LE TARN	157
I / Objectifs scientifiques	159
II / Stratégie d'échantillonnage	160
A. Campagne préliminaire : « état des lieux ».....	160
B. Campagnes en périodes d'étiage	161
III / Validité de la stratégie d'échantillonnage des campagnes étiage en vue du suivi et de l'évaluation de flux d'éléments	162
IV / Analyse des résultats :	163
Evaluating anthropogenic inputs and their downstream impact in a great river including an urban area : the Garonne river (SW France) around Toulouse city.	164
Chapitre V	199
DEVENIR DES NITRATES ET FONCTIONNEMENT BIOGEOCHIMIQUE DE LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI	199
I / LE CYCLE GENERAL DE L'AZOTE	201
A. Réactions dans la troposphère	202
B. Réactions dans la stratosphère	202
C. Perturbations anthropiques du cycle de l'azote : émissions urbaines, pratiques agricoles.....	202
D. Rôle de la nitrification et de la dénitrification	206
II / LE CYCLE DES NITRATES DANS UNE ZONE HUMIDE	207
A. Flux de nitrates entrant dans la zone humide : Φ_E	209
B. Flux de production de nitrates par nitrification : Φ_{Nit}	211
C. Flux de nitrate assimilé par les organismes végétaux : Φ_{Ass}	211
D. Flux de nitrate consommé par dénitrification : $\Phi_{Dénit}$	213
E. Flux de nitrates consommé par la réduction dissimilative des nitrates en ammonium : Φ_{Diss}	214
F. Flux de dilution « pur » des nitrates entre nappe et Garonne : $\Phi_{N/G}$	214
G. Concurrence des différents processus mettant en jeu les nitrates	216
III / Problématiques scientifiques et objectifs de l'étude	218
A. Cadre scientifique général	218
B. Problématique de l'étude	219
C. Objectifs de l'étude	219
IV / Zone humide de Monbéqui : Equipement et échantillonnage	220
B. Présentation de la zone humide de Monbéqui	220
C. Equipements de la zone humide de Monbéqui.....	221
D. Echantillonnage des eaux : sites et modalités.....	222
E. Mesures Physico-chimiques	222

V / Flux de nitrates dans la zone humide de Montb�equi	225
A. Teneurs en nitrates dans la zone humide et la Garonne : origine des variations de teneurs ?	225
B. Evaluation des flux de nitrates : méthode des bilans de flux de nitrates	227
B.1. Rappel du principe de la méthode des bilans	227
B.2. Problèmes liés à l'utilisation de la méthode des bilans	227
B.3. Alternatives à la méthode des bilans	227
VI / Méthode des diagrammes de mélange	228
A. Principe du modèle de mélange	228
B. Application du modèle de mélange à des éléments conservatifs	230
B.1. Choix des traceurs conservatifs	230
B.2. Estimation des pôles de mélange	233
B.3. Evaluation des contributions des eaux de «nappe» et de la «Garonne»	234
B.4. Interprétation du modèle de mélange «Garonne», «nappe»	238
C. Cas des éléments non conservatifs	242
C.1. Applications du modèle de mélange à des éléments non conservatifs	242
C.2. Présentation des résultats : répartition spatiale des ΔC_j^i (%)	244
C.3. Identification de zones aux caractéristiques différentes (sur la base de leurs ΔC_j^i (%)) dans la zone humide :	262
C.4. interprétation des m�echanismes biogéochimiques à l'origine des caractéristiques distinctes de ces zones	263
 VII / Etude de l'anomalie en cérium : le couple Ce^{3+}/Ce^{4+} traceur des conditions d'oxydo-réduction ?	291
A. Problèmes de la mesure in situ de couples redox et utilisation de traceurs naturels	291
B. Propriétés des terres rares dans les eaux	298
C. Spectre des terres rares des eaux de Montb�equi	299
D. Cas du Ce : etude des anomalies (δCe)	304
 VIII / Conclusion générale sur le devenir des nitrates et le fonctionnement biogéochimique de la zone humide de Montb�equi	314
 CONCLUSION GENERALE.....	319
 Références bibliographiques.....	329
Annexes.....	353
Liste des équations.....	469
Liste des figures.....	471
Liste des tableaux.....	475

INTRODUCTION GENERALE

L'eau couvre environ 70% de la surface du globe terrestre. La plus grande partie, contenue dans les océans sous forme salée (1 300 000 km³), joue un rôle de réservoir thermique régulateur du climat.

Le cycle hydrologique conditionne un grand nombre de mécanismes se produisant à la surface de la terre et en particulier les phénomènes d'érosion.

L'érosion mécanique et chimique liée à l'eau peut être puissante voire spectaculaire, donnant naissance, année après année, à des paysages atypiques (gorges étroites, grands canyons, gouffres, grottes...). Je pense en particulier aux fabuleux paysages parsemés de « cheminés de fée » que l'on peut rencontrer en Sierra de Guara (Espagne, Pyrénées Aragonaises) et en Cappadoce (Turquie) ou encore aux paysages lunaires des plateaux karstiques du Larzac et de la Pierre Saint Martin (Pyrénées Atlantiques). Les mers et les océans font également leur œuvre, creusant inlassablement de leurs vagues les falaises. Enfin, comment rester insensible à la beauté des Calanques de Cassis (Marseille), de Piana en Corse ou bien encore devant la puissance des falaises normandes ?

Du plus profond des océans où les bactéries se développent, au niveau des rides océaniques, en passant par certaines régions arides du globe (désert de Gobie) où la saison des pluies est le théâtre d'une véritable explosion végétale, pour finir par des fleuves mythiques comme le Gange et le Nil le long desquels des peuplades se sont développées et prospèrent depuis la nuit des temps... l'eau est intimement liée à la vie.

L'eau, un bien universel inépuisable ?

Pluies, rivières, nappes... l'eau se moque éperdument des frontières érigées par l'homme. Pourtant, l'homme veut se l'approprier. Elle devient alors un véritable enjeu géopolitique. Le partage des eaux du Jourdain, sur fond de conflit Israélo-palestinien, en est un exemple criant.

« Or bleu », « pétrole du XXI^e siècle », les termes utilisés par les journalistes et les économistes ne manquent pas pour qualifier la crise mondiale de l'eau qui semble se profiler à l'horizon. Des perspectives qui sont de toute évidence justifiées par une chute des ressources mondiales en eau douce non polluée estimée à 40% au cours du siècle dernier (World water vision, 2000. Rapport du Conseil mondial de l'eau, 110p.).

Croissance économique et industrielle, démographie galopante, développement de l'agriculture intensive, dérèglement du climat, localisation géographique Nord/Sud... autant de facteurs communément évoqués pour expliquer les pénuries et dégradations des ressources en eau de plus en plus fréquemment observées dans certaines régions du monde.

Il s'avère que, chaque pays, chaque région présente une problématique de l'eau bien spécifique.

Dans les pays du sud où l'eau fait parfois cruellement défaut, bien précieux et respecté, elle fait l'objet de convoitises et donc de conflit entre ethnies. Convoitises qui ne sont pas seulement internes au pays mais qui sont internationales. Dépourvus de législation spécifique, ces pays sont en proie au monopole de multinationales de l'eau (leadership français) alléchées par les perspectives de marché qu'offrent ces pays en voie de développement (captage, traitement, transport, distribution). C'est ainsi, qu'en 2001, le Brésil et l'Inde voient se multiplier des mouvements de paysans qui craignent que les intérêts privés leur confisquent l'accès à ce qui est, pour eux, source de vie et de travail.

Dans les pays occidentaux, le « luxe » d'avoir l'eau « courante » (ce terme parle de lui-même) et l'abondance de ressources jusqu'alors peu polluées a fait oublier à l'homme « moderne » combien l'eau est un bien précieux. Depuis l'après guerre avec le développement des grandes métropoles autour de centres industriels, la mécanisation de l'agriculture etc.... l'homme ne cesse de bafouer les ressources en eau. A l'instar des excès

de vitesse, la prise de conscience du consommateur passe souvent par le porte-monnaie. Vous avez dû le constater comme moi, la facture d'eau a singulièrement augmenté ces 5 dernières années. Quand il y a mécontentement du peuple, politiciens, et par voie de conséquence gestionnaires s'emparent du problème.

Quelle politique de l'eau ?

Une politique d'expansion sans se soucier des lendemains comme le pratiquent les Etats-Unis à l'égard de ses voisins mexicains et canadiens, en vue d'alimenter son développement économique (notamment des zones arides comme le Texas, la Californie, le Nouveau Mexique, le Nevada) ?

En vertu d'un traité de 1944, le Mexique a l'obligation de fournir 450 milliards de litres d'eau par an aux Etats-Unis, principalement pour le sud du Texas. Traité que les Etats-Unis refusent de renégocier malgré les vagues de sécheresse auxquelles le Mexique a dû faire face ces dernières années.

Les riches ressources en eau du Canada (20% des ressources mondiales en eau douce), notamment dans la région des grands lacs, sont convoitées par son voisin américain.

L'eau en vrac ayant été classée comme bien négociable selon l'OMC et l'accord de libre échange nord-américain (Aléna) a poussé le gouvernement canadien à protéger ses ressources en eau douce en adoptant un projet de loi « interdisant les prélèvements massifs des eaux limitrophes canadiennes ». Cependant, il ne peut adopter une loi interdisant les exportations d'eau en vertu de l'Aléna.

Une privatisation générale de la chaîne des services de l'eau, dans l'espoir de faire baisser la facture de l'eau, comme cela a été pratiqué en Angleterre et au Pays de Galles ?

Il semblerait que cette libre concurrence n'ait pas eu l'effet escompté. Les contribuables de ces pays ont vu leur redevance augmenter de 40% ces quinze dernières années.

Le système hybride à la française ?

Celui-ci fait des émules chez nos voisins Allemands, Italiens, Espagnols et même Marocains qui semblent vouloir s'en inspirer. Le territoire français est partagé en 6 zones géographiques correspondant à des bassins versants naturels. Chaque bassin est géré par une agence qui perçoit la taxe sur l'eau, qui impulse et définit en « concertation » une politique de gestion des ressources, ce, au travers de comités de bassins qui réunissent périodiquement gestionnaires publics et semi-publics, associations environnementales et secteur privé. Ces agences surveillent également, appuyées par les DIREN de bassin (Direction Régionale de l'Environnement), la qualité et le niveau des eaux. La gestion du captage, du traitement, du transport et de la distribution est, elle, assurée par les communautés de communes ou d'agglomérations via des entreprises privées.

Le bassin Adour Garonne en est un bon exemple.

Sources : Le Monde, mardi 20 février 2001, dossier économique.

Le bassin Adour – Garonne – le groupe d'étude ECOBAG - le problème des contaminations anthropiques

De ce point de vue, et tout en gardant ses spécificités, le Bassin « Adour Garonne » demeure un cas d'école pour sa gestion. En effet, sa principale caractéristique est sa forte vocation agricole traditionnelle. A tort ou à raison, l'agriculture est souvent montrée du doigt pour ses besoins en eau (80% de l'eau consommée en France l'est par l'agriculture) et pour son utilisation abondante de produits azotés et de pesticides. Le bassin de la Garonne n'échappe pas à cette tendance avec sa situation méridionale et le développement de cultures gourmandes en eau et en fertilisants (maïs, soja...) sur les terres des collines gasconnes plus arides et moins riches que celles des plaines traditionnelles de l'Adour. Ces régions ont vu dans les années 80-90 exploser le nombre de créations de lacs colinéaires et le développement du réseau hydrographique d'irrigation (Gers, Baïse, Gimone, Save, Arrats...), avec comme maître d'œuvre la CACG (Compagnie d'Aménagement des Coteaux

de Gascogne). L'autre spécificité de ce bassin réside dans la nécessité de gérer les ouvrages (barrages, lacs...) de ces deux formidables châteaux d'eau que représentent les Pyrénées et le Massif Central : jongler entre les besoins énergétiques hivernaux et le soutien des débits d'étiages, gérer les ressources transpyrénéennes avec nos voisins espagnols et, ce, à travers de divers organismes tels EDF, CACAG, * IIAHMN...

On le voit très bien à travers des projets comme celui de la construction du barrage de Charlas (Haute Garonne), du futur aménagement titanesque de l'Ebre (23 milliards d'euros, 70 barrages, 1050 hectolitres pour irriguer l'est et le sud de l'Espagne), la gestion de l'eau destinée à l'agriculture demeure un sujet épineux. Elle fait couler de l'encre au-delà des montagnes et soulève de nombreuses questions socio-culturelles au sein des populations locales.

Quelles solutions apporter : Optimiser la consommation ? Mieux légiférer et surveiller (chasse aux pompages intempestifs par exemple) ? Changer les pratiques culturelles et culturelles ?

Les autres principales caractéristiques anthropiques de ce grand bassin versant français (le deuxième par sa superficie après la Loire) sont les suivantes :

- présence de deux grandes métropoles, Toulouse et Bordeaux génératrices d'effluents domestiques et industriels (azote, phosphore, chlore...) et d'émissions atmosphériques par l'intermédiaire des industries, des fumées d'incinération et de l'automobile (NO_x, SO₂, métaux),
- présence de nombreux centres miniers désaffectés dans le Massif Pyrénéen et le piedmont du Massif Central etc...

Ces dernières années, le bassin Adour Garonne, fait l'objet d'une expérience originale menée à travers le **Groupement d'Intérêt Scientifique Economie et Ecologie du Bassin Adour Garonne (GIS-ECOBAG)**. Cette institution regroupe l'ensemble des acteurs du bassin, gestionnaires publics et semi-publics, secteur privé et scientifiques (sociologues, hydrobiologistes et hydrogéochimistes) en vue d'une meilleure gestion du bassin par une volonté d'échange d'information entre les diverses communautés, d'une mise en œuvre de projets communs plus en adéquation avec les demandes des gestionnaires et l'élaboration d'outils facilement utilisables par ces derniers.

*IIAHMN : Institution Interdépartementale pour l'Aménagement Hydraulique de la Montagne Noire.

Objectifs de ce travail

Les travaux de cette thèse sont ainsi définis dans ce bassin versant de la Garonne où l'activité anthropique semble à priori bel et bien présente. Ils se sont déroulés au sein du Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (UMR 5563, CNRS, UPS, IRD) entre septembre 1996 et juin 2000. Cette thèse n'a pas pour ambition de répondre à l'ensemble des questions inhérentes au problème de la gestion de l'eau (qualité et quantité) sommairement énumérées ci-dessus. Mais, elle vise à évaluer l'effet des perturbations anthropiques sur la qualité des eaux du bassin de la Garonne, et plus spécifiquement en ce qui concerne les éléments métalliques en trace (ETM) et les nitrates. L'ensemble de ce travail se veut résolument tourné vers les objectifs de gestion intégrée affichés par le GIS-ECOBAG. Cette étude, par l'utilisation d'outils géochimiques simples associés aux suivis hydrologiques, se veut préliminaire à d'autres travaux plus spécifiques qui devront suivre. Elle devra nous amener à se poser un certain nombre de questions concernant la gestion des milieux aquatiques. Nous essaierons, dans la mesure du possible, d'apporter un début de réponse à ces questions ou bien de proposer de nouvelles directions à explorer. Nous allons donc tenter d'apporter notre pierre (car il s'agit bien d'un travail collectif) à cet édifice de description et de compréhension des systèmes naturels soumis à des contraintes anthropiques, en restant le plus objectif possible.

Les objectifs de cette thèse sont plus précisément :

- 1) Dans le cas des métaux, il s'agit de mettre en évidence et de mesurer l'importance de la contamination anthropique vis à vis d'un fond géochimique naturel. Puis, nous discuterons de manière générale (sans entrer dans des études locales détaillées) sur l'origine de cette contamination,
- 2) Concernant les nitrates, il s'agit de quantifier également l'apport anthropique puis, d'évaluer le devenir de ce composé le long d'un continuum fluvial et dans une zone humide riveraine.

Ces travaux s'articulent autour de cinq chapitres :

Le **chapitre I**, présente de manière concise les caractéristiques géologiques et climatiques du bassin Adour Garonne.

Le **chapitre II** décrit les méthodes de traitement et d'analyse des échantillons naturels, des eaux mais également de quelques sédiments prélevés dans le cadre des différentes études qui seront présentées dans les chapitres suivants.

Les **chapitres III et IV** sont le fruit d'appels d'offres provenant de l'Agence de l'Eau Adour Garonne.

Le **chapitre V**, émane du Programme National de Recherche sur les Zones Humides avec de fortes collaborations au sein de la communauté du GIS-ECOBAG.

Les trois chapitres principaux sont classés par ordre décroissant d'échelle spatiale :

- chapitre III : échelle du réseau hydrographique de la Garonne en amont de la confluence avec le Tarn (34000km²). Cette étude c'est déroulée entre avril 1998 et juin 2000.
- chapitre IV : échelle d'un tronçon de Garonne en aval de Toulouse (60 km de linéarité). Les deux études principales ont eu lieu lors des étiages d'octobre 1997 et juillet 1999. Elles font suite à une étude préliminaire du tronçon entre mars 1997 et avril 1998.
- chapitre V : échelle locale de la zone humide de Monbéqui (25 ha, 40 km en aval de Toulouse). L'étude porte sur la campagne d'échantillonnage du 29 et 30 mars 2000.

Les chapitres III, IV et V constituent le cœur de cet ouvrage :

Dans le chapitre III, nous tenterons d'évaluer si oui ou non les eaux du réseau hydrographique du fleuve Garonne présentent des signes de contaminations anthropiques en éléments métalliques (Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd...).

Si c'est le cas, nous tenterons de mettre en évidence les mécanismes et d'identifier les possibles sources de pollutions. Enfin, une estimation des bilans entre ces entrées anthropiques en métaux trace et l'exutoire de la zone d'étude du bassin sera réalisée.

Dans le chapitre IV, on s'intéressera au devenir des formes azotées (nitrates et ammonium), en période critique d'étiage (bas débits estivaux, 50 m³/s), le long d'un tronçon de Garonne Toulousaine.

Pour cela nous avons suivi les flux en éléments majeurs (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) le long de ce tronçon. Ce suivi des flux, par des bilans successifs d'amont en aval, sera utilisé pour déterminer quels éléments sont « éliminés » ou « produits » (ou « injectés ») dans le lit de la Garonne. Il doit également nous permettre de caractériser et de quantifier les apports anthropiques liés au passage de la ville de Toulouse et de détecter éventuellement des flux non échantillonnés (entrées anthropiques, nappes...).

Dans le chapitre V, il s'agit d'identifier, de quantifier et de déterminer les facteurs favorisant le pouvoir d'élimination des nitrates généralement attribué aux zones humides riveraines.

Dans un premier temps, nous utiliserons des éléments conservatifs c'est à dire non affectés par les processus biogéochimiques. Ils nous serviront à évaluer le mélange entre les eaux de la Garonne et celles de la nappe se réalisant au sein de la zone humide de Monbéqui. Après s'être affranchi de ce problème de dilution entre ces deux réservoirs, nous utiliserons des éléments non conservatifs choisis pour leur cycle intimement lié au processus de dénitrification, un des processus majeur responsable de l'élimination des nitrates. Des zones de production ou, au contraire, de consommation de ces éléments non conservatifs en liaison avec les processus biogéochimiques, dont les nitrates font partie, seront mises en exergue. Par la suite, nous mettrons en confrontation les zones de perte ou de production de ces différents éléments non conservatifs avec proportions d'eau de Garonne et données géomorphologiques. Ceci devra nous permettre de dégager les processus majeurs responsables de l'élimination des nitrates et d'identifier les facteurs favorisant leur consommation.

Ces trois chapitres sont construits de façon similaire :

- i) Une partie introductive dans laquelle sont abordées les problématiques environnementales liées aux éléments étudiés (éléments métalliques en traces pour le chapitre III, azote pour le chapitre IV). Le chapitre IV, plus succinct sous forme d'article, forme une continuité avec le chapitre V autour de la thématique des nitrates et ne présente donc pas cette partie introductive.
- ii) Une deuxième partie qui présente les objectifs fixés et les moyens pour les réaliser (stratégies d'échantillonnages, analyses...).
- iii) Une troisième partie consacrée à la présentation et à l'analyse des données.

CHAPITRE I
PRESENTATION DU BASSIN DE LA GARONNE

I / CADRE GEOGRAPHIQUE

Le bassin de la Garonne se situe au cœur du bassin d'Aquitaine (43° à 46° nord, 1,5° ouest, 4° est, Figure I 1) et représente environ la moitié de la superficie de ce dernier (soit un dixième du territoire français).

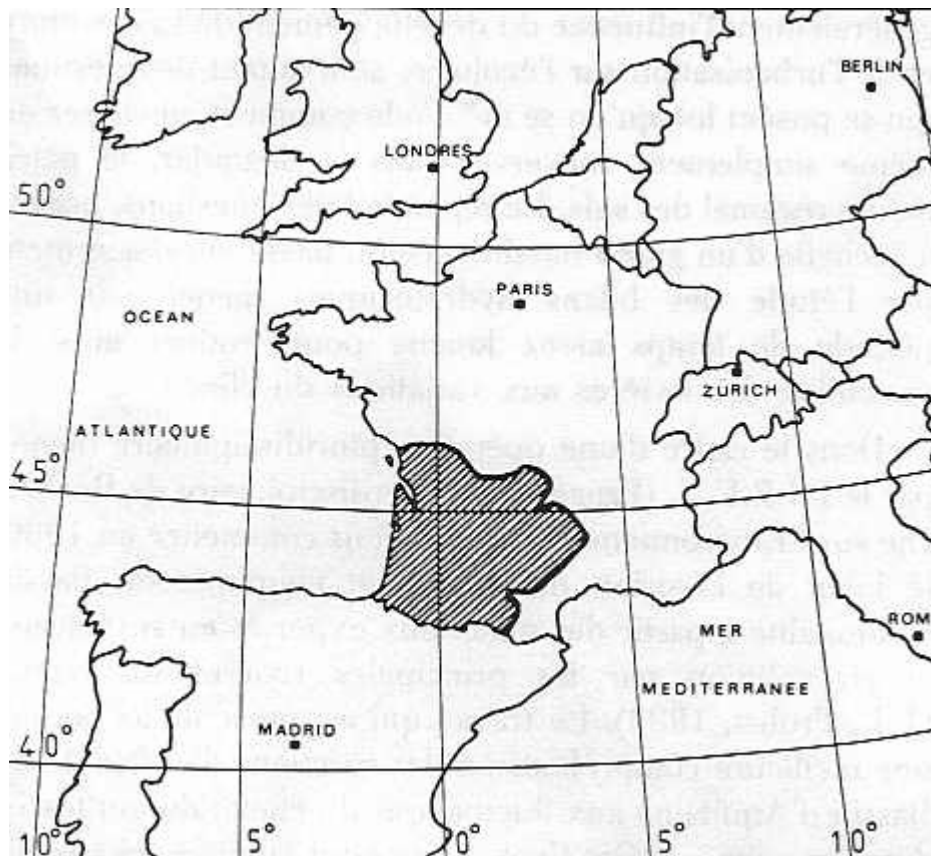
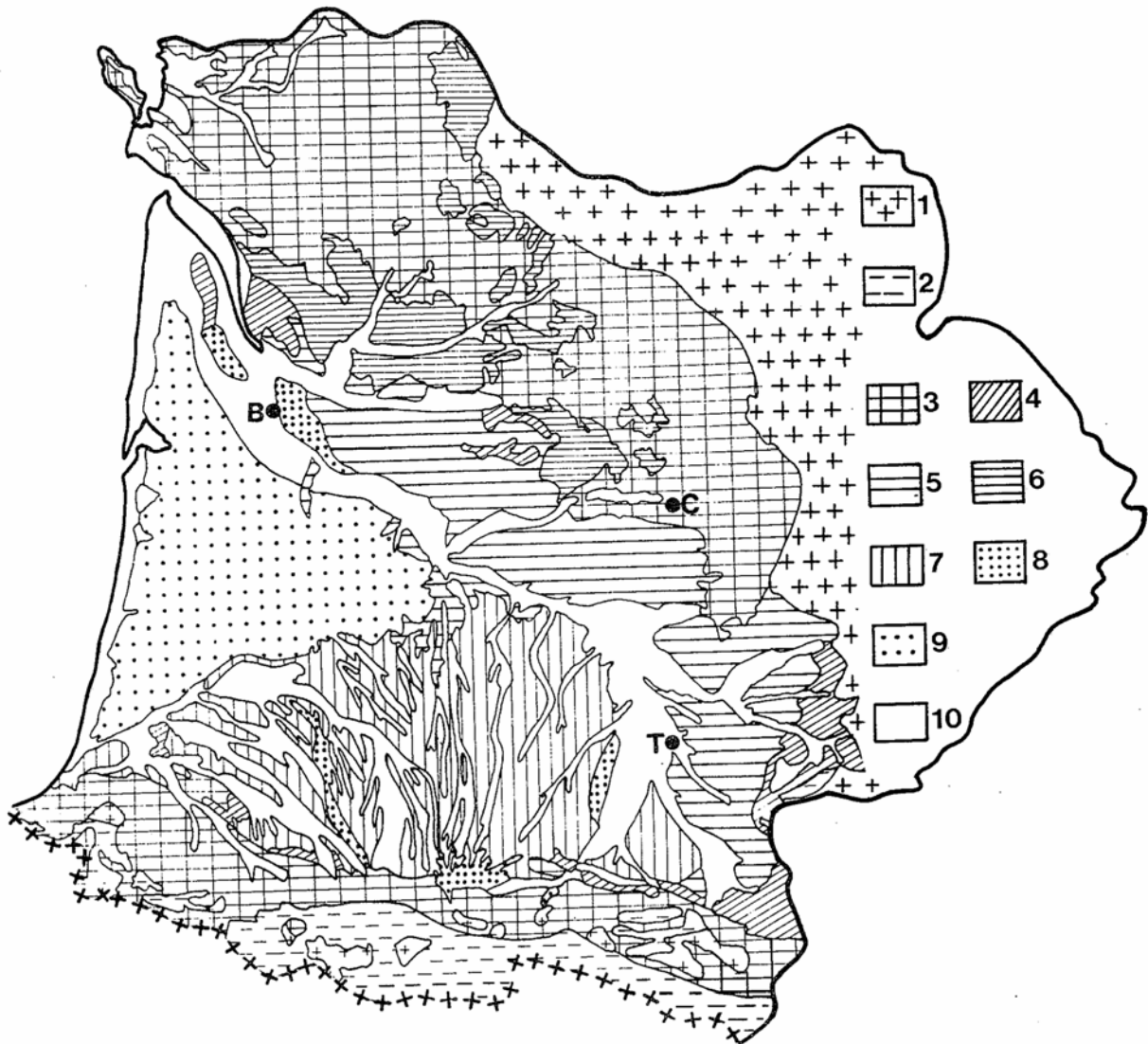


Figure I 1 : Situation du Bassin d'Aquitaine au sein de l'Europe.

En totalité le bassin Adour Garonne recouvre près de 120 000 km² soit près de 22% de la superficie continentale française.

Le bassin de la Garonne est délimité au nord-est par les contreforts du Massif central (Cantal, Aubrac, point culminant le Puy de Sancy, 1885 m), à l'est par les Cévennes, au sud par une partie de la chaîne Pyrénéenne (Massif de la Maladetta ; de l'Aneto, 3404 m et du Montcalm) (Figure I 2). D'un point de vue hydrologique, on considère en général que l'exutoire du bassin de la Garonne se situe à Mass d'Agenais (station 00 de la Figure I 2). Sa superficie est alors de 52 000 km² (Probst et Tardy, 1985). La Garonne, fleuve central de ce bassin, prend sa source dans les Pyrénées ; plus exactement dans le Massif de la Maladetta vers 1900 m. L'origine exacte de sa source, généralement attribuée au légendaire Trou du Taureau, fait l'objet de nombreuses controverses au sein des populations locales (une seule source, plusieurs sources ? Laquelle ? Lesquelles ?). Elle se jette en suite dans l'estuaire de la Gironde (bec d'Ambes) pour terminer sa course dans l'Océan Atlantique. Sa longueur totale est alors de 650 km. C'est le plus long fleuve du Sud-ouest devant l'Adour et la Charente (Figure I 2). Son débit moyen interannuel sur une période de référence de 146 ans (1832, 1978) est de 632 m³/s (Probst, 1989). De part son débit, elle constitue le troisième



- 1 Massifs cristallins de la zone axiale des Pyrénées et du Massif central (schistes, gneiss, granites)
- 2 Paléozoïque de la zone interne métamorphique des Pyrénées (granite, migmatites, gneiss)
- 3 Substratum mésozoïque d'Aquitaine : calcaire, marnes et schistes des contreforts pyrénéens ; calcaire du Périgord et du Quercy
- 4 Calcaires et marnes de l'Eocène
- 5 Molasse calcaire de l'Oligocène
- 6 Sidérolithique (Cénozoïque)
- 7 Molasse et argiles rouges à galets (acides) du Miocène
- 8 Colluvions caillouteuses et limoneuses du Pliocène
- 9 Sables des Landes
- 10 Formations continentales du Quaternaire.

Figure I 3 : Carte géologique du bassin d'Aquitaine (Revel, 1982)

II / CADRE GEOLOGIQUE

Le bassin de la Garonne est constitué de quatre grands ensembles géologiques (Figure I 3)

A. LE BASSIN SEDIMENTAIRE D'AQUITAINE

Ce bassin est pratiquement occupé dans sa totalité par des molasses d'âge tertiaire, de type fluvio-lacustre, dont l'accumulation s'est déroulée dans un climat chaud et humide. Nous pouvons distinguer deux domaines dans ce bassin sédimentaire :

- **Un domaine nord** correspondant à la rive droite de la Garonne et constitué de molasses calcaires, déposées à l'Oligocène,
- **Un domaine sud** correspondant à la rive gauche de la Garonne et constitué par le piémont des Pyrénées, d'âge Miocène, avec des argiles rouges à galets d'âge Pontien.

(A) LA CHAÎNE PYRENEENNE

La chaîne pyrénéenne se subdivise en trois zones :

- **la zone axiale** constituée de granites, de gneiss et de schistes formant la haute chaîne primaire,
- **la zone Nord pyrénéenne** composée de granites, de migmatites et de gneiss,
- **la zone sous pyrénéenne** dessinant les premiers contreforts du massif est constituée de calcaires, de marnes et de schistes.

(B) LA BORDURE SUD-OUEST DU MASSIF CENTRAL

La bordure Sud-ouest constitue un socle Paléozoïque à dominante schisteuse qui se prolonge à l'est par des formations gneissiques puis granitiques.

(C) LES ALLUVIONS DU QUATERNAIRE

Sur la rive gauche de la Garonne, les vallées sont constituées de systèmes en terrasses. Ils ont été formés au cours du Pléistocène, par une série de dépôts sédimentaires lors de défluviations successives du réseau hydrographique drainant le piémont pyrénéen vers l'est.

On peut conclure que plus de la moitié du bassin est constitué de roches carbonatées (molasses calcaires et calcaires de massifs), un tiers par des roches plutoniques métamorphiques et que les alluvions et les colluvions recouvrent le reste.

III / CADRE CLIMATIQUE

Le bassin de la Garonne est soumis à deux influences climatiques opposées :

- **l'influence océanique** caractérisée par des vents d'ouest et nord-ouest accompagnés d'abondantes précipitations,
- **l'influence méditerranéenne** caractérisée par des vents desséchants du sud-est (vent d'Autan) et par des précipitations modestes. Cette influence se limite à la moitié est du bassin (Etchanchu, 1988).

Ainsi, les massifs des Pyrénées Atlantiques sont abondamment arrosés (plus de 1500 mm en moyenne par an) alors que ceux de l'Ariège le sont moins (1200 mm à 1500 mm), la zone centrale (source de la Garonne) se trouvant dans une situation intermédiaire.

Le Tarn présente la particularité d'être sous influence méditerranéenne avec un front de près de 200 km face à cette dernière. L'Agout (avec la Dordogne) est le bassin versant le plus arrosé des rivières issues du Massif central.

Enfin, la plaine alluviale présente une pluviosité moyenne de l'ordre de 600 mm à 800 mm (Probst et Tardy, 1985).

IV / CADRE HYDROGRAPHIQUE

Coincé entre la chaîne des Pyrénées au sud et le Massif Central au nord-est, le bassin de la Garonne présente un réseau hydrographique dense et varié.

Ce réseau hydrographique peut se découper, d'amont en aval du cours de la Garonne, en différentes familles de rivières selon leurs origines géologiques (Figure I 2) :

- **Les cours d'eau pyrénéens** dont les principaux sont : la Neste en rive gauche (en amont de la confluence des stations 3 et 4), le Salat et l'Ariège en rive droite,
- **Les cours d'eau drainant le Terrefort toulousain** : en rive gauche essentiellement l'Hers Mort grossi du Girou,
- **Les cours d'eau issus du cône de Lannemezan** constitués par les rivières gasconnes, toutes en rive gauche sont principalement : la Save, la Gimone, l'Arrats (qui passent toutes les deux à Mauvezin dans le Gers !), le Gers et la Baïse.
- **Les cours d'eau issus du Massif Central**, qui sont pour l'essentiel, le Tarn grossi de l'Aveyron et de l'Agout puis le Lot.

V / CADRE ECONOMIQUE

La première caractéristique socioéconomique du bassin de la Garonne est sa forte vocation agricole traditionnelle. En effet, 60% de sa superficie est utilisée à des fins agricoles. Une agriculture dont la productivité n'a cessé d'augmenter depuis l'après guerre sous l'effet d'une véritable mutation : défrichages, drainage et remembrements des terres, mécanisation des activités, amélioration génétique des variétés et surtout emploi croissant de pesticides et de fertilisants.

La deuxième spécificité réside dans le développement et l'attractivité économique de l'agglomération toulousaine. Toulouse, s'est historiquement développée autour de l'Aéronautique (usine Latécoère de Montaudran créée en 1917). La Population de l'aire urbaine de Toulouse comptait en 1999, 965 000 habitants, ce qui représente près d'un tiers de la population du Midi-pyrénées. Cette agglomération a vu sa population doublée en 40 ans. Entre 1990 et 1999, sa population a augmenté de 120 000 habitants, soit un taux de variation annuel de 1,6%, plaçant ainsi Toulouse au cinquième rang des aires urbaines françaises. L'urbanisation s'est essentiellement développée le long des grandes infrastructures de transport : A20 (Toulouse Montauban Cahors), A68 (Toulouse Albi Rodez), A64 (Toulouse Tarbes). Il ne va pas sans dire qu'une telle croissance n'est pas sans conséquence en termes de rejets domestiques et industriels dans le réseau fluvial et dans l'atmosphère.

Malgré cette urbanisation croissance également constatée dans les villes moyennes de Midi-pyrénées (Albi, Castre, Rodez, Montauban ...) et dans la partie aquitaine (Bordeaux, Bayonne...), le Bassin Adour Garonne reste encore un des moins industrialisés d'Europe (Vessy, 1998 ; Maneux et al., 1999, 2001).

*<http://www.midipyrenees-expansion.fr>

CHAPITRE II
MATERIEL ET METHODES

I / MISE EN FORME ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS EN VUE DE LEUR ANALYSE

A. LES EAUX

A.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL DESTINÉ AU STOCKAGE ET À L'ANALYSE DES EAUX

Le matériel destiné au stockage et à la préparation des eaux en vue de leur analyse est soigneusement lavé en salle blanche, selon le protocole résumé dans le Tableau II 1 et dans le Tableau II 2 afin d'éviter tous risques de contamination de nos eaux (désorption/adsorption d'éléments sur les parois, contacts atmosphériques...).

Tableau II 1 : Techniques de stockage des eaux étudiées.

		STOCKAGE					
Elément		Cations	Anions	Alcalinité	COD	Traces	Traces
Phase		<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	Totale
Réceptif	Nature	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Tube	Bouteille	Bouteille
	Volume	125 ml	60 ml	60 ml	20 ml	250 ml	250 ml
	Matériau	PP	PP	PP	Pyrex	PP	PP
Lavage	Acide	HCl 1N	H ₂ O UP	H ₂ O UP	Acétone	HCl 1N	HCl 1N
	Temps	24h	24h	24h	24h	24h	24h
	Chauffage	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Rincage	Liquide	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP
	Répétition	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois
	Séchage	Non	Non	Non	Non	Non	Non
	Calcination	Non	Non	Non	4h/450°C	Non	Non
Filtration	Type	Frontale	Frontale	Frontale	Frontale	Frontale	Non
	Pression	20 mb	20 mb	20 mb	20 mb	20 mb	Non
Appareil ⁽¹⁾	Volume	250 ml	250 ml	250 ml	250 ml	250 ml	Non
	Matériau	PC	PC	PC	PC	PC	Non
Filtre	Porosité	0.22 µm	0.22 µm	0.22 µm	0.22 µm	0.22 µm	Non
	Matériau	AC	AC	AC	AC	AC	Non
Conservation	pH	≈2	≈2	≈2	≈2	≈2	Non
	Acide	HNO ₃ Bid	Non	Non	HCl Bid	HNO ₃ Bid	Non
	T°	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C
	Lumière	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc. ⁽²⁾	Obsc.	Obsc.

(1) L'appareil à filtration est également lavé au moins pendant 24h à l'HCl 1N, puis rincé à l'eau ultrapure et séché à l'étuve.

(2) Le tube en pyrex pour le COD est enveloppé de papier aluminium tout de suite après la filtration.

Obsc. : Obscurité

H₂O UP : Eau ultrapure "désionisée"

PP : Polypropylène

PC : Polycarbonate

AC : Acétate de cellulose

HNO₃ Bid : HNO₃ bidistillé 10⁻¹²N

HCl Bid : HCl bidistillé 10⁻¹²N

Tableau II 2 : Techniques de lavage des récipients utilisés à des fins analytiques.

	ANALYSE				
	Elément	Traces	Traces	Traces	Traces
Récipient	Nature Utilisation	Savillex Attaques acides (brut, sédiments)	Cône Prélèvement de réactifs (acide Bid..)	Pilulier ICPMS	Tamis Tamisage
	Volume Matériau	10 ml PTEF	20 ml PE	20 ml PE	Nylon
Lavage	Acide	HF-HNO ₃ HNO ₃	HCl 1N HCl Bid 2N	HCl 1N	HCl 1N
	Temps	12h 12h	24h l'intérieur	24h	30 mn
	Chauffage	≈ 40°C	≈ 40°C	Non	Non
	Ultrason	Non	Non	Non	15 mn
Rincage	Liquide	H ₂ O UP H ₂ O UP	H ₂ O UP H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP
	Répétition	3 fois 3 fois	3 fois 2 fois	3 fois	3 fois à la picette
	Séchage Calcination	Étuve 40°C Non	Étuve 40°C Non	Étuve 40°C Non	A l'air Non

Bid : Bidistillé

PTEF : polytétrafluoroéthylène

A.2. ECHANTILLONNAGE ET FILTRATION DES EAUX

Sur chaque site d'échantillonnage, environ 750 ml d'eau brute est prélevée.

La majeure partie de cette eau (500 ml) est filtrée à l'aide d'un appareil à filtration frontale, de type Sartorius (SM 16510), sous une pression d'environ 20 mbar à travers des filtres en acétate de cellulose. Dans un premier temps, le filtre est rincé avec 250 ml d'eau ultrapure, puis ce même filtre et le bol de l'appareil sont "égouttés" au maximum. Pour diminuer les risques de dilutions (éventuelles gouttes restantes dans les bouteilles) chaque bouteille est préalablement rincée avec un peu de filtrat. La solution filtrée (filtrat) est recueillie afin d'en mesurer les teneurs en certains éléments (Tableau II 1). Les eaux filtrées destinées à la mesure des anions et de l'alcalinité ne sont pas acidifiées, celles destinées à la mesure des cations et des éléments traces sont acidifiées à l'acide nitrique bidistillé 12N à pH 2, enfin celles destinées à la mesure du COD sont également acidifiées mais à l'acide chlorhydrique bidistillé 12N à pH 2. L'eau destinée à la mesure des éléments traces est prélevée en dernier lieu, l'ensemble de l'appareil à filtration a alors été rincé au maximum. L'acidification permet :

- la non-prolifération des bactéries. La filtration y contribue également car la plupart des bactéries ont des tailles supérieures à 0,2µm,
- d'éviter l'adsorption de certains éléments comme les métaux sur les parois des récipients,
- d'éviter la précipitation de certains éléments comme par exemple le calcium sous forme de calcite.

Pour les campagnes «suivi des nutriments dans la Garonne toulousaine » étant donné le grand nombre d'échantillons, les eaux brutes étaient placées dans des glacières in situ puis transférées en chambre froide tous les soirs. La filtration était réalisée le lendemain en laboratoire. Des tests ont été fait (balance ionique nulle), à cette échelle de temps (2 jours au maximum), dans des eaux de ce type, à forte charge ionique et en équilibre avec l'atmosphère, ce protocole ne pose pas de problèmes pour l'étude des éléments majeurs.

Deux cent cinquante millilitres d'eau brute est récupéré afin d'analyser la concentration totale en éléments trace. La température des eaux est mesurée in situ, au thermomètre à mercure. Dès le retour au laboratoire les échantillons sont placés dans l'obscurité en chambre froide à une température avoisinant les 5°C. Filtration, acidification, obscurité, température de 5°C évitent aux eaux d'évoluer, ainsi les mesures en éléments trace et en cations peuvent être réalisées quelques mois après la campagne. Par contre, il est fortement conseillé de mesurer les anions et le COD dans les semaines qui suivent. Quant au pH (mesuré sur l'eau brute) et l'alcalinité, pour des raisons pratiques (camp itinérant, fluctuations des températures), après une série de test nous avons opté pour les mesurer en laboratoire dès le lendemain. Pour la campagne de la zone humide de Monbéqui les pH ont été mesurés in situ car nous avons monté un camp de base pour les deux journées d'échantillonnage.

A.3. ATTAQUE DES EAUX BRUTES

Pour le traitement des eaux brutes, l'attaque par des acides a été préférée à la fusion afin de ne pas perdre certains métaux trace réputés volatiles comme le Pb, l'As le Cd. L'attaque acide consiste à dissoudre les particules en suspension et donc à mettre en solution la phase particulaire des solutions naturelles.

Le protocole de traitement est le suivant (Annexe II 1) :

- 5 ml d'eau prélevée sont évaporés dans un bêcher en polytétrafluoroéthylène (savillex) à une température d'environ 45 °C pendant douze heures,
- le résidu ainsi recueilli est soumis à une attaque par un mélange HF-HNO₃ (1:1) pendant environ six heures à 60 °C,
- ce mélange est alors évaporé à sec en un peu plus d'une demi-heure, à une température assez élevée (80 à 100 °C),
- le résidu final est dissous dans 10 ml d'eau ultrapure acidifiée à 2% d'HNO₃ bidistillé, puis transvasé dans un pilulier de 20 ml pour analyse à l'ICPMS.

Pour éviter toutes contaminations des échantillons les précautions suivantes ont été respectées :

- manipulations en salle blanche, pour limiter le contact direct avec l'atmosphère urbaine : surpressurisée (pas de poussière), sous haute à flux laminaire, avec tenues adéquates (blouse, gants et lunettes pour manipulations des acides),
- lavage du matériel utilisé (Tableau II 2) : savillex, piluliers, cônes, bouteilles.
- utilisation de réactifs les plus propres possibles : eau désionisée « ultra pure » (milliQ, système millipore), acides analytiques bidistillés par sub-boiling (lampe IR).

B. LES SEDIMENTS

Dans les coupes frontales de sédiments alluviaux prélevés, seuls certains horizons sont analysés. Notre choix s'est porté sur des horizons assez profonds de façon à ne pas récupérer les métaux d'origine anthropique qui sont stockés essentiellement dans les premiers mètres des sols et de granulométrie relativement fine. Le choix et les résultats d'analyse de ces horizons seront exposés dans le chapitre intitulé « Métaux dans le bassin de la Garonne ». Nous avons testé plusieurs procédures d'attaques acides et de fusions sur des sédiments de référence (LKSD1 sédiment de lac riche en matière organique et en métaux mon oxydés et CRM 320 sédiment de rivière) qui ont donné de bons résultats dans l'ensemble.

Finalement, on a opté pour la procédure d'attaque la plus proche de celle utilisée pour nos eaux (Annexe II 2). La séquence de traitement d'un sédiment se déroule de la façon suivante :

1) Séchage :

Faire sécher une partie du sédiment à l'air libre pendant quelques jours dans une pièce pas trop aérée, quarter jusqu'à obtenir la masse désirée (400 g à 500 g)

2) Homogénéisation :

Disloquer les agrégats et décrocher les grains fins des gros grains délicatement, sans modifier la minéralogie (pilon en agate et boîte de pétris),

3) Tamisage :

Tamiser à sec à l'aide de deux tamis en nylon préalablement lavés (Tableau II 2) disposés de façon étagée (2 mm et 63 μm). Récupérer 5 à 10 mg de la fraction inférieure à 63 μm pour l'attaque.

4) Dissolution :

Il s'agit d'oxyder la partie organique et de dissoudre la matrice minérale du sédiment par une série d'attaque :

a) Attaque de la matière organique (MO) :

- introduire l'eau oxygénée, laisser dégazer, fermer et laisser reposer un jour à froid,
- dégazer, fermer, chauffer une journée,
- laisser reposer une journée à froid, en dégazant de temps en temps,
- tester avec l'eau oxygénée s'il reste de la matière organique : si ça «mousse», il faut réitérer l'attaque de la MO.

b) Attaque de la matrice minérale :

- ajouter de l' HNO_3 , chauffer un jour couvercle fermé,
- évaporer partiellement,
- reprendre avec HF laisser évaporer 15 mn sur plaque,
- ajouter HNO_3 Bid, passer aux ultrasons 15 mn,
- Chauffer sur plaque un à deux jours,
- évaporer presque à sec,
- reprendre avec 0,5 ml d' HNO_3 Bid et diluer dans 20 ml de façon à obtenir une solution à 2% d' HNO_3 . Diluer d'un facteur d'environ 100 afin d'obtenir une solution dont les concentrations sont inférieures à 1 g/l en vue de l'analyse par ICPMS.

II / METHODES ANALYTIQUES

A. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION : MESURE DES CATIONS MAJEURS

Les concentrations en cations majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ , K^+ ont été mesurées respectivement par spectrométrie absorption/émission atomique avec un appareil Perkin-Elmer 5100 ZL.

Le principe de cet appareil est le suivant :

En absorption, on crée un faisceau de référence à l'aide d'une lampe émettant le spectre de l'élément à doser (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) et d'un monochromateur (réseau optique muni d'un prisme) qui sélectionne la raie spectrale la plus intense. Ce faisceau traverse une flamme portée à 2000°C par combustion d'un mélange air/acétylène dans laquelle l'échantillon à doser est nébulisé. La différence de densité optique entre l'amont et l'aval de la flamme, d'après la loi de Lambert, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution. Un photomulticateur mesure cette absorbance. Le signal de sortie est analysé par traitement informatique.

En émission, on mesure la densité optique (DO) du spectre émis par l'échantillon directement nébulisé dans la flamme sans éclairer celle-ci par un faisceau référence. Cette DO, mesurée par ce même photomulticateur, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon (Na^+ , K^+ ...).

Le sodium et le potassium sont mesurés par émission car ils sont plus facilement ionisables que le calcium et le magnésium (un seul électron sur la couche de valence). Mais ils auraient très bien pu être mesurés par émission atomique si nous avions eu des lampes à disposition. La machine, d'une façon générale, est moins stable vis à vis des conditions extérieures (température, courants d'air sur la flamme ...) et moins sensible quand elle fonctionne en émission atomique.

En tenant compte de la grande variété des eaux étudiées et des limites de fonctionnement de l'appareil (limites de détection et de saturation, sensibilité optimale, linéarité des courbes d'étalonnage), nous avons travaillé, la majorité du temps, avec des étalons dont les concentrations en ppm étaient comprises entre 0,1 et 0,6 pour le magnésium, 0,6 et 5 pour le calcium, 0,5 et 2 pour le potassium et enfin entre 1,5 et 15 pour le sodium. Pour se ramener à cette gamme de concentrations, en ce qui concerne le magnésium et le calcium, toutes les eaux ont été diluées d'un facteur allant de 12 à 30 selon leurs richesses. Concernant le potassium et le sodium seuls les « petits affluents » (Baïse, Gers, Agout ...) ont été dilués d'un facteur 5. Dans le cas des eaux de nappes (zone humide de Monbéqui) beaucoup plus chargées, les taux de dilution étaient plus élevés d'un facteur 2 pour le calcium et le magnésium mais en revanche plus faible d'un facteur 1,25 à 2,5 pour les autres éléments. La machine ayant un meilleur taux d'ionisation pour des solutions dont le pH est compris entre 2 et 3, à l'identique des échantillons de terrain, l'eau désionisée destinée à leur dilution a été acidifiée au même taux ($\text{pH} \approx 2$), avec le même acide (HNO_3 bidistillé 12N) afin de ne pas modifier leur pH lors de la dilution. Cette solution d'eau ultrapure acidifiée sera utilisée par la suite pour faire le blanc machine. La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Blanc/Etalon1/Etalon2/Etalon3/Blanc (terrain+chimie)/Etalon international/8 échantillons. Après cette séquence on passe un des trois étalons (de préférence l'étalon 2), si la concentration mesurée s'écarte de plus de 5% de sa concentration réelle, on recommence une séquence d'étalonnage. On renouvelle systématiquement l'étalonnage tous les 20 échantillons. Le premier blanc de cette séquence sert à régler la ligne de base du signal de sortie, c'est à dire à mesurer le bruit de fond de la machine, il faut qu'il soit le plus stable possible et le plus proche du zéro de DO. Les étalons sont des solutions multiélémentaires (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) préparées à partir des solutions monoélémentaires de chaque élément et d'eau ultrapure acidifiée à $\text{pH} \approx 2$ avec de l' HNO_3 bidistillé à 12N. Ceci a pour but de se rapprocher le plus possible des matrices de base des échantillons analysés. Lors de la dilution des solutions (échantillons et étalon), on rajoute

systématiquement 1% (en masse) d'une solution d'acide de Lanthane dans celles-ci (soit environ 2µl de La³⁺ à 1000 ppm dans 20 ml de solution). Cet ajout de lanthane permet de palier aux interférences spectrales entre le magnésium et le calcium. Pour chaque échantillon l'appareil effectue trois mesures consécutives de DO, calcule les concentrations d'après la courbe d'étalonnage (DO=f(concentrations)) puis leur moyenne et la déviation standard. Il exclut automatiquement les mesures dont la DO dépasse de 25% celle de l'étalon le plus concentré, au-dessus de laquelle la courbe de régression de l'étalonnage n'est plus valide. Ce paramètre est ajustable, nous l'avons délibérément fixé à 25%. L'erreur sur la mesure est en général inférieure à 2%, mais toujours en dessous de 5%.

Pour la campagne d'étiage du 30 septembre au 7 octobre 1997, en raison du grand nombre d'échantillons, les mesures de ces mêmes cations majeurs ont été réalisées par chromatographie munie d'un passeur automatique.

B. ANIONS MAJEURS :

B.1. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE : CHLORE, NITRATES, SULFATES

Les mesures des anions Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ont été réalisées au service d'analyse du laboratoire d'aérogologie (UMR 5560) de l'Observatoire Midi-Pyrénées (école interne de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III), par chromatographie ionique (H.P.L.C High Performance Liquid Chromatography) Dionex QUIC munie d'une colonne AS4a et d'un passeur automatique AS40. J'ai effectué les premiers essais dans notre laboratoire, puis chez eux afin de définir les protocoles (taux de dilutions, étalons, boucle d'injection, sensibilité....) d'analyses propres à nos eaux de rivière, contribuant à faciliter notre collaboration par la suite.

Pour la mesure des anions majeurs, le principe de l'appareil est le suivant.

A l'équilibre les sites cationiques actifs de la colonne (phase stationnaire) sont saturés par les anions de l'éluant (phase mobile), dans notre cas des ions carbonate CO₃²⁻ et bicarbonate HCO₃⁻.

Pendant la séparation sur la colonne, les anions de l'échantillon entrent en compétition avec ceux de l'éluant et les remplacent sur les sites cationiques de la résine. L'éluant passant en continu, cet équilibre n'est pas stable et les anions de l'échantillon vont être libérés en commençant par celui qui à le moins d'affinité pour la résine.

Un module supresseur (CSRS-Ultra (4mm)) placé à la sortie de la colonne, permet d'abaisser la conductivité de l'éluant en transformant celui-ci, par électrolyse, en une espèce faiblement dissociée. On s'affranchit ainsi (en partie) du bruit de fond lié à la forte conductivité de l'éluant qui masquerait le signal propre des éléments à mesurer. Il en résulte un meilleur rapport signal sur bruit.

Une cellule de conductivité en métal inoxydable détecte les éléments dans leur ordre de passage. Son principe de fonctionnement est basé sur la propriété suivante : plus une solution est riche en ions, plus elle sera conductrice et plus sa résistance équivalente est faible. Ainsi, la concentration C est inversement proportionnelle à la résistance R de la solution et proportionnelle à la conductance G=1/R (en Siemens). La solution dont la résistance varie selon sa richesse en ions, passe dans la cellule de conductivité et fait donc varier la résistance totale (cellule + solution) de cette dernière. La concentration s'exprime alors à l'aide de la formule suivante C=k × G où k est la constante spécifique de la cellule de détection. Le signal de conductance se présente sous forme de pic dont la surface (ou la hauteur) est proportionnelle à la concentration de l'élément. Cette surface est calculée par intégration à l'aide d'un logiciel informatique. Le résultat de l'intégration n'est validé que dans la mesure où les pics des différents éléments présentent une forme de gaussienne et ne se chevauchent pas.

Cette méthode chromatographie étant linéaire dans le domaine des concentrations des éléments sur lesquels nous travaillons (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), les surfaces de chaque pic étaient comparées à celles d'un étalon multiélémentaire pour en déduire la concentration en chaque élément dans l'échantillon. Cet étalon était préparé soigneusement par pesée à partir de solutions monoélémentaires précisément calibrées et d'eau ultrapure afin que sa concentration soit au centre de la gamme des eaux analysées. Les échantillons dont les

concentrations dépassent de +/-50% celle de l'étalon étaient éliminées (passage ultérieur plus ou moins dilué), car trop imprécises. Les pics sortent dans l'ordre suivant : supresseur (pic inversé), chlore, nitrates, sulfates. Si les pics ne sont pas assez forts on peut augmenter le volume de la boucle d'injection (ou bien utiliser une colonne plus sensible) ou encore accroître la sensibilité du détecteur et vice-versa. S'ils se chevauchent, on peut opérer par gradients de pression d'éluant (ou bien utiliser une colonne séparatrice plus discriminante). Un compromis doit être trouvé car on ne peut pas avoir la même sensibilité et résolution sur tous les éléments. Par exemple les concentrations en fluor présentées dans ce travail ne sont qu'indicatives (+/-50%) car son pic était trop faible. Les colonnes du service d'analyse de l'aérogologie sont surtout destinées à l'analyse d'eaux de pluies beaucoup moins chargées que nos échantillons. Pour ne pas les saturer, dans nos conditions standard de passage (boucle 100 µl, sensibilité de 30µS, mode isocratique, concentrations de l'éluant : $[\text{Na}_2\text{CO}_3^-] = 1,8\text{mM}$, $[\text{NaHCO}_3] = 1,7\text{mM}$, vitesse de l'éluant $2\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) les eaux de nos rivières ont été diluées. Par exemple pour la campagne anthropisation du bassin de la Garonne nous avons séparé les points de prélèvement en deux gammes : gamme A, points amonts de Toulouse, aucune dilution et gamme B, points avals de Toulouse dilutions par 5 sauf Baise et Gers par 10. Les valeurs des concentrations en chlore, nitrates et sulfates de l'étalon A étaient les suivantes 5 ppm, 3 ppm et en 15 ppm et un pour étalon B 4 ppm, 2 ppm et 4 ppm. Les eaux de nappes beaucoup plus chargées ont été diluées par un facteur 10 à 15 et mesurées en utilisant un étalon à 3,5, 3 et 6,5 ppm en chlore, nitrates et sulfates. La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Etalonnage / Etalon en temps qu'échantillon / 5 échantillons / Etalonnage / 5 échantillons / Etalonnage / Etalon en temps qu'échantillon..... La précision sur la mesure est de l'ordre de 2 à 5%.

Comme mentionné plus haut des analyses de cations majeurs, pour la campagne d'étiage du 30 septembre au 7 octobre 1997, ont également été réalisées par chromatographie (Dionex DX100, passeur AS40). Le principe est le même sauf que la colonne est une colonne anionique CS12, l'éluant de l'acide méthyl-sulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) et le supresseur est différent. En plus du Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et du K^+ pour cette campagne, nous avons dosé le NH_4^+ . Le dosage de l'ammonium est délicat pour deux raisons :

- 1) Il s'oxyde rapidement en nitrates d'où la nécessité de bien remplir les bouteilles lors du prélèvement et de les analyser le jour suivant.
- 2) Dans la gamme de concentrations où nous avons travaillé (1 à 30 ppb), la courbe d'étalonnage n'était pas linéaire. Pour établir une courbe d'étalonnage correcte nous avons utilisé quatre étalons et une méthode de régression non linéaire intégrée dans le logiciel de traitement de données.

B.2. MESURE DES ALCALINITÉS PAR TITRATION

Les alcalinités totales des échantillons prélevés ont été mesurées en laboratoire à l'aide d'un titrateur automatique Schott Titrolab 96, par titration à l'acide chlorhydrique. Le fait d'avoir réalisé ces titrations en laboratoire est justifié pour les raisons suivantes :

- ✓ *Gain de temps* : il nous aurait été difficile d'assurer, à deux personnes, l'échantillonnage de l'ensemble des six points (les cinq autres étant assurés par une autre équipe) en une journée en mesurant l'alcalinité in situ en plus des autres paramètres et manipulations à réaliser.
- ✓ *Meilleure fiabilité des mesures* : Dans nos conditions opératoires, la mesure de l'alcalinité in situ était longue et délicate à réaliser. En effet, certains jours on pouvait enregistrer un écart de température diurne allant jusqu'à 15°C, sans compter les chocs thermiques liés aux chargements et déchargements successifs du matériel d'une voiture chauffée en hiver. Pour réaliser des mesures correctes, il faut que les réactifs (eau, acide) et la solution tampon soient à la même température. Ceci ne n'était pas possible sur le terrain, c'est pour cette raison que ces mesures ont été effectuées au laboratoire le lendemain du jour d'échantillonnage.
- ✓ *Stabilité des eaux vis à vis de l'équilibre $p\text{CO}_2$ /roches carbonatées* : La titration d'une eau naturelle par un acide fort tel que l'acide chlorhydrique, en réalité, permet de doser l'ensemble des bases contenues dans cette solution et titrables par cet acide (alcalinité).

Dans les eaux naturelles les bases les plus importantes, titrables par l'acide chlorhydrique, sont les suivantes : a) HCO_3^{2-} , CO_3^- , b) $\{\text{OH}^-, \text{H}^+\}$, H_3SiO_4^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ c) NH_3 , S_2^- , HS^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, anions organiques. Les teneurs en bases du groupe c) sont en général faibles dans la plupart des eaux naturelles. Le fait que les eaux du bassin de la Garonne soient peu chargées en matière organique ($\text{COD} < 5 \text{ ppm}$) est un argument supplémentaire dans ce sens. De plus, dans le domaine de pH de nos eaux et compte tenu du fait que H_4SiO_4 , $\text{B}(\text{OH})_3$ sont des acides faibles (respectivement $\text{pK} = 9,5$ et $8,9$) les teneurs en bases du type b) sont aussi en général faibles (sauf dans l'eau de mer où 20% des espèces du bore sont présentes sous forme de borates). D'autre part, ce bassin est recouvert à 75% par des roches carbonatées. L'alcalinité mesurée résulte alors essentiellement de l'équilibre entre la pression atmosphérique en dioxyde de carbone et la dissolution des carbonates calciques et magnésiques (calcite, dolomite). Les rivières que nous avons étudiées sont de tailles suffisamment grandes (superficie de contact avec l'air et les roches) pour que l'on ne puisse pas mesurer le changement de cet équilibre à l'échelle de la journée (voire de la semaine). Ainsi, si l'on remplit soigneusement à ras bord la bouteille d'échantillonnage spécialement dédiée à la mesure de l'alcalinité et qu'on la ferme de façon hermétique (via la chambre froide obscure, à 5°C en fin de journée), cela confère à l'alcalinité de nos eaux un certain caractère conservatif. Cela nous permet ainsi de mesurer celle-ci en laboratoire, dans les quelques jours qui suivent la campagne de terrain. Ceci n'est pas valable pour les petites rivières en particulier près de leur(s) source(s) ou résurgence(s) originelles car les phénomènes de dégazage du CO_2 lors de la remontée des eaux vers la surface y sont importants. C'est le cas également lorsqu'on dose l'alcalinité d'une même eau de montagne in situ et en plaine.

Ce titrateur automatique possède plusieurs modes de dosage :

— Un premier permet de programmer l'injection d'un volume fixe d'acide par l'intermédiaire d'une micro-pompe et de pouvoir tracer en sortie (micro-ordinateur, table traçante) la courbe de dosage $\text{pH} = f(\text{volume d'HCl versé})$.

— Le deuxième mode permet de fixer le pH pour lequel on veut arrêter le dosage, en l'occurrence le pH du point d'inflexion à l'équivalence. Il ajuste alors automatiquement le pas de temps et le volume des ajouts successifs d'acide dans la solution à doser en fonction de la stabilité du pH et de la pente de la courbe de titration («feedback de l'information entre l'électrode et l'électronique»). Une fois atteint le pH, l'appareil indique le volume total versé. Ces deux premiers modes nécessitent au préalable, un étalonnage de l'électrode pH, ainsi que la surveillance de sa stabilité lors du passage de longues séries d'échantillons.

— Le troisième mode est appelé le mode automatique car il détecte automatiquement le point d'inflexion lors du dosage. Dans ce mode l'électrode n'est pas étalonnée en pH, elle fonctionne en capteur de tension (mV). Le titrateur ajuste le pas de temps et le volume des ajouts successifs d'acide dans la solution à doser en fonction de la stabilité du potentiel de l'électrode et de la rapidité d'évolution de la pente de la courbe de titration $\Delta V_{\text{acide}} / \Delta \text{mV}$. Cette pente croît pour passer par un maximum au point d'inflexion (point d'équivalence) de la courbe de titration. L'appareil détecte ce maximum en le dépassant légèrement, alors, la pente de la courbe de titration commence juste à diminuer. Il corrige le volume total versé qui est surestimé afin de calculer le volume réel à l'équivalence. Si l'acide utilisé est de concentration trop faible, le titrateur ne détecte pas le changement de pente car la chute de la courbe de titration n'est pas assez brutale. Au contraire si la concentration de l'acide est trop forte le volume versé à l'équivalence n'est pas assez grand et l'on perd de la précision sur ce volume. (Rq : on peut aussi jouer sur le volume de solution à doser pour faire varier la rapidité de la chute de la pente de titration). Sachant que le constructeur assure une précision de $0,01 \mu\text{l}$, il faut au moins verser $1 \mu\text{l}$ à l'équivalence pour assurer une précision d'au moins 1% sur le volume. Avec une solution d'HCl préparée à partir d'une solution mère de haute précision en capsule et une pipette à 2%, l'erreur sur l'alcalinité n'excède pas les 5%. D'autre part trois mesures ont été effectuées sur chaque

échantillon, c'est la moyenne qui a été retenue comme mesure. L'écart-type sur ces trois mesures n'excédait pas 2 à 3%.

C'est la troisième méthode qui a été retenue car 1) dans le milieu naturel, même si on connaît les pH théoriques correspondant à la neutralité des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- (8,5 et 4,2), ces pH sont légèrement décalés car en plus de ceux-ci on titre d'autres substances (voir paragraphe ci-dessus) ; 2) d'autre part cela évitait de surveiller la dérive de l'étalonnage lors de l'exécution d'un grand nombre de titrations à la suite. L'électrode pH était tout de même étalonnée en début de série de mesure afin de vérifier approximativement le pH du point d'équivalence. Les pH de nos eaux étant inférieurs à 8,5, les courbes de titrations présentent un seul point d'inflexion, celui des ions HCO_3^{2-} . Sur l'ensemble des rivières de la campagne d'avril 1998 à mai 1999 (n=100), la moyenne du pH à l'équivalence était de 4.8 ce qui est assez proche du pH (4.2) théorique étant donné l'erreur sur la mesure du pH, la diversité et le grand nombre d'échantillons. Sur ces mêmes échantillons la balance ionique moyenne est de -5% et 95% des valeurs sont comprises entre -15% et 5%. Ces deux paramètres pH à l'équivalence et balance ionique attestent de la qualité de nos mesures sur les éléments majeurs en particulier sur celles des ions HCO_3^{2-} au titrateur automatique. Ceci valide également l'hypothèse d'une faible quantité d'anions organiques dans nos eaux en accord avec les conclusions de Meybeck (1986) sur les rivières françaises. Les mesures d'alcalinité sur nos eaux ont également été validées, en comparant des mesures faites in situ et en laboratoire sur quelques échantillons et en laboratoire, en comparant des titrations faites manuellement (traitées par la méthode de Graan) avec celles effectuées au titrateur automatique sur des solutions préparées connues et des solutions naturelles.

C. MESURE PAR SPECTROMETRE U.V DE LA SILICE

La silice totale dissoute dans nos eaux a été dosée par un spectromètre U.V./visible à injection automatique de réactifs de marque TECHNICON. L'appareil est constitué d'un passeur automatique (30 échantillons), d'une canette de prélèvement, d'un système d'injection automatique séquentiel de réactifs (respectivement molybdate d'ammonium, acide ascorbique, acide oxalique dans notre cas) et d'un analyseur de lumière. L'échantillon est introduit dans le système d'injection automatique des réactifs. Dans un premier temps, ces silicates forment avec le molybdate d'ammonium un complexe silico-molybdique. Puis celui-ci est réduit en «bleu de molybdène» par l'acide ascorbique. Un ajout d'acide oxalique permet d'éliminer les interférences avec les phosphates. Un analyseur de lumière dans le visible, mesure les variations d'absorbance au sein des échantillons (variations de la dureté du «bleu de molybdène»). Ces variations sont proportionnelles à la quantité de silice totale dissoute dans chaque échantillon. Les hauteurs des pics des échantillons en sortie de l'analyseur de lumière sont comparées à celles de solutions étalons, pour en déduire leurs concentrations en silice par une simple relation linéaire. Une séquence d'analyse est constituée de : Etalon 1 / Etalon 2 / Etalon 3 / Eau MQ / 15 échantillons / Etalon 2 / 15 échantillons.... Entre deux échantillons, afin de « rincer » le circuit, la canette de prélèvement plonge dans un tube en U en permanence balayé par un flux d'eau déminéralisée. L'eau ultrapure (MQ) permet de fixer la ligne de base (pas de pic pour une concentration nulle). On s'arrange en général pour que les concentrations à mesurer soient réparties autour de la valeur de l'étalon central 2. Sa mesure permet d'une part de vérifier l'étalonnage, d'autre part d'évaluer expérimentalement la précision sur la mesure incluant toutes les sources d'erreurs (préparation de la solution, machine, régression linéaire, mesure des hauteurs de pics ...). Elle ne dépasse pas en général les 5%. On peut également mesurer par cette méthode les ions NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cd^{2+} , Br^{3+} .

D. MESURE PAR OXYDATION CATALYSEE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

Le carbone organique dissous a été analysé à l'aide d'un analyseur de carbone organique à four catalytique TOC-5000 SHIMAZU.

Les échantillons d'eaux dédiés à la mesure du COD ont été acidifiés à un pH d'environ 2 à l'acide chlorhydrique. Dans ce cas la procédure d'analyse était la suivante :

L'appareil par l'intermédiaire d'un cathéter, injecte 100 µl d'acide chlorhydrique 2N dans le tube en pyrex soigneusement recouvert de film paraffine contenant 5 ml d'échantillon. Puis il facilite le dégazage du carbone inorganique dissous en faisant subir à l'échantillon une séquence de barbotage (injection d'air par le même cathéter) de 12 mn. L'échantillon ainsi débarrassé de son carbone inorganique dissous est injecté dans le four. Il subit dans ce dernier, une oxydation à 700°C catalysée par le platine (billes en aluminium recouvertes d'une couche de platine). Le carbone organique de l'échantillon est oxydé et se transforme en dioxyde de carbone. Un détecteur spectrophotométrique réglé dans l'infrarouge (maximum d'absorbance du CO₂) détecte ce dioxyde de carbone. La hauteur de ce signal (pic) est proportionnelle à la quantité de CO₂ sortant du four donc à la quantité de carbone organique dissous (COD) contenue dans l'échantillon. Une séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Etalon1 / Etalon2 / Etalon 3 / Etalon 4 / Eau MQ / Eau MQ / Eau MQ / 5 échantillons / Etalon2 / 5 échantillons... Les étalons sont compris entre 0 et 10 ppm. L'appareil est programmé a) pour faire une séquence de 3 rinçages à l'eau MQ entre chaque échantillon b) pour faire au minimum 3 mesures et au maximum 5 mesures sur chaque échantillon avec comme contrainte une covariance inférieure à 2%. Avant de débiter toute séquence d'analyse, il est important de vérifier le blanc machine (ligne de base) en faisant passer quelques échantillons d'eau ultrapure. En effet cet appareil est particulièrement sensible aux pollutions en carbone pouvant provenir de la propreté de la pièce dans laquelle il fonctionne (d'où le film paraffine et des filtres halogène et poussière pour l'air de barbotage), des résidus de carbone dans ses circuits (catalyseur et tuyauterie), mais aussi de la mauvaise qualité de l'eau ultrapure. C'est pour cela d'ailleurs que l'on vérifie l'étalonnage et la stabilité de la machine tous les 5 échantillons. D'autre part pour ne pas oxyder et donc vieillir prématurément l'injecteur, il est important de ne pas utiliser d'acides à base d'oxygène (type HNO₃), que ce soit sur le terrain ou dans l'appareil lui-même. En prenant ces différentes précautions, il est possible d'atteindre des précisions inférieures à 3%.

E. MESURES PAR ICP-MS DES ÉLÉMENTS TRACES

Les concentrations en éléments traces (<ppm) ont été mesurées par ICP-MS. (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) de marque PERKING ELMER : Elan 5000 pour les échantillons prélevés avant le 04/1998, Elan 6000 après cette date. Le principe physique des deux appareils est identique. Le 6000, de la taille d'une grosse photocopieuse, est environ trois fois plus compact que le 5000, il est également dix fois plus sensible que ce dernier. Ces deux caractéristiques illustrent parfaitement l'avancée technologique entre deux appareils de générations différentes respectivement du début et de la fin des années 90. Cette avancée technologique est grandement liée à l'engouement qu'a suscité l'ICP-MS depuis son apparition dans les années 80 auprès de diverses communautés : chimie, géoscience, biomédical, industrie. Du fait de ses capacités de mesures multi-élémentaires, alliant précision et rapidité l'ICP-MS est un outil qui a été rapidement adopté par les géochimistes pour la mesure des éléments traces dans les roches, les sédiments et les eaux (pluies, lacs, rivières).

E.1. PRINCIPE PHYSIQUE DE L'ICP-MS :

Les échantillons sont placés dans une enceinte pressurisée afin d'éviter au maximum toute contamination. Un passeur automatique assure l'introduction de l'échantillon dans le nébuliseur. La nébulisation est une opération capitale (rendement..) qui fait passer l'échantillon sous forme d'aérosol, ce qui ne perturbe pas le plasma. Le nébuliseur est constitué de 2 tubes placés à 90°, chimiquement inertes, de diamètres suffisamment fins pour induire la formation de petites gouttes. A la sortie du nébuliseur, elles sont dispersées en microgouttelettes d'un diamètre inférieur à 10 µm.

Ces microgouttelettes pénètrent ensuite dans la torche à plasma d'argon où elles sont vaporisées, dissociées, atomisées et ionisées sous l'effet d'une température qui s'élève à environ 7000°C. Une partie du plasma (≈ 10%) est prélevé par un premier orifice de forme conique, puis se détend pour atteindre le vide secondaire du spectromètre de masse (1-2 mbar) enfin pénètre dans le second orifice. Les ions sont alors guidés par des

lentilles ioniques jusqu'au spectromètre de masse quadripolaire. Le spectromètre est constitué de deux paires de barres cylindriques opposées. Chaque paire est traversée par un courant continu (DC) opposé et alternatif (RF) de même amplitude mais en opposition de phase. Dans le plan formé par la paire positive, les ions «légers» sont éjectés sur les barres ; seul l'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure subsistent. Dans le plan de la paire négative c'est le phénomène inverse qui se produit. La combinaison de ces deux filtres (passe-haut, passe-bas) permet de trier les ions selon le rapport m/z (masse/charge) désiré.

La partie détection est assurée par un multiplicateur d'électrons (type channeltron). L'intérieur de ce tube de détection est tapissé par un matériau semi-conducteur. A l'extrémité du détecteur un cône soumis à une tension négative ($\approx -3\text{Kv}$) permet d'attirer les ions positifs sortant du quadripôle. L'autre extrémité reliée à la terre, attire les électrons. Quand un ion positif entre en collision avec le semi-conducteur, il provoque l'émission d'un ou plusieurs électrons secondaires qui à leur tour heurtent de nouveau les parois et ainsi de suite. Pour un ion qui heurte le détecteur, environ 10^8 électrons parviennent à un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal récupéré sous forme de nombre de coups (impulsions) est traité par une interface informatique.

L'ICP-MS étant un appareil linéaire dans un domaine de 6 ordres de grandeur, le nombre d'électrons récupérés par le collecteur est directement proportionnel à la concentration de l'élément étudié. Normalement, l'analyse d'un étalon dont on connaît les concentrations en chaque élément et de l'échantillon suffisent pour en calculer les concentrations. Cependant, afin de palier à un certain nombre de perturbations inhérentes au concept physique de l'ICP-MS (effets de matrice et dérive temporelle du signal, interférences isobariques), le laboratoire a développé une méthodologie de la mesure et du traitement des données (Valladon et al., 1995 ; Freydier, 1997 ; Aries, 2000).

E.2. PROBLÈMES LIÉS À LA MESURE PAR ICP-MS

1) Effets de matrice et dérives temporelles :

Selon les concentrations relatives en ions majeurs de l'échantillon («matrice de l'échantillon»), le signal mesuré pour les éléments traces peut être fortement atténué. Ces effets de matrices sont principalement dus aux trop fortes concentrations en charges dissoutes (exemple Na^+ pour l'eau de mer) qui provoquent une chute du signal par :

- Colmatage des cônes,
- Chute du taux d'ionisation des éléments du fait d'une trop forte concentration en un élément facilement ionisable (famille des alcalins, alcalino-terreux),
- Déviation de la trajectoire des ions à analyser lors de leur focalisation par les lentilles ioniques vers le spectromètre de masse provoquée par une trop forte densité en un ion particulier (Na^+ par exemple) ayant pour effet leur répulsion.

Dérive du signal et effets de matrices sont notamment liés aux variations temporelles (à long terme) du colmatage du cône d'échantillonnage. Les fluctuations du signal à court terme, sont imputables aux variations des paramètres physiques de la machine liées au détecteur, au plasma (température, flux d'argon) etc..... Ces variations affectent particulièrement la séquence d'étalonnage.

2) Effet mémoire :

Une séance journalière d'analyse ICP-MS débute toujours par la mesure du «bruit de fond» des analyses en utilisant une solution d'eau ultrapure à 2% d' HNO_3 bidistillé. Ce «bruit de fond» résulte des réglages des paramètres physiques de l'ICP-MS (flux du nébuliseur, du plasma...) auxquels peuvent se superposer des effets mémoire. Cet effet mémoire résulte du passage de solutions très concentrées (roches, sédiments..)

antérieurement au jour d'analyse de nos solutions de rivières (moins concentrées). Il en résulte un bruit de fond «anormalement» élevé, lié aux dépôts en certains éléments traces sur les éléments de la machine en contact avec l'échantillon. De plus, ce bruit de fond va diminuer durant les premières analyses (effet de lessivage par une solution moins concentrée), risquant ainsi d'engendrer des erreurs sur la mesure des concentrations (car il est mesuré tous les 10 échantillons et soustrait à chacun d'eux).

3) Interférences :

Le phénomène d'interférence spectrale est essentiellement lié à la résolution de l'ICP-MS (0,8 uma) qui ne permet pas de doser deux isotopes d'éléments dont la différence de masse est inférieure à une unité de masse atomique (uma). On dit qu'il y a interférences entre deux éléments lorsqu'ils ont la même masse (m , interférence isobarique) ou le même rapport masse/charge (m/z), ce qui alors fausse leur mesure. Les interférences possibles en ICP-MS sont les suivantes :

(A) LES INTERFERENCES ELEMENTAIRES :

Ces interférences monoatomiques ont lieu lorsque deux éléments possèdent des isotopes de même masse atomique. Par exemple on peut citer le ^{138}Ba avec ^{138}La et ^{138}Ce .

(B) LES INTERFERENCES D'OXYDES ET D'HYDROXYDES :

Il s'agit, en majorité, des interférences entre des oxydes $(M-16)\text{O}^+$ et hydroxydes $(M-17)\text{OH}^+$ et un élément de masse atomique M quelconque. Elles ont lieu pour des éléments dont l'énergie de liaison M-O est élevée (terres rares, U, Th ..). Ces oxydes se forment principalement dans la partie la plus froide du plasma à partir de la décomposition de l'eau, constituant majeur des solutions à analyser et des acides ajoutés dans celle-ci (conservation, préparation pour l'analyse).

(C) LES INTERFERENCES D'IONS DOUBLEMENT CHARGES :

Ces ions ne se forment que si leur énergie de deuxième ionisation est inférieure à celle de la première ionisation de l'argon. Les ions doublement chargés du type M^{++} interfèrent avec les isotopes des éléments dont la masse atomique est 2 fois inférieure. Ils ont le même rapport m/z , le spectromètre quadripolaire ne peut donc pas les séparer.

Parmi ces interférences, en plus des interférences liées à la nature même de l'échantillon, voici des interférences que l'on retrouve systématiquement :

(D) AUTRES INTERFERENCES :

- Les interférences liées au fond spectral

L'argon, présent de façon permanente et en grande quantité dans la torche à plasma est une source d'interférences continue. Ces interférences sur les éléments légers, $M < 80$, par exemple : ^{56}Fe et ^{57}Fe , proviennent des espèces ArO^+ , ArOH^+ , Ar^{++} de l' ^{40}Ar , mais aussi des espèces dimères ($^{40}\text{Ar}_2$, $^{36}\text{Ar}_2$, $^{38}\text{Ar}_2$..) continuellement présentes et de la formation d'espèces polyatomiques avec les éléments de la solution à doser (ArH , ArN ..)

- Les interférences liées aux acides

- Les acides utilisés pour la conservation et la préparation (ajustement du pH, minéralisation par attaques acides) des échantillons en vue de leur analyse sont des sources d'interférences. Ces acides, dont les plus utilisés sont l'acide nitrique, chlorhydrique, fluorhydrique (voire perchlorique ou sulfurique), sont des sources d'éléments tels que H, O, N, Cl, F, P, S formant des complexes polyatomiques qui interfèrent.

E.3. METHODOLOGIE DE LA MESURE PAR ICP-MS

Les précautions de base à respecter afin d'éviter un colmatage prématuré des cônes sont les suivantes :

- (A) PASSAGE DE SOLUTIONS PEU CONCENTREES, DONT LA CHARGE TOTALE EN MAJEURS N'EXCEDE PAS 1G/L.
- (B) TOUTES LES SOLUTIONS (BLANCS, ETALONS, ECHANTILLONS) SONT PLACEES DANS UNE MATRICE D'HNO₃ 2% AVANT ANALYSE. LE PASSAGE DES ECHANTILLONS EN SOLUTION ACIDE AUGMENTE EGALEMENT LEUR POUVOIR D'IONISATION DANS LA TORCHE A PLASMA.

1) Calcul des concentrations par la méthode d'étalonnage externe :

L'ICP-MS étant une méthode analytique linéaire, le calcul de la concentration (C_x) d'un élément X dans un échantillon s'effectue simplement par la méthode d'étalonnage externe. La formule est la suivante :

$$C_x = (C_x)_{\text{etl.}} \times \frac{(N_x)_{\text{ech.}}}{(N_x)_{\text{etl.}}}$$

Equation 11 1 : Calcul des concentrations par la méthode des étalons externes appliquée à l'ICP-MS.

avec C signifiant concentrations, N le nombre de coups, etl. abréviation d'étalon, ech. d'échantillon.

2) Calcul des concentrations par la méthode d'étalonnage externe avec un standard interne : une solution à la dérive temporelle et aux effets de matrice

La méthode d'étalonnage externe avec un standard interne est pratiquement identique à celle décrite précédemment. On ajoute en plus un standard interne dans les solutions (étalons et échantillons). Cet ajout d'indium (In) en tant que standard interne permet de s'affranchir des effets de matrice et de variations temporelles du signal. L'indium a été choisi car il est très peu abondant dans le milieu naturel (Meyer et Piccot, 1989), d'autre part la masse atomique de son isotope le plus abondant (¹¹⁵In) est à la moitié du spectre de masse généralement analysé (²³Na, ²³⁵U). La concentration d'un élément X se calcule alors de la façon suivante :

$$C_x = \left(\frac{N_x}{N_{In}} \right)_{\text{ech.}} \times \left(\frac{N_{In}}{N_x} \right)_{\text{etl.}} \times \left(\frac{C_x}{C_{In}} \right)_{\text{etl.}} \times C_{ia} \times \left(\frac{m_i}{m_e} \right)$$

Equation 11 2 : Calcul des concentrations par la méthode des étalons externes avec standard interne appliquée à l'ICP-MS.

C_{In} représente la concentration de la solution de In ajouté, m_i et m_e les masses de solution d'indium rajouté et d'échantillon.

En général, l'élément considéré et l'indium sont affectés de la même façon par les effets de matrice et de dérive temporelle de telle sorte que le rapport entre les deux demeure constant au cours du temps.

3) Séquence d'analyse

Une séquence d'analyse bien définie et répétitive permet de palier à un certains nombre de problèmes analytiques évoqués précédemment :

- Analyse du blanc constitué par une solution d'eau ultrapure à 2% d' HNO_3 bidistillé. Cela permet de mesurer le bruit de fond puis de le retrancher aux étalons et échantillons.
- Analyse de deux étalons multiélémentaires (ICPA et ICPB) utilisés pour la méthode d'étalonnage externe avec standard interne permet de couvrir un large spectre d'éléments.
- Analyse de la même solution à 2% d' HNO_3 qui a pour finalité de rincer la machine après le passage des solutions étalons multiélémentaires.
- Analyse d'un standard d'eau de rivière certifié pour certains éléments traces.
- Analyse de 8 échantillons, ce qui limite le temps entre deux séquences d'étalonnage et donc la dérive temporelle.
- Rinçage entre chaque échantillon avec la même solution à 2% d' HNO_3 afin de lutter contre l'effet mémoire, prévenir le colmatage des cônes.

4) Validation des mesures

Le contrôle de certains paramètres permet de vérifier le bon fonctionnement de la machine et de valider les mesures.

- Intercalibration :

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'ICP-MS, lorsqu'on mesure des eaux, les concentrations d'un standard international d'eau de rivière (eau du fleuve Saint-Laurent : SLRS-3 et 4, National Research Council Canada) ont été mesurées tous les 10 échantillons et comparées aux valeurs certifiées (en temps réel, puis sur une moyenne journalière). Comme on peut le voir sur le Tableau II 3 nos concentrations mesurées à l'ICP-MS sont très proches des valeurs certifiées (écart < 20%). Toutefois les écarts plus élevés observés sur certains éléments s'expliquent par les phénomènes d'interférences n'ayant pas été totalement corrigés (Ca, Zn), l'état de propreté de la machine le jour de l'analyse ou encore la faiblesse de la concentration de l'élément à mesurer (Co).

J'ai également comparé les mesures sur les éléments majeurs entre l'ICP-MS et l'absorption atomique. Par exemple, sur 100 échantillons toutes rivières confondues (campagne du 04/98 au 03/99) voici les écarts ICP-MS/Absorption Atomique calculés (assortis de leurs intervalles de confiance à 95%) : Na^+ (-1,1±26)%, K^+ (6±17)%, Ca^{2+} (10±35)%, Mg^{2+} (2±18)%. Ces résultats confirment ceux trouvés précédemment : sodium, potassium et magnésium sont bien mesurés par ICP-MS ce qui n'est pas le cas du calcium.

- Utilisation de deux standards internes pour l'étalonnage : ^{115}In et ^{187}Re .

Re et In, en provenance d'une même solution, sont ajoutés dans l'échantillon. Puis on calcule la concentration de Re par la méthode d'étalonnage externe avec In comme standard interne. Elle ne doit pas s'écarter de plus de 5% (environ 2 fois l'écart-type moyen sur la mesure) de la valeur calculée par la pesée.

- Comparaison des deux méthodes de calcul des concentrations :

Les concentrations calculées par la méthode des étalons externe et celle des étalons internes avec standards interne ne doivent pas différer de plus de 10%.

Si ces deux dernières conditions ne sont pas vérifiées, on recommence la mesure.

- Limites de détection (Tableau II 4) : $LD = 3 \times \frac{\sigma_b}{b}$

σ_b écart-type du signal de 12 mesures du blanc machine, b pente d'étalonnage.

On doit toujours travailler au-dessus de la limite de détection, car c'est elle qui fixe si un élément est décelable ou pas dans un échantillon avec un certain niveau de confiance.

Tableau II 3 : Comparaison entre les concentrations mesurées et certifiées d'un standard d'eau de rivière (SLRS-4).

Élément	Concentration moyenne n=4 le 30/06/99	2 σ (%)	Concentration moyenne n=7 le 05/05/00	2 σ (%)	Valeurs certifiées	certif./ mes. n=4	Certif./ mes. n=7
Na	2759 \pm 40	1%	2631 \pm 49	2%	2400 \pm 200	13%	9%
Mg	1795 \pm 26	1%	1712 \pm 32	2%	1600 \pm 100	11%	7%
Al	50 \pm 1	2%	57 \pm 1	2%	54 \pm 4	-8%	5%
K	573 \pm 8	1%	647 \pm 11	2%	680 \pm 20	-19%	-5%
Ca	4770 \pm 775	16%			6200 \pm 200	-30%	
Sc	0.63 \pm 0.02	3%	0.77 \pm 0.02	3%			
Ti	1.3 \pm 0.06	4%	1.38 \pm 0.08	6%			
V	0.37 \pm 0.01	3%	0.36 \pm 0.02	4%			10%
Cr	0.43 \pm 0.06	14%	0.34 \pm 0.07	19%	0.33 \pm 0.02	24%	4%
Mn	3.39 \pm 0.06	2%	3.62 \pm 0.06	2%	3.37 \pm 0.18	1%	7%
Fe	119 \pm 2	2%	124 \pm 3	3%	103 \pm 5	13%	17%
Co	0.043 \pm 0.002	6%	0.037 \pm 0.003	9%	0.033 \pm 0.006	23%	12%
Ni	0.75 \pm 0.04	5%	0.73 \pm 0.04	5%	0.67 \pm 0.08	11%	8%
Cu	1.83 \pm 0.04	2%	1.99 \pm 0.05	3%	1.81 \pm 0.08	1%	9%
Zn	1.23 \pm 0.06	5%	1.4 \pm 0.07	5%	0.93 \pm 0.1	25%	34%
Ge	0.008 \pm 0.002	30%	0.01 \pm 0.004	37%			
As	0.76 \pm 0.03	4%	0.83 \pm 0.04	5%	0.68 \pm 0.06	11%	18%
Se	0.3 \pm 0.2	73%	1.6 \pm 0.4	23%			
Rb	1.61 \pm 0.03	2%	1.65 \pm 0.03	2%			
Sr	28 \pm 0.4	1%	30.2 \pm 0.5	2%	26.3 \pm 3.2	6%	13%
Y	0.145 \pm 0.004	3%	0.148 \pm 0.004	3%			
Zr	0.2 \pm 0.03	14%	0.106 \pm 0.005	5%			
Mo	0.18 \pm 0.01	5%	0.22 \pm 0.01	6%	0.21 \pm 0.02	-20%	5%
Pd	0.013 \pm 0.003	22%	0.012 \pm 0.003	24%			
Cd	0.012 \pm 0.003	28%	0.015 \pm 0.003	21%	0.012 \pm 0.002	-3%	20%
Sn	0.05 \pm 0.01	23%	0.006				
Sb	0.24 \pm 0.01	3%	0.26 \pm 0.008	3%	0.23 \pm 0.04	6%	11%
Cs	0.006 \pm 0.001	12%	0.008 \pm 0.0007	9%			
Ba	13 \pm 0.2	2%	13.5 \pm 0.2	2%	12.2 \pm 0.6	6%	10%
La	0.296 \pm 0.006	2%	0.304 \pm 0.007	2%			
Ce	0.37 \pm 0.01	2%	0.384 \pm 0.008	2%			
Pr	0.07 \pm 0.002	3%	0.073 \pm 0.002	3%			
Nd	0.28 \pm 0.01	4%	0.28 \pm 0.01	4%			
Sm	0.06 \pm 0.004	7%	0.061 \pm 0.004	6%			
Yb	0.012 \pm 0.001	7%	0.013 \pm 0.001	10%			
Lu	0.002 \pm 0.0004	18%	0.0024 \pm 0.0003	14%			
Hf	0.04 \pm 0.01	27%	0.005 \pm 0.001	18%			
Tl	0.018 \pm 0.005	27%	0.015 \pm 0.001	8%			
Pb	0.077 \pm 0.003	4%	0.083 \pm 0.003	4%	0.086 \pm 0.007	-12%	-4%
Th	0.012 \pm 0.001	8%	0.014 \pm 0.001	6%			
U	0.047 \pm 0.002	5%	0.045 \pm 0.001	3%	0.05 \pm 0.003	-7%	-10%

Tableau II 4 : Limites de détections pour les séries de mesures ICP-MS du 30/06/99 et du 05/05/2000.

Elément	LD 30/06/99	LD 05/05/00
Na	1.91	3.0
Mg	0.124	0.75
Al	0.63	0.12
K	8.73	26.6
Ca	44.31	8.38
Sc	0.46	0.35
Ti	0.066	0.064
V	0.35	0.45
Cr	0.76	0.39
Mn	0.010	0.014
Fe	6.65	5.8
Co	0.0027	0.00080
Ni	0.071	0.045
Cu	0.10	0.016
Zn	0.28	0.12
Ge	0.0064	0.0016
As	0.051	0.043
Se	0.55	0.46
Rb	0.0037	0.0019
Sr	0.045	0.018
Y	0.0002	0.00037
Zr	0.09	0.0078
Mo	0.24	0.11
Pd	0.30	0.0061
Cd	0.0022	0.0015
Sn	0.03	0.034
Sb	0.004	0.0022
Cs	0.007	0.0034
Ba	0.051	0.0048
La	0.03	0.00049
Ce	0.001	0.00019
Pr	0.0002	0.00008
Nd	0.0010	0.00085
Sm	0.0012	0.00094
Yb	0.0003	0.00081
Lu	0.0001	0.00061
Hf	0.02	0.0018
Tl	0.10	0.021
Pb	0.021	0.0037
Th	0.01	0.0017
U	0.0005	0.0004

5) Effet mémoire :

Pour diminuer au maximum cet «effet mémoire», en début de journée on procède à une séquence de rinçage de la machine avec une solution d'eau ultrapure à 2% d' HNO_3 , jusqu'à stabilisation du signal sur les éléments considérés. On procède également à une séquence de rinçage après le passage des étalons multiélémentaires en passant cette solution en tant qu'échantillon. Une autre procédure de rinçage plus courte s'effectue automatiquement entre deux échantillons toujours avec cette solution à 2% d' HNO_3 .

6) Interférences

(A) LES INTERFERENCES ELEMENTAIRES :

Ces interférences monoatomiques sont corrigées directement par les logiciels de traitement de l'ICP-MS, par des formules faisant intervenir la mesure des isotopes interférants ainsi que leur rapport d'abondance.

(B) LES INTERFERENCES D'OXYDES ET HYDROXYDES :

Pour minimiser les interférences liées aux oxydes on fixe le rapport CeO^+/Ce^+ inférieur à 2% en début de journée d'analyse.

(C) LES INTERFERENCES D'IONS DOUBLEMENT CHARGES :

Comme pour les oxydes, le rapport $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$ ne doit pas dépasser 2% au début de la journée d'analyse.

Cependant ces réglages ne résolvent pas totalement les problèmes d'interférences dus aux oxydes et aux ions doublement chargés. Pour pallier à ces problèmes nous avons utilisé des méthodes de corrections d'interférences, en particulier pour les métaux Ni, Cu et Zn, développées par Valladon et al. (1995), Aries 2000 au sein de notre laboratoire. Ces formules de corrections font intervenir les mesures des isotopes interférant et les taux d'oxydes et de doublements chargés (CeO^+/Ce^+ , $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$) à la mise en route de la machine en début de journée. Ces méthodes sont également basées sur la comparaison de la concentration d'un élément calculée à partir de la mesure de deux de ses isotopes après correction. Si la différence entre ces deux concentrations n'est pas significative (inférieure à la somme des erreurs), c'est la moyenne des deux mesures qui est retenue comme concentration. Dans le cas contraire, on rejette la mesure ou on choisira celle pour laquelle les interférences paraissent les moins fortes (moins nombreuses et/ou probables) tout en gardant bien à l'esprit ce problème.

(D) LES INTERFERENCES LIEES AU FOND SPECTRAL

La quantité d'argon dans la torche à plasma étant relativement stable et constante, sa contribution est retranchée en mesurant les blancs machine (HNO_3 2%).

(E) LES INTERFERENCES LIEES AUX ACIDES

Avant toute préparation (acidifications, attaques..) d'échantillons en vue d'analyses ICP-MS, il est judicieux de choisir des acides dont les sous-produits provoquent le minimum d'interférences sur les éléments spécialement étudiés. Souvent, il faut trouver un compromis entre la chimie en amont et l'analytique.

L'ICP-MS est une machine extrêmement performante de par sa précision (Tableau II 3), sa rapidité (environ 6 mn par analyse), ses capacités multiélémentaires et ses possibilités de développement (isotopie, spéciation...) mais, plus que pour toute autre technique physico-chimique, les mesures délivrées par cet appareil doivent être regardées avec un œil critique.

Concernant le chrome, les concentrations de la campagne du 04/1998 au 03/1999 (Chapitre intitulé «Métaux dans le bassin de la Garonne»), ont été mesurées par spectrométrie absorption atomique muni d'un four, à cause d'une pollution temporaire des cônes de l'ICP-MS. Pour certains éléments en quantité de traces (ordre de grandeur le ppb), la limite de détection de l'absorption atomique n'est pas assez basse. Il est donc nécessaire d'utiliser un four afin de récupérer un signal suffisamment élevé lors de l'atomisation de l'échantillon et à ce moment là pouvoir mesurer sa concentration. A l'intérieur d'un four en graphite, une succession d'évaporations à sec de micro-gouttes dans un petit volume de confinement permet d'obtenir la quantité suffisante d'échantillon pour avoir un signal détectable. L'échantillon ainsi évaporé à sec, subit une atomisation quasi instantanée sous l'effet d'un arc électrique. Ce signal ionique est analysé selon le même principe que l'absorption atomique (voir paragraphe ci-dessus), le four remplaçant la flamme comme système d'ionisation. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans les risques de contamination des échantillons lors de leurs phases d'évaporation à sec. Le suivi régulier de la mesure des blancs et des étalons intercalés en temps qu'échantillons doit permettre de déceler une éventuelle contamination (pouvant par exemple provenir de l'air ambiant, d'un effet mémoire).

III / PRÉCISIONS ANALYTIQUES : RESUME

En conclusion voici les précisions estimées sur les mesures des différents éléments auxquels nous nous sommes intéressés dans cette étude :

ELEMENTS	TECHNIQUES	PRECISION (2 σ en % de la mesure)
(1) MAJEURS		
Cations majeurs	Adsorption atomique	$\pm 2 \%$
Alcalinité	Titrateur automatique	$\pm 5 \%$
Anions majeurs	HPLC	$\pm 5 \%$
Silice	Colorimétrie spectromètre U.V./visible	$\pm 5 \%$
COD	Analyseur à four catalytique	$\pm 5 \%$
(2) MINEURS		
Cr	Adsorption atomique	$\pm 5 \%$
MINEURS		ICP-MS
Trois groupes d'éléments sont distingués selon la qualité des mesures :		
<i>Eléments A</i> : Na, Mg, Al, K, V, Mn, Rb, Sr, Ba, U		$\pm 5 \text{ à } 10 \%$
<i>Eléments B</i> : Ti, Fe, Co, Cu, As, Mo, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Y, Zr, Pb, Cd		$\pm 10 \text{ à } 20 \%$
<i>Eléments C</i> : Sc, Zn, Nb, Sn, Sm, Th		$\pm 50 \%$

Ces éléments sont mesurés avec une forte incertitude dans les eaux du fait de leur niveau de teneurs et/ou du fait de l'existence d'interférences isobariques. Malgré ce handicap nous avons jugé leur prise en compte intéressante dans le cadre de cette étude.

CHAPITRE III

**LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES (ETM)
DANS LE SYSTEME FLUVIAL DE LA GARONNE**

I / LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES (ETM) DANS L'ENVIRONNEMENT : GENERALITES

L'altération des roches et des sols reste, d'après Minear et Keith (1982), la plus grande source naturelle d'espèces inorganiques ; en particulier les métaux dans les eaux naturelles. Toutefois, les sources anthropiques sont responsables d'une augmentation croissante des teneurs en métaux dans les eaux naturelles. On distingue deux grands types de sources anthropiques :

LES SOURCES DIFFUSES :

Les rejets d'un ensemble de sources se mélangent sous l'effet du brassage convectif atmosphérique et se transportent par voie aérienne jusqu'à des centaines de kilomètres pour retomber sous forme de particules. Ces particules, chargées en métaux trace, retombent par voie humide et par dépôts secs et peuvent ainsi rejoindre le système hydrologique via les précipitations et ruissellements.

A l'origine, ces apports anthropiques proviennent de sources diverses telles que la combustion fossile industrielle ou domestique (transports, chauffage), l'incinération d'ordures ménagères, la transformation de matières organiques dans les industries chimiques et pharmaceutiques, de diverses industries (métallurgie, fabrication de matériaux ...). Ces apports anthropiques s'ajoutent aux émissions diffuses naturelles liées essentiellement aux feux de forêt, aux éruptions volcaniques, aux aérosols océaniques, à l'érosion... (Galloway et al., 1982 ; Pacyna, 1984 et 1987 ; Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989 ; Hinkley et al., 1999)

LES SOURCES DITES PONCTUELLES :

Par rapport aux précédentes, ce sont des sources plus singulières, que l'on peut localiser géographiquement. Leur transport peut être tracé plus facilement même si la propagation des polluants se fait par des phénomènes d'émission et de dépôts de poussières et de particules (voie de contamination aérienne) ou par des phénomènes de ruissellement superficiels, de percolation, de diffusions et de lessivages des eaux à travers les sols (voie de contamination terrestre). Parmi ces sources on peut citer les décharges industrielles, la dégradation des matériaux et des revêtements des constructions, les mines en activité ou désaffectées, les égouts et les rejets des stations d'épuration des eaux.

Ainsi, les métaux trace s'introduisent dans le milieu aquatique par l'intermédiaire de multiples sources (Figure III 1), que ce soit par retombées sèches (poussières, particules) ou humides, par ruissellements ou infiltrations à travers les sols. L'eau reste un des principaux vecteurs de transport des éléments trace dans l'environnement (Drever J.I., 1997). C'est pourquoi, l'étude de la qualité des eaux de rivières s'avère capitale quand on s'intéresse aux problématiques liées aux pollutions par les métaux trace.

Les bassins versants agissent comme de véritables collecteurs des eaux météoriques qui sont recueillies par le réseau hydrographique puis évacuées vers les océans. Ces multiples circuits ont été décrits dans la Figure III 1 modifiée d'après Forstner et Wittmann (1981).

Des millions de tonnes de métaux sont extraits chaque année des mines pour être ensuite dispersés dans l'environnement (Nriagu et Pacyna, 1988). Ce phénomène ne va aller qu'en s'amplifiant avec l'émergence économique de pays tels que la Chine et l'Inde. Avec des taux de croissance économique avoisinant les 10% par an (9.3% pour la Chine en 2005), leur demande en matières premières est telle que les cours du Cu, du Fe et du Zn ont littéralement flambé. Ces demandes croissantes en minerais métalliques et en hydrocarbures ne font qu'accroître la circulation des métaux toxiques à travers l'atmosphère, les sols et l'eau. Une partie de ces métaux, en excès dans l'environnement, est intégrée dans la chaîne

alimentaire humaine et présente de nombreux risques sanitaires. C'est pourquoi, les états sont devenus de plus en plus vigilants et mettent en place des législations de plus en plus strictes qui prennent en compte les effets délétères des métaux trace dans les différents compartiments de nos écosystèmes (loi sur l'eau, l'air, les déchets, les sols, sur les installations classées, directives nationales ou européennes portant sur les matériaux de construction et les revêtements, sur la sécurité sanitaire des aliments, ...etc.).

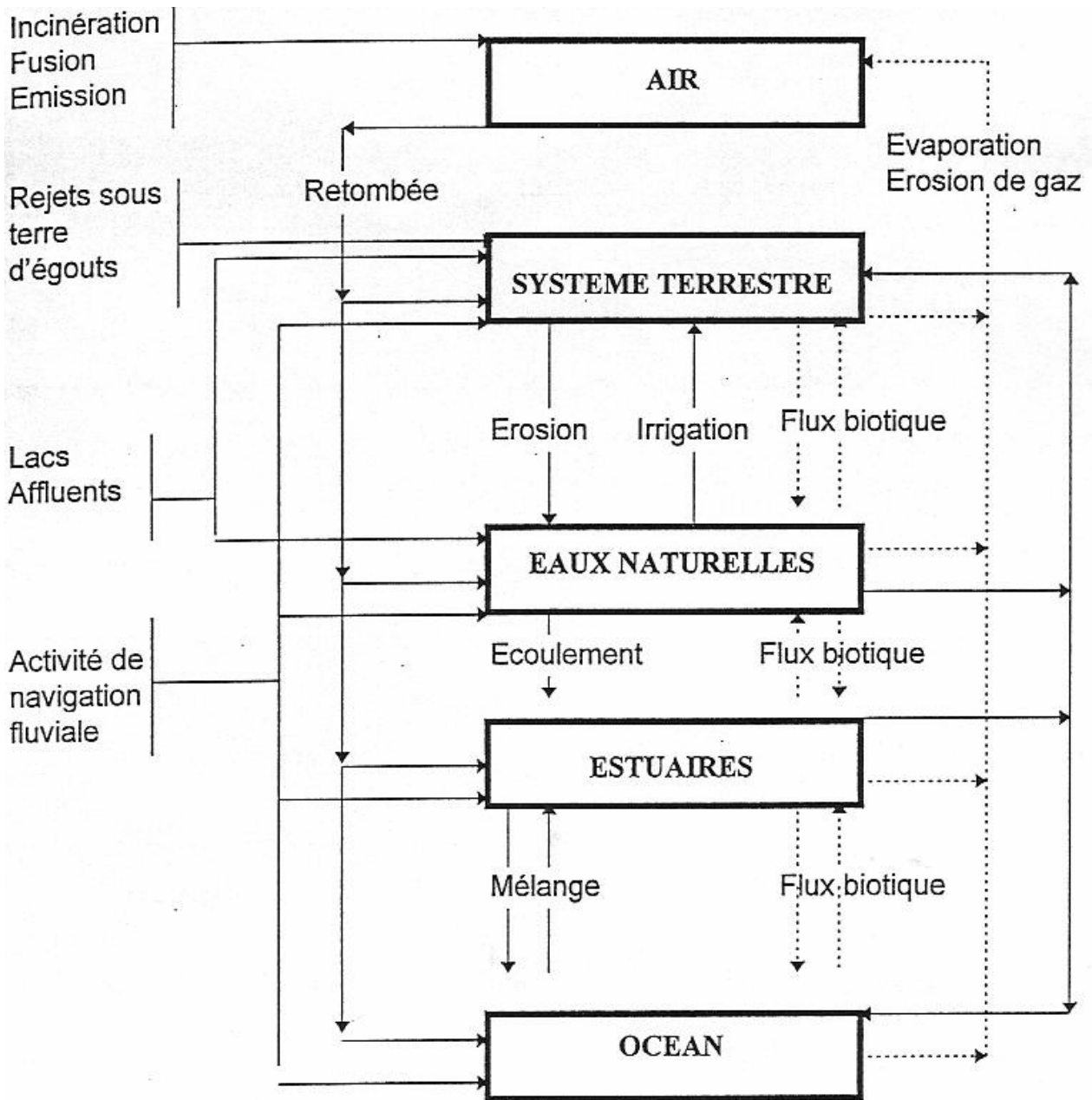


Figure III 1 : Circuit des métaux polluants dans l'environnement d'après Forstner et Wittmann, 1981.

A. LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES : ASPECTS ENVIRONNEMENTAUX

D'une manière générale, les éléments trace composent environ 1% en masse de la croûte terrestre. Ils représentent un peu moins de 0,01% de la masse du corps humain. Certains n'en demeurent pas moins vitaux pour les organismes vivants, comme par exemple le zinc et le bore (Marschner, 1986, 1993, Fishbein, 1987), ou au contraire, toxiques comme le mercure et l'arsenic (Forstner et Wittmann 1981). Chez les êtres vivants, ils sont assimilés par l'intermédiaire de l'alimentation (eau et nourriture solide). L'eau et les sols sont les deux sources par lesquelles les éléments trace s'introduisent dans la chaîne alimentaire. Certains éléments traces indispensables à la vie (oligoéléments) peuvent apparaître comme toxiques ou déficients selon leur concentration dans l'organisme et induire dans les deux cas des maladies (empoisonnement, carence). Ceux qui sont considérés comme essentiels sont les métaux de transition V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et le Zn avec le Mo, Sn, Se, I et F (Plant et al., 1996, Batley, 1989, Figure III 4). Forstner et Wittmann (1981) ont établi un classement des éléments selon trois critères, en tenant compte de leur dangerosité vis à vis de l'environnement :

Les non critiques : Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si ;

Les toxiques mais très insolubles ou très rares : Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba ;

Les très toxiques et relativement répandus : Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi.

Le congrès de Heidelberg en 1983 a défini les éléments dits « métaux lourds » comme ceux possédant une densité supérieure à 5 g/cm³ (Minear et Keith, 1982). Par la suite, certains auteurs, par abus de langage, ont prit l'habitude de désigner par « métaux lourds » tous les éléments à connotation toxique, ce qui amène une certaine confusion dans l'utilisation de ce terme. Ainsi, certains éléments comme le Se (4,28 g/cm³), As (5,75 g/cm³), le Te (6,24 g/cm³) et le Be (1,85 g/cm³) sortent de la classification des métaux dit lourds de Leygonie (1993) (Figure III 4) et s'avèrent pourtant tout aussi toxiques d'après diverses sources d'information (Tableau III 1, Tableau III 2, Tableau III 3) (en particulier le Béryllium malgré sa faible densité). Il est également bon de constater que les lanthanides sont en général considérées comme peu toxiques alors qu'un élément comme l'uranium faisant partie d'une famille proche, les actinides, est au contraire très toxique.

Afin d'éviter toute confusion, il est plus prudent d'utiliser le terme d'élément trace métallique quand on s'intéresse aux éléments trace qui appartiennent à la grande famille des métaux.

Les éléments sur lesquels nous nous focaliserons dans ce travail sont Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb et U. Un résumé non exhaustif des principales caractéristiques (origine, toxicité, effets sur la santé...) de ces éléments figure dans l'Annexe III 1. Trois contraintes nous ont guidé pour choisir les éléments étudiés : leur toxicité dans l'environnement sous forme aqueuse, la demande de l'Agence de l'Eau, et enfin, nos capacités analytiques (ICP-MS, AA). As et Sb, bien que n'appartenant pas au grand groupe des métaux, possèdent des propriétés métalliques qui justifient leur présence dans la liste des ETM que nous avons choisis d'aborder dans ce travail.

Les trois paramètres essentiels qui sont généralement pris en compte quand on s'intéresse aux métaux trace, à leur devenir dans l'environnement et à leur transfert vers la chaîne alimentaire sont leur mobilité, leur toxicité et leur biodisponibilité. Ces trois paramètres sont en partie dictés par la « spéciation » des métaux dans les différents compartiments de l'écosystème (Tessier et Turner, 1995). En ce qui concerne la spéciation des métaux en solution, on distingue la spéciation physique, c'est-à-dire la forme sous laquelle se trouve le métal (dissoute, colloïdale, particulaire), de la spéciation chimique qui s'intéresse aux différentes espèces du métal dans la solution (espèces libres, complexées...) et à ces états d'oxydation (Twist et al., 2000).

Dans les domaines de l'écotoxicologie, toxicité et biodisponibilité sont évaluées vis-à-vis d'un organisme cible. La spéciation seule ne suffit pas à appréhender la potentialité de contamination et les effets toxiques liés à cette contamination pour l'ensemble des organismes d'un écosystème. En effet, il existe des seuils de contamination pour lesquels des effets sur les organismes sont visibles ; et ces seuils dépendent de nombreux paramètres tels que le type d'organisme, la nature du métal contaminant et sa spéciation, les voies de contamination, la stabilité physico-chimique du milieu, les possibles interactions biologiques... De plus, pour aborder pleinement cet aspect de contamination d'un organisme cible, en plus de prendre en compte les paramètres externes à l'organisme, il est nécessaire d'évaluer les modalités de transfert des métaux aux travers des barrières biologiques (membranes,...) et les modalités de transport et d'accumulation au sein des différents organes (bioaccumulation).

Ainsi, l'approche développée dans le cadre de ce travail de thèse, qui consiste à caractériser et quantifier les métaux trace dans un système fluvial (ici, la Garonne), n'est qu'une vision du problème de la contamination globale en métaux trace et de ses conséquences. Notons ici qu'il est désormais établi que cela ne permet pas la prédiction de la biodisponibilité des métaux (Campbell, 1991). Cependant, cette étude reste une approche environnementale indispensable à quiconque souhaitant faire un état des lieux environnemental à l'échelle d'un écosystème. Car, en effet, sous nos latitudes, les cours d'eau sont interconnectés avec les autres compartiments de l'écosystème (atmosphère, pédosphère, biosphère) et, ainsi, demeurent de véritables indicateurs des changements écologiques.

A.1. LES METAUX TRACE DANS L'ENVIRONNEMENT

L'introduction des métaux dans les eaux de surfaces, dans les sols et dans les sédiments peut être le fait de processus naturels (érosion et altération puis transport et dépôts à l'échelle de bassins versants...). Cette part de métaux provenant des processus naturels d'altération et d'érosion est appelé « fond géochimique ». Néanmoins, la majorité des contaminations métalliques, quelque soit le compartiment affecté, reste imputable à l'anthropisation.

A.1.1. LES EAUX

Les fluides superficiels (eaux de rivière, eaux souterraines de milieux saturés ou non saturés, eaux de mer) transportent une multitude de composés minéraux et organiques qui présentent une gamme de tailles très variables. Récemment, on se contentait de séparer ces matériaux en deux catégories, le particulaire et le dissous. Par convention, le matériel dit « particulaire » (aussi appelé matière en suspension, MES) est celui qui est physiquement retenu par une membrane filtrante dont le diamètre des pores est fixé à 0,45 ou à 0,22 μm . Le matériel « dissous » est le complément du particulaire, il regroupe les matériaux et espèces aqueuses qui ne sont pas retenus lors de la filtration. Cette limite dissous/particulaire est pendant longtemps restée figée. Depuis une quinzaine d'années, cette notion de taille des particules en suspension et en solution aqueuse a beaucoup évolué ; cette évolution étant motivée à la fois par des questions scientifiques et des progrès techniques. Le mécanisme d'agrégation des particules en milieu marin ou estuarien est un exemple qui permet d'illustrer la nécessité de remettre en cause la limite dissous/particulaire des eaux naturelles, limite fixée à 0,45 μm . Les géochimistes qui étudiaient la dynamique des particules dans ces milieux, n'arrivaient pas à modéliser la cinétique d'agrégation de ces particules, et donc le temps de résidence d'éléments associés, à partir de particules dont la taille était fixée arbitrairement par une coupure à 0,45 μm . Ceci les a amenés à considérer la présence de particules de taille submicrométrique, et même nanométrique dans la fraction dissoute (Santchi et Honeyman, 1991 ; Baskaran et al., 1992) ; ce sont les colloïdes. Ce que l'on appelait communément le « dissous » pouvait donc se subdiviser en deux parties : le colloïdal et le vrai dissous.

Au-delà de ces discussions relatives à la taille des particules, il y a bien sûr le souhait d'accéder à une meilleure connaissance de la spéciation des éléments chimiques dans les solutions naturelles. Il est très important de connaître la spéciation d'un élément, si l'on veut comprendre son comportement dans les systèmes aquatiques, car elle conditionne son aptitude à être mobilisé. Etudier la fraction colloïdale, minérale et organique, s'avère indispensable car la petite taille des colloïdes les rend très mobiles et leur confère une formidable capacité d'adsorption susceptible de contrôler les teneurs des éléments trace en solution (Buffle et Van Leeuwen, 1992, 1993). Les travaux récents portant sur les colloïdes ont été rendus possible grâce au développement considérable de techniques :

- 1) de séparation des particules (ultrafiltration, dialyse, centrifugation etc. ; Lead et al., 1997 ; Schäfer et Blanc, 2002) pour une étude critique de ces différentes méthodes de séparation,
- 2) d'observation (microscopie électronique à balayage et à transmission),
- 3) d'analyse (spectrométrie infrarouge, spectrométrie par résonance paramagnétique électronique etc.).

Les colloïdes peuvent être de nature minérale ou organique. Les colloïdes minéraux les plus fréquemment rencontrés sont constitués d'oxydes et hydroxydes métalliques, le plus souvent de fer (FeOOH , Fe_2O_3), d'aluminium (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) ou de manganèse (MnO_2), d'argiles et de composés siliceux. La nature des colloïdes inorganiques contenus dans une eau naturelle dépend essentiellement de la minéralogie des sols drainés par ces solutions. Les colloïdes minéraux peuvent être intimement liés à la matière organique. Deux types d'association sont fréquemment décrits : avec les argiles (Koshinen et Harper, 1990) et avec les oxyhydroxydes de fer (Tipping, 1981). La matière organique naturelle (MON) contenue dans les eaux superficielles est constituée de composés organiques variés, qui peuvent être issus du sol par les diverses modalités de décomposition des débris végétaux ou par exsudation racinaire ou encore être produits in-situ par les algues dans les solutions, les bactéries.... Dans les eaux de rivière, il y a donc une matière organique allochtone (pédogénique) et autochtone (aquagénique).

Les Eléments Trace Métalliques (ETM) vont donc se distribuer entre ces différentes phases : « vraie dissoute », dissoute et particulaire. De nombreux travaux (Eyrolle et al., 1996 ; Dai et al., 1995 ; Porcelli et al., 1997) ont montré que les ETM étaient fortement associés aux colloïdes organiques et minéraux. Tout comme ces colloïdes, les sédiments en suspension servent de « réceptacle » aux ETM. Quantitativement, les flux d'éléments transportés par les fleuves vers les océans sont dominés par les flux liés à la matière particulaire. Comme reporté par Gaillardet et al., (2003), si la concentration totale en matière en suspension est TSS, Kd_i est le rapport de concentration à l'équilibre entre la phase particulaire ($>0,22$ ou $0,45 \mu\text{m}$) et dissoute ($<0,22$ ou $0,45 \mu\text{m}$) pour un élément i donné, alors la proportion D_i de cet élément dans la phase dissoute peut s'exprimer sous la forme :

$$D_i = 1 / (1 + Kd_i * \text{TSS})$$

Dans le paragraphe C de ce chapitre nous reviendrons plus en détail sur l'établissement de cette relation à partir de l'équation de conservation de la masse. D'une part une valeur de 350 mg/l peut être considérée comme une moyenne représentative de la charge sédimentaire en suspension des rivières et fleuves mondiaux (Berner et Berner, 1987). D'autre part, les valeurs des coefficients de partage Kd_i des grands fleuves mondiaux sont réparties entre 10 et 40 000 (Roy, 1996). Gaillardet et al., (2003) montrent alors que, même pour les éléments les plus mobiles ($Kd_i=10$), le transport se fait majoritairement sous forme particulaire (Figure III 2). Ceci implique que l'estimation des flux d'éléments transportés des continents vers les océans nécessite une bonne estimation des flux de matière particulaire.

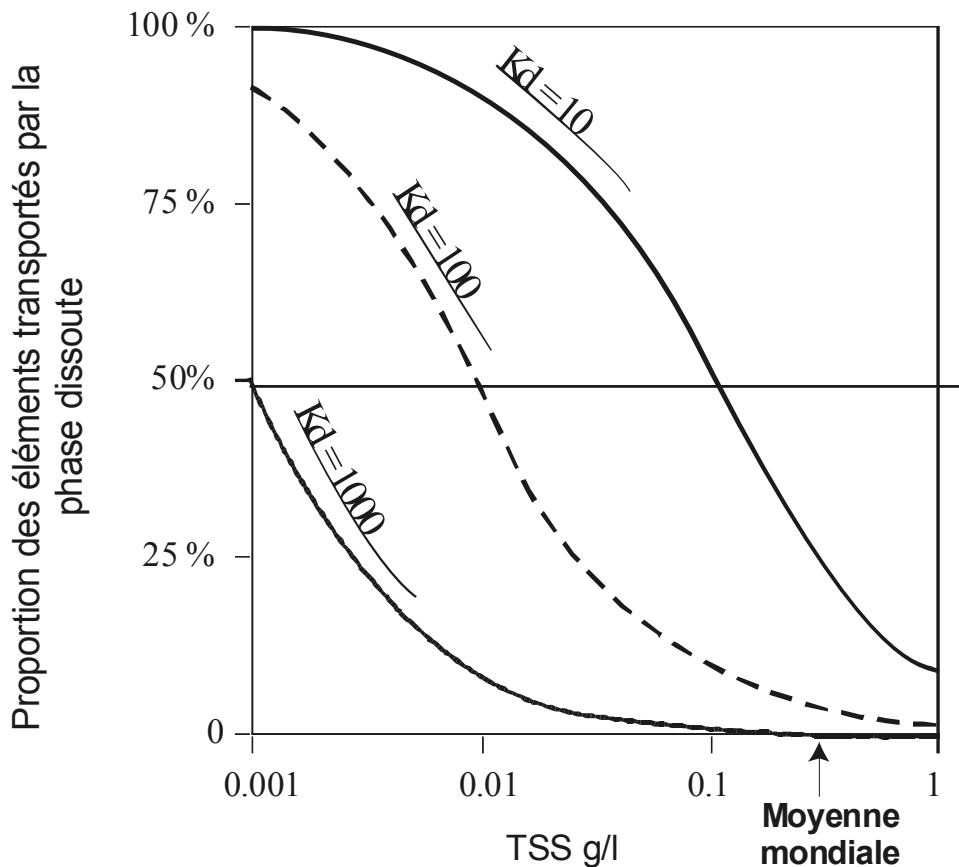


Figure III 2: Proportion (en masse) d'éléments transportés par la phase dissoute en fonction de la concentration en matière en suspension, avec K_d coefficient de partage tel que défini précédemment.

A la surface du globe terrestre, les cours d'eaux charrient vers les océans, entre $13,5$ et 16.10^9 tonnes de particules solides par an (Milliman et Meade, 1983 ; Ludwig et Probst, 1998).

La composition minéralogique des matières en suspension reflète leur origine (Gaillardet et al., 1995 ; Grosbois, 1999 ; Martin et Meybeck, 1979 ; Manickam, 1985 ; Meybeck, 1998 ; Meybeck et Ragu, 1996, Milliman et Syvitski, 1992 ; Négrel et al., 1993 ; Négrel, 1997 ; Négrel et Grosbois, 1999 ; Probst et Bazerbachi, 1986 ; Roy et al., 1999 ; Stallard et Edmond, 1983 ; Van Der Weidjen et Middelburg, 1989 ; Zhang et al., 1990) :

- Les particules minérales, comme le quartz, la calcite, les minéraux argileux, les oxydes, hydroxydes de manganèse et de fer proviennent de l'érosion de la croûte terrestre et plus particulièrement des sols développés à la surface de cette croûte.
- La matière organique, le carbonate de calcium biologique et les opales (SiO_2 amorphe) sont à relier à la production biologique (Grosbois et al., 2001).
- La nature des minéraux argileux, directement issus de l'érosion des sols, reflète surtout le type d'altération qui peut être relié à la nature du climat. Par exemple, les kaolinites sont prédominantes en région tropicale, les illites et les micas se trouvent généralement sous des latitudes moyennes, les chlorites sont caractéristiques des régions de haute latitude. Enfin, les montmorillonites sont formées par érosion directe de la roche mère ou par diverses réactions typiques de processus d'altération ménagés (transformation des illites et des chlorites, hydrolyse ménagée des feldspaths,...).

La phase solide des eaux est conventionnellement divisée en deux fractions : la fraction « labile » et la fraction résiduelle. La fraction labile constitue la fraction très sensible aux changements de conditions physicochimiques (pH, potentiel d'oxydoréduction, salinité, concentration en ligand) de la phase aqueuse des eaux. Sensibles à ces conditions physicochimiques, les éléments sont alors dits labiles ou potentiellement biodisponibles (Savvides et al., 1995). La biodisponibilité d'un élément étant entendue ici comme la potentialité de celui-ci à être absorbé par les plantes et les microorganismes (Lebourg et al., 1996). Dans les milieux aquatiques, la connaissance et la compréhension des mécanismes régissant le passage d'un élément de la fraction labile vers la phase aqueuse s'avère capitale (Leleyter, 1998 ; Négrel et al., 2000). En effet, par l'intermédiaire de ces mécanismes, certains éléments d'origine anthropiques, et en particulier les ETM, peuvent se retrouver piégés par sédimentation au niveau des ouvrages hydrauliques. Ces mêmes éléments « polluants », dans d'autres conditions physicochimiques peuvent passer préférentiellement dans la phase dissoute des eaux. Alors plus facilement assimilables par les organismes vivants (biodisponibles), ils peuvent s'avérer toxiques pour ces derniers. Les mécanismes auxquels on fait référence ici sont regroupés sous le terme générique « adsorption ». Il s'agit en réalité des processus de sorption, désignant le phénomène de transfert d'un élément de la phase liquide à la phase solide.

Les paramètres qui contrôlent l'adsorption des ETM à la surface des particules sont nombreux et complexes (Sposito, 1986 ; Charlet, 1994). La capacité d'un cation métallique présent dans la phase aqueuse à être sorbé dépend :

- 1) Des paramètres inhérents à la particule : charges surfaciques (Stumm et Morgan, 1996), surface spécifique, composition chimique, degré de cristallisation, type de minéral...
- 2) Des propriétés intrinsèques du cation : son hydratation, sa valence, son rayon ionique.
- 3) Les paramètres physicochimiques liés à la solution aqueuse : pH, force ionique, nature et concentration des ligands, état d'oxydation de la solution.

Il s'établit alors, au sein de la solution aqueuse, pour des conditions physicochimiques données, un équilibre entre la phase aqueuse et les matières en suspension. Cet équilibre est le résultat d'une compétition entre la complexation de surface et la complexation en solution.

MOBILITE DES METAUX DANS LES MILIEUX AQUATIQUES : INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICOCHIMIQUES

Les principaux paramètres physicochimiques influençant la mobilité des ETM dans le milieu naturel sont les suivants : la salinité, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la concentration en ligands.

Le pH :

L'acidification des eaux provoque un lessivage des cations métalliques adsorbés sur les matières en suspension par simple compétition entre les cations et les protons libérés par les acides (Lobersli et al., 1991 ; Forstner et al., 1986). Par ailleurs, si la baisse de pH est très forte, elle peut se traduire par une dissolution des différentes fractions du sédiment (carbonatée, des oxydes, organique) et donc d'un passage en solution des cations préalablement rattachés à ces fractions.

L'acidification des cours d'eau peut avoir différentes origines : l'activité végétale, les cultures intensives, le phénomène des pluies acides, les rejets industriels et domestiques. Elle peut également provenir du lessivage des stériles de mines et des résidus de fusion : les eaux météoriques oxydent la phase sulfurique (pyrite FS_2) de ces déchets, ce qui génère des

eaux acides (Blowes et al., 1991 ; Fuge et al., 1993 ; Dinelli et Tateo, 2002) et lessive les métaux (Monterroso et Macias, 1998 ; Lambert et al., 2004 ; Audry, 2005).

La salinité :

Lorsque la salinité augmente, cela engendre une compétition entre cations vis-à-vis des sites d'absorption à charge permanente et entraîne une désorption de certains d'entre eux qui se complexent alors en solution.

Ce phénomène peut potentiellement avoir lieu lors de phases d'évaporation importante (étiage et fortes chaleurs). Il s'observe fréquemment dans les zones d'estuaire où les eaux douces des fleuves se rencontrent avec les eaux salines des mers. Elles sont souvent des « sources » en métaux dissous (Forstner et al., 1986 ; Kraepiel et al., 1997 ; Schropp et al., 1990 ; Savvides et al. 1995 ; Chiffolleau et al., 1994 ; Dai et al., 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 1982 ; Elbaz-Poulichet et al., 1984 ; Jouanneau et al., 1983).

Concentration de la phase aqueuse en ligands :

La présence de ligands (monodentés Cl^- , OH^- , polydentés : EDTA, NTA) favorise la formation de complexes solubles avec les ions libres. L'activité de l'élément en solution est ainsi réduite. Ceci provoque une désorption des ions depuis la phase particulaire pour remplacer les ions libres en solution (précédemment passés sous forme de complexe).

Les micro-organismes sont des agents importants de solubilisation ou de précipitation des éléments trace (Olson, 1986). En effet, certains de ces organismes vivants produisent eux-mêmes des agents complexant pour récupérer de leur environnement des métaux essentiels à leur fonctionnement (micronutriments). Ainsi, il arrive dans les régions agricoles, que les cultures soient traitées avec du NTA (acide nitrique triacétique) afin d'augmenter la capacité des végétaux à récupérer des métaux essentiels à leur métabolisme et donc leur productivité (Forstner et al., 1986). D'autre part, l'utilisation industrielle de surfactants cationiques (ammonium quaternaire) affecte de la même manière le transport des métaux trace (Hayes et al., 1995). Ainsi, la contamination de la phase aqueuse en ligands, d'origine naturelle ou anthropique (agriculture, industrie), influence fortement l'équilibre entre l'adsorption et la désorption des éléments trace métalliques sur la phase solide.

Le potentiel d'oxydoréduction :

La dissolution, ou non, de nombreux composés attachés à la phase solide (dont les cations associés à celle-ci) dépend du potentiel d'oxydoréduction de la phase aqueuse.

D'une façon générale, en milieu réducteur, les oxydes se solubilisent tandis qu'en milieu oxydant, on assistera à la décomposition de la matière organique. Ainsi, la mobilité de nombreux cations varie en fonction du potentiel d'oxydoréduction, même si le pH est stable (Forstner et al., 1986 ; Kester et al., 1986 ; Calmano et al., 1993).

D'autre part, dans des conditions plus anaérobies, donc à priori moins oxydantes (potentiels redox plus faibles) et à des pH faibles, la matière organique peut être oxydée sous l'action de micro-organismes. La matière organique joue alors un rôle de puissant réducteur sous l'effet de ces micro-organismes agissant comme des catalyseurs. Leur métabolisme leur permet d'oxyder la matière organique présente dans le milieu afin de synthétiser l'énergie nécessaire à leur fonctionnement ainsi qu'à leur croissance cellulaire. Afin de réaliser l'oxydation de la matière organique en CO_2 , les micro-organismes réduisent les espèces oxydées présentes dans le milieu. Ces espèces jouent alors le rôle d'accepteurs d'électrons. L'apport énergétique engendré par ces réductions varie selon les composés utilisés et s'inscrit dans une séquence de réductions successives, allant de la plus énergétique à la moins énergétique. Ainsi, dans les eaux souterraines, les sédiments de fond de lacs ou de rivière (conditions anoxiques, turbidité faible, étiage), on observe en général la séquence suivante (Munch et Ottow, 1983 ; Forstner, 1993 ; Stumm et Morgan, 1996) : respiration aérobie, dénitrification (transformation des nitrates en azote), réduction dissimilation des nitrates en ammonium, réduction des oxydes de manganèse, fermentation alcoolique, réduction des hydroxydes de fer etc.. Le même type de séquence est observé à l'interface eau - sédiment (zone saturée) des zones humides riveraines (Reddy et D'Angelo, 1994).

Ces zones humides, en tant que dernier « filtre » récepteur des eaux du bassin et biotope où ces processus d'oxydoréduction se déroulent de façon intense, jouent un rôle stratégique dans le transfert des polluants dans l'environnement (atmosphère, rivière). En effet, la dénitrification qui s'y déroule en général réduit les apports de nitrates agricoles dans la rivière. D'autre part, nitrification et dénitrification (lorsqu'elle est incomplète) émettent du NO et du N₂O. Ces gaz, en tant qu'oxydants, sont impliquées dans les nombreux mécanismes alimentant l'effet de serre (augmentation de la concentration de CO₂ atmosphérique par oxydation des gaz carbonés), la destruction de la couche d'ozone ou au contraire la production d'ozone au-dessus des villes et des forêts (l'été surtout). La dégradation de la matière organique émet du CO₂ qui contribue à son tour à l'effet de serre. Enfin, la solubilisation de la matière organique et des oxydes peut provoquer le passage en solution des espèces métalliques rattachées à ces dernières. Par des processus de mélange, ils peuvent alors migrer plus facilement vers les profondeurs de la nappe et le flux hydrique de la rivière.

Ainsi, selon le degré de dégradation de la matière organique et de dissolution des oxydes, les métaux trace rattachés à ces phases migreront plus ou moins rapidement vers la nappe et la rivière par l'intermédiaire de la phase aqueuse.

TRANSPORT DES METAUX TRACE DANS LES RIVIERES

Les principales fractions particulaires impliquées dans le transport des éléments trace dans les rivières sont en général les carbonates, les oxydes (Fe et Mn) et la matière organique (Leleyter, 1998). Les éléments trace qui appartiennent à la même famille ont souvent les mêmes comportements vis à vis de la phase solide (Leleyter, 1998).

Les alcalins (Rb, Cs), l'aluminium et le silicium :

Ces éléments sont très peu « lessivables » et restent principalement attachés à la phase résiduelle (attachés à la matrice uniquement minéralisée par une attaque triacide ou par fusion).

Les alcalino-terreux (Ca, Sr) :

Ils paraissent beaucoup plus labiles que les alcalins et les métaux. L'adsorption de ces éléments semble être contrôlée par la fraction sédimentaire qui échange facilement des cations avec la solution et la fraction carbonatée. Ils sont donc sensibles aux changements de pH et de charge cationique de la phase aqueuse.

Les éléments métalliques en trace :

Les métaux, eux, semblent un peu moins labiles que les alcalino-terreux. Ils sont principalement rattachés aux oxydes (oxydes, hydroxydes de Fe et de Mn) présents dans la phase solide et en moindre mesure associés à la matière organique (Leleyter, 1998). Ils présentent donc une sensibilité accrue aux variations du potentiel d'oxydoréduction. Du fait de leur forte réactivité géochimique (Honeyman et Santschi, 1988 ; Brown et al., 1999), liée à leur groupe hydroxyde de surfaces capables d'échanger des cations, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn sont considérés comme les « éboueurs » de métaux lourds dans le milieu naturel (Charlet et Manceau, 1992 ; Manceau et al., 1993 ; Charlet, 1994 ; Stone et al., 1994 ; Trolard et al., 1995 ; Tessier et al., 1996 ; Gaiero et al., 1997 ; Fuller et Harvey, 2000). En théorie, les oxydes de manganèse sont réputés pour avoir une capacité d'adsorption vis à vis des métaux trace supérieure à celle des oxydes de fer du fait d'une plus forte électronégativité et d'une enthalpie d'adsorption supérieure (Tamura et al., 1996 ; Trivedi et Axe, 2000). Mais dans le milieu naturel, selon le type de particule, les conditions physicochimiques (en liaison avec la pollution), mais également selon le protocole d'extraction des différentes phases adsorbées, la spéciation des éléments trace sera dominée par les oxydes de fer ou les oxydes de manganèse (Johnson, 1986 ; Leleyter, 1998 ; Audry et al., 2005 b). Tout comme les oxydes, la matière organique peut jouer un rôle prépondérant dans le transport fluvial des métaux et des éléments trace en général (Leckie, 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1991 ; Gaiero et al., 1997) et influencer sur la spéciation des métaux lors de changement de conditions d'oxydoréduction.

Dans les régions arides ou semi-arides, où les sols sont pauvres en oxydes de Mn et de Fe (Prusty et al., 1994), l'importance des carbonates (plus sensibles aux changements de pH) est considérable en ce qui concerne la spéciation des métaux trace. Certains éléments trace, comme par exemple le strontium qui est chimiquement très proche du calcium, peuvent être substitués au calcium dans le réseau des carbonates, former des complexes de surface avec CO_3^- ou être adsorbés par les oxydes de Fe et de Mn qui ont pu précipiter à l'intérieur des carbonates (Cappellen et al., 1993).

Ainsi, les éléments trace métalliques situés sur les sites de charge permanente ou liés par des liaisons covalentes aux carbonates, aux oxydes de fer et de manganèse ou à la matière organique (Tessier et al., 1979), ont des capacités naturelles à pouvoir retourner dans la phase aqueuse sous l'effet de changement (artificiels ou naturels) de paramètres physicochimiques.

La Figure III 3 reportée ci-dessous présente une compilation des compositions chimiques des particules en suspension des rivières et fleuves du monde (Viers, communication personnelle). Les concentrations élémentaires normalisées à une composition chimique moyenne de la croûte continentale (Taylor and MacLennan, 1985) ont été reportées en ordonnée. On constate notamment pour les métaux de transition que la phase particulaire des cours d'eau est fortement enrichie.

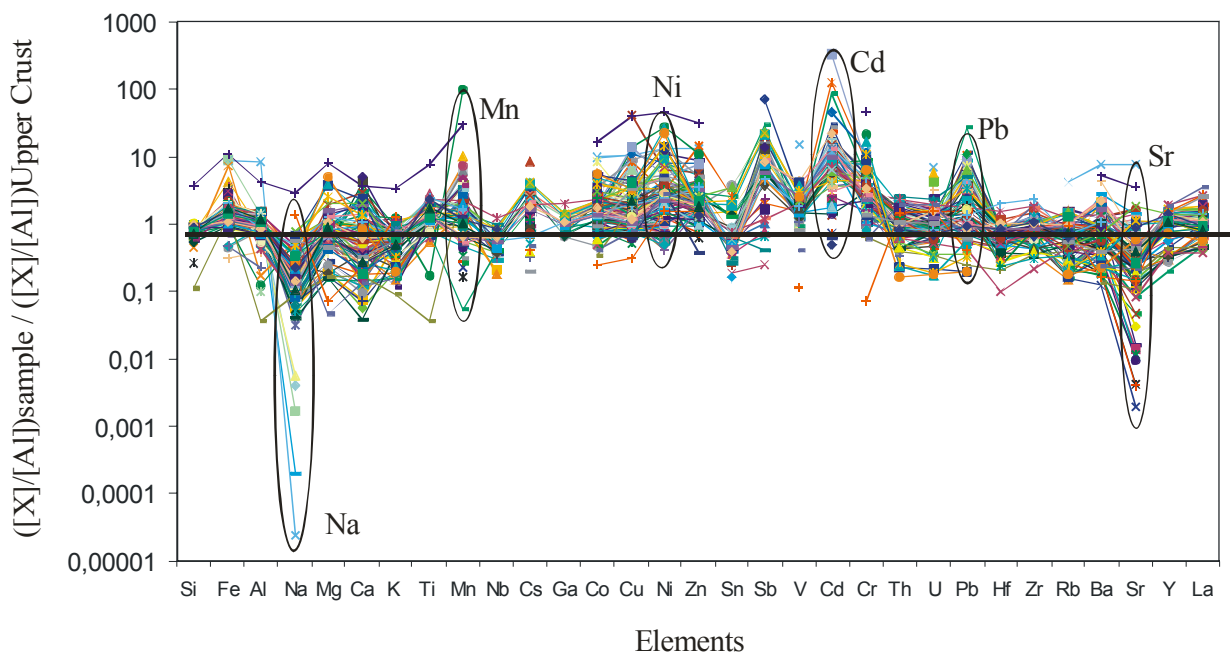


Figure III 3 : *Composition chimique des particules en suspension des rivières et fleuves du monde (Viers, com. pers.) normalisées à la composition moyenne de la croûte continentale.*

A.1.2. LES SEDIMENTS

Nous avons vu que les particules sous formes de matières en suspension (MES) ou de sédiments de fond de rivière sont les principaux vecteurs de transport des éléments à la surface de la terre. Ces particules charriées par les fleuves et les rivières, de part leur grand nombre et leur surface réactive ont de fortes capacités à « sorber » les éléments chimiques présents dans la phase aqueuse. De plus, les sédiments (MES, dépôts) sont constitués de particules qui n'ont pas les mêmes caractéristiques en terme de surface d'échange (Stumm et Morgan, 1996) : on distingue les particules qui possèdent des charges fixes et celles qui possèdent des sites à charges variables, dépendant du pH de la solution. Enfin, en plus des processus de surface, certaines particules sédimentaires ont pu aussi piéger des ETM par

complexation, coprécipitation, etc... Ainsi, d'une manière générale, on peut dire que les sédiments sont en partie le reflet des interactions solide/solution se déroulant dans la rivière et que leur nature physicochimique est donc fortement liée à la phase aqueuse.

Les sédiments, en particulier les dépôts sédimentaires récents (sédiments lacustres, zones à forte sédimentation telles que les estuaires...), sont désormais reconnus et étudiés comme des archives naturelles de pollution par les métaux. En particulier les zones très peu perturbées telles que les lacs naturels et les tourbières qui, à l'instar des glaces du Groenland ou de l'antarctique (Boutron et al., 1994 ; Hong et al., 1996), constituent des enregistrements fidèles des contaminations diffuses plus ou moins localisées (par exemple, Farmer et al., 1996 ; Shotityk et al., 1996 ; Aries, 2001 ; Aries et al., 2001 ; Grousset et al., 1999 ; Audry et al., 2004).

Le besoin de comprendre les modalités de ces enregistrements a amené la communauté scientifique à s'intéresser au devenir des métaux dans les colonnes sédimentaires tant d'un point de vue de leur spéciation que de leurs transferts. Ainsi, il est apparu que ce sont les équilibres solide/solution, et en particulier les surfaces spécifiques, la réactivité des différentes phases minérales et la spéciation des ETM en solution, qui vont dicter le comportement des ETM dans les sédiments (Sigg, 1985). C'est pourquoi, ce sont les phénomènes d'adsorption et de désorption qui vont fortement conditionner l'immobilisation et le transfert des ETM amenés sous forme dissoute aux sédiments par la phase liquide. Par contre, comme dans les sols, les ETM associés à la phase solide peuvent être présents sous différentes formes dans les sédiments fluviaux, lacustres ou marins (Forstner, 1982 ; Hart, 1982). Ils peuvent être :

- inclus dans le réseau cristallin de certains minéraux tels que les silicates, les carbonates, les sulfures et oxydes métalliques d'origine détritique (qui ont résisté à l'altération) ou biogénique (certains carbonates,...) ;
- adsorbés sur les phases réactives (argiles, matière organique, oxyhydroxydes,...) ;
- coprécipités sous la forme de carbonate, oxyde et oxyhydroxydes, sulfures et phosphates ;
- complexés par les matières organiques ou par d'autres ligands (minéraux, organo-minéraux,...) ;

Par contre, à la différence des sols, les phénomènes d'oxydoréduction accentués ou non par les processus biogéochimiques (dégradation de la matière organique, activités bactériennes plus ou moins spécifiques,...), physiques (bioturbation,...) et chimiques (diagénèse,...), vont fortement influencer la spéciation, le devenir des métaux dans les sédiments et leur répartition entre les phases solides et aqueuses en fonction de la profondeur. Il a été montré que dans les sédiments oxiques de lacs, les ETM sont généralement adsorbés sur les oxyhydroxydes de fer (Tessier et al., 1985 ; Davis et al., 1996) alors qu'en milieu anoxique, ils sont préférentiellement piégés dans les sulfures (Hamilton, Taylor et Davison, 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 1997). Dans ces milieux sédimentaires aquatiques anoxiques (fond de lac et de rivière, zones humides) le déroulement de la séquence de réduction dépend de plusieurs paramètres :

- i) l'oxygénation du milieu (les premiers centimètres sont plus oxygénés, potentiels plus élevés, Moore et al., 1992),
- ii) le type de substrat organique consommé par les micro-organismes (par exemple, la dénitrification privilégie le carbone d'origine phytoplanctonique et plus généralement photosynthétique, Christensen et al., 1990 ; Harvey et Peterson, 1997),
- iii) les apports en réactifs (carbone, nitrates, oxydes...) et en particulier en substrats carbonés,
- iiii) la robustesse vis-à-vis des conditions physicochimiques et donc la présence des différentes populations de micro-organismes responsables de chacune des réductions.

En revanche, le démantèlement des oxydes et oxyhydroxydes (lors de variations des conditions redox par exemple) peuvent conditionner la diffusion des métaux dans le système du type rivière - sédiment - nappe (Tricca, 1997 ; Van Den Berg et al., 1999). Les changements de paramètres physicochimiques peuvent survenir plusieurs années après le dépôt des sédiments de berge et provoquer une libération plus ou moins lente des éléments. De ce fait, par exemple, des eaux et des sédiments affectés par des écoulements acides peuvent présenter des pollutions métalliques (Forstner, 1993 ; Audry et al., 2005 a, b).

A.1.3. LES SOLS

Dans le cadre environnemental de ce travail, les sols constituent une composante clef qui demeure difficile à appréhender. Le propos de l'étude présentée ici n'inclut pas l'étude des sols à proprement parlé. Mais, dans la mesure où certaines contaminations en métaux sont le fait de pollutions affectant en premier lieu les sols (épandages, fertilisants, etc.), il semble fondamental d'introduire succinctement "le statut" des métaux dans les sols. Comme les sédiments ou les eaux de surface, les sols sont les réceptacles de nombreuses contaminations diffuses ou localisées (contaminations atmosphériques, épandages,...) et il est généralement admis qu'ils sont des milieux accumulateurs de métaux trace (Baize, 1997). En effet, ces éléments peu mobiles (comparativement aux éléments alcalins ou alcalinoterreux) peuvent être impliqués dans des mécanismes physicochimiques :

- d'adsorption (sur les phases minérales, sur la matière organique en décomposition, ...),
- de complexation avec des ligands organiques ou inorganiques et
- de co-précipitation avec des phases minérales secondaires mal cristallisées (oxyhydroxides de fer, de manganèse, ...) qui vont accroître leur rétention dans les sols.

Ainsi, les teneurs des éléments trace métalliques stockés dans les sols croissent au fil des années et des apports de contaminants par les activités humaines :

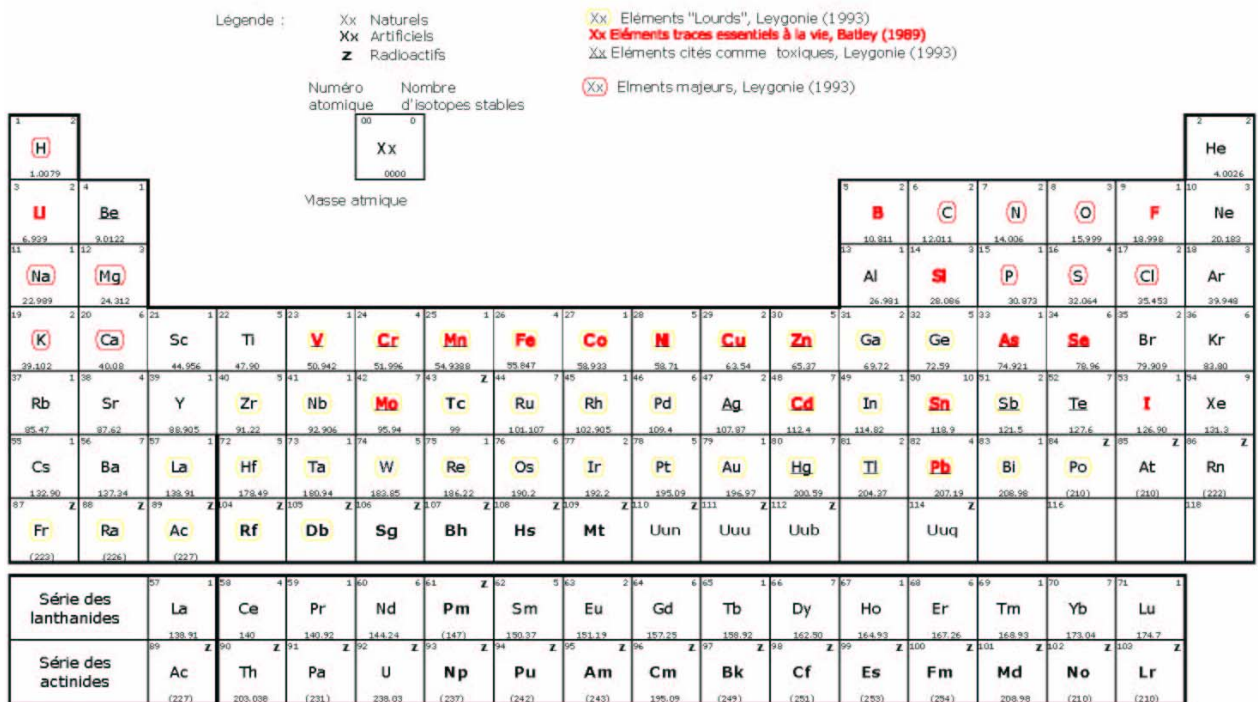
- pollution diffuse par les apports atmosphériques,
- pollution plus localisée telle que les épandages de boue de station d'épuration sur des sols agricoles, etc...

Par exemple, lorsque l'on apporte des boues d'épuration, même à forte dose, la majorité des métaux trace est stockée dans l'horizon de surface du sol, horizon majoritairement colonisé par les racines (Parrat, 2002). Ce stockage semble lié à la forte affinité que les métaux ont vis-à-vis de la matière organique (Stevenson, 1982 ; Logan et al., 1997) ; l'apport de matières organiques exogènes fournissant de nouveaux sites de complexation pour les métaux. Cependant, l'affinité des métaux pour la MOS (matière organique du sol) et pour les substances humiques en particulier, dépend du métal et du type de ligand. Les petits cations métalliques (par exemple, Al^{3+}) préfèrent les ligands les moins polarisables (par exemple ceux contenant des O) alors que les gros cations métalliques (par exemple, Pb^{2+} , Cu^{2+}) ont plus d'affinité pour les ligands les plus polarisables comme ceux constitués de S, P ou N (Logan et al., 1997). De plus, il a été montré que la fraction réactive de MOS du sol vis à vis des métaux pouvait être reliée à la granulométrie (Balesdent et al., 1996) car elle dépend de la dégradabilité de la MOS et donc de son temps de résidence dans le sol (Balabane and Van Oort, 2002).

En revanche, la question des conséquences d'un cumul d'apport de métaux trace sur les mêmes sols, qui va conduire à un stockage de métaux dans le sol, est décrit par plusieurs auteurs comme une potentielle « bombe à retardement ». En effet, le stockage de métaux peut ne pas être pérenne. Les éléments ainsi accumulés pourraient, à la faveur de modifications des conditions physicochimiques du sol (par exemple suite à un changement de leur usage) ou des conditions de vitesse de minéralisation de la matière organique (conséquence possible du réchauffement global), être libérés rapidement dans le milieu et transférés vers l'hydrosphère ou la biosphère. De plus, la forte affinité des métaux pour la MOS, et en particulier les substances humiques qui est une des causes de stockage de métaux dans les sols, peut aussi être à l'origine de la mobilisation des métaux. Par exemple, on peut assister à la migration de métaux dans le cas de fonctionnement de sols du type "acido-complexolyse", (Baker, 1973). En effet, les transferts de métaux dans le sol, quelque soit leurs origines (naturelle, anthropique) sont essentiellement le fait de formes dissoutes et de formes colloïdales (Gasser et al., 1994 ; Keller and Domergue, 1996 ; Denaix et al., 2001).

La nature de la roche mère du socle est un facteur important. Elle détermine la teneur en éléments trace liée au fond pédogéochimique. Par ses capacités d'adsorption et d'échange, le sol est la source prédominante en éléments trace biologiquement utiles pour les plantes et, in fine, les animaux. Selon la minéralogie de ses particules, sa teneur en matière organique, son pH, son potentiel redox, sa faculté de rétention d'eau (naturelle ou artificielle par drainage), son pouvoir tampon, un sol peut donc plus ou moins échanger des espèces métalliques vers les autres compartiments (biosphère, hydrosphère). C'est dans ces perspectives, d'un transfert de métaux vers d'autres compartiments et surtout vers les

chaînes trophiques, qu'il est apparu fondamental d'évaluer la biodisponibilité et la toxicité des métaux présents dans le sol. De nombreux auteurs ont montré de manière indiscutable que la toxicité des métaux dans les systèmes aquatiques ou dans les sols est principalement contrôlée par la spéciation du métal sous sa forme dite 'libre' et non par sa concentration en solution (Bell et al., 1991 ;Sauvé et al., 1997). La biodisponibilité des métaux dans le sol peut être reliée, dans une certaine mesure, à la concentration en métaux ; mais il a été montré que la concentration dans la solution du sol reste plus informative que la concentration totale dans le sol (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Ainsi, la biodisponibilité des métaux dans le sol peut être réduite quand le métal est adsorbé ou précipité à partir de la solution du sol. Il est donc évident que la solution du sol est le paramètre clef qui permet d'appréhender biodisponibilité et toxicité des métaux. La concentration en métaux dans la solution du sol est généralement contrôlée par les réactions à l'interface solide/solution (Sparks, 1999), et en particulier par les processus d'adsorption/désorption à la surface des composés réactifs du sol (colloïdes inorganiques ou organiques, d'oxydes de fer et d'aluminium coprécipités ou non, etc..) (Sposito, 1989 ; Violante et al., 2003).



B. LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES : POLLUTION DANS LES EAUX NATURELLES

B.1. QUELQUES EXEMPLES HISTORIQUES DE CONTAMINATIONS HUMAINES LIEES A L'EAU

Les romains buvaient dans des verres dont l'alliage contenait du plomb, ceci constitue un des premiers exemples d'empoisonnement par un élément métallique. Plus récemment, au XIX^e et XX^e siècle, Forstner et Wittmann (1981) ont mis en évidence des troubles de la fécondité chez les femmes ayant travaillé au contact du plomb.

Un des premiers documents officiels faisant état de troubles de la santé publique liés à la contamination des eaux naturelles par les métaux lourds, concerne la ville de Minimata Bay au Japon en 1953. La mortalité animale (poissons, chats, chiens, porcs) s'est vu augmenter ; les hommes ont été touchés par des troubles divers et surtout par la diminution de leurs fonctions cérébrales. Quelques années plus tard en 1971, les travaux de Goldwater ont mis en évidence que l'ingestion d'une grande quantité de mercure accumulée dans les chairs et les tissus des poissons, des coquillages et autres gastéropodes a provoqué des effets désastreux dans la chaîne nutritionnelle.

Sur la rivière Jintsu au Japon, la contamination en cadmium par les mines de zinc situées 50 km en amont (Forstner et Wittmann, 1981), a provoqué l'empoisonnement de la population locale. Les occupants de cette région ont été affectés par la maladie itai-itai, dont les symptômes sont la décoloration des yeux et des dents, la perte de l'odorat, la diminution du nombre de globules rouges et maladies des reins. Sur le Bassin de la Garonne, plus en aval de notre zone d'étude, le Lot est également le siège d'une contamination en Cd provenant des stériles des mines de zinc désaffectées situées sur l'un de ses affluents (Blanc et al., 1999).

Au Japon, dans les années 1960, la compagnie Nippon Chemical Industrial Co. a déversé autour de la ville de Tokyo, environ 530 000 tonnes de substances visqueuses contenant du chrome hexavalent toxique. Il a par la suite, pour ses propriétés mécaniques, été utilisé dans la construction, ce qui a entraîné une recrudescence de cancers du poumon. Quelques années plus tard, en 1975, les eaux potables de la ville de Tokyo dépassaient de près de 2000 fois la teneur en Cr VI autorisée car leur point de captage se situait près de la région contaminée. La présence d'ions chromates, particulièrement toxiques, a coloré les eaux de l'affluent Nagoya (Forstner et Wittmann, 1981).

Les accidents miniers avec rupture de digue des stériles (déchets après extraction du minerai) sont également à l'origine de spectaculaires contaminations métalliques (COM(2000) 664, communication de la commission des communautés européennes). La catastrophe d'Aznalcollar en Andalousie en est un singlant exemple. Cette mine produit des concentrés de zinc, d'argent, de plomb et de cuivre à partir du minerai pyriteux. Ce minerai contient également de l'arsenic, du cadmium, du thallium et d'autres métaux en faible concentration. Dans la nuit du 24 au 25 avril 1998, la digue entourant le bassin de 1,5 km² a cédé sur près de 50 mètres. Quelques trois millions de m³ de boue et quatre millions de m³ d'acide se sont déversés aux alentours du bassin, polluant environ 4500 hectares de terrain situés en bordure du parc national de Coto Donana, sans épargner la rivière Guadiamar. Sols, nappes et rivières ont été contaminés par ces boues métalliques ; cependant, aucun dommage humain n'a été déploré. Il n'en est pas de même pour la faune et la flore du parc national qui abrite et protège, entre autres, une espèce endémique du Lynx européen (la branche la plus orientale de la famille), dont on ne sait encore si elle survivra aux conséquences de cette contamination générale de sa chaîne alimentaire.

On le voit sur ces quelques exemples, les contaminations ponctuelles en métaux toxiques et leurs conséquences demeurent spectaculaires car facilement identifiables et donc incriminables. Les sources plus diffuses, comme les panaches industriels, n'en demeurent pas moins dangereuses et sournoises. Elles se mélangent et migrent facilement au sein de la troposphère et finissent par contaminer des régions où aucune source de pollution métallique n'existe.

Dès le IV^{ème} siècle, les Chinois semblent avoir prit conscience de l'influence de la géochimie environnementale sur la santé humaine (Oliver, 1997). Dans les pays occidentaux, jusqu'au XIX^{ème} siècle de telles informations n'étaient relatées que de façon anecdotiques (Mills, 1996). La première relation claire entre santé et environnement fut découverte par le Chimiste Français Chatin en 1851 (Beeson et Matron, 1976) . Il remarqua que les développements de goitres chez l'homme étaient plus fréquent dans les Alpes qu'en bordure de mer et l'expliqua par une différence des concentrations en iode dans le sol et l'eau. Mis à part l'iode et le fer, les études concernant les éléments et leurs effets sur la santé humaine ne débutèrent pas avant 1928 (Mc Dowell, 1992). Les recherches en toxicologie humaine et animale, ne commencèrent donc qu'au XX^{ème} siècle et les mécanismes de causes à effets n'ont commencé à être connus que dans la dernière décennie. Le développement des méthodes d'analyse des éléments trace plus performantes (rapidité, précision, multi élémentaires) et moins coûteuses ont rendu possible l'étude des contaminations des tissus vivants (Forstner et Wittmann, 1981) et l'identification des causes environnementales provoquant intoxications et maladies chez l'homme et le bétail (Thornton, 1993 ; WHO, 1996).

B.2. LA REGLEMENTATION SUR L'EAUX

Les Tableau III 1 à Tableau III 4 regroupent des valeurs de concentration en éléments trace dans les eaux préconisées par les états européens, l'OMS ainsi que certains auteurs. Ces valeurs seront utilisées plus loin, comme références, lors de la présentions des concentrations en ETM mesurées dans nos eaux.

Tableau III 1 : Concentrations seuils ($\mu\text{g/l}$) concernant l'eau potable destinée à la consommation humaine.

Elément	a, b, c WHO	c, d CEE		f RF
		GN	CMA	
Al	^a 200	^e 50	^d 200	200
Cr	^b 50	^d 50	^e 50	50
Mn	^c 400	^e 20	^d 50	50
Fe	^a 300	^e 50	^d 200	200
Co				
Ni	^c 20	^d 20	^e 50	50
Cu	^c 2000	^e 100		1000
Zn	^b 3000	^e 100		5000
As	^c 50	^d 10	^e 50	
Se	^a 10	^d 10	^e 10	
Mo	^c 70			
Cd	^c 3	^d 5	^e 5	5
Sn	^c 20			
Sb	^b 5	^d 5	^e 10	10
Hg	^c 1	^d 1	^e 1	
Pb	^c 10	^d 10	^e 50	50
U	^c 15			

a, b, c

WHO

^a(1984), ^b(1993), ^c(2004), Guidelines for drinking water quality (Organisation Mondiale pour la Santé).

^{d, e} CEE Directive du Conseil de l'Union Européenne c n°98/83/CE du 3 novembre 1998, d n°80/778/CE du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. GN : guide de niveau ; CMA : concentration maximale admise.

^f Réglementation française décret 89-3 du 3 janvier 1989 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Tableau III 2 : Concentrations maximales ($\mu\text{g/l}$) pour les eaux brutes, (A) destinées à la production d'eau potable et (B) à l'irrigation.

Elément	(A) RF	(B) NAS et Pratt FAO
Al		5000
V		100
Cr	50	100
Mn		200
Fe		5000
Co		50
Ni		200
Cu		200
Zn	5000	2000
As		
Se		
Mo		10
Cd		10
Sn		
Sb		
Hg		
Pb		5000
U		

(A) RF réglementation française sur les eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine .

(B) National Academy of Science, 1972, et Pratt FAO-1972

Tableau III 3 : Concentrations ($\mu\text{g/l}$) de la phase dissoute au-delà des quelles une eau de rivière est considérée comme polluée selon (I) Merian (1991) et (II) Forstner et Wittmann, (1981).

Elément	I	II	Elément	I	II
Li		1	As	2.6	
Be	0.1	0.01	Se	1	0.1
B	4100	10	Sr		50
Mg		<30	Zr	0.2	
Al	3		Mo	2.6	1
Si			Ag	0.006	0.3
Ti	0.9	<1	Cd	0.02	0.07
Cl	1		Sn		0.03
V	4	0.9	Sb		0.1
Cr	40	0.5	Te	0.002	
Mn	0.2	<5	Pt	0.07	
Fe	0.3	<30	Au	0.04	0.01
Co	2	0.05	Hg	0.3	<0.01
Ni	7	0.3	Tl	0.05	0.004
Cu	1.7	1.8	Pb		0.2
Zn	0.2	0.5	U		0.5

Tableau III 4 : Concentrations ($\mu\text{g/l}$) et proportions (% par rapport à la phase totale) moyennes en éléments trace de la phase dissoute pour les principaux fleuves mondiaux considérés comme non pollués.

	¹ concentration	² %
B	30	40
F	100	20
Al	40	0.13
V		1.4
Cr	0.1	0.25
Mn	10	2
Fe	50	0
Co	0.1	2.5
Ni	0.4	4
Cu	1.4	
Zn	0.2	0.2
As	1	25
Sr	100	68
Mo	0.8	30
Cd	0.001	2.5
Sb		45
Pb	0.04	0.5

¹ From Schiller et Boyle, 1985, 1987; Meybeck, 1988

² Modified from Meybeck et Helmer, 1989

II / PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

A. PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE

Ces vingt dernières années, sous l'impulsion de différents programmes de recherche, tout d'abord le P.I.R.E.N Garonne 1979-1984, puis D.B.T Observatoire National de Terrain Garonne 1988-1992, et enfin plus récemment ceux du GIS-ECOBAG (devenue GIP en 2001), de nombreux travaux portant sur le cycle biologique et géochimique des éléments majeurs ont été menés sur le bassin de la Garonne :

- Cycle hydrobiologique des nutriments N, P (Bonvallet-Garay, 2003 ; Teissier, 2001 ; Améziane, 2000 ; Siméoni-Sauvage, 1999 ; Ruffinoni, 1994 ; Pinay, 1986).
- Erosion mécanique et chimique, transfert de matière en solution et en suspension (Maneux et al., 1999, 2001 ; Maneux, 1998 ; Veyssy, 1998 ; Veyssy et al., 1999 ; Semhi, 1996, 1994 ; Etchanchu et Probst, 1986 ; Semhi et al., 1994, 2000b ; Amiotte Suchet et Probst, 1993 ; Amiotte Suchet, 1994 ; Probst, 1986 ; Etcheber, 1980, 1986 ; Etchanchu, 1988 ; Probst et Bazerbachi, 1986 ; Probst, 1983).
- Impacts de la fertilisation, origines et variabilité de la qualité des eaux de la Garonne (Semhi et al., 2000a ; Semhi et al., 1999 ; Danneville, 1995 ; Etchanchu, 1988 ; Probst, 1985 ; Probst, 1986 ; Etchanchu et Probst, 1988 ; Brunet, 1994 ; Brunet et Astin, 1996, 1998, 1999).

Du fait de la faible industrialisation et de la forte vocation agricole de ce bassin (fertilisation par des engrais du type NPK), ces travaux ce sont surtout focalisés sur le cycle de l'azote et du phosphore.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur le comportement des éléments trace dans les eaux des fleuves français comme le Rhin moyen, la Seine, la Loire et le Rhône (Elbaz-Poulichet et al., 1984, 1986, 1987, 1996 ; Van der Weijden et Middelburg, 1989 ; Idlafkih, 1995, 1998 ; Roy, 1996 ; Pont et Bombled, 1995, 1996 ; Guieu, 1991 ; Dai et al., 1995 ; Chiffolleau et al., 1999 ; Grosbois, 1999). Le bassin Adour Garonne, de ce point de vue là, n'a jusqu'alors été étudié que sur sa partie aval (aval de la confluence avec le Lot, zone côtière et estuaire) avec des travaux souvent très ciblés ou ponctuels, concernant ses eaux et ses sédiments (Elbaz-Poulichet et al., 1982, 1984 ; Jouanneau et al., 1993 ; Lapaquellerie, 1995 ; Kraepiel et al., 1997 ; Grousset et al., 1999 ; Leleyter, 1998 ; Leleyter et al., 1999 ; Blanc et al. 1999, 2004 ; Andrès et al., 1999, 2000 ; Schäfer et Blanc, 2002 ; Schäfer et al., 2002 ; Rober, 2004 ; Audry et al., 2004 a, b, c, 2005 a, b). Cette nouvelle étude a pour but de faire un premier état des lieux concernant les métaux dans les eaux de la partie amont du bassin Adour Garonne, et plus précisément dans le réseau hydrographique de la Garonne en amont de la confluence avec le Tarn.

Parmi les éléments trace, les métaux revêtent un caractère particulier ; il s'agit très souvent de polluants qui, à une certaine dose, peuvent être biologiquement nocifs. Dans le bassin Adour Garonne, les sources potentielles en métaux trace sont nombreuses. Les massifs cristallins où se situent les bassins amont des rivières d'Adour Garonne peuvent être localement riches en sources d'éléments métalliques (BRGM, 1978, 1980, 1983, 1985 ; Schäfer et Blanc, 2002). On y trouve en effet de nombreux gisements miniers qui sont pour la plupart désaffectés aujourd'hui mais qui demeurent de potentielles sources de pollution du fait de l'abandon des sites sans remédiation (amas de stériles et de déchets miniers...). La pression des activités humaines actuelles (industries, rejets domestiques, transports...) sont

également à l'origine de nombreuses pollutions en ETM. L'attraction de l'agglomération toulousaine liée en particulier au développement, durant ces vingt dernières années, de l'industrie aéronautique, de la chimie, de la pharmaceutique et des agro-industries en est un parfait exemple. On citera parmi les principales sources de polluants vers le réseau hydrographique de la Garonne: les centrales de traitement des déchets, les usines d'incinération, l'industrie du bois et du papier, la métallurgie, l'industrie chimique et pharmaceutique, les agro-industries, la combustion fossile (automobile, chauffage, centrales électriques ...), l'exploitation des gravières, les mégisseries et la filière textile en général (laine,...), et enfin l'agriculture avec l'utilisation de certains fertilisants et pesticides.... Connaître l'origine des métaux dans l'environnement (naturelle ou anthropique), et en particulier dans les eaux est une question légitime vis à vis des problèmes de santé publique (cancers, allergies, maladies respiratoires...), mais aussi du patrimoine naturel à léguer aux générations futures. Concernant les rejets en ETM vers l'atmosphère, certaines actions concrètes comme la généralisation des pots catalytiques ou l'utilisation de filtres à particules ont permis d'influer sur un certain type de pollution en métaux vers l'atmosphère. De même, les obligations environnementales liées à la loi sur l'eau (mise en place de plans locaux d'assainissement,...) ou certifications environnementales, en particulier celles des normes ISO 14000 pour les ICPE, demeurent des actes précurseurs dans la limitation au long terme des apports anthropiques de polluant vers les sols et les eaux de surfaces. Mais il reste évident que, malgré ses "progrès environnementaux" en terme de limitation des apports de polluants vers les compartiments naturels de l'écosystème, les problèmes liés à l'anthropisation des écosystèmes fluviaux très urbanisés tels que le bassin de la Garonne sont loin d'être résolus tant la nature et les modalités des pollutions sont diverses et leurs conséquences sur le long terme mal connues.

B. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Financé par l'Agence de l'Eau-Adour Garonne (AEAG), l'étude développée et présentée dans ce chapitre a deux objectifs :

1) Faire un état des lieux des teneurs en métaux trace (et en particulier en métaux lourds) des principaux affluents du bassin de la Garonne en amont de la confluence avec le Lot.

2) Essayer d'identifier l'origine anthropique ou naturelle des ETM de la phase dissoute et particulaire des eaux de surface, et dans cette perspective parvenir à identifier le fond géochimique naturel en métaux des rivières échantillonnées.

Les sources de rejets anthropiques, directement ou indirectement déversées dans le fleuve Garonne, étant trop nombreuses et donc de natures très diverses (ponctuelles ou diffuses : industrielles, urbaines, agricoles...), identifier et quantifier chacune d'entre-elles aurait été fastidieux voire impossible. La démarche se devait donc d'être globale et basée sur des bilans. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur l'analyse temporelle des flux élémentaires calculés sur la base d'un échantillonnage mensuel couvrant 1 année hydrologique (avril 1998 – mars 1999). Bien que l'objectif affiché de ce travail consiste en l'étude du transfert des éléments trace métallique par le système fluvial de la Garonne, nous avons aussi caractérisé les transferts en éléments majeurs dont la connaissance demeure indispensable quand on s'intéresse à la qualité et au transfert des masses d'eau. De plus, la notion de flux impliquant la connaissance des débits, une grosse partie du travail a été consacrée dans la suite de ce document à la reconstruction des débits à partir des bases de données existantes.

Enfin, l'étude initiée impliquait d'aborder l'origine des métaux et donc la connaissance du « fond géochimique ». Pour cela, nous nous sommes intéressés à la chimie de colonnes sédimentaires censées être de réels enregistrements temporels des fluctuations du chimisme des phases particulières du système fluvial de la Garonne.

C. PLAN D'ÉCHANTILLONNAGE DE L'ÉTUDE

La partie étudiée du bassin couvre une superficie de 34000 m² en amont de la confluence du fleuve Garonne avec le Lot. Le plan d'échantillonnage adopté pour cette étude découle des objectifs assignés par l'Agence de l'Eau Adour Garonne.

1) Campagne d'échantillonnage des eaux :

Dans un premier temps nous avons réalisé une campagne d'échantillonnage d'un an, en différents sites sélectionnés et répartis sur la Garonne et ses principaux affluents originaires des Pyrénéens (l'Ariège, le Salat), du plateau de Lanemezan (le Gers, la Baïse) et du Massif Central (le Tarn, l'Agout).

2) Prélèvement d'alluvions préanthropiques :

Dans un second temps, il s'agit de pouvoir discuter de la question de l'origine anthropique ou naturelle des métaux. Ceci nécessite une évaluation du fond géochimique naturel en métaux dans la zone d'étude. Pour cela, nous avons prélevé des sédiments de rivières censés être représentatifs d'enregistrement sédimentaires sur le long terme dans des zones proches des points d'échantillonnage des eaux. On doit pouvoir ainsi déterminer la signature géochimique pré-anthropique (« non perturbée, non polluée ») de la zone d'étude.

La cartographie précisant les points de prélèvement est présentée dans le paragraphe II.

III / LA CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX

A. PROBLEMES LIÉS A L'ÉCHANTILLONNAGE POUR L'ÉTABLISSEMENT DES FLUX ÉLÉMENTAIRES

La représentativité de l'échantillonnage, en vue de l'établissement de flux d'éléments, nécessite une bonne connaissance des variations :

- ⇒ **des débits liés au climat et à l'impact des aménagements artificiels le long du cours d'eau (barrages EDF, endiguements..),**
- ⇒ **des concentrations qui dépendent du fond géochimique naturel et de la variabilité spatiale et temporelle des apports anthropiques (Walling et Webb, 1985 ; Meade et al., 1990 ; Idlafkih, 1998 ; Meybeck et Helmer, 1992).**

A.1. ESTIMATION DES DÉBITS

L'incertitude sur les débits est en général assez élevée (20% au minimum) et toujours plus grande que sur les concentrations. Il y a plusieurs raisons à cela :

- 1) incertitudes élevées sur les mesures de débits (10 à 20%), souvent par manque de points dans la courbe de jaugeage qui est souvent ancienne,
- 2) éloignement trop important du point d'échantillonnage par rapport à la station de jaugeage,

3) existence d'un cycle diurne artificiel des débits dicté par EDF sur certaines rivières et en particulier la Garonne ($\delta h \approx 20$ à 40 cm).

La plupart du temps, dans nos études, les débits ont été reconstitués, à partir de la station de mesure la plus proche du point de prélèvement, en retranchant (ou en ajoutant) les débits des affluents ou des pompages connus. Cette méthode présente l'inconvénient de ne pas tenir compte des temps de transfert des masses d'eau, temps qui sont difficilement évaluables du fait de leur grande dépendance vis-à-vis des débits. Cet effet peut être lissé selon l'échelle de temps que l'on considère, à savoir des débits moyens journaliers, mensuels ou annuels.

A.2. ESTIMATION DES CONCENTRATIONS

De nombreux travaux de synthèse (Meadle et al., 1990 ; Idlafkih, 1998 ; Meybeck et Helmer, 1992 ; Huang et al., 1992 ; Horowitz, 1991 ; Hart et Hines, 1995) font état de la complexité et de la diversité du comportement des éléments chimiques dans les cours d'eaux, notamment entre les phases dissoutes et particulaires. Afin d'étudier leur mode de transport, la majorité de la communauté scientifique a adopté les seuils de filtration conventionnelles de $0,45 \mu\text{m}$ ou $0,22 \mu\text{m}$. Ces seuils permettent la séparation de l'eau « brute » en deux fractions dites « dissoute » et « particulaire » (De Mora et Harrison, 1983 ; Horowitz, 1991 ; Hart et Hines, 1995). Le domaine des colloïdes se trouve ainsi très mal défini puisque se situant de part et d'autres de ces seuils de coupure (Mc Carthy et Zachara, 1989 ; Buffle et al., 1992 ; Jaïy, 1998). La fraction « dissoute » peut alors se subdiviser elle-même en deux phases ; l'une que l'on qualifiera de « colloïdale » et l'autre de « vraie dissoute ». Cette phase colloïdale du « dissous » correspond aux particules minérales ou organiques de diamètre inférieur à $0,2$ ou $0,45 \mu\text{m}$ ayant des propriétés colloïdales. Tandis que la phase « vraie dissoute » correspond aux éléments sous forme ionique ainsi qu'aux molécules de tailles très petites (quelques nanomètres). Ces colloïdes qui subsistent dans la phase « dissoute » sont d'une importance capitale dans le transport des éléments trace (terres rares, métaux). Malgré leur taille très petite, ils peuvent présenter d'importantes surfaces spécifiques qui leur confèrent une grande réactivité vis-à-vis les éléments présents dans la phase du « vrai dissous » (exemple : adsorption, complexation des métaux traces). Des travaux portants sur les terres rares dans les eaux de rivières (Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1992 ; Dupré et al., 1996) ont mis en évidence que la phase colloïdale est responsable du fractionnement de certains éléments selon la porosité du filtre utilisé ($0,45 \mu\text{m}$, $0,2 \mu\text{m}$, $0,02 \mu\text{m}$). Viers et al. (1997) ont montré dans les eaux du bassin de Nsimi (Cameroun), en couplant calculs de spéciation et expériences d'ultrafiltration, qu'environ 70% du lanthane de ces eaux est transporté par complexation à la surface des colloïdes ($<0,22 \mu\text{m}$) organiques. Dans ce travail, nous avons choisi de filtrer nos échantillons au seuil de coupure $0,22 \mu\text{m}$.

Les techniques de conservation des échantillons d'eaux naturelles et d'analyse des différents éléments chimiques susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles sont actuellement bien maîtrisées. Des protocoles de préparation ultra propres, couplés avec des appareils comme l'ICP-MS dont les performances ne cessent de s'accroître (seuils de détection, sensibilité, précision, rapidité ...), ont permis de développer au sein du laboratoire un savoir-faire dans le domaine des mesures physicochimiques sur les eaux naturelles et en particulier sur les éléments trace. Cependant, l'évaluation des flux élémentaires, en particulier ceux affectés par l'impact de l'activité humaine, se heurte encore de nos jours, au problème de la représentativité spatio-temporelle de l'échantillonnage et en particulier au mode d'intégration temporel pour leurs calculs à l'échelle annuelle. Différents problèmes peuvent survenir quand il s'agit de distinguer et d'évaluer les flux d'éléments d'origine naturelle de ceux d'origine anthropique :

⇒ ***Distinction dans les eaux de la contribution du fond géochimique naturel de celle d'origine anthropique***

Certains travaux, en particulier ceux s'intéressant aux polluants transportés par la phase dissoute, se réfèrent aux ruisseaux de bassins versants de montagne supposés non pollués (Idlafkih, 1998 ; Meybeck et Helmer, 1989 ; Meybeck, 1986). D'autres (Roy, 1996 ; Freydier, 1997) notamment pour l'étude des pollutions métalliques principalement transportées par la phase particulaire, se réfèrent à une valeur moyenne de la croûte continentale (Upper Continental Crust Taylor and McLennan, 1985; Hofmann, 1988) ou des schistes (North American Shale Composition Condie, 1993). Dans cette campagne «métaux dans le bassin de la Garonne», étant donné la dominance du transport particulaire des ETM dans les rivières à l'échelle mondiale, nous avons choisi la référence la plus communément utilisée : l'UCC.

⇒ **Variations spatio-temporelles des flux anthropiques**

De part leurs diversités spatiales et temporelles et leurs origines multiples, les flux anthropiques sont difficilement mesurables de façon directe et individuelle. Ces flux anthropiques, peuvent être : directs, ponctuels ou permanents (rejets domestiques, agricoles), cycliques (rejets industriels, stations d'épuration), diffus, souvent reliés avec les épisodes météorologiques (ruissellement, lessivage des zones agricoles, des mines, des constructions, de zones contaminées, retombées atmosphériques directes). De ce fait, dans les études présentées dans ce travail, nous avons utilisé une méthode indirecte qui consiste à évaluer l'impact global de ces différentes sources de pollution en réalisant par un bilan des flux « amont-aval » ciblé en particulier sur les grandes agglomérations comme celle de Toulouse.

⇒ **Hétérogénéité de la section mouillée entraînant un artefact de prélèvement**

Les prélèvements, qu'ils soient manuels ou automatiques (chapitre suivant) sont des prélèvements réalisés en surface, à 1 m de profondeur au maximum. Ce type de prélèvement, en surface, présente le désavantage d'éventuellement privilégier les particules fines par rapport aux plus grossières, qui ont tendance à être transportée et à sédimenter en fond de rivière par gravité. Dès lors, les matières en suspension présentes au sein de l'échantillon ainsi prélevé, ne sont pas forcément représentatives de la coupe transversale au point d'échantillonnage. En période de fortes eaux, ce processus intervient peu du fait de la turbidité élevée ; au contraire en période de basses eaux, ce phénomène peut entraîner un biais d'échantillonnage, notamment sur les éléments transportés préférentiellement par la phase particulaire (métaux, certains nutriments P, N). Les variations du profil de vitesse au sein de la section mouillée au point de prélèvement sont également à l'origine de l'hétérogénéité des MES en son sein. Pour palier en partie à cet effet, il convient de choisir des points de prélèvement où les niveaux de l'eau et le brassage vertical sont suffisants quelle que soit la saison.

Dans le but de distinguer puis de quantifier les flux d'éléments d'origine naturelle et anthropique, il est fondamental de découpler l'échantillonnage en deux parties selon que l'on souhaite travailler sur les flux d'éléments préférentiellement transportés par la phase soluble ou par la phase particulaire :

1) Flux d'éléments dissous

Le groupe d'éléments présents dans les eaux de rivière sous la forme dissoute est principalement constitué par les ions majeurs, les éléments nutritifs et la matière organique dissous (et certains micropolluants organiques et inorganiques dissous). Les flux d'éléments dissous présents leur confère une certaine homogénéité spatiale dans la section mouillée. L'échantillonnage ne se trouve limité que par les variations :

- 1) spatiales des rejets ponctuels au sein de la section immédiatement en aval du prélèvement,
- 2) temporelles, journalières et hebdomadaires des rejets ponctuels (Chestérikoff et al., 1991, Vanderborght et Wollast, 1990) et des ouvrages hydroélectriques.

2) Flux d'éléments particuliers

La surveillance de la phase particulaire et donc des éléments associés à celle-ci, essentiellement par des phénomènes d'adsorption (matières en suspensions, biomasse algale, N, P, C organique, micropolluants organiques et inorganiques particuliers), pose un réel problème aux chercheurs (Etcheber, 1980 ; Benoit, 1995, 1999 ; Roy et al., 1999 ; Schäfer et Blanc, 2002 ; Schäfer et al., 2002 ; Maneux et al., 2001 ; Coynel et al., 2004, Meybeck et al., 2004). Ces particules, majoritairement issues de l'érosion des sols et des roches, subissent dans le lit de la rivière des séquences successives de dépôts et de remise en suspension. Ces processus (érosion, dépôts, remise en suspension), fortement dépendants des conditions hydrodynamiques entraînent :

- 1) une hétérogénéité spatiale de la section mouillée prélevée, qui constitue alors une limite majeure pour la surveillance de la qualité intrinsèque des particules et de l'évaluation des flux (Meade et al., 1983, Meade et al., 1990, Horowitz, 1991),
- 2) des pics de matières en suspension (MES) lors des épisodes de crue : la plus grande partie des particules en suspension et des polluants associés, dont certains comptent parmi les plus toxiques, se trouve alors transportée pendant ces quelques jours de montées des eaux (Meade et al., 1990 ; Idlafkih, 1998 ; Cossa et al., 1994).

L'échantillonnage idéal permettant d'étudier la chimie des particules en suspension consiste d'un point de vue :

- 1) spatial à prélever en plusieurs points (en respectant les longueurs de mélange), sur plusieurs verticales au sein d'une même section,
- 2) temporel à resserrer le pas de temps des prélèvements.

Ceci permet d'intégrer les variations des concentrations des MES fortement liées aux conditions hydrodynamiques, en particulier en période de crues. Toutefois, Dorioz et al., (1991), Meybeck et al., (1992), conseillent une multiplication temporelle des prélèvements « instantanés ponctuels » lors d'une crue car la variabilité temporelle des MES excéderait leur variabilité spatiale (turbidité élevée).

La mise en place de tels protocoles d'échantillonnage à l'échelle d'un grand bassin versant comme celui de la Garonne (52000 km²) est difficilement réalisable étant donné les moyens (humains, matériels et financiers) accordés par ce projet. Aussi, comme on le verra en détail plus bas, lors de cette campagne métaux dans la Garonne, nous avons adopté un mode de prélèvement ponctuel journalier (à un temps t, du jour j) effectué chaque mois pendant un an. Il faudra donc être vigilant lors de l'interprétation des résultats concernant les flux selon que l'élément soit transporté par la phase dissoute ou particulaire. L'intégralité des crues n'ayant pas été prélevées, les flux particuliers annuels et donc des éléments associés seront de ce fait sûrement sous-estimés dans ce travail.

B. MODALITES DE L'ECHANTILLONNAGE

B.1. SITES ECHANTILLONNES

B.1.1. LES EAUX

Cette première campagne d'échantillonnage des eaux de rivières s'est déroulée d'avril 1998 à mars 1999. Les sites ont été choisis de façon à intégrer le mieux possible les différentes lithologies présentes sur le bassin mais aussi l'influence de certaines zones à forte pression anthropique (agglomération, industries, mines, agriculture...) en se plaçant en aval de celle-ci (voire amont et aval pour la Garonne et l'Ariège).

Les sites de prélèvement sur les différentes rivières sont répertoriés de 1 à 11 sur la Figure III 5 (points noirs). Ils se présentent dans l'ordre suivant d'amont en aval :

⇒ **Pour la Garonne, quatre sites dont deux amont/aval de l'agglomération toulousaine :**

- N° 3 en amont de la confluence avec le Salat (amont Roquefort sur Garonne et du Fourc D52),
- N° 4 en amont de la ville de Toulouse et de la confluence avec l'Ariège (agglomération de Muret, amont confluence avec La Louge),
- N° 8 en aval de Toulouse (pont de Gagnac, amont de la confluence avec l'Aussonnelle),
- N° 11 juste en amont de la confluence avec la Baise, au pont de Port Sainte Marie (aval Agen).

⇒ **Pour les rivières pyrénéennes, influencées par des activités minières, métallurgiques et de l'industrie du bois :**

L'Ariège en deux sites :

- N° 1 en amont de Foix, au pont romain nommé «pont du Diable».
- N° 5 en amont de Toulouse et de sa confluence avec la Garonne (au pied du village de Clermont-le-Fort)
- N° 2 le Salat en aval de S^t Girons juste avant qu'il ne se jette dans la Garonne (amont de Roquefort-sur-Garonne, aval confluence avec la Lens, D62)

⇒ **Pour les rivières originaires des contreforts du Massif Central, traversant d'importantes zones de mégisseries et de tanneries :**

- N°6 le Tarn en aval d'Albi, à Rabastens juste avant sa confluence avec l'Agout
- N°7 l'Agout en aval de Lavaur, au village de Giroussens, avant qu'elle ne se jette dans le Tarn.

⇒ **Pour les rivières prenant leur source sur le plateau de Lannemezan, drainant des territoires à fortes vocations agricoles :**

- N°9 le Gers, juste avant sa confluence avec la Garonne en amont de Layrac (D204 route de Cuq).
- N°10 la Baïse avant qu'elle ne se jette dans la Garonne en amont du village de Buzet-sur-Garonne.

B.1.2. LES SEDIMENTS

La collecte de sédiments alluviaux sur le bassin a été réalisée entre 1999 et 2000 et vise à évaluer le signal géochimique préindustriel. Nous avons essayé, dans la mesure du possible, de prélever les sédiments alluviaux dans des zones proches des points de prélèvement des eaux de rivières censés être des enregistrements sédimentaires (retenue, bras mort, zone à forte sédimentation...). Les sites de prélèvement des sédiments sont localisés par des points verts et resitués par rapports aux sites de prélèvement des eaux (points noirs) sur la Figure III 5. Ils sont répertoriés de la façon suivante :

S1 : L'ARIEGE

Localité : amont de Foix, retenue de Mercus Gabaret.

Localisation : coupe en amont du barrage, suivre le sentier au départ du parking rive droite.

S2 : LE SALAT

Localité : lac de la Raïx (près de Salies du Salat).

Localisation : dans Gravière près du Salat.

S3 : LA GARONNE EN AVAL DE ST GAUDENS

Localité : Près du château « La Gentille » : depuis Pontis Inard en allant vers St Gaudens, après la Gentille tourner à droite, traverser le canal, prendre le chemin menant au château qui longe la Garonne.

Localisation : la coupe est en bordure de ce chemin, en contre bas et donne sur la Garonne.

S4 : LA GARONNE A MURET

Localité : Estantens.

Localisation : impasse de Bajouville (2^{ème} à droite après le panneau Estantens en arrivant de Muret), terrasse alluviale (Fz1) au-dessus de la Garonne, fondations d'une maison en construction.

S7 : L'AGOUT

Localité : le port en face St Jean Croix de Rives.

Localisation : bordure du chemin descendant vers la rivière, à droite, en haut d'une falaise de 20 m au-dessus de la rivière.

S9 : LE GERS

Localité : Château et ferme de Manleche, en amont d'Astafort.

Localisation : talus en bordure du Gers, au pied du château.

S11 : LA GARONNE AU NORD D'AGEN

Localité : Nord d'Agen, village de Brax.

Localisation : section dans la carrière de gravier de Brax.

B.2. MODALITES DE PRELEVEMENT**MODALITES DE PRELEVEMENT DES EAUX**

Chaque point de prélèvement a été échantillonné une fois par mois, d'avril 1998 à mars 1999. Les points de prélèvement ont été choisis de façon à réduire au minimum les artefacts liés aux phénomènes de mélange : respect des distances de mélange (≈ 2 km) vis à vis des confluences avec les affluents et de supposés rejets anthropiques connus, niveau d'eau et de turbidité suffisante en toute saison.

Pour les grosses rivières, le prélèvement des eaux a été réalisé depuis le centre des ponts, à l'aide d'une bouteille de 2l en polypropylène lestée (par des galets dans un sac grillagé en matière plastique) afin d'éviter les effets de bords.

Pour les rivières de taille plus petite, nous avons confectionné un système constitué d'une canne de 2 mètres avec une bouteille de 250 ml en polypropylène fixée à son extrémité afin, encore une fois, de s'affranchir des effets de bords.

Ces bouteilles de prélèvement sont lavées au moins 24h dans de l'HCl bidistillé dilué à 1N, puis rincées trois fois à l'eau ultrapure quelques jours précédents la mission. Avant chaque échantillonnage, cette bouteille est rincée deux fois avec l'eau brute de la rivière à prélever.

MODALITES DE PRELEVEMENT DES SEDIMENTS

Pour des raisons pratiques, nous avons prélevé différents niveaux dans des affleurements naturels des terrasses sédimentaires (éboulements, effondrements, travaux de terrassement, gravières) situées dans le lit principal de ces rivières (50 à 500 m du lit mineur). Les coupes ont été dégagées à l'aide d'une pelle et d'une pioche quand cela était nécessaire. Puis, muni de palettes en PVC, nous avons soigneusement gratté et prélevé les horizons successifs. Il est important de ne pas utiliser d'appareils métalliques lors du prélèvement final. Chaque horizon a été stocké dans un sac en polyéthylène hermétiquement fermé.

Le descriptif sommaire de l'ensemble des échantillons collectés figure dans l'Annexe III 15.

B.3. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans la phase dissoute ($<0,22 \mu\text{m}$) des eaux, les concentrations en cations et anions majeurs, en silice, en éléments trace, ainsi que l'alcalinité ont été mesurées en laboratoire.

Dans les eaux brutes, ont également été mesuré, le pH des eaux et les teneurs totales en éléments trace ainsi que celles des niveaux sédimentaires après minéralisation (attaque HF-HNO₃ et O₂).

Les méthodes de filtration, d'attaque et d'analyse sont décrites dans le chapitre II. Les valeurs de ces paramètres physicochimiques sont reportées dans les Annexe III 16 à Annexe III 18 pour les eaux, Annexe III 19 pour les horizons de sédiments choisis.

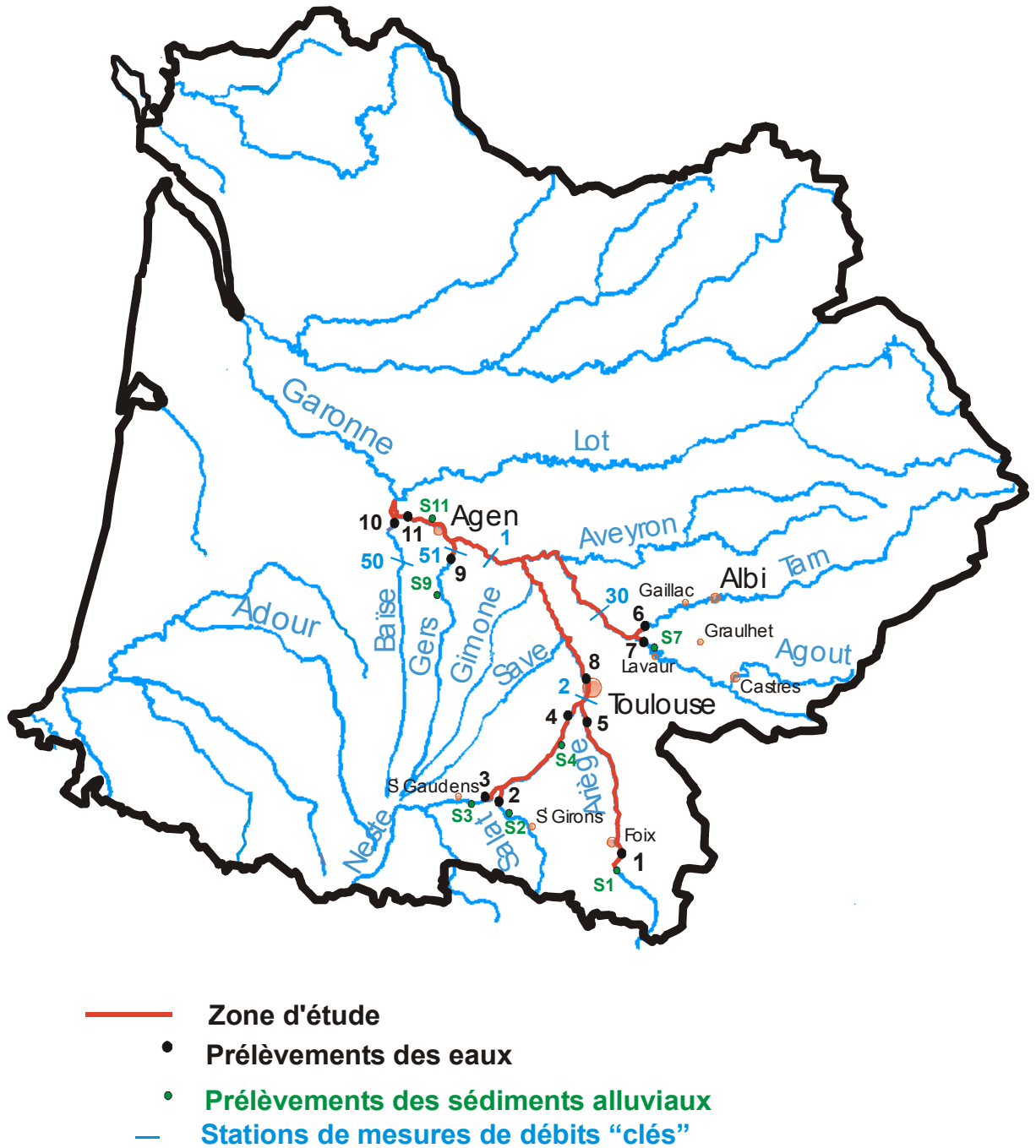


Figure III 5 : Répartition des sites d'échantillonnage des eaux de rivières et des sédiments.

IV / PRESENTATION ET ANALYSE DES RESULTATS

A. LES DEBITS

Les débits utilisés dans cette étude proviennent de la Banque Nationale de Données Hydrologiques ; base de données à laquelle un certain nombre d'organismes comme la DIREN (dans le cadre du réseau d'alerte des crues), la Compagnie d'Aménagement des Coteaux de Gascogne (pour les rivières gasconnes), l'Agence de l'Eau Adour Garonne et EDF contribuent. Le service de surveillance des crues de la DIREN reste tout de même le principal pourvoyeur et gestionnaire de cette banque. Les deux principales méthodes de mesures de débits mises en place sur le bassin de la Garonne sont les suivantes :

- 1) La méthode par jaugeage qui relie la hauteur d'eau au débit par l'intermédiaire d'une courbe de tarage.
- 2) La méthode d'exploration des vitesses qui consiste à mesurer en instantané le volume sortant d'une section donnée, le long d'une section verticale, puis d'intégrer sur l'ensemble de cette section (de la surface, au fond de la rivière).

Cette dernière méthode présente l'avantage de prendre en compte les évolutions morphologiques du lit de la rivière au point de mesure. Au contraire, concernant la première méthode, en particulier lorsque la courbe de tarage est trop ancienne, la mesure des débits peut être biaisée du fait de l'évolution dynamique du lit de la rivière.

Les principales stations de mesure de débits sont représentées sur la Figure I 2. Nous examinerons dans cette partie dévolue aux débits :

LE CONTEXTE HYDROLOGIQUE GENERAL

Il s'agit, dans un premier temps, de resituer la campagne d'échantillonnage des eaux (avril 1998 et mars 1999) dans son contexte hydrologique général en essayant de répondre à certaines questions :

- ⇒ ***Quelle est l'origine des variabilités saisonnières des débits ?***
- ⇒ ***Quelles sont les valeurs des débits le jour du prélèvement par rapport aux débits moyens mensuels ?***
- ⇒ ***Sommes nous confrontés à des périodes sèches ou humides à l'échelle de l'année et à l'échelle de périodes historiques de référence ?***
- ⇒ ***Quelles sont les contributions hydrologiques des influences hydrologiques de la zone pyrénéenne, de la zone de plaine et de la zone drainant le Massif Central ?***

LA RECONSTRUCTION DES DEBITS

Dans un second temps, les stations de mesure de débits et les lieux de prélèvements n'étant pas forcément aux mêmes endroits, nous présenterons comment les débits ont été reconstitués. La question fondamentale que l'on se pose est :

- ⇒ ***Quelle est la validité de cette reconstruction des débits en vue de l'évaluation de flux annuels ?***

On traitera tout d'abord du problème du décalage des masses d'eaux. Ensuite, nous comparerons les débits le jour des prélèvements aux débits moyens mensuels, puis leurs moyennes respectives (moyenne des 12 débits journaliers entre mars 1998 et avril 1999 et moyenne annuelle). Enfin, dans le cadre de ce modèle, on évaluera les contributions des influences (Pyrénées, plaine, Massif central) et des rivières au sein de ces dernières. Ces contributions devront être cohérentes avec celles évaluées dans le cadre du paragraphe traitant du contexte hydrologique général.

A.1. CONTEXTE HYDROLOGIQUE GENERAL

Probst et Tardy, 1985, dans leurs travaux, proposent un découpage hydroclimatique du bassin d'Aquitaine en trois grandes zones (Figure III 6) :

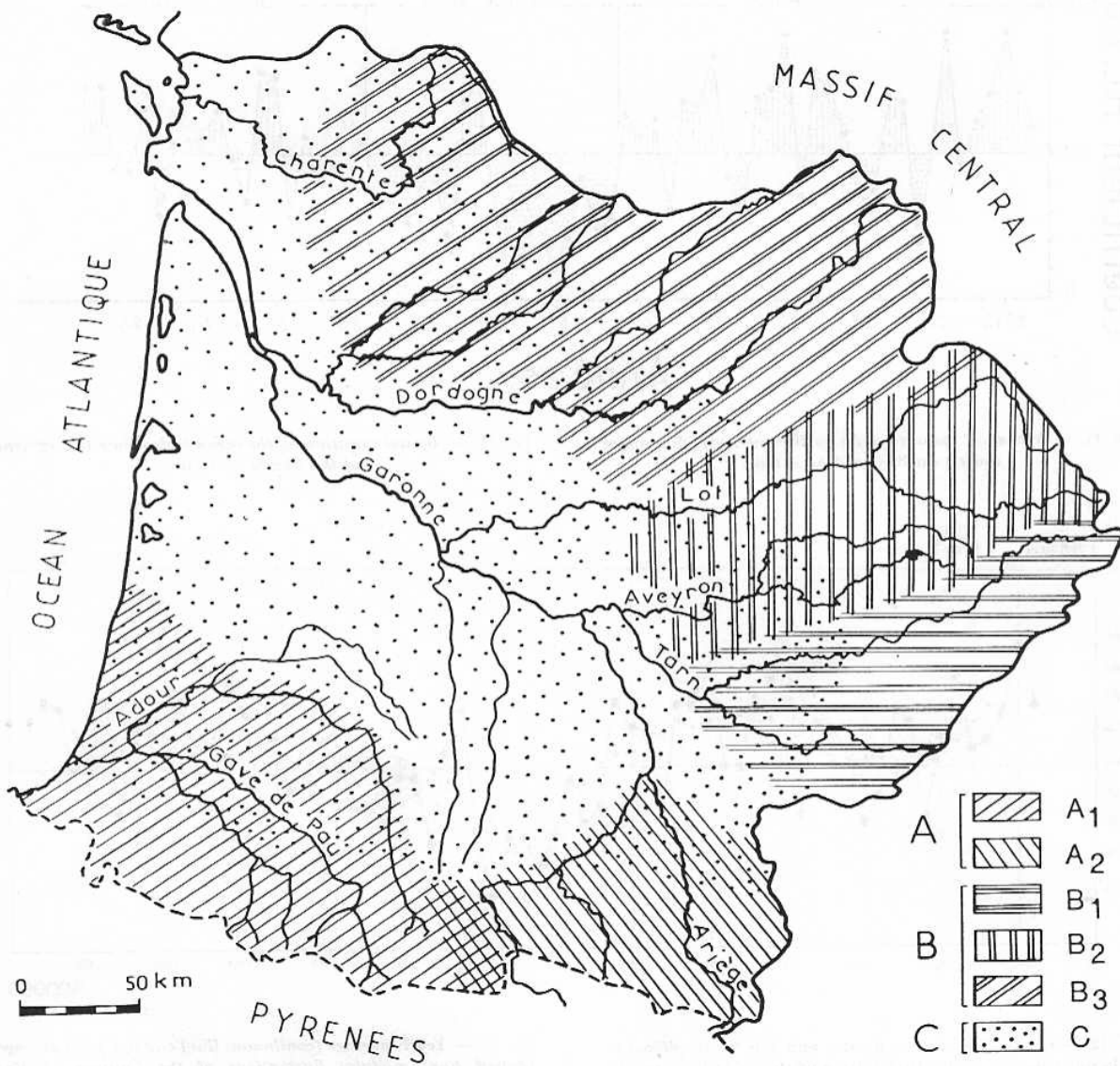
- A/ la zone d'influence hydrologique des Pyrénées,
- B/ la zone d'influence hydrologique du Massif Central et enfin
- C/ la zone d'influence hydrologique des plaines centrales.

Chaque zone est elle-même découpée en sous bassins versants avec des caractéristiques climatiques qui diffèrent légèrement au sein de la zone. Les auteurs s'accordent à dire malgré tout que le bassin d'Aquitaine présente une forte homogénéité hydroclimatique dans son ensemble. Le cadre de notre étude se situe dans la partie supérieure du bassin d'Aquitaine, qui regroupe la Garonne et ses principaux affluents en amont de la confluence avec le Lot. Dans la suite du document et afin de simplifier les choses, on nommera cette partie « bassin de la Garonne » ; ce qui en toute rigueur n'est pas juste car notre étude n'inclue pas le Lot. Les rivières prélevées y sont les suivantes : la Garonne, le Salat, l'Ariège, l'Agout, le Tarn, le Gers et l'Adour (Figure III 5). En se basant sur le plan d'échantillonnage défini plus haut et dans l'idée de recentrer l'analyse des débits sur des stations de mesures stratégiques, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement aux stations de mesures des débits suivantes répertoriées sur la Figure III 5 :

- La station de Portet (n°2) car elle est considérée comme représentative des contributions arrivant en tête du bassin amont de la Garonne (zone A2). Elle recueille les eaux des affluents pyrénéens, reflet de l'influence climatique de cette chaîne montagneuse. D'autre part, elle peut être considérée comme l'entrée, « l'origine » du bassin supérieur de la Garonne.
- La station de Lamagistère (n°1) qui représente la sortie de notre zone d'étude. En amont de la confluence du Lot et du Gers, elle recueille l'influence des trois zones hydrographiques précédemment définies.
- La station de Villemur sur Tarn (n° 30) qui recueille les eaux du Tarn après confluence avec l'Agout (zone B1), image de la zone d'influence du Massif Central,
- Les stations de Layrac (n°51) et de Nérac (n°50) respectivement sur le Gers et la Baïse qui prennent leur source sur le plateau de Lanomezan (piedmont des Pyrénées) puis drainent une grande partie de la plaine (zone C).

L'étude de ces stations doit nous permettre :

- ⇒ **d'évaluer les différentes origines des variations saisonnières des débits,**
- ⇒ **de resituer les débits le jour des prélèvements dans leur contexte hydrologique,**
- ⇒ **de comparer les débits moyens mensuels et annuels à leurs homologues sur une période dite de référence,**
- ⇒ **de quantifier les contributions des rivières pyrénéennes, gasconnes ainsi que celles du Massif Central aux débits de sortie de la zone d'étude.**



- A : Zone sous influence hydrologique Pyrénéennes
- B : Zone sous influence hydrologique du Massif Central
- C : Zone sous influence hydrologique des plaines centrales

Figure III 6 : Carte des différentes régions hydroclimatiques du bassin d'Aquitaine d'après Probst et Tardy, 1985.

A.1.1. VARIATIONS SAISONNIERES DES DEBITS

Dans cette étude de la variabilité saisonnière des débits nous avons jugé bon de représenter uniquement les débits spécifiques. En effet, les variations mensuelles des variables « débits » (m^3/s) et « débits spécifiques » ($l.s^{-1}.km^{-2}$) sont identiques à un facteur près, celui de la surface drainée du bassin. Les débits spécifiques, à l'instar des débits, doivent nous autoriser l'inter comparaison des rivières entre-elles. Pour l'année de prélèvement considérée, d'avril 1998 à mars 1999, les variations saisonnières des débits spécifiques de la Garonne à Portet et à Lamagistère, du Tarn à Villemur, de la Baïse et du Gers sont représentées Figure III 7 et Figure III 8. Celles des débits sont reportées en Annexe III 2 et Annexe III 3.

Sur les graphes des Figure III 7 et Figure III 8, les courbes en pointillés relient les valeurs des débits spécifiques mensuels moyens des mois considérés (m). Afin de resituer les débits spécifiques le jour des prélèvements (j) dans leur contexte hydrologique annuel, la représentation que nous avons adoptée est la suivante : Les débits spécifiques journaliers minimums (Min.) et maximums (Max.) du mois considéré sont représentés par les traits verticaux. Les débits spécifiques journaliers (j) correspondant aux dates de prélèvement sont comparés aux débits mensuels moyens (m), une barre verticale blanche signifiant que le débit journalier est supérieur au débit mensuel, au contraire une barre noire signifiant l'inverse.

1) Allure générale des variations saisonnières des débits

Si l'on regarde, sur les graphes de la Figure III 7 et la Figure III 8, l'allure générale des variations saisonnières des débits spécifiques, on constate qu'il y a une grande similitude entre les différentes stations. Les tendances et les variations sont, à quelques exceptions près, identiques :

- augmentation des débits spécifiques au printemps liée aux précipitations abondantes, en particulier sur les massifs (Pyrénées et Montagne Noire), ainsi qu'à la fonte des neiges et des glaces,
- chute des débits spécifiques correspondant à l'étiage estival (prolongé) par manque de précipitation,
- Remontée des débits spécifiques dès l'automne due aux précipitations à caractère orageux. Cette augmentation qui se prolonge ensuite en période hivernale grâce à l'abondance des dépôts humides (précipitations, neiges).

Cette tendance générale, comme le font remarquer Probst et Tardy, 1985, pour l'ensemble du bassin d'Aquitaine, confère une certaine homogénéité climatique à la zone du bassin que nous étudions. Toutefois, chaque station s'écarte plus ou moins de cette tendance du fait des différentes origines géographiques de leurs eaux (influences des mers, des reliefs)

2) Spécificités des stations

a) La Garonne à Portet

Dans cette station, les débits spécifiques moyens sont parmi les plus stables et les plus réguliers, ce qui se traduit par un graphe d'allure générale plus plate (étiages et crues moins marqués). Si l'on compare les débits spécifiques moyens des 5 stations sélectionnées, c'est à Portet qu'ils sont en général les plus élevés (non loin de ceux du Tarn), alors que la superficie drainée est 3 fois plus petite qu'à Lamagistère. C'est l'influence régulatrice des Pyrénées qui s'exprime ici : condensation des masses d'air chaud et humide au contact des sommets, alimentation régulière des cours d'eau par la fonte des neiges et des glaces. En hiver jusqu'au début printemps, de décembre à avril, les débits spécifiques sont

extrêmement stables (soit des débits de 170 m³/s et 200 m³/s) grâce aux pluies et aux chutes de neiges régulières. En mai, le débit spécifique mensuel moyen le plus élevé (débit de 571 m³/s) est atteint sous l'effet conjugué de la fonte des neiges et des précipitations. L'été, l'étiage ne dure que 3 mois, avec un niveau relativement soutenu (débits de 60 à 90 m³/s) grâce à la fonte régulière des névés et autres glaciers. Enfin, dès l'automne, les débits spécifiques remontent sous l'effet des précipitations orageuses. Ce caractère orageux, s'exprime particulièrement bien en novembre où les écarts entre les débits spécifiques minimum et maximum sont les plus importants. C'est d'ailleurs ce mois là que le débit spécifique maximum annuel est observé. Ceci pourrait être interprété comme l'expression de l'influence méditerranéenne automnale liée à la remontée des perturbations depuis l'Espagne vers la France via la chaîne Pyrénéenne. Ce phénomène météorologique provoque souvent des inondations spectaculaires dans la région du Languedoc-Roussillon (Nîmes, Avignon...).

Il s'agit d'un régime hydrologique que l'on peut qualifier de type nival de transition.

b) Le Tarn à Villemur

Cette station regroupe les eaux du Tarn amont et de l'Agout. Le Tarn se caractérise par un front de près de 200 km soumis aux influences méditerranéennes. Le bassin versant de l'Agout est le plus arrosé du Massif Central (Probst et Tardy, 1985). L'influence méditerranéenne est prépondérante de juin à décembre où les débits sont bas (en dessous de 100 m³/s) en particulier de juillet à août où l'étiage est marqué (entre 25 et 30 m³/s). Cette influence se fait également ressentir en janvier où l'on enregistre les plus forts écarts de débits spécifiques (soit des débits de 262 à 772 m³/s) et le plus haut débit spécifique mensuel (débit de 262 m³/s), traduisant de violentes montées des eaux typiques du climat méditerranéen. L'influence du Massif Central s'exprime surtout à la fin de l'hiver et au printemps. La superficie du bassin versant du Tarn à Villemur est comparable à celle de la Garonne à Portet, respectivement 9100 et 9980 km². Leurs débits spécifiques moyens annuels sont également proches, respectivement 13,4 et 16,6 l.s⁻¹.km⁻². Cependant, les deux bassins possèdent des caractéristiques bien différentes. Comme on l'a vu précédemment, la période de basses eaux du Tarn est bien plus marquée en temps comme en volume. Elle dure de juin à novembre (voire décembre) avec des débits spécifiques moyens inférieurs à 10 l.s⁻¹.km⁻² en passant par une période très basse de juillet à septembre entre 2,7 et 3,7 l.s⁻¹.km⁻². En revanche, nous avons vu qu'à Portet, sous l'effet régulateur de la fonte des neiges et des glaces, les débits spécifiques moyens à l'étiage, de juillet à septembre, sont plus élevés (entre 5,9 et 8,7 l.s⁻¹.km⁻²) puis ils remontent au-dessus de 10 l.s⁻¹.km⁻² pour ne plus jamais redescendre en dessous. En hiver (janvier, février) les débits spécifiques sur le bassin du Tarn sont supérieurs de 5 à 10 l.s⁻¹.km⁻² à ceux du bassin de la Garonne amont car dans ce dernier, les précipitations sont stockées sous forme de neige. On observe alors sur le Tarn le plus haut débit spécifique moyen mensuel (29 l.s⁻¹.km⁻²) de l'année qui correspond à l'empreinte du climat méditerranéen sur le bassin du Tarn. Cette valeur ne sera atteinte sur la Garonne qu'en mai au moment de la débâcle. Enfin, en mars et avril les débits spécifiques sont similaires sur les deux bassins.

c) La Garonne à Lamagistère

A cette station, l'hydrogramme de la Garonne, est à peu de choses près, une convolution de celui de Portet et du Tarn. Les étiages et les crues y sont plus marqués qu'à Portet, preuve de l'influence du Tarn (et peut-être également de l'Aveyron). Malgré une superficie bien plus élevée, les débits spécifiques moyens y sont plus faibles qu'à Portet (facteur 1,5), conséquence de l'arrivée de la Garonne en plaine. Elle subit alors la double influence d'une partie des rivières du cône de Lannemezan drainant la plaine (Save, Gimone, Arrats du type Gers, Baïse) où l'étiage estival est plus sévère et du Tarn avec un étiage estival également marqué et des montées d'eaux hivernales brutales. Si l'on prend la Baïse comme exemple type d'une rivière de plaine, cela nous donne une idée des conséquences possibles sur les débits lorsque la Garonne arrive dans la plaine. Le débit spécifique moyen annuel chute alors de 17 l.s⁻¹.km⁻² à 11 l.s⁻¹.km⁻², de Portet à Lamagistère. Il est alors plus proche de celui de la Baïse (8 l.s⁻¹.km⁻²). De décembre à mai, Garonne à Lamagistère et Baïse, ont des débits

spécifiques moyens du même ordre de grandeur (entre 10 et 20 l.s⁻¹.km⁻²). La Garonne à Lamagistère a perdu ses caractéristiques d'un cours d'eau pyrénéen.

d) Le Gers et la Baïse

Ces deux rivières présentent des hydrogrammes de débits spécifiques plus plats que ceux des stations précédentes, avec des débits spécifiques faibles. Sur ces deux rivières, aux superficies similaires (1200 km² et 1300 km²), les débits spécifiques annuels moyens sont faibles, en particulier pour le Gers 6 l.s⁻¹.km⁻² contre 8 l.s⁻¹.km⁻² pour la Baïse. Cette différence s'explique par un réseau hydrographique plus dense en affluents sur le bassin de la Baïse Figure III 11. Ces débits spécifiques faibles sont liés à l'absence de montagne sur les bassins versant du Gers et de la Baïse ainsi qu'à leur position géographique centrale. Lorsque les perturbations arrivent de l'océan ou de la méditerranée, elles sont « en bout de course », donc déjà partiellement déchargées. D'autre part, prenant leur source sur le plateau de Lanomezan, elles ne bénéficient pas des eaux de fontes pyrénéennes. Les étiages sont plus longs (de juin à octobre) et sévères (entre 1 et 3 l.s⁻¹.km⁻² pour le Gers, entre 2 et 6 l.s⁻¹.km⁻² pour la Baïse), la chute des débits spécifiques moyens s'amorce dès le mois de mai. L'effet d'étiage estival est d'autant plus accentué que ce sont des régions agricoles où les cultures irriguées, en particulier la culture du maïs, y sont fortement développées. La période de remontée des eaux s'amorce à la fin de l'automne pour arriver à son paroxysme en avril (12 et 17 l.s⁻¹.km⁻²), avec des épisodes brutaux en novembre en mars et avril (crues liées aux orages).

EN QUELQUES MOTS :

(A) LA GARONNE A PORTET PRESENTE UN REGIME DE TYPE NIVAL DE TRANSITION.

Les débits y sont stables sous l'effet régulateur des pyrénées. Concernant les débits spécifiques, on observe, des maximums au printemps (précipitations, fontes), en mai (en particulier 30 l.s⁻¹.km⁻²), un étiage estival court et soutenu (juillet à septembre à 7 l.s⁻¹.km⁻²), une remontée à l'automne (orages) et un effet de stockage des précipitations l'hiver sous forme de neige (plateau à 20 l.s⁻¹.km⁻²).

(B) LE TARN ET L'AGOUT SONT MARQUES PAR LES INFLUENCES DE LA MEDITERRANEE ET DU MASSIF CENTRAL.

L'influence méditerranéenne se manifeste par une période de basses eaux prolongée de juin à décembre (< 10 l.s⁻¹.km⁻²), avec un étiage marqué de juillet à septembre (3 l.s⁻¹.km⁻²) et des montées d'eaux violentes en début d'hiver.

L'influence du Massif Central se fait ressentir en fin d'hiver et au printemps avec des précipitations abondantes de février à mai (20 à 25 l.s⁻¹.km⁻²) mais plus irrégulières au printemps.

(C) LA BAÏSE ET LE GERS PRESENTENT DES HYDROGRAMMES PLUS PLATS AVEC DES DEBITS SPECIFIQUES PLUS FAIBLES.

L'origine de ces débits spécifiques faibles (6 l.s⁻¹.km⁻² pour le Gers et 8 l.s⁻¹.km⁻² pour la Baïse) s'explique par l'absence de massifs sur leurs bassins versants. De ce fait, les étiages sont les plus longs (de juin à octobre) et les plus sévères (entre 1 et 3 l.s⁻¹.km⁻² pour le Gers, entre 2 et 6 l.s⁻¹.km⁻² pour la Baïse) du bassin. La remontée des eaux s'amorce à l'automne pour arriver à son maximum en avril (13 et 17 l.s⁻¹.km⁻²), avec des épisodes de crues brutales (orages) en novembre et au début du printemps.

(D) LA GARONNE A LAMAGISTAIRE A PERDU SON CARACTERE PYRENEEN.

En arrivant dans la plaine, la Garonne subit la double influence des rivières issues du plateau de Lanomezan et de celles du Massif Central : les étiages et les crues y sont plus marqués qu'à Portet, le débit spécifique moyen est 1.5 fois plus faible qu'à Portet.

Remarque : Ces conclusions ne tiennent évidemment pas compte des flux prélevés par l'irrigation des cultures, l'industrie et la production d'eau potable.

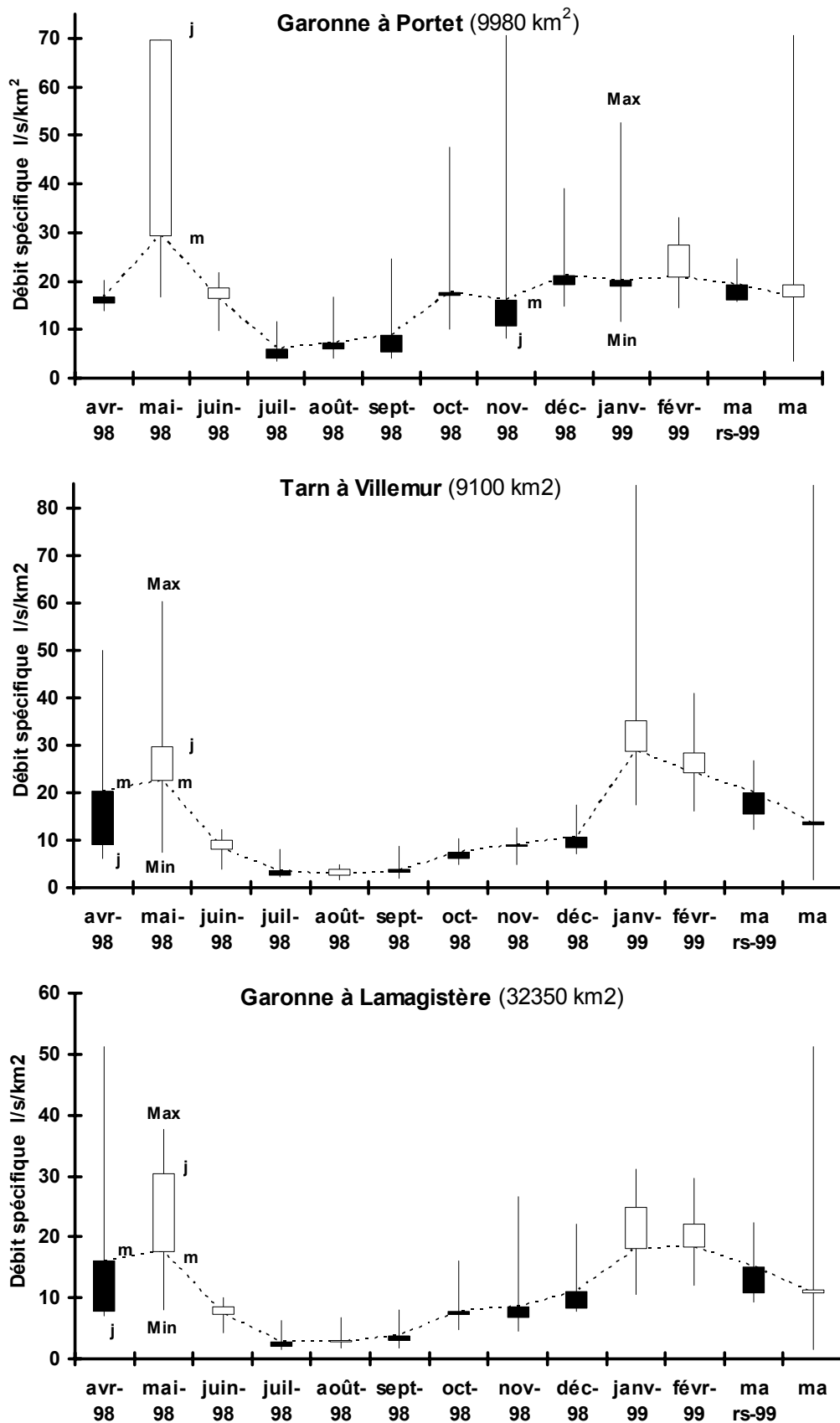


Figure III 7 : Débits spécifiques (l/s/m²) mensuels moyens (m et courbe ---), journalier le jour (j) du prélèvement, minimums (Min.), maximums (Max.) du mois considéré pour la Garonne et le Tarn (ma moyennes annuelles).

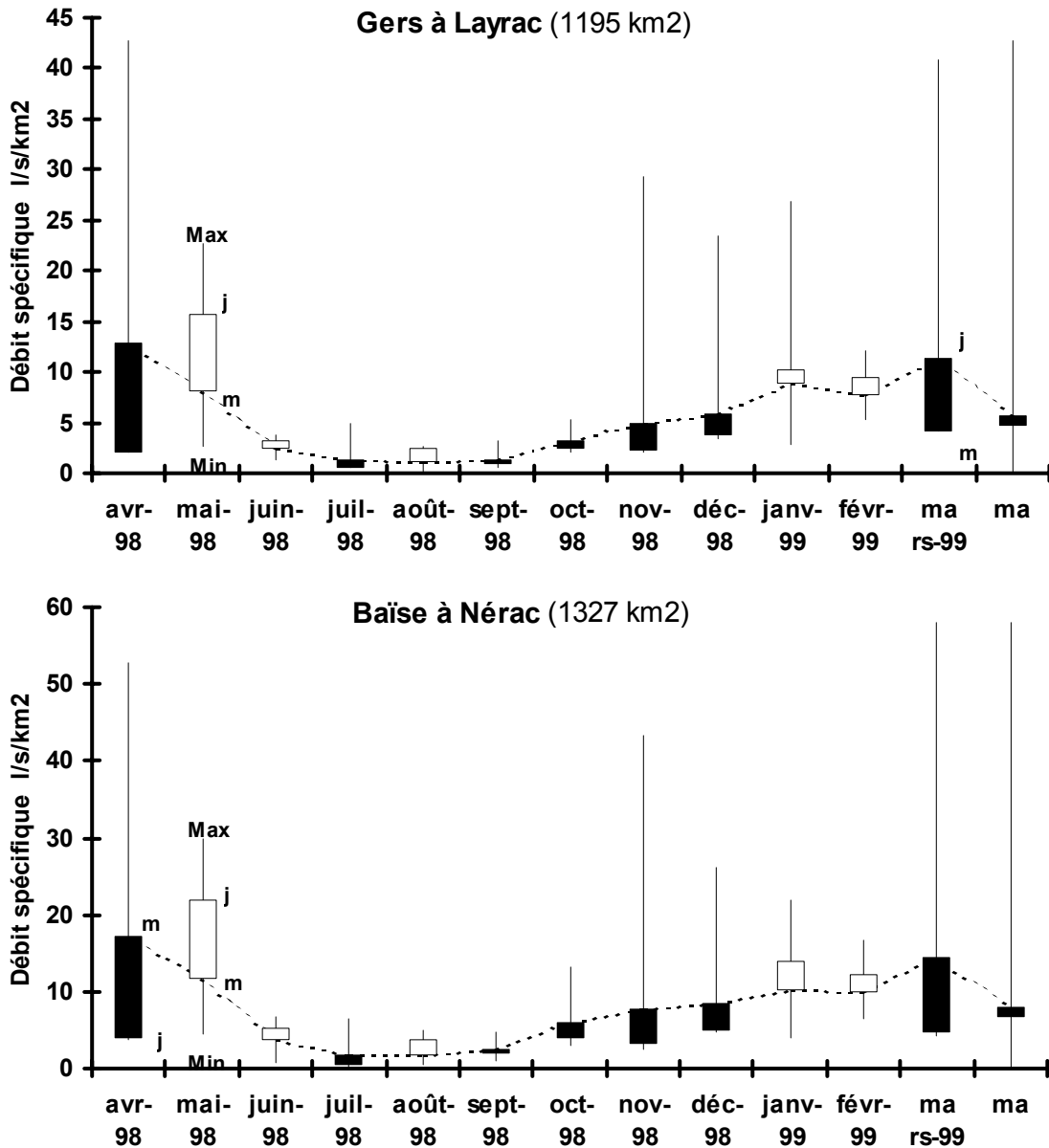


Figure III 8 : Débits spécifiques (l/s/m²) mensuels moyens (m et courbe ---), journalier le jour (j) du prélèvement, minimums (Min.), maximums (Max.) du mois considéré pour le Gers et la Baïse (ma moyennes annuelles).

A.1.2. SITUATIONS DES DEBITS LE JOUR J LE MOIS DU PRELEVEMENT

Afin d'évaluer la « représentativité » des masses d'eaux échantillonnées le jour j du prélèvement par rapport à leur mois de prélèvement, nous avons reporté les débits spécifiques journaliers du jour du prélèvement (j) et les débits spécifiques moyens (m) des mois considérés sur les Figure III 7 et Figure III 8 (pour les débits se référer aux Annexe III 2 et Annexe III 3). Une barre verticale blanche signifie que le débit journalier est supérieur au débit mensuel du mois de prélèvement - inversement pour une barre noire. Les moyennes annuelles des débits mensuels et des débits journaliers des mois considérés ont également été confrontées (ma) à l'aide de cette même représentation. Pour simplifier les choses, on parlera de déficit (barre noire) de flux d'eau lorsque, pour le même mois, le débit journalier (le jour du prélèvement) est inférieur au débit mensuel. Dans le cas contraire on

parlera d'excédent (barre blanche). Par exemple, en mars 1999 le débit spécifique journalier le jour du prélèvement accusait un déficit de $10 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ comparé au débit mensuel moyen.

a) La Garonne à Portet

Les déficits des mois de septembre, novembre et mars sont globalement compensés par les excédants des mois de juin et février. Cependant, le prélèvement du mois de mai a été réalisé en pleine crue. De ce fait, le débit journalier ($694 \text{ m}^3/\text{s}$) s'écarte fortement du débit moyen mensuel de mai ($294 \text{ m}^3/\text{s}$). Le prélèvement de cette crue spécifiquement sur ce site posera un réel problème lors de l'établissement des bilans de flux annuels de matières exportées.

b) Le Tarn à Villemur : bassin du « Tarn-Agout »

Les déficits des mois d'avril, décembre et mars sont globalement compensés par les excédants des mois de mai, janvier et février. Il en résulte un écart très faible entre les moyennes annuelles des débits journaliers et mensuels.

c) La Garonne à Lamagistère

Les déficits des mois d'avril, novembre, décembre et mars sont globalement compensés par les excédants des mois de mai, juin, janvier et février. Il en résulte un écart non significatif entre les moyennes annuelles des débits journaliers et mensuels. Cependant, il est utile de remarquer qu'en avril et en décembre, les prélèvements ont été réalisés à des débits proches des débits journaliers minimums de ces mois. Cela peut entraîner une sous estimation des matières en suspension pour cette période et donc fausser l'analyse de la répartition des concentrations et flux élémentaires entre les phases totale et dissoute.

d) Le Gers et la Baïse,

Les déficits des mois d'avril, novembre, décembre et mars sont globalement compensés par les excédants des mois de mai, août, janvier et février. Les moyennes annuelles des débits spécifiques journaliers et mensuels peuvent alors être considérées comme identiques. On peut faire une remarque similaire à celle faite précédemment pour les mois d'avril, novembre et mars où les prélèvements ont été effectués à des débits proches des minima mensuels.

EN QUELQUES MOTS :

(A) POUR LES STATIONS DE LAMAGISTERE (GARONNE), VILLEMUR (TARN-AGOUT), LAYRAC (GERS) ET NERAC (BAÏSE), IL Y A UN EFFET DE COMPENSATION.

Globalement, les mois où les débits spécifiques journaliers sont excédentaires par rapport aux débits mensuels compensent ceux où les débits sont déficitaires. Par conséquent, les moyennes annuelles calculées à partir des débits le jour j des prélèvements ne diffèrent pas significativement de celles calculées à partir des débits mensuels.

(B) POUR LA STATION DE PORTET, LE PRELEVEMENT DU MOIS DE MAI EN PLEIN PIC DE CRUE ANNUELLE NE PERMET PAS CET EFFET DE COMPENSATION.

Il en résulte donc, à l'échelle de l'année, une surestimation significative du flux.

On parle ici en terme de volume d'eau écoulé. D'un point de vue géochimique, cet effet de compensation n'est sûrement pas respecté car les mécanismes (origine de la perturbation, vents, géologie du bassin, sources de la rivière ...) mis en jeu lors d'une crue ou d'une baisse des eaux sont différents selon les saisons. Ainsi, par exemple, à volume écoulé égal, une crue de printemps due à la fonte des neiges et aux pluies n'aura pas la même signature géochimique qu'une crue d'automne liées aux orages successifs.

A.1.3. COMPARAISON AVEC DES PERIODES DE REFERENCE MENSUELLES ET ANNUELLES

Afin de déterminer quelles saisons peuvent être considérées comme sèches ou humides au cours de notre période d'observation (avril 1998, mars 1999), nous avons comparé les débits mensuels sur la période d'étude Qmm aux débits mensuels sur une période de référence plus longue Qmmi (Figure III 9 et Figure III 10). Ce travail également réalisé pour les débits annuels (Figure III 10), nous permettra de savoir si notre période d'observation est globalement sèche ou humide. Les périodes de référence sont précisées dans le titre de chacun des graphes. Les données de référence proviennent de la base de données hydrologiques et des travaux de Probst et Tardy, 1985.

D'une station à l'autre, les « périodes de référence » diffèrent du fait de l'âge de mise en service des stations et des mesures existantes au sein de la base nationale de données hydrologiques. D'une façon générale, les périodes de référence disponibles pour les débits mensuels sont plus courtes que celles pour les débits annuels.

- 1) D'après Probst et Tardy, 1985, les épisodes de sécheresse et d'humidité se succèdent, sur le bassin de la Garonne, avec une période comprise entre 30 et 40 ans.
- 2) La période la plus courte à laquelle on se réfère est de 34 ans (Tarn à Villemur débits mensuels, Lamagistère débits annuels).
- 3) D'autre part, la durée du chevauchement entre les différentes périodes de références est au minimum égale à cette dernière valeur.

Ces trois arguments cautionnent la démarche adoptée dans ce travail. Là encore, dans l'analyse qui suit, on parlera de déficit hydrologique ou d'excédent hydrologique, mais ici par rapport à une période de référence précisée sur les graphes.

a) La Garonne à Portet :

La tendance générale qui se dégage semble former une sinusoïde dont les nœuds sont situés en septembre et février (changement de signe) et les valeurs extrêmes symétriques sont atteintes en juillet et octobre (+/- 60%). Il se dégage ainsi deux tendances fortes : printemps-été où les débits sont régulièrement déficitaires, et automne-hiver où les débits sont globalement excédentaires.

Au printemps, les déficits sont stables autour de 20%. Les déficits les plus forts sont enregistrés en été avec un déficit qui croît de juin à juillet de -50% à -60% puis chute à 0% jusqu'en septembre.

L'automne s'avère globalement excédentaire (40%), mais avec un pic brutal à 60% en octobre ; les excédents y sont irréguliers. L'hiver, avec des excédents proches de 0%, les débits mensuels sont comparables à ceux de la période de référence.

Toutefois, ces deux tendances opposées ne se compensent pas, c'est ainsi qu'à l'échelle annuelle on enregistre un déficit global significatif de -17%.

b) Le Tarn à Villemur : bassin « Tarn-Agout »

Mis à part mai (8%) et janvier (10%), tous les mois sont déficitaires. Un déficit qui, en particulier, croît régulièrement à partir de juin (-30%) pour atteindre son maximum en décembre (-55%). Printemps et hiver, avec respectivement pour chacun un mois excédentaire intercalé, n'affichent pas une réelle tendance. Ils sont cependant globalement déficitaires (-20% et -30%). L'été, le déficit croît régulièrement de juin (-30%) à septembre (-40%). L'automne affiche la même tendance de septembre à décembre (-40% à -55%). Avec un déficit moyen de 45%, c'est la saison la plus sèche sur notre période d'observation. Il en résulte un déficit annuel conséquent de -25%.

c) La Garonne à Lamagistère :

Le graphique de comparaison des débits mensuels par rapport aux années de références 1970-2004 présente une allure générale identique à celui de Portet mais tassé et déformé du fait de l'influence majoritaire du Tarn et à moindre échelle des rivières de plaine (du même type que la Baïse). Ainsi, sous l'influence dominante du bassin du Tarn : les valeurs positives ou proches de 0% à Portet en septembre, novembre, décembre et février, passent

à des valeurs négatives à Lamagistère en octobre ; l'excédent de 60% se voit diminuer à 5%. En janvier et mars, les influences de la plaine et du Massif Central se neutralisent, changeant peu les valeurs calculées entre Portet et Lamagistère. En avril, sous l'influence du Gers et de la Baïse (60%), puis en mai sous le cumul des deux influences (10% et 17%), la variable de comparaison remonte de -20% à Portet à -10% à Lamagistère. Par contre, de Portet à Lamagistère, l'étiage estival se voit atténué (de 5%) surtout sous l'influence du Tarn ; ce dernier est moins sévère (-35% contre 55% à 60% pour les autres rivières). Globalement, de Portet à Lamagistère, le basculement de l'ensemble des valeurs mensuelles vers des valeurs négatives démontre bien l'influence prépondérante du Tarn et de l'Aveyron à Lamagistère. Ceci se traduit par un déficit annuel de -17% accentué (contre -14% à Portet). Aveyron et Tarn se jetant en amont de Lamagistère, il est évident que l'Aveyron influence également les excès et les déficits à Lamagistère. C'est pour cela que nous serons amenés à parler de l'Aveyron plus loin dans la discussion. Néanmoins, en première approximation, étant donnée la proximité des bassins et en particulier de leurs origines, on peut considérer que le bassin de l'Aveyron et du Tarn ont des comportements climatiques similaires.

d) Le Gers et la Baïse :

Pour ces deux rivières, les graphes de comparaison des débits mensuels de notre période d'observation à ceux d'une période référence présentent une allure générale sinusoïdale bien marquée. Cette sinusoïdale se découpe en 4 demi-périodes symétriques de 3 mois : deux trimestres excédentaires (de mars à mai et de septembre à novembre), deux autres déficitaires (de juin à mai et de décembre à février). Il y a donc une alternance saisonnière (printemps, été, automne, hiver) de périodes humides et sèches. Le printemps est beaucoup plus humide sur le bassin du Gers (36% contre 26% pour la Baïse) alors que l'automne est légèrement plus humide sur celui de la Baïse (6% de plus). L'été les deux bassins affrontent une sécheresse de même ampleur (-45%) ; l'hiver, lui, est un peu plus sec sur la Baïse (de -6%). Cette alternance de périodes excédentaires et déficitaires a pour conséquence, à l'échelle annuelle, un phénomène de compensation. Ainsi, les débits annuels sont faiblement déficitaires sur le Gers et la Baïse (respectivement -3% et -8%).

EN QUELQUES MOTS :

Si l'on observe les écarts entre les débits moyens annuels et mensuels de cette étude (avril 1998 et mars 1999), et ceux calculés sur les périodes de références les plus longues trouvées dans la littérature (base de données hydrologiques ; Probst et Tardy, 1985), on peut tirer les conclusions suivantes :

(A) LA PERIODE D'OBSERVATION PEUT ETRE QUALIFIEE DE MOYENNEMENT SECHE.

Notre période d'observation peut être considérée comme moyennement sèche car la majorité des rivières observées sont déficitaires (Figure III 10), en particulier celle du Tarn et de l'Aveyron (mais pas au de là de 25%), ce qui se traduit par un déficit de 17% à Lamagistère (station la plus en aval).

(B) LE BASSIN DU « TARN-AGOUT » EST TOUCHE PAR LA SECHERESSE.

Dans cette partie du bassin de la Garonne, avec respectivement -28% et -25%, les zones hydroclimatiques du bassin de l'Aveyron (un partie B2) et du « Tarn-Agout » (B1) sont les plus déficitaires. Le bassin « Tarn-Agout » subit la sécheresse dès la fin du printemps, jusqu'au début de l'hiver. Toutefois dans cette zone B1, avec -7%, l'Agout est beaucoup moins touchée que le Tarn.

(C) LES PYRENEES SONT MOINS TOUCHEES PAR LA SECHERESSE.

Avec -15%, la partie amont du bassin de la Garonne (A2, station de Portet), qui recueille les eaux pyrénéennes, est moins touchée par le déficit hydrique, en particulier sur une période plus courte (printemps, été).

(D) LE GERS ET LA BAÏSE ENREGISTRENT DE FAIBLES DEFICITS HYDRIQUES.

Les principaux affluents du cône de Lannemezan, Baïse et Gers, qui drainent la zone de plaine (C), enregistrent sur notre année d'observation de faibles déficits (respectivement - 8% et -3%). Les alternances saisonnières (printemps, été, automne, hiver) de périodes humides et sèches se compensent.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Probst et Tardy, 1985, pour qui :

- L'Agout présente un histogramme des classes de débit en forme élançé. En effet, les débits les plus fréquemment rencontrés sont répartis dans les deux classes centrales proches du débit moyen interannuel. Ce constat s'explique par le fait que le bassin de l'Agout est une des zones les plus arrosées du Massif Central (en 1500 mm en moyenne par ans entre 1921 et 1950). Dès lors, le déficit de 7% sur l'Agout, bien moins élevé que sur l'ensemble du bassin du « Tarn-Agout » (25%) trouve sa justification.
- Les histogrammes d'allure aplatie du Gers et de la Baïse présentent autant d'années moyennes que d'années humides et sèches et autant d'années moyennes qu'exceptionnelles, ce qui peut expliquer les moindres déficits rencontrés sur ces rivières.
- Les auteurs constatent également que les années où le bassin est homogène (même tendance sur tout le bassin), la tendance générale est souvent accentuée sur le Massif Central : les années sèches y sont plus sèches et les années humides y sont plus humides. C'est le cas de notre année d'observation où le déficit à Lamagistère est de 17% contre 28% et 25% pour l'Aveyron et le Tarn aval.

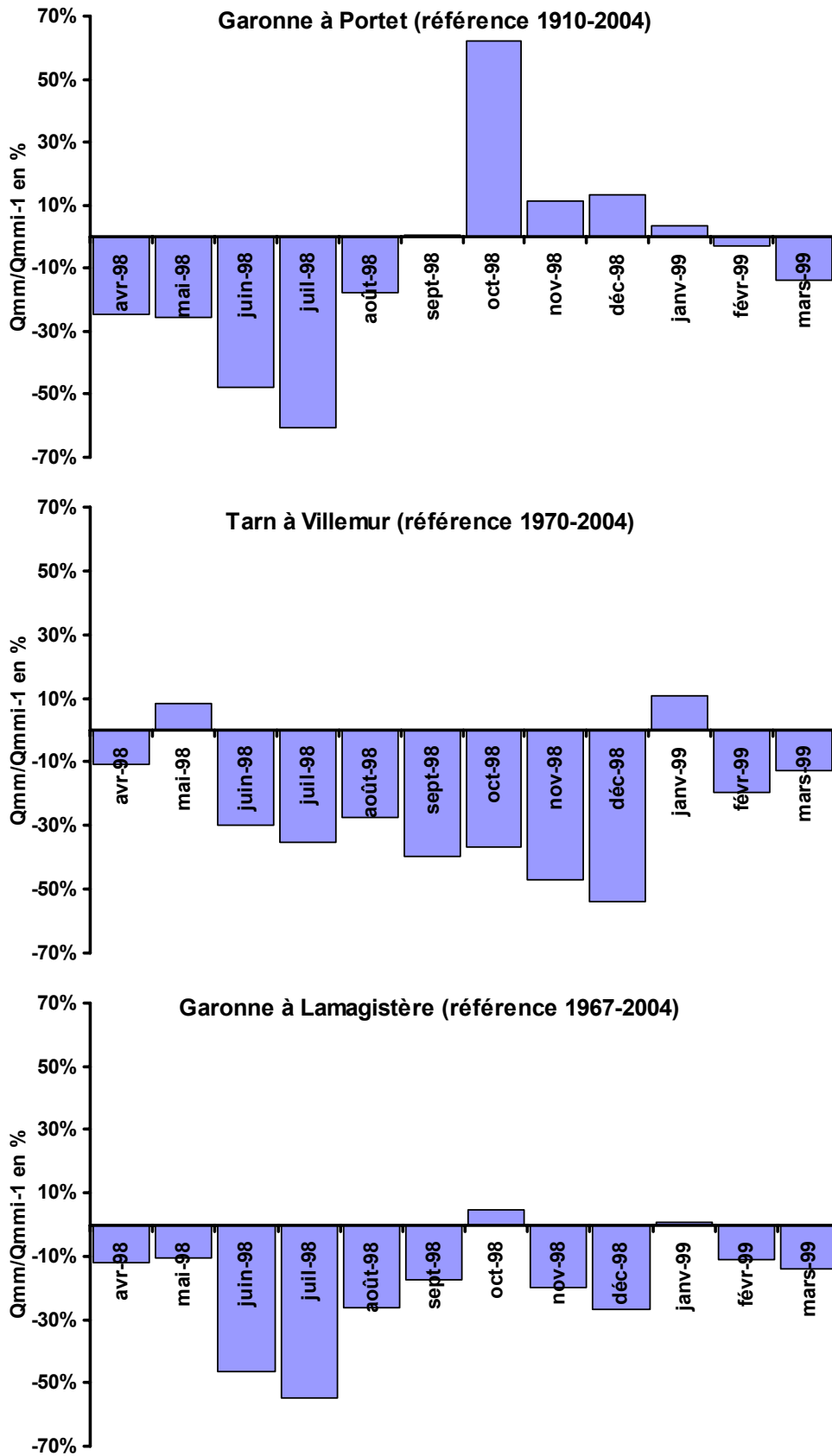


Figure III 9 : Comparaison des débits moyens mensuels (Qmm) et moyens mensuels interannuels (Qmmi) sur des périodes de références données, pour la Garonne et le Tarn.

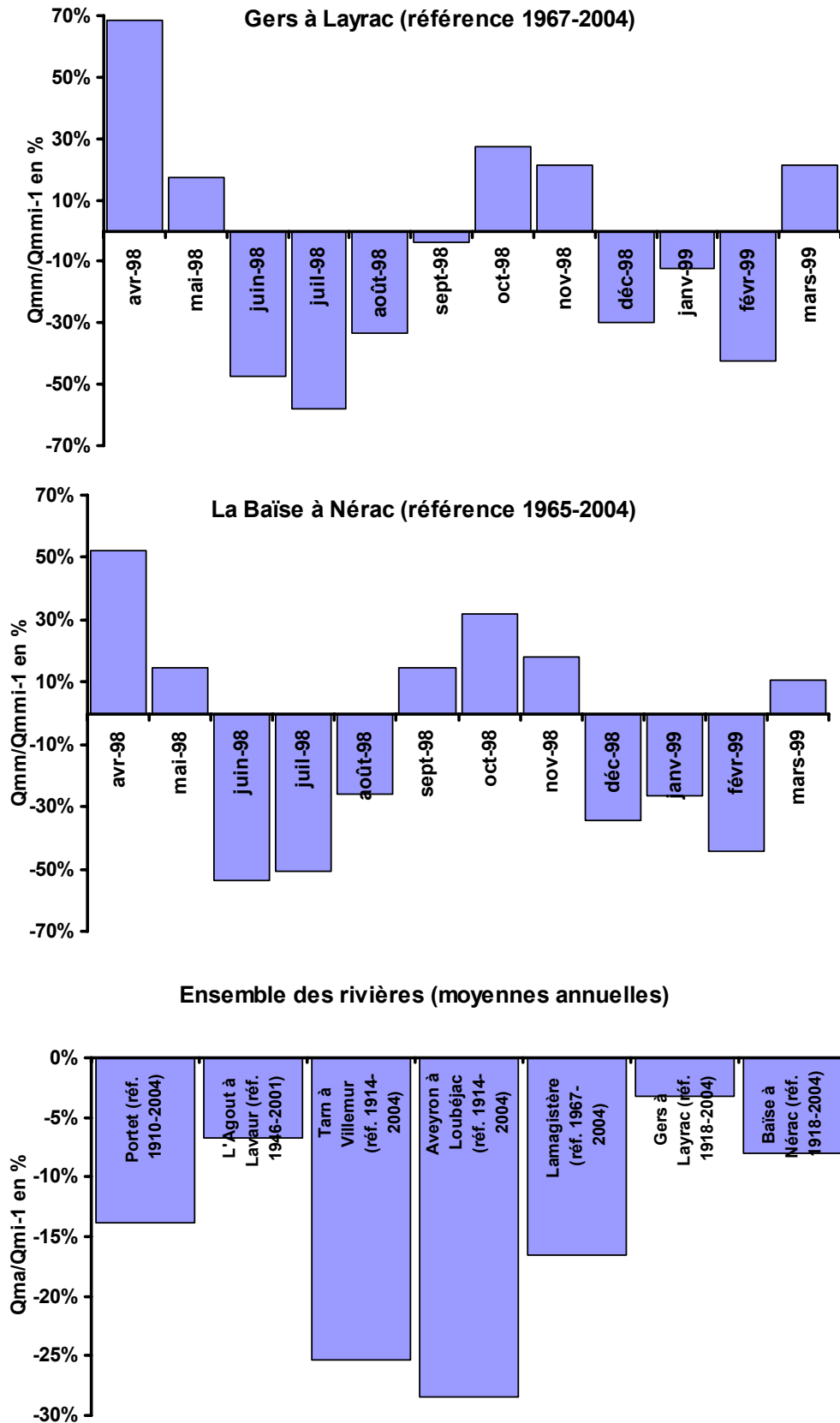


Figure III 10 : Comparaison des débits moyens mensuels (Q_{mm}) et annuels (Q_{ma}) aux débits moyens mensuels (Q_{mmi}) et annuels (Q_{mi}) interannuels sur des périodes de références données, pour le Gers, la Baise et l'ensemble des rivières.

A.1.4. CONTRIBUTION DES DIFFERENTES INFLUENCES

Les figures illustrant ce paragraphe sont répertoriées dans l'Annexe III 4 : en indice A sont représentées les contributions des différentes zones hydroclimatiques au volume d'écoulement annuel à l'exutoire de la zone d'étude ; en indice B et C, ainsi que sur l'Annexe III 5, sont représentées les contributions des rivières au sein de ces zones. Ces calculs ont été réalisés à partir (1) des débits moyens interannuels, (2) des débits moyens annuels entre avril 1998 et à mars 1999.

1) Contribution des zones hydroclimatiques

Le bassin de la Garonne amont (zone A2, station de Portet), constitue l'apport principal (45%) au volume annuel écoulé à l'exutoire (Annexe III 4 A). Viennent ensuite, dans l'ordre décroissant, le bassin « Tarn-Agout » (B1) avec 35%, l'Aveyron (1/3 de la surface de B2) avec 12%, et enfin le Gers et la Baïse (principaux bassins de la zone C) avec 5%. Les contributions en provenance des Pyrénées et du piedmont pyrénéen sont équivalentes (50%/50%) à celles du Massif Central dans le cas de la répartition calculée à partir des débits interannuels. Si l'on considère les débits annuels, cet équilibre n'est plus respecté. On passe à une répartition (44% / 56%) où domine les apports pyrénéens confirmant la sécheresse plus accentuée sur les rivières originaires du Massif Central. Avec respectivement, pour le Tarn grossi de l'Agout et l'Aveyron, 37% et 13% calculé à partir des débits moyens interannuels contre 33% et 11% calculé à partir des débits moyens annuels ; on retrouve également la sécheresse plus accentuée sur le bassin de l'Aveyron.

2) Contributions des rivières au sein des zones hydroclimatiques :

- Au sein de la zone A2 (Annexe III 4 B) du bassin amont de la Garonne, la Garonne à Saint-Gaudens (station de Valentine) représente la contribution majeure (31%). Arrivent ensuite, le Salat (à Roquefort sur Garonne) et l'Ariège (Foix) avec environ 22% chacun. La sécheresse ne paraît pas affecter cette répartition.
- Concernant les arrivées en provenance du Massif Central (Annexe III 4 C), le Tarn constitue l'apport principal (47%) puis, par ordre décroissant, viennent l'Aveyron (25%) et l'Agout (20%). Le bassin de l'Agout avec seulement 2300 km², soit deux fois moins que celui de l'Aveyron (5170 km²), participe autant que ce dernier. Avec 19% et 21% de contribution, calculés respectivement à partir des moyennes interannuelles et de la moyenne annuelle 1998-1999, l'Agout ne semble pas affectée par la sécheresse. Cela confirme sa caractéristique de bassin humide. Aveyron et Tarn, eux, avec des valeurs qui passent respectivement, de 27% à 23% pour le premier et de 53% à 41% pour le second, sont touchés de plein fouet par la sécheresse. Ces résultats sont en accord avec ceux du paragraphe précédent.
- Au sein de la zone de plaine (Annexe III 5), la Baïse (avec 54% en moyenne interannuelle sur une période 86 ans) constitue l'apport principal devant le Gers (34% sur la même période). Cependant cette répartition n'est plus respectée l'année de notre étude, elle chute à 30% pour la Baïse et à 19% pour le Gers. Ce changement ne peut pas s'expliquer par une éventuelle sécheresse qui sévirait sur ces rivières car, comme vu précédemment, le Gers et la Baïse sont les rivières les moins touchées (respectivement -3% et -8%). Il s'agit simplement d'un effet de calcul qui répercute la forte sécheresse sur les rivières en provenance du Massif Central lorsque l'on évalue la part restante de C.

A.2. RECONSTRUCTION DES DEBITS

Site de prélèvements (Figure III 5) et stations de jaugeage (Figure III 11) n'étant pas systématiquement au même endroit, il a parfois été nécessaire de reconstituer les débits.

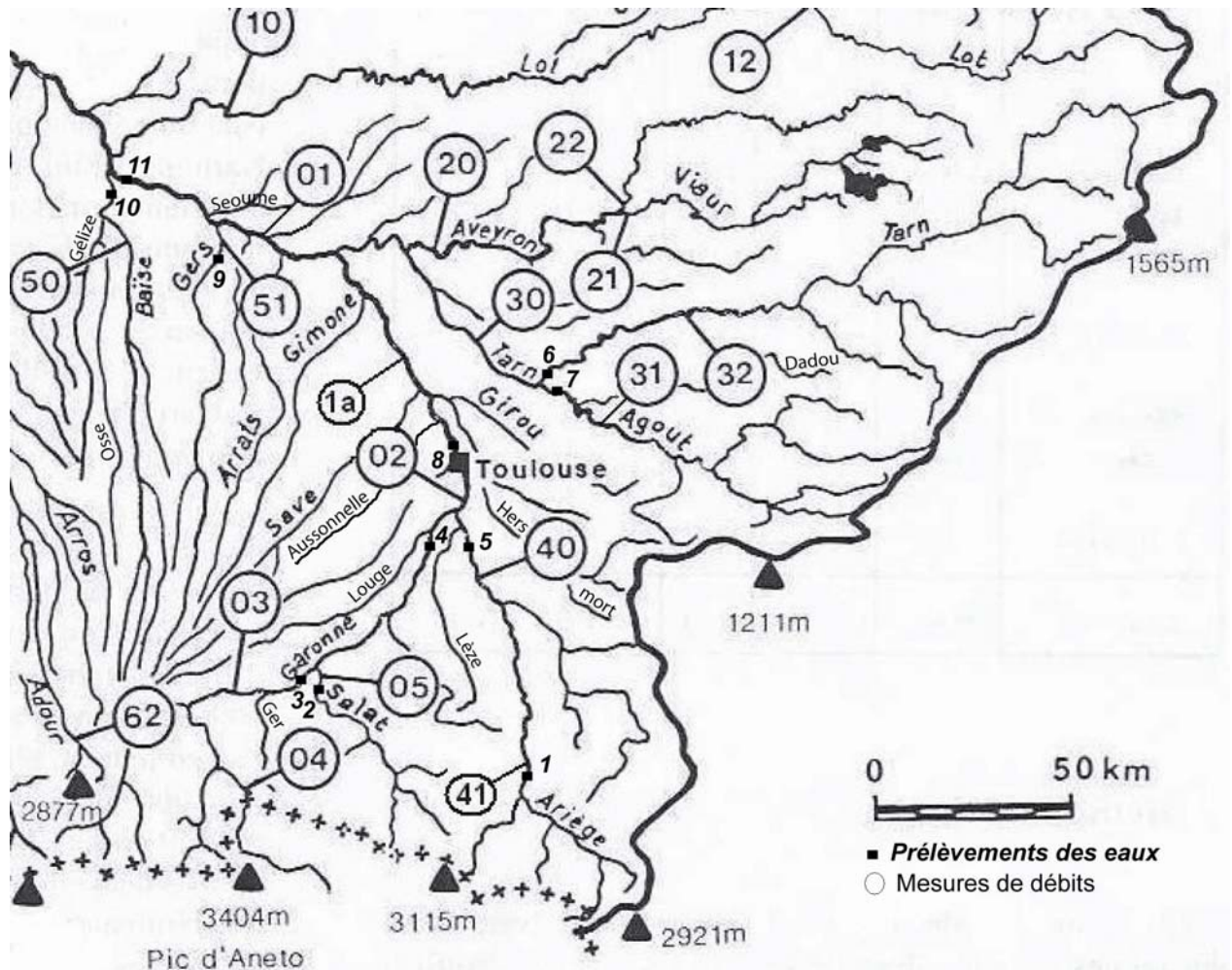


Figure III 11 : Principales stations de mesure de débits utilisées dans le cadre de la reconstruction des débits.

Site 1 : L'Ariège au pont du Diable

Ce sont les débits de la station de Foix (station n°41) non loin en aval qui ont été retenus.

Site 2 : Le Salat à Roquefort sur Garonne

Nous avons considéré que les débits de la station n°5 juste en aval de ce point de prélèvement étaient représentatifs de ce site.

Site 3 : La Garonne à Roquefort sur Garonne.

La station de jaugeage la plus proche est celle de Valentine (station n°3), très en amont du point de prélèvement. Entre cette station et le site 3, le Garonne se trouve grossie du Ger et du Job. Le Job étant un affluent de petite taille devant la Garonne, ses débits ont été négligés lors de la reconstitution des débits au point 3. Les débits ont été calculés de la façon suivante :

$$Q_3 = Q_{\text{Garonne_Valentine}} + Q_{\text{Ger_Aspet}}$$

Equation III 1 : Calcul des débits du site de prélèvement n°3.

Site 4 : La Garonne à Muret.

La station de mesure de débits la plus proche se situe à Portet (station n°2), en aval de ce point de prélèvement. Entre Muret et Portet sur Garonne, la Garonne reçoit trois affluents, la Louge puis l'Ariège (station n°40) grossie de la Lèze qui constitue alors l'affluent principal. Les débits ont été calculés de la façon suivante :

$$Q_4 = Q_{\text{Garonne_Portet}} - Q_{\text{Ariège_Auterive}} - Q_{\text{Louge_Muret}} - Q_{\text{Lèze_Labarthe/Lèze}}$$

Equation III 2 : Calcul des débits du site de prélèvement n°4.

Site n°5 : L'Ariège à Clermont le Fort.

Nous avons pris les débits de la station de Auterive (station n°40) située à quelques kilomètres en amont.

Site n°6 : Le Tarn à Rabastens.

Les débits sur le Tarn sont mesurés à Villemur (station n°30), en aval de notre point de prélèvement après que le Tarn ai reçu l'Agout (station n°31) grossi du Dadou. L'équation de reconstitution des débits est donc la suivante :

$$Q_6 = Q_{\text{Tarn_Villemur}} - Q_{\text{Agout_Lavaur}} - Q_{\text{Dadou_Montdragon}}$$

Equation III 3 : Calcul des débits au site de prélèvement n°6.

Site n° 7 : L'Agout en aval de Lavaur (village de Giroussens).

Ce point de prélèvement se situe en aval de Lavaur (station n° 31) après la confluence avec le Dadou. Les débits ont donc été recalculés de la façon suivante :

$$Q_7 = Q_{\text{Agout_Lavaur}} + Q_{\text{Dadou_Montdragon}}$$

Equation III 4 : Calcul des débits au site de prélèvement n°7.

Site n°8 : La Garonne au Pont de Gagnac.

La station de jaugeage la plus proche est en aval, à Verdun (station n°1a), après que la Garonne ait reçu de nombreux d'affluents (Save, Hers mort, Girou, Aussonnelle). L'équation de reconstitution des débits se présente donc sous cette forme :

$$Q_8 = Q_{\text{Garonne_Verdun}} - Q_{\text{Save_Lara}} - Q_{\text{HersMort_Périole}} - Q_{\text{Girou_Cepet}} - Q_{\text{Aussonnelle_Seilh}}$$

Equation III 5 : Calcul des débits au site de prélèvement n°8.

Site n°9 : Le Gers en amont de Layrac.

La station de mesure des débits étant située dans le village de Layrac (station n°51), non loin en aval du point de prélèvement, aucune reconstitution n'a été nécessaire.

Site n°10 : La Baïse en amont de Buzet.

La Baïse est prélevée en amont de Buzet après avoir traversé la ville de Nérac (station n°50). Puis, elle reçoit la Gélize grossie de l'Osse. Le calcul des débits se fait logiquement de la façon suivante :

$$Q_{10} = Q_{\text{Baïse_Nérac}} + Q_{\text{Gélize_Mezin}} + Q_{\text{Osse_Mouchan}}$$

Equation III 6 : Calcul des débits au site de prélèvement n°10.

Site n°11 : La Garonne à Port Sainte Marie.

Le site de prélèvement est situé en aval de la station de Lamagistère (station n°1), après avoir reçu respectivement l'Arroue, la Séoume, le Gers et le Masse. L'Auroue à Caudecoste et le Masse à Prayssas ont été négligés car ils ne représentent au maximum respectivement que 1,5% et 0,5% de la somme Garonne à Lamagistère, Gers et Seoume. La formule de reconstruction des débits et donc la suivante :

$$Q_{11} = Q_{\text{Garonne_Lamagistère}} + Q_{\text{Gers_Layrac}} + Q_{\text{Seoume}}$$

Equation III 7 : Calcul des débits au site de prélèvement n°11.

A.2.1. VALIDITE DE LA RECONSTRUCTION DES DEBITS**1) Problème de décalage des masses d'eau : échelle journalière**

Un des problèmes principaux de cette méthode de reconstitution des débits, qui découle directement du mode d'échantillonnage ponctuel journalier, est le décalage des masses d'eau.

La masse d'eau prélevée le jour j à un point D n'est pas rigoureusement issue de l'addition (ou la soustraction) à la station de mesure A des autres masses d'eau (B et C) ce même jour j situées en amont (ou en aval). Ceci serait vrai si ces 4 points étaient géographiquement superposés. On voit ici apparaître la notion de temps de descente d'une masse d'eau.

Le temps de descente d'une masse d'eau jusqu'au point D de prélèvement est lié à deux facteurs :

- ⇒ **la distance qui le sépare des stations de mesures,**
- ⇒ **la vitesse des masses d'eaux constitutives.**

Ainsi, la reconstruction des débits se rapproche d'autant plus du cas idéal que les stations sont rapprochées du point de prélèvement et les débits élevés ; et s'en éloigne d'autant plus que les stations sont éloignées et les débits faibles.

a) Distance du point de prélèvement à la station de mesure des débits

La distance entre la station de mesure des débits et le point de prélèvement nous est imposée par les contraintes du plan d'échantillonnage. Afin de s'affranchir en partie des distances, nous avons choisi les stations de mesures de débits les plus proches de nos points de prélèvement.

b) Vitesses des masses d'eaux constitutives

Pour s'affranchir des vitesses, qu'elles soient élevées ou faibles, l'idéal est de se trouver dans un état proche de l'« état stationnaire ». Pour atteindre cet état stationnaire, les débits des stations servant à la reconstruction doivent rester stables dans une fenêtre temporelle du même ordre de grandeur que les temps de transfert.

Afin de tester cette stabilité et de valider la reconstitution des débits, nous avons construit la variable ΔQ_j . La grandeur ΔQ_j représente la différence entre les débits du jour $j+i$ et celui du jour j normalisé au jour j , j étant le jour de prélèvement ; i étant compris entre -3 et $+3$. Les valeurs de i ont été choisies de la sorte car les temps de transferts sont en moyenne de l'ordre de la journée.

- Une stabilité de ΔQ_j sur les stations de reconstruction des débits d'un point de prélèvement sera gage d'une reconstitution correcte des débits.
- Au contraire, des variations brutales de cette grandeur à l'échelle de la journée, signifient crue ou décrue brutale et donc reconstitution erronée des débits.

Deux cas peuvent se présenter : stabilité de ΔQ_j à $j-i$, si la station de mesure des débits est en amont du point de prélèvement, stabilité à $j+i$, si elle est en aval. Le traitement détaillé de ces différents cas est précisé dans l'Annexe III 9. Dans le cas idéal, lorsque l'ensemble des points d'échantillonnage sont stables dans cette fenêtre de ± 3 jours, on peut considérer que l'on se trouve dans un état pseudo stationnaire sur l'ensemble du bassin étudié. Une telle configuration lors d'un prélèvement mensuel confèrera une certaine légitimité à l'évaluation du bilan de masse (débits \times concentrations).

L'examen approfondi des débits à l'échelle journalière, à l'aide de la variable ΔQ_j , doit nous permettre de déceler les artéfacts de prélèvement, c'est à dire une crue ou une décrue brutale les 3 jours encadrant le prélèvement et pouvant biaiser les bilans de flux annuels de façon significative. Les valeurs et l'analyse détaillée des variations de ΔQ_j , ne tenant compte que des évènements brutaux (on exclu les lentes crues ou décrues régulières), sont retranscrites dans l'Annexe III 7, Annexe III 8 et Annexe III 9.

EN QUELQUES MOTS :

On constate :

(A) UNE BONNE STABILITE DES DEBITS SUR L'ENSEMBLE DES SITES

Pour chaque site prélevé, on constate une relative stabilité des débits ou des tendances identiques dans une fenêtre de ± 3 jours encadrant les prélèvements. Sur les stations servant à la reconstruction des débits, cela assure une certaine cohérence à la méthode de reconstruction des débits.

(B) POUR LA GARONNE A MURET (N°4), QUE LE DECALAGE DU PRELEVEMENT DE MAI TOMBE EN PLEIN PIC DE CRUE

Toutefois, les décalages des jours de prélèvement lors de la campagne de mai sur les sites 4, 5, 6 et 7, ainsi que celle d'octobre sur le site 4, peuvent avoir des conséquences sur l'estimation des flux annuels. Parmi ces décalages de prélèvement, celui du site 4 en mai est le plus préoccupant : avec un ΔQ_0 encadré de fortes valeurs négatives (-75%). Cela signifie

qu'il à été effectué au paroxysme d'une crue. De plus, cette crue est la plus forte de l'année (540 m³/s).

(C) POUR LA GARONNE A GAGNAC (N°8) UNE PERTURBATION DES DEBITS LIEE A L'AGGLOMERATION TOULOUSAINE

Enfin, sur le site 8, un autre problème de reconstruction des débits a été soulevé du fait des perturbations hydrologiques (prélèvements, rejets, aménagements) liées à l'agglomération toulousaine. Ces perturbations étant très proches du point de prélèvement 8, on peut se poser la question de la représentativité des débits de la station de Verdun, à environ 25km en aval, pour reconstruire les débits en 8. Ce problème paraît insoluble.

2) Représentativité annuelle des masses d'eau échantillonnées

a) Méthode : comparaison des débits journaliers et mensuels

Dans le but d'évaluer si les échantillonnages mensuels ponctuels journaliers étaient représentatifs de l'année d'échantillonnage, nous avons dans un premier temps comparé, sur la Figure III 12(1), la moyenne arithmétique des débits journaliers (Q_{ja1}) lors des 12 prélèvements mensuels, avec le débit moyen annuel (Q_{ma}) (configuration 1, de départ).

Dans un second temps (configuration 2), nous avons réalisé le même travail mais en rectifiant les débits sur les sites n°4, n°5, n°6 et n°7 pour des campagnes où l'échantillonnage a été décalé. D'après Annexe III 6 dans laquelle est reporté l'ensemble des dates des jours de prélèvement, il s'agit d'octobre pour le n°4, et de mai pour les trois autres sites. Nous avons alors pris les débits journaliers du jour où ils auraient du être prélevés avec la majorité des autres sites faisant partie de leur bloc d'échantillonnage (bloc amont ou aval voir Annexe III 6). Ces valeurs ont été reportées dans le calcul de la moyenne arithmétique des 12 prélèvements mensuels, on l'appellera alors Q_{ja2} .

Le but de cette opération de « synchronisation » est de voir si cela a une influence sur la moyenne annuelle des débits et donc, par conséquent, sur le calcul des flux annuels d'éléments. Sur la Figure III 12 (2), nous avons de nouveau comparé cette moyenne annuelle des débits journaliers ainsi recalculée (Q_{ja2}) aux débits moyens annuels (Q_{ma}), mais aussi, inter-comparé les deux configurations Q_{ja1} et Q_{ja2} dans l'Annexe III 10. On sera alors à même de juger laquelle des deux est la plus représentative de l'année écoulée : Q_{ja1} ou Q_{ja2} ? Enfin, en tenant compte de cette conclusion, dans l'Annexe III 11 on comparera les débits journaliers « choisis » (Q_j) aux débits mensuels (Q_{mm}) afin d'identifier les mois ayant induit un déficit ou un excédent de flux annuel.

Pour chaque site de prélèvement nous allons procéder en commentant les quatre étapes décrites précédemment, comparaisons de 1) Q_{ja1} avec Q_{ma} , 2) Q_{ja2} avec Q_{ma} , 3) comparaison de Q_{ja1} et Q_{ja2} : choix de Q_{jai} en fonction de ces 3^{ème} étapes 4) aux vues des conclusions de cette dernière étape, comparaison des Q_j « retenus » avec les Q_{mm} pour chaque mois où nous avons prélevé. Le détail de cette démarche pas à pas est reporté dans l'Annexe III 12.

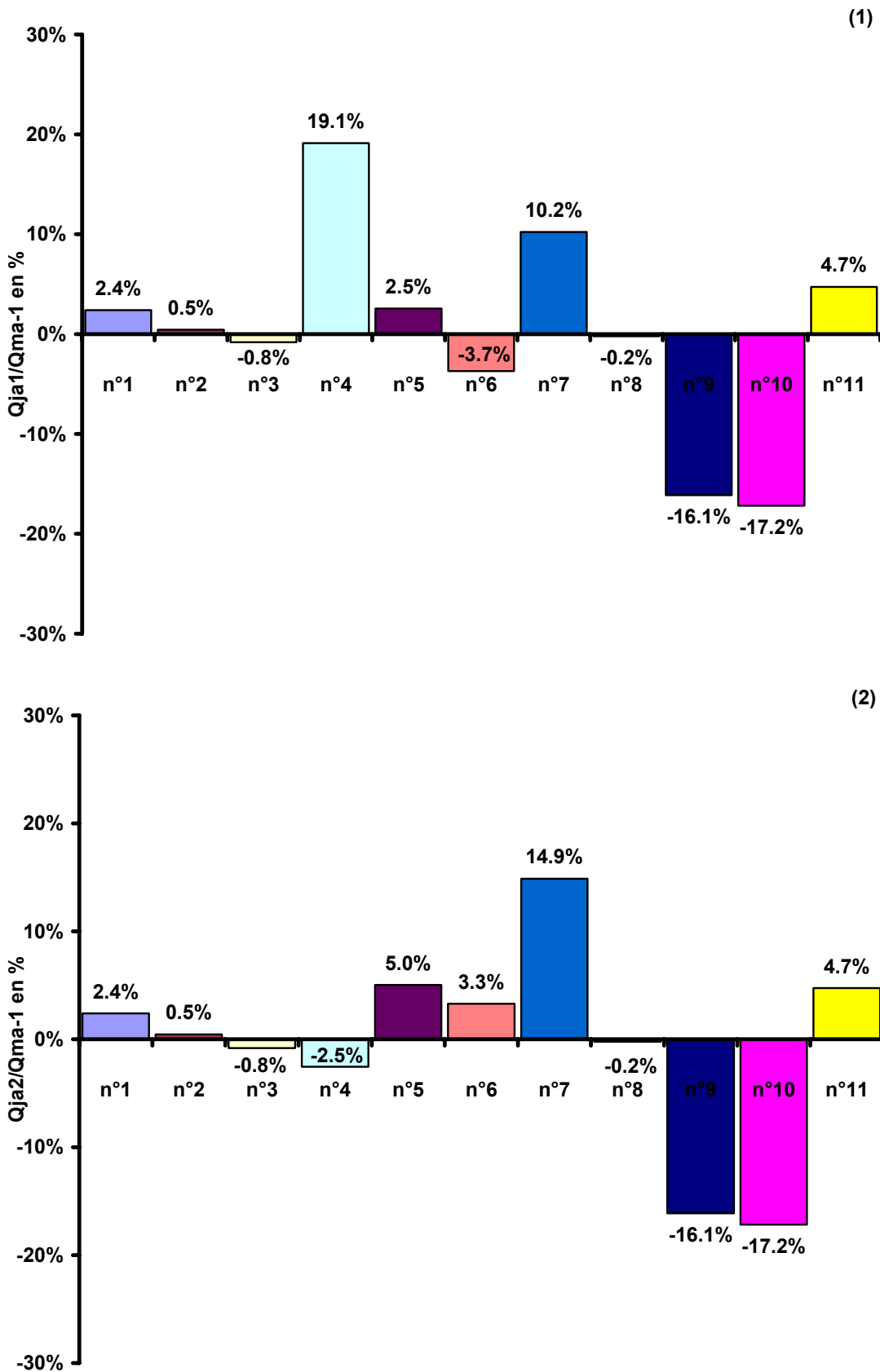


Figure III 12 : Comparaison de la moyenne des débits journaliers lors des 12 prélèvements mensuels (Qja) au débit annuel (Qma), (1) cas avec décalage des prélèvements sur les sites n°4, 5, 6 et 7 (Qja1), (2) après « synchronisation » (Qja2).

b) Synthèse des résultats de la comparaison

Le premier résultat de taille est que la configuration 1 est significativement différente de la configuration 2 pour le site n°4 en mai : sur-échantillonnage annuel de 20% à cause de la crue précédemment décrite. Pour les autres sites, on adoptera la configuration 1 de départ.

Tous ces résultats sont synthétisés dans le Tableau III 5 et Figure III 13 dans lesquels sont reportés :

- les fréquences d'apparition de la variable écart entre le débit journalier et le débit mensuel (Q_j/Q_{mm-1}) par classes de valeurs,

Le choix des classes a été fait en estimant que l'erreur commise sur la reconstruction des débits est de l'ordre de 20%.

- les valeurs des écarts entre les moyennes annuelles (Q_{ja}/Q_{ma-1}) en tenant compte du décalage de prélèvement uniquement que sur le site n°4 en mai,

- les valeurs de la variable « Rep. »,

Cette variable « Rep. » évalue de façon qualitative et le plus objectivement possible la représentativité de notre échantillonnage à partir des résultats tirés des variables précédemment citées : + la représentativité est médiocre, ++ moyenne, +++ bonne et enfin ++++ très bonne.

Tableau III 5 : Répartition fréquentielle de la variable Q_j / Q_{mm-1} et valeur de cette dernière calculée à partir des moyennes annuelles. Rep. : variable qualitative qui juge de la représentativité de l'échantillonnage.

Q_j/Q_{mm-1}	Site n°1	Site n°2	Site n°3	Site n°4	Site n°5	Site n°6	Site n°7	Site n°8	Site n°9	Site n°10	Site n°11
<-80%	0	0	0	0	0	0	0	0	1/12	0	0
-80%< <-60%	0	0	0	0	0	0	0	0	1/12	2/12	0
-60%< <-40%	1/12	3/12	0	2/12	0	1/12	1/12	0	2/12	2/12	1/12
-40%< <-20%	2/12	3/12	2/12	3/12	3/12	4/12	2/12	6/12	3/12	2/12	5/12
-20%< <0%	3/12	1/12	5/12	4/12	6/12	2/12	2/12	2/12	0	1/12	1/12
0%< <20%	3/12	2/12	4/12	0	0	4/12	2/12	2/12	1/12	0	2/12
20%< <40%	3/12	1/12	1/12	2/12	2/12	1/12	2/12	1/12	2/12	2/12	2/12
40%< <60%	0	1/12	0	1/12	1/12	0	0	0	0	1/12	0
60%< <80%	0	1/12	0	0	0	0	2/12	1/12	0	1/12	0
>80%	0	0	0	0	0	0	1/12	0	2/12	1/12	1/12
Q_{ja}/Q_{ma-1}	2.4%	0.5%	-0.8%	-2.5%	2.5%	-3.7%	10.2%	-0.2%	-16.1%	-17.2%	4.7%
Rep.	+++	++	++++	++	++	+++	+	++	+	+	++

Les variations de Q_{ja}/Q_{ma-1} en fonction des sites sont représentées sur la Figure III 13 toujours en rectifiant le décalage d'échantillonnage du site n°4 en mai.

N.B. : Il est bon de préciser que ce tableau de synthèse ne tient en aucun cas compte du décalage temporel lié à la distance entre le point d'échantillonnage et la station de mesure de débit. Ce temps est difficilement estimable car proportionnel à cette distance et à la vitesse de la masse d'eau. Toutefois, la distance point de prélèvement / station de mesure étant en général faible, nous estimons que ce décalage est intégré dans la marge d'erreur de la reconstruction des débits (estimée à 20%).

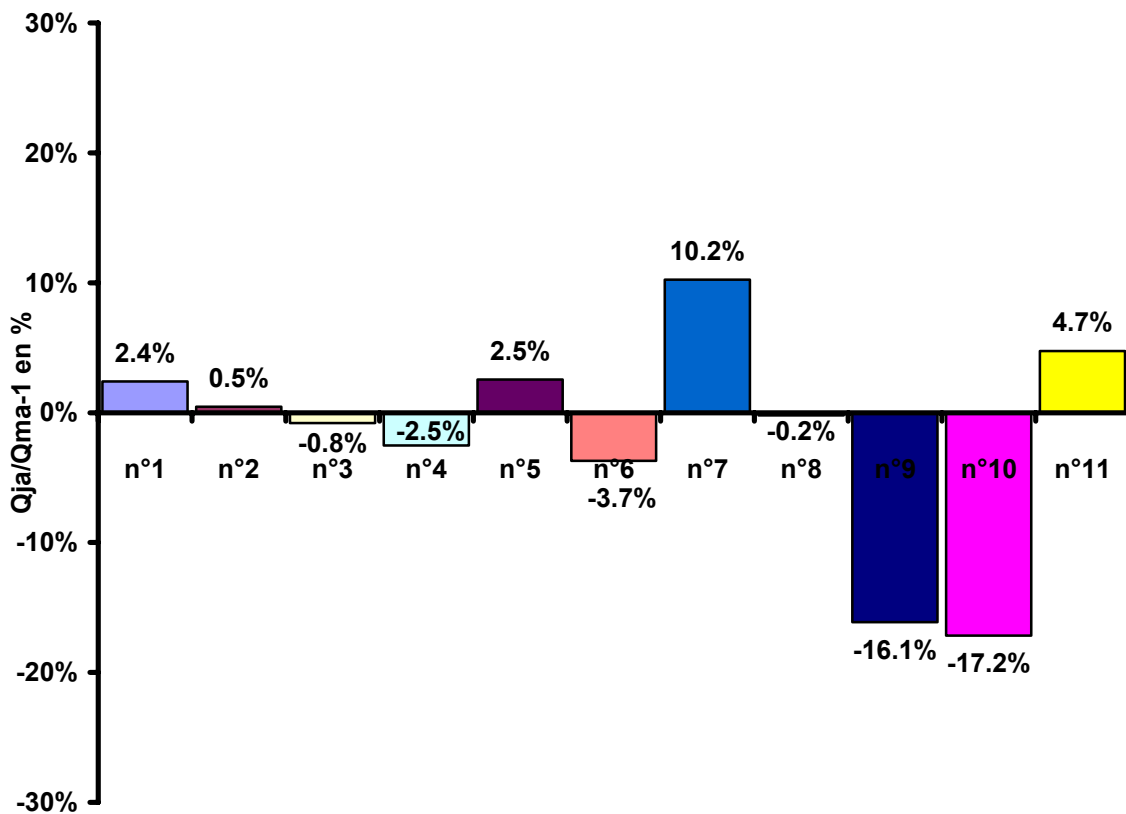


Figure III 13 : Comparaison de la moyenne des débits journaliers lors des 12 prélèvements mensuels (Qja) au débit annuel (Qma) après rectification du décalage d'échantillonnage sur le site n°4.

EN QUELQUES MOTS :

Voici les principales conclusions que nous tirons concernant :

(A) LA GARONNE A MURET (N°4), LE DECALAGE D'ECHANTILLONNAGE PROVOQUE UNE SURESTIMATION DU FLUX ANNUEL DE 20%.

Le seul site où nous avons retenu la configuration Qja2 est le site 4. En effet, la configuration Qja1 ne tenant pas compte du décalage du jour de prélèvement (le 27/04/1998, Annexe III 6) par rapport aux points de prélèvement de son bloc amont (le 04/05/1998) provoque une surestimation du flux annuel de 20%, ce qui est significatif (Figure III 12). Le prélèvement de ce site en plein pic de crue annuelle perturbe significativement la moyenne des 12 prélèvements journaliers. Sur les autres sites où il y a eu décalage (n°4, n°5, n°6 et n°7) des jours d'échantillonnage, il n'a pas été nécessaire d'en tenir compte car la différence entre les deux configurations n'était pas significative.

(B) LE GERS (N°9) ET LA BAÏSE (N°10), LEURS FLUX ANNUEL SONT SOUS ESTIMES DE 17%.

La moyenne annuelle calculée à partir des débits journaliers et mensuels diffèrent significativement (différence proche de 20%) sur ces deux rivières. Les proportions de flux non échantillonnés s'élèvent à environ 17% (Figure III 13). Cette perte annuelle est autant due à la fréquence des pertes mensuelles (valeurs négatives 7 mois sur 12, Tableau III 5), qu'à la valeur des pertes elles-mêmes : -76% en avril, -66% en mars, -54% en novembre et -47% en juillet (Annexe III 11). L'Agout, lui, avec 10% de sur-échantillonnage annuel reste dans la limite de l'erreur admissible.

(C) L'ECHANTILLONNAGE, IL EST COHERENT SUR L'ENSEMBLE DU BASSIN ETUDIE.

Si l'on examine les différentes campagnes mensuelles d'échantillonnage, une certaine cohérence se dégage pour l'ensemble des rivières étudiées (Annexe III 11) : les mois d'avril, juillet, septembre et mars sont échantillonnés en sous régime hydrologique ($Q_j/Q_{mm-1} < -20\%$) alors que les mois de mai, juin et février sont, au contraire, échantillonnés en sur régime ($Q_j/Q_{mm-1} > 20\%$). Cela confère une certaine légitimité à notre méthode d'échantillonnage du point de vue du choix des échelles temporelles et géographiques : ces mois là, on est parvenu à capter le même phénomène hydrologique sur l'ensemble du bassin d'étude.

(D) LE GERS (N°9), LA BAÏSE (N°10) ET L'AGOUT (N°6), LEUR ECHANTILLONNAGE EST LE MOINS REPRESENTATIF.

Les rivières dont les prélèvements sont les moins représentatifs, sont celles dont les débits journaliers s'écartent le plus fréquemment et significativement du débit moyen mensuel (Q_j/Q_{mm-1} à l'extérieur de la zone $\pm 20\%$, spectre des fréquences dispersé) (Tableau III 5). Il s'agit de l'Agout, du Gers et la Baïse. Ces rivières sont plus délicates à échantillonner car elles sont soumises à des phénomènes météorologiques locaux brutaux (orages sur le plateau de Lanmezan, dans la Montagne Noire et monts de Lacaune). De ce fait, lorsqu'on prélève un jour j sur ce type de rivière, on a de fortes chances de tomber en pleines conséquences hydrologiques d'un épisode météorologique local ou, au contraire, de passer à côté. Il en résulte qu'à l'échelle de l'année nos prélèvements sont moins représentatifs. La moyenne mensuelle a l'avantage d'intégrer ces événements par un effet de lissage. A l'opposé les autres rivières, Garonne, Salat, Ariège ont des régimes pluviaux nival beaucoup plus stables et donc plus faciles à échantillonner en prélèvement ponctuel journalier.

A.2.2. CONTRIBUTION DES INFLUENCES HYDROCLIMATIQUES DANS LE CADRE DE LA RECONSTRUCTION DES DEBITS

La figure A de l'Annexe III 13 représente la contribution des différentes influences hydroclimatiques au flux total à l'exutoire de la zone d'étude (site 10 plus 11). Le même travail a été effectué au sein de chaque influence afin de juger de l'importance relative de la contribution de chaque rivière au sein celle-ci : Annexe III 13 figure B pour la zone A2, Annexe III 13 figure C pour la zone B1, B2 et Annexe III 14 pour la zone C. Ces calculs ont été réalisés à partir des débits reconstruits tels que décrits précédemment à partir de la moyenne annuelle (1) des débits journaliers (Q_{ja}) (en excluant le problème de crue du site (4), (2) des débits mensuels (Q_{ma}).

1) Contribution des zones hydroclimatiques

Le bassin de la Garonne amont (zone A2, sites 4 plus 5), constitue l'apport principal (42%) du volume annuel écoulé à l'exutoire. Viennent ensuite, dans l'ordre décroissant, le bassin « Tarn Agout » (zone B1, sites 6 et 7) avec 32%, l'Aveyron (1/3 de la surface de la zone B2) avec 12%, et enfin le Gers et la Baïse (sites 9 et 6 principaux bassins de C) avec 6%. Au pourcent près, inhérent au modèle de reconstruction (écart inférieur à 3%), ces résultats sont conformes à ceux énoncés précédemment. On retrouve le déséquilibre « pyrénéen et piémont » (57%) / Massif central (43%) inhérent à la sécheresse plus conséquente sur ce dernier massif montagneux. Enfin, on retrouve également le sous échantillonnage du Gers et de la Baïse qui à eux deux représentent 5% ou 7% selon que le calcul soit réalisé à partir de la moyenne (1) des débits journaliers ou (2) annuelle.

2) Contribution des rivières au sein des zones hydroclimatiques

– Au sein de la zone A2, bassin amont de la Garonne (site 4 plus 5), la Garonne à Roquefort sur Garonne (site 3) représente la contribution majeure (33%). Arrivent ensuite, le Salat à Roquefort sur Garonne (site 2) avec 26%, et l'Ariège à Foix (site 1) à environ 23%. Il n'y a aucune différence entre le calcul (1) et (2).

– Concernant les arrivées en provenance du Massif Central (zone B1 + 1/3 B2), le Tarn à Rabastens (site 6) constitue l'apport principal (35% à 41%). Puis, par ordre décroissant, viennent l'Agout grossi du Dadou à Giroussens avec 25% (site 7), et l'Aveyron (20% à 23%). Concernant l'écart de pourcentage sur le site 6, il s'agit simplement d'un effet de calcul. Pour le site 7, nous devrions retrouver le sur-échantillonnage de 10% décrit précédemment, ce qui n'est pas le cas car la participation de 7 reste stable (25%). En réalité, ce « sur-échantillonnage » est répercuté sur 6 par l'intermédiaire de l'Equation III 3, qu'il faut reformuler de la façon suivante $Q_6 = Q_{Tarn\ Villemur} - Q_7$. Par l'intermédiaire de cette reformulation, si le Tarn à Villemur ne varie pas fortement d'une méthode de calcul (1) à l'autre (2), un sur échantillonnage de 7 (cas 1) fait chuter la part relative de 6 (ici de 41% à 35%).

– Au sein de la zone de plaine C, la Baïse (site 10) avec 23% (1) et 35% (2) est l'apport principal devant le Gers (respectivement 8% et 13%). Les écarts entre le calcul (1) et (2) sont inhérents au « sous-échantillonnage » de ces deux rivières et au « sur-échantillonnage de l'Agout qui se répercute par l'intermédiaire de la méthode de calcul de l'évaluation du reste des rivières de C.

CONCLUSION

Ces répartitions sont conformes à celles établies dans le paragraphe « contexte hydrologie générale ». Elles sont également en accord avec les problèmes de « sur » ou de « sous » échantillonnage mis en exergue dans le paragraphe précédent.

A.3. CONCLUSION GENERALE SUR LES DEBITS

LA PERIODE D'OBSERVATION PEUT ETRE QUALIFIEE DE MOYENNEMENT SECHE AVEC : -17% A L'EXUTOIRE.

(A) LE BASSIN DU « TARN-AGOUT » EST LE PLUS TOUCHE PAR LA SECHERESSE : -25%

Dans cette zone B1 du bassin de la Garonne, la sécheresse sévère dès la fin du printemps jusqu'au début de l'hiver 1998. Toutefois, avec -7%, en accord avec sa caractéristique de bassin humide, l'Agout est beaucoup moins touchée au dépend du Tarn sur lequel l'influence méditerranéenne est plus forte.

(B) LES PYRENEES SONT MOINS TOUCHEES PAR LA SECHERESSE : -15%

Avec une période plus courte de déficit hydrique (printemps, été), la partie amont du bassin de la Garonne (A2) qui recueille les influences pyrénéennes (en particulier l'Ariège et le Salat objets de cette étude), est moins touchée.

(C) LE GERS ET LA BAÏSE ENREGISTRENT DES FAIBLES DEFICITS HYDRIQUES : -3% ET -8%

LA RECONSTRUCTION DES DEBITS EST CORRECTE :

Le problème principal de la reconstruction des débits réside dans le fait que l'on travaille avec des débits journaliers. Cela soulève deux problèmes : celui des décalages spatio-temporels des masses d'eau à l'échelle journalière et celui de la représentativité annuelle d'un tel échantillonnage ponctuel journalier effectuée une fois par mois. Lors de cette campagne de prélèvement la reconstruction des débits a été correcte du fait :

(D) DES DISTANCES MINIMALES ENTRE LES SITES DES PRELEVEMENTS ET LES STATION DE MESURE DES DEBITS,

(E) D'UNE BONNE STABILITE DES DEBITS A +/- 3 J DU PRELEVEMENT SUR L'ENSEMBLE DES STATIONS SERVANT A LA RECONSTRUCTION DES DEBITS.

L'ECHANTILLONNAGE SPATIAL EST CORRECT :

(F) L'ECHANTILLONNAGE SPATIAL EST COHERENT SUR L'ENSEMBLE DU BASSIN

La comparaison des débits journaliers et mensuels fait apparaître, pour l'ensemble des sites de l'étude, des sites échantillonnés en sous régime hydrologique les mois d'avril, de juillet, de septembre et de mars alors que les mois de mai, juin et février sont au contraire échantillonnés en sur régime. 7 mois sur 12, nous sommes parvenus à capter les mêmes phénomènes hydrologiques majeurs sur l'ensemble du bassin : cela rend légitime l'échelle spatiale de notre échantillonnage.

ARTEFACTS LIES A L'ECHANTILLONNAGE PONCTUEL JOURNALIER : SUR OU SOUS ECHANTILLONNAGE ?

Lors d'un échantillonnage ponctuel journalier il est possible de prélever un événement hydrologique exceptionnel plus ou moins fréquemment selon le caractère tumultueux de la rivière. Alors, l'effet de lissage par la moyenne intégrant l'ensemble des événements hydrologiques, n'est plus respecté. Il en résulte, à l'échelle de l'année, un sur ou un sous échantillonnage du point de prélèvement :

(G) POUR LA GARONNE A MURET (N°4) LE FLUX ANNUEL EST SURESTIME DE 20%.

Sur ce site, au mois de mai, du fait d'un décalage d'échantillonnage par rapport aux autres sites (échantillonnés le 04/05/1998), lors de cette cinquième campagne le prélèvement a été réalisé le 27/04/1998 au paroxysme d'une crue annuelle (540 m³/s). Cette crue annuelle, non échantillonnée sur les autres sites, induit une surestimation significative de 20% du volume moyen annuel écoulé à Muret. Sur ce site n°4, pour la campagne du mois de mai, la synchronisation avec la date de prélèvement des autres sites s'avère alors essentielle. En effet, cette synchronisation nous permettra de confronter les flux annuels d'éléments des différents sites d'une façon plus « équitable » (« comparer des choses comparables ») et donc de réaliser des bilans « entrée – sortie » les plus corrects possibles. L'estimation des flux d'éléments (concentrations × débits) à Muret passera nécessairement par une méthode de reconstitution des concentrations le 27/04/1998 (journee non échantillonnée sur ce site).

(H) POUR LE GERS (N°9), LA BAÏSE (N°10) ET L'AGOUT (N°6) L'ECHANTILLONNAGE EST MOINS REPRESENTATIF.

L'échantillonnage sur ces rivières est moins représentatif du fait qu'elles sont fréquemment soumises à des phénomènes météorologiques locaux brutaux (orages sur le plateau de Lanomezan, dans la Montagne Noire et de Lacaune)

(I) CONCERNANT LE GERS (N°9) ET LA BAÏSE (N°10) LES FLUX ANNUEL SONT SOUS ESTIMES DE 17%.

Il en résulte une quantité de flux annuel non échantillonné d'environ 17%. Cette perte est autant liée à la fréquence des pertes mensuelles (valeurs négatives 7 mois sur 12), qu'aux pertes elles-mêmes (-76% en avril, -66% en mars, -54% en novembre). L'Agout, lui, avec 10% de sur-échantillonnage annuel reste dans la limite de l'erreur admissible.

Il faudra donc trouver une parade afin d'évaluer au mieux les flux d'éléments (concentration × débit) sur ces sites (4, 9 et 10).

(J) POUR LA GARONNE A GAGNAC (N°8) IL EXISTE DES PERTURBATIONS HYDROLOGIQUES LIEES A L'AGGLOMERATION TOULOUSAIN

La reconstruction des débits sur le site 8 n'est sûrement pas représentative du fait des perturbations hydrologiques (prélèvements, rejets, aménagements) liées à la proximité de l'agglomération toulousaine. Ce problème paraît insoluble.

CONTRIBUTIONS DES INFLUENCES HYDROCLIMATIQUES ET DES RIVIERES :

Dans le cadre du modèle de reconstruction des débits, en excluant la crue exceptionnelle du site n°4 voici les répartitions que nous avons calculées :

(K) CONTRIBUTION DES ZONES HYDROCLIMATIQUES

En pourcentage du volume écoulé à l'exutoire (site n°10 + n°11) :

Zone A2, le bassin de la Garonne amont (sites n°4 et n°5) :	41%
Zone B1, le bassin « Tarn-Agout » (sites n°6 et n°7) :	32%
Zone B2, pour le bassin de l'Aveyron (1/3 de la surface de B2) :	10%
Zone C, Gers et la Baïse (sites 9 et 6 principaux bassins de C) :	^a 5% à ^b 7%

La répartition pyrénéens et piémont / Massif Central qui est normalement de 50% / 50% (calculée à partir des années de référence) se voit déplacée à 57% / 43% conséquence directe de la sécheresse sur les bassins du Tarn et de l'Aveyron.

(L) CONTRIBUTION DES RIVIERES AU SEIN DES ZONES HYDROCLIMATIQUES

– Au sein de la zone A2 bassin amont de la Garonne (site n°4 + n°5),	
La Garonne à Roquefort sur Garonne (site n°3) :	33%
Le Salat à Roquefort sur Garonne (site n°2) :	26%
L'Ariège à Foix (site n°1) :	23%
– Au sein des contributions en provenance du Massif Central (zone B1 + 1/3 B2)	
Le Tarn à Rabastens (site n°6) :	^a 35% à ^b 41%
L'Agout grossi du Dadou à Giroussens (site n°7) :	25%
L'Aveyron :	^a 20% à ^b 23%
– Au sein de la zone de plaine C	
La Baïse (site 10) :	^a 23% à ^b 35%
Le Gers :	^a 8% à ^b 13%

Les écart observés sont inhérent à la méthode de reconstruction des débits qui répercute les sur ou sous échantillonnages de certains sites.

^aRépartition calculée à partir de la moyenne annuelle des débits journaliers.

^bRépartition calculée à partir de la moyenne annuelle des débits.

A.4. PALLIATIFS AUX PROBLEMES DE L'ÉCHANTILLONNAGE PONCTUEL JOURNALIER

Afin d'essayer de pallier aux défaillances que nous venons de mettre en exergue, et surtout dans le but d'améliorer la représentativité des bilans de flux d'éléments annuels, voici les différentes solutions envisagées :

(A) AMÉLIORATION DE LA REPRÉSENTATIVITÉ DE LA MOYENNE ANNUELLE

Dans le calcul de la moyenne « annuelle » d'une grandeur X , qui est en fait la moyenne des 12 prélèvements journaliers ponctuels effectués chaque mois, chaque valeur X_j de cette variable sera affectée d'un poids égal au débit Q_j du jour j du prélèvement (Equation III 8). X peut représenter, par exemple, des concentrations, des flux d'éléments etc...

$$\bar{X} = \frac{\sum_i Q_i X_i}{\sum_i Q_i}$$

Equation III 8 : Formule du calcul de la moyenne pondérée des débits d'une grandeur X_j .

Ainsi, dans la suite de ce chapitre lorsqu'on on se réfèrera à une moyenne quelconque d'une grandeur, se sera par défaut sa moyenne pondérée par opposition à sa moyenne géométrique.

SURESTIMATION ET SOUS ESTIMATION DES FLUX ANNUELS

(B) LA GARONNE A MURET : SURESTIMATION DU FLUX ANNUEL DE 20%

Concernant le site de n°4, nous avons décidé de ne pas prendre en compte la campagne de mai (le prélèvement du 27/04/98) car effectué en plein pic de crue. Cela fausserait significativement les bilans annuels de matière exportée. Pour être en concordance de temps avec les autres sites et donc cohérents avec le modèle de reconstitution des débits, nous avons choisis de prendre en lieu et place le débit du 04/05/98. Afin d'établir des bilans de flux d'éléments, il sera nécessaire de reconstruire les concentrations de ce jour là. Cela pourra se faire, par exemple, à l'aide de diagrammes de corrélation entre concentrations et débits.

(C) GERS ET BAÏSE : SOUS ESTIMATION DU FLUX ANNUEL DE 17%

Ce sous échantillonnage hydrologique du Gers et de la Baïse est autant lié à de fréquents sous échantillonnages (7 mois sur 12) qu'à leurs valeurs fortes (-76% en avril, -66% en mars, -54% en novembre). De ce fait, la méthode précédente sera difficilement applicable. La fourchette d'estimation des flux d'éléments étant de +/- 20% pour ces deux rivières, on sera plutôt dans la partie haute de cette plage d'incertitude. L'Agout, lui, a fait l'objet d'un sur échantillonnage de 10% qui n'est pas significatif.

Enfin, lorsqu'on conclura cette étude, il sera bon de rappeler que l'année échantillonnée était particulièrement sèche sur le Tarn (-28% sur le bassin Tarn-Agout sur une période de référence de 90 ans et seulement -7% pour l'Agout sur 55 ans de référence).

B. LES CONCENTRATIONS

B.1. CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LES EAUX DU BASSIN DE LA GARONNE

B.1.1. PH ET ORIGINE DES EAUX

Le pH est un paramètre pertinent lorsqu'il s'agit de décrire qualitativement l'origine d'une eau naturelle. En effet, selon la nature des terrains traversés par les eaux, leur pH peut varier entre 6 et 8. Les eaux traversant majoritairement des zones carbonatées auront tendance à être basiques. Au contraire, celles traversant des terrains moins carbonatés ou siliceux auront tendance à être plus acides (pH inférieur ou voisin de 7). Il est rare de rencontrer des pH inférieurs à 6 ou supérieur à 8. Toutefois, dans les lacs nichés au sein des cratères volcaniques, sous l'effet des vapeurs d'acide sulfurique, on peut rencontrer des pH de l'ordre de 2 à 4. Il est également possible d'observer des pH supérieurs à 8,5 dans des eaux stagnantes (marais, étangs, barrages) dans lesquelles il y a une forte décomposition de matière organique. D'après Meybeck (1984), les eaux les plus chargées ont des pH plus élevés, ce qui est le cas dans les bassins évaporitiques et/ou carbonatés dans lesquels les pH peuvent atteindre 8 ; alors que les eaux drainant des grès, des granites ou des gneiss ont des pH plus faible de l'ordre de 6,7.

B.1.2. PH ET PERTURBATIONS ANTHROPIQUES

Le pH des eaux naturelles est sensible aux perturbations anthropiques. Ainsi S. Khadija et al., 1999, montrent que la forte fertilisation azotée pratiquée sur le bassin de la Garonne augmente les taux d'érosion en favorisant la dissolution des carbonates ce qui a pour conséquence directe de rendre les eaux plus basiques. Probst et al., 1990, ont montré que, sur le bassin versant de Strengbach (Vosges, 58 km sud-ouest de Strasbourg) subissant de fortes entrées atmosphériques anthropiques (villes, usines chimiques) venant des pays de l'est (notamment en hiver et au printemps par forts vents d'est), les concentrations en NO_3^- des précipitations sont gouvernées par les NO_x atmosphériques et que l'acidité des pluies est en majorité due au SO_2 atmosphérique. D'autres auteurs (Gorham et al., 1984, Irwin and Williams, 1988) ont fait le même constat dans certaines régions du globe balayées par la pollution. Ces deux constituants, NO_3^- et plus encore SO_4^{2-} , font baisser le pH en dessous de 5,6 par l'intermédiaire de la dissolution dans l'atmosphère de leurs acides respectifs HNO_3 et H_2SO_4 . Un pH de 5,6 est normalement attendu pour une eau en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Galloway et al., 1976 ; Sigg et al., 1994) ; en dessous de cette limite, la pluie est dite acide. Ces pluies acides qui retombent sur la biosphère influencent bien évidemment les pH des eaux de rivière.

B.1.3. PH ET CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DES EAUX DU BASSIN DE LA GARONNE

Dans l'Annexe III 16 nous avons reporté les valeurs des pH, des concentrations en ions majeurs dans la phase dissoute ainsi que la force ionique de l'ensemble des rivières étudiées. Mis à part l'Ariège à Foix et l'Agout, l'ensemble des pH sont situés aux environs de 8 (7,95 à 8,17) tandis que les forces ioniques sont comprises entre 3000 et 7000 $\mu\text{mol/l}$. Ces résultats sont en accord avec ceux de Meybeck (1984) déjà évoqués ci-dessus.

Les pH plus faibles sur l'Ariège à Foix (7,41) et l'Agout (7,77) sont liés à leur origine granitique respectivement dans les bassins Pyrénéens et la montagne noire. Cependant, étant donné la charge ionique de l'Agout, on pourrait s'attendre à des pH plus élevés. Ceci suggère des entrées acides d'origine anthropique ; cette hypothèse est confortée (en l'absence de roches évaporitiques) par le fait que les concentrations en Na^+ , K^+ , Cl^- et NO_3^- sont parmi les plus élevées avec celles du Gers et de la Baïse. Ces éléments sont liés aux

rejets de sels et autres acides utilisés dans les industries de mégisserie des villes de Castres, Lavaur, Mazamet.

Le Gers et la Baïse sont les rivières dont la charge ionique est la plus élevée. Il est donc logique que leur pH compte parmi les plus basiques de notre étude (juste derrière celui de l'Ariège à Clermont le Fort). On trouve sur ces deux rivières les concentrations les plus élevées de notre étude en Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} du fait du fort développement de l'activité agricole qui utilise, entre autres comme substances, de fortes quantités d'engrais NPK.

Si l'on observe l'évolution des pH de l'Ariège et de la Garonne d'amont en aval, plus la charge ionique s'accroît lorsque les rivières arrivent en plaine au contact des roches carbonatées, plus les pH augmentent (on reste toujours en accord avec le raisonnement de Meybeck, 1984). Cependant, sur la Garonne cette évolution est contrariée par le passage de la ville de Toulouse où, comme on a pu le voir lors d'autres campagnes, de nombreux rejets liés aux activités humaines (usine de la grande paroisse, usine de retraitement des eaux usées de Ginestous ..) changent la géochimie des eaux de la Garonne. Ainsi de Muret à Gagnac le pH se voit diminué et les concentrations en Na^+ , K^+ , Cl^- et NO_3^- d'origine anthropique au contraire croient.

Enfin, si l'on regarde les compositions en éléments majeurs dissous du Salat et de la Garonne à Roquefort, elles sont similaires ; ce qui n'a rien d'étonnant car si proche des Pyrénées, leurs eaux ont cheminé sur des soubassements identiques. Toutefois, la concentration en chlore dans le Salat est beaucoup plus élevée. On peut l'attribuer soit à des roches évaporitiques locales soit à des rejets de la ville de Saint-Girons (usine de pâte à papier ?).

B.1.4. ENTREES ATMOSPHERIQUES SUR LE BASSIN

La concentration C_i en éléments majeurs dissous des précipitations peut être estimée à partir des rapport C_i/Cl^- (eq/eq) établis par Meybeck, 1986 et l'équation $\text{Cl}^- = 0,179 - 0,382 * \text{Log}(\text{Log}(d))$ (Ulrich et al., 1994) où Cl^- est la concentration en chlore dissous dans les précipitations en meq/l et d la distance à l'Océan en km. Les concentrations des précipitations en Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-} ainsi calculées dans le Tableau III 6 ne tiennent compte que de la composante océanique .

Le point de prélèvement le plus proche de l'Océan situé à environ 200 km dans les terres (Garonne à Port Sainte Marie) sera celui pour lequel les concentrations C_i seront censées être les plus élevées. Si l'on compare les concentrations en éléments majeurs dissous estimées dans les précipitations (Tableau III 6) avec celles mesurées dans nos eaux (Annexe III 16) on peut considérer que la composante géologique dans nos eaux est «prépondérante» par rapport à la composante atmosphérique. En effet, on observe un rapport de l'ordre de 10 entre les concentrations à Port Sainte Marie et celles du modèle pour des éléments comme le Cl^- et le Na^+ censés être pour l'essentiel d'origine marine.

Cependant un certain nombre de points restent à éluder. En particulier sur les éléments censés subir des pressions anthropiques qui se superposent à la composante géologique :

- (a) Influences des perturbations méditerranéennes ?
- (b) Estimation des concentrations en NO_3^- dans les précipitations et ordre de grandeur des dépôts secs ?
- (c) Estimation de l'influence anthropique dans les précipitations en particulier pour NO_3^- et SO_4^{2-} ?

- (a) En admettant que l'on puisse appliquer le même type de loi et sachant que le point de prélèvement le plus proche de la méditerranée est à environ 150 km, on arrive à la même conclusion (empreinte géologique prépondérante par rapport à l'atmosphérique méditerranéenne).

- (b) Ferrier, 1998 (Tableau III 7) a mesuré, au-dessus de la ville de Toulouse, les concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} respectivement 16,7 $\mu\text{mol/l}$ et 17,9 $\mu\text{mol/l}$ dans les précipitations et 4,1 $\mu\text{mol/l}$ et 24,7 $\mu\text{mol/l}$ pour les dépôts secs. Toutefois, même si ces valeurs représentent environ 1/3 pour les nitrates et 1/7 pour les sulfates des concentrations des eaux de la Garonne aux environs de Toulouse, ces valeurs ne peuvent être considérées comme représentatives de l'ensemble du bassin.
- (c) Enfin, si l'on compare le Tableau III 6 et le Tableau III 7 en considérant que Toulouse est à environ 250 km à vol d'oiseau de l'océan, les résultats sont cohérents pour le Na^+ , le Cl^- et le Mg^{2+} . Le « modèle » tiré de Meybeck, 1986 et Ulrich et al., 1994, n'intégrant pas les sources anthropiques, ceci suggère que le Na^+ et le Cl^- dans les pluies sont en totalité d'origine océanique et que le Mg^{2+} provient des aérosols carbonatés arrachés par érosion naturelle. Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les pluies étant en général liés aux aérosols carbonatés, les écarts observés sur le Ca^{2+} sont très probablement liés aux problèmes d'interférences isobariques lorsqu'on mesure cet élément par ICP-MS. Quant au K^+ , les écarts entre modèle et mesures peuvent être attribués à un effet anthropique et/ou un défaut du modèle. Enfin, avec un saut de concentration de 3,4 $\mu\text{mol/l}$ (modèle) à environ 22 $\mu\text{mol/l}$, il apparaît clairement que le SO_4^{2-} dans les précipitations au-dessus de Toulouse est fortement marqué par les panaches anthropiques.

Tableau III 6 : Estimations des concentrations en éléments majeurs dissous des précipitations en fonction des distances à l'océan d'après Meybeck, 1986 et Ulrich et al., 1994.

C_i $\mu\text{mol/l}$	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{--}
C_i/Cl^-	0.85	0.018	0.037	0.19	0.004	1	0.1
150 km	42.5	0.9	1.9	9.5	0.2	50.0	5.0
200 km	34.6	0.7	1.5	7.7	0.2	40.7	4.1
250 km	28.8	0.6	1.3	6.4	0.1	33.9	3.4
300 km	24.2	0.5	1.1	5.4	0.1	28.5	2.9

Tableau III 7 : Concentrations en éléments majeurs des précipitations (phase dissoute et totale) et des aérosols au dessus de la ville de Toulouse (Ferrier, 1998).

C_i $\mu\text{mol/l}$	* Na^+	* K^+	* Ca^{2+}	* Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{--}	NO_3^-
Précip. Diss ¹	33.3	3.0	7.1	3.3	42.8	17.9	16.7
Précip. Total. ¹	25.8	3.2	10.6	5.0			
Aérosol ²	26.1	7.9		4.5	28.1	24.7	4.1

¹35% de la pluviosité annuelle

² estimation sur 5 jours de prélèvement

* Mesuré par ICP-MS

B.1.5. ORIGINES GEOLOGIQUES DES EAUX

La charge en éléments majeurs dissous des eaux de rivières a essentiellement pour origine, le cheminement des eaux à travers deux principaux couverts lithologiques qui sont les roches carbonatées et les roches silicatées. Les teneurs en éléments majeurs tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- et Sr^{2+} (« homologues géochimiques » du Ca^{2+}) présents dans la phase dissoute des eaux de rivière donne des informations précieuses concernant leur origine géologique (Négre et al., 1993 ; Negrel et Deschamps, 1996 ; Grosbois, 2000 ; Roy et al., 1999 ; Semhi et al., 2000a). L'analyse des teneurs en éléments majeurs se fait alors classiquement dans des graphes du type concentration vs concentration ou rapport de concentrations vs rapport de concentrations permettant d'identifier les réservoirs de mélange. Les roches carbonatées sont en général riches en Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+} , alors que les roches silicatées sont riches en K^+ . Ainsi, K^+ et Na^+ (en tant que traceurs de sources marines) sont utilisés comme éléments normalisateurs. Ce traitement des données avec leurs commentaires détaillés est reporté dans l'Annexe III 20, Annexe III 21, Annexe III 22 et Annexe III 23. Les principaux résultats tirés de ces graphes sont les suivants :

DOMINATION DES ROCHES CARBONATEES

L'ion HCO_3^- est la parfaite illustration de la signature géologique qu'une roche peut laisser dans une eau de rivière. Près de la moitié du bassin de la Garonne est constituée de roches carbonatées (mollasses calcaires et calcaire de massif). Il présente donc naturellement, parmi les éléments majeurs, les concentrations les plus élevées dans nos eaux (Annexe III 16). Ceci se traduit par de fortes corrélations dans les graphes HCO_3^- vs $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Annexe III 20) pour l'ensemble des rivières, avec une pente égale ou très proche de 2. Un tel comportement est caractéristique d'une prédominance de l'équilibre CO_2 (atmosphérique, émission des sols)/dissolution des roches carbonatées (calcite, dolomite) dans cette partie du bassin Adour Garonne (Amiotte Suchet et Probst, 1993). Pour le Gers et la Baise, les points s'écartent significativement de cette pente de 2 (pente de 1,4), un effet sûrement lié à un apport des roches silicatées.

APPORT MARINS NEGLIGEABLES

Comme on l'a vu plus haut, les bassins versants subissent également des influences marines selon leur proximité aux côtes. Na^+ et Cl^- en sont de parfaits traceurs ; 0,85 est alors la valeur typique du rapport Na^+/Cl^- caractérisant l'origine marine des apports.

Mis à part la Garonne à Roquefort, le Gers et la Baise, la plupart des eaux ont des rapports molaires proches de 1 dans le graphe Na^+ vs Cl^- (Annexe III 21) qui est celui de la dissolution de l'halite. Ces corrélations Na^+/Cl^- montrent de toute évidence que l'influence des aérosols marins en provenance de l'atlantique ou de la méditerranée est minime. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Ulrich et al. (1994) pour qui les précipitations continentales ayant lieu à plus de 50 km des côtes sont très peu chargées en aérosols marins.

Cependant, l'ensemble des points voient leurs concentrations en Na^+ translatées positivement au-dessus de cette pente de 1. Cet écart général des concentrations en Na^+ , en l'absence de roches évaporitiques, a probablement pour origine l'activité humaine (agriculture, rejets domestiques et industriels). Cette hypothèse est d'autant plus probable que lorsqu'on s'éloigne des Pyrénées pour aller vers des zones plus anthropisées, sur la Garonne de Roquefort à Port Sainte Marie (zone plus agricole) en passant par Gagnac (zone plus urbaine), cet écart croît.

Avec des valeurs de 2,73 pour la Garonne à Roquefort, de 0,39 pour le Gers et de 0,31 pour la Baise, ces rivières ont des rapports Na^+/Cl^- qui s'écartent significativement de 1. Ceci peut être lié à différents facteurs : dépôts évaporitiques locaux et/ou des apports agricoles (engrais NPK) et/ou atmosphériques (proximité de l'océan) pour les rivières Gasconnes

et/ou pour la Garonne des contributions industrielles (papeteries de la ville de Saint Gaudens).

EVIDENCE DE DEUX GRANDS RESERVOIRS

Dans les graphes $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Na^+$ vs Sr^{2+}/Na^+ Annexe III 22 (A et B), et de Mg^{2+}/K^+ vs Sr^{2+}/K^+ Annexe III 23(A), l'ensemble des eaux prélevées, à l'exclusion de l'Ariège, présente des corrélations linéaires remarquables avec des coefficients de corrélation allant de 0,80 à 0,99.

De telles corrélations suggèrent que les eaux de la Garonne et de ses affluents ont essentiellement pour origine deux grands réservoirs :

- le premier carbonaté avec des rapports $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Na^+$ et Sr^{2+}/Na^+ élevés ; et des roches silicatées pauvres en Mg-Fe,
- le second avec des rapports $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Na^+$ et Sr^{2+}/Na^+ faibles.

Cependant, les rivières du Massif Central ont des pentes différentes de celles des Pyrénées en Mg^{2+}/K^+ versus Sr^{2+}/K^+ . Ces pentes peuvent être attribuées à une dominante des roches basaltiques par rapport aux roches métamorphiques dans la lithologie du Massif central et spécifiquement sur le bassin du Tarn, plus que sur celui de l'Agout.

Enfin, sur l'Ariège, les mauvais coefficients de corrélation (0,36) attestant d'une dispersion des points $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Na^+$ versus Sr^{2+}/Na^+ tendent à démontrer que pour cette rivière ces éléments Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+} sont issus d'un mélange plus complexe (troisième réservoir ?).

B.2. CONCENTRATIONS EN METAUX TRACE DANS LES EAUX DU BASSIN DE LA GARONNE

Les concentrations moyennes, minimales et maximales, en métaux trace de la phase dissoute et de la phase totale des 12 prélèvements mensuels pour les 11 sites de cette étude sont reportées dans les Figure III 14 et Figure III 15. Les données dans la littérature, en particulier les seuils de pollution, étant moins abondantes concernant la phase totale, nous ne discuterons ici que des concentrations de la phase dissoute. Nous verrons plus loin, lors d'une discussions, que ces deux phases sont plus ou moins intimement liées selon la nature de l'élément. D'autre part, ce sont bien les teneurs en métaux trace dissous qui semblent les plus préoccupantes au premier abord car plus facilement assimilables par l'homme (eau courante filtrée) et les plantes. Comme on l'a vu en introduction, les particules à la surface desquelles les métaux peuvent s'adsorber, n'en demeurent pas moins un danger potentiel par absorption directe (poissons) ou indirecte par cumul dans l'environnement (irrigation, épandages des boues d'épuration, dépôts atmosphériques...).

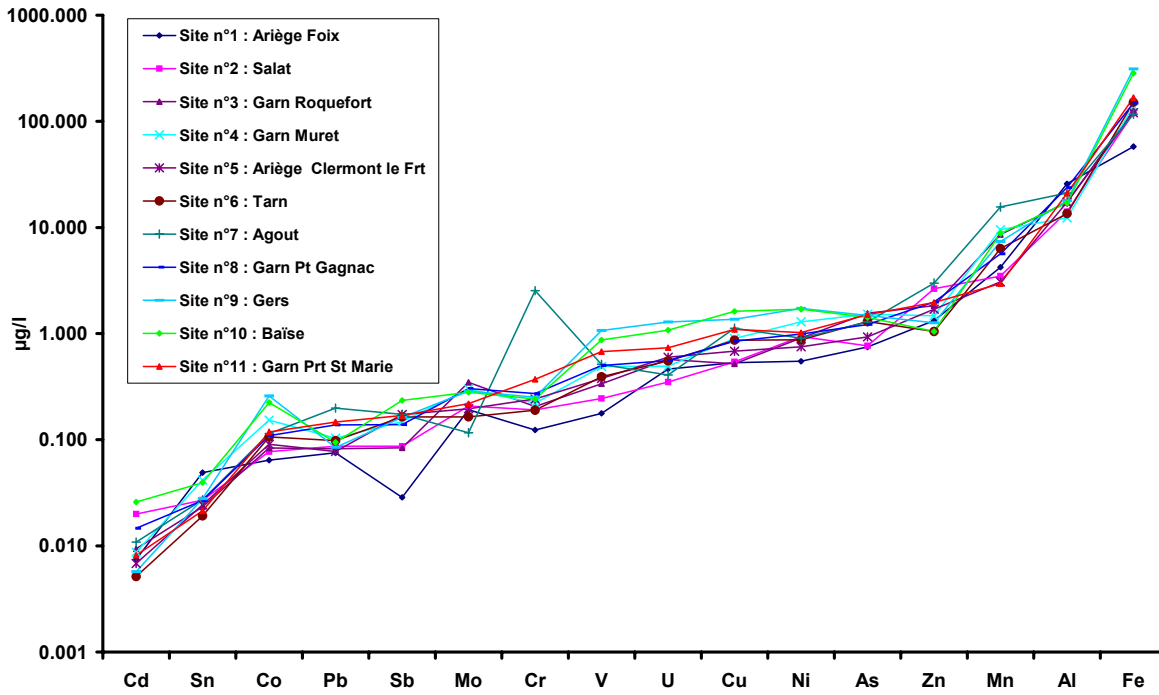
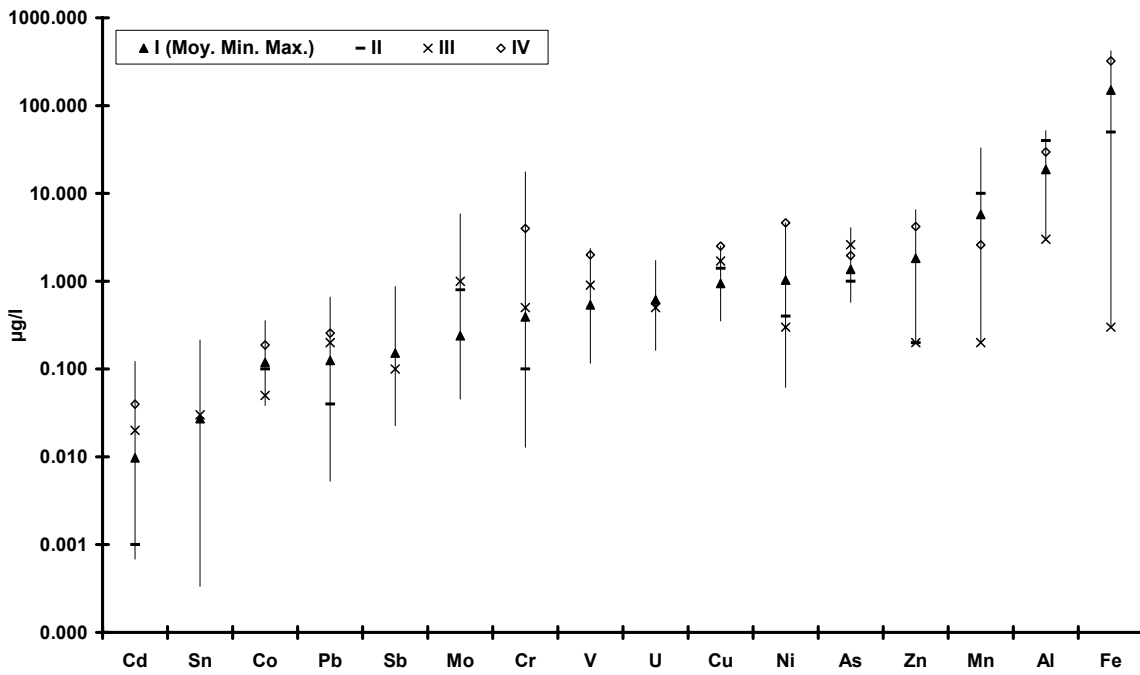


Figure III 14 : Concentrations moyennes en éléments trace de la phase dissoute des rivières étudiées du bassin de la Garonne.



- (I) ▲ et I Rivières du bassin de la Garonne: ▲ moyenne, I (minimum, maximum) (prélèvements d'avril 1998 à mars 1999).
- (II) - Schiller et Boyle, 1985, 1987 ; Meybeck, 1988 ; Meybeck et Helmer, 1989 (fleuves considérés non pollués).
- (III) x Merian, 1991 et Forstner et Wittmann, 1981 (seuil de pollution).
- (IV) ◇ Roy, 1996 : la Seine à Paris (Île St. Louis) moyenne de 6 prélèvements de 1994 à 1995.

Figure III 15 : Comparaison, avec d'autres études, des concentrations en métaux trace de la phase dissoute des eaux du bassin de la Garonne.

Les Figure III 14 et Figure III 15 permettent de tirer un certains nombre d'enseignement concernant les teneurs en éléments trace dissous des rivières étudiées :

B.2.1. VARIABILITE DES TENEURS SUR LE BASSIN

Les rivières du bassin de la Garonne présentent des teneurs en métaux trace dissous plus ou moins élevées.

- L'Ariège à Foix et le Salat présentent les teneurs les plus faibles.
- Par ordre croissant, c'est sur la Garonne à port Sainte Marie, l'Agout, la Baïse et enfin le Gers que l'on rencontre les concentrations les plus élevées.

Ces deux dernières rivières, Baïse et Gers, présentent des teneurs en (Cr, As, Mn), (U, Cu, Ni), Co, (V, Fe), Sb respectivement 2, 3, 4, 5 et 7 fois plus élevées que celles de l'Ariège à Foix. Enfin, la Garonne à Port Sainte Marie présente des niveaux de concentration 2, 3 et 4 fois plus élevés en (Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, As), Cr et V que l'Ariège à Foix.

- Certaines rivières ont des teneurs élevées en certains éléments.

Malgré ses faibles teneurs en métaux trace l'Ariège à Foix présente les concentrations les plus élevées en Sn (0,049 µg/l, proches de celles du Gers et de la Baïse) et en Al (23,7 µg/l). On peut faire la même remarque à propos du Zn sur le Salat dont la concentration de 2,65 µg/l est, avec celle de l'Agout 2,99 µg/l, la plus élevée du bassin. La Baïse présente également la valeur la plus élevée en Cd (0,026 µg/l) ; valeur proche de celle du Salat. L'Agout présente des concentrations significativement élevées en Zn, Pb, Mn, Sb et Cr avec respectivement des facteurs 2, 3, 4, 6 et 20 par rapport à l'Ariège à Foix. A noter que sa concentration en Mo de 0,12 µg/l est la plus faible des 11 sites de l'étude.

B.2.2. TENEURS DU BASSIN DE LA GARONNE ET SEUILS DE CONTAMINATION

Si l'on se réfère aux valeurs les plus drastiques de concentrations seuils en métaux trace rencontrées dans la littérature (Merian, 1991 ; Forstner et Wittmann, 1981 ; Schiller et Boyle, 1985, 1987 ; Meybeck et Helmer, 1989) au-delà de laquelle une rivière est considérée comme polluée:

- Les valeurs minimales que l'on peut mesurer sur les sites de notre étude leur sont toujours inférieures ou égales.
- Les valeurs moyennes des concentrations en éléments trace de l'ensemble des rivières du bassin de la Garonne leur sont supérieures d'un facteur 3 pour le Pb et le Co, 4 pour le Cr et le Ni, 6 pour l'Al, 10 pour le Zn et le Cd, 34 pour le Mn, 500 pour le Fe.
- Par contre, les valeurs maximales sur notre bassin d'étude sont toujours supérieures ou égales (Cu, Ni) aux maximales de la littérature.

B.2.3. TENEURS DE LA GARONNE ET DE LA SEINE

Nous avons confronté nos données à celles de la Seine dont le bassin d'une superficie avoisinante à la nôtre (44 300 km² contre 52000 km² pour la Garonne) présente également des signes d'anthropisation (Roy, 1996). Les concentrations moyennes sur l'ensemble des rivières du bassin de la Garonne sont 2 fois moins élevées en (Pb, As, Zn, Fe), 4 fois moins en (Cu, Cd, V, Ni) et 9 fois moins en Cr en comparaison à celles de la Seine sur l'Isle Saint Louis.

CONCLUSION :

(A) LES RIVIERES ETUDIEES SEMBLANT PRESENTER DES SIGNES DE CONTAMINATION en particulier en Pb, Co, Ni, Cr, Zn et Cd.

Les teneurs maximales en ETM mesurées sur le bassin sont supérieures aux seuils de pollutions généralement indiqués par la littérature (Figure III 15). Les valeurs moyennes et minimales mesurées sur le bassin sont toujours supérieures aux minimales de ces seuils.

(B) L'ARIEGE A FOIX ET LE SALAT PARAISSENT ETRE LES RIVIERES LES MOINS CONTAMINEES. CEPENDANT, ELLES PRESENTENT TOUT DE MEME DES CONCENTRATIONS ELEVEES, EN SN POUR LA PREMIERE, ET EN CD ET ZN POUR LA SECONDE.

(C) PAR ORDRE CROISSANT, LA GARONNE EN AVAL, L'AGOUT, LA BAISE ET LE GERS SONT LES RIVIERES QUI PRESENTENT LES SIGNES DE CONTAMINATION LES PLUS MARQUES : en se référant à l'Ariège a Foix (× : rapport des concentrations), les éléments dont les niveaux sont les plus élevés sont pour la Garonne (Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, As) (×2), Cr (×3) et V (×4), pour l'Agout le Zn (×2), Pb (×3), Sb (×6) et surtout le Cr (×20) enfin pour le Gers et la Baise le (Cr, As) (×2), (Cu, Ni) (×3) ainsi que le Cd (×3) (seulement pour la Baise), Co (×4), V (×5), Sb (×7).

(D) LE BASSIN DE LA GARONNE PARAIT MOINS CONTAMINE EN METAUX TRACE QUE CELUI DE LA SEINE DONT L'ACTIVITE INDUSTRIELLE EST PLUS INTENSE : (PB, AS, ZN, FE) (×2), (CU, CD, V, NI) (×4), CR (×9).

Ces différences de niveaux de concentration en métaux trace par rapport aux données bibliographiques font apparaître des contaminations plus ou moins élevées. Les Bassins versants ayant des géologies et des situations géographiques différentes, l'activité de l'homme y étant plus ou moins développée, l'origine de ces teneurs plus ou moins élevées restent encore à déterminer de façon plus véridique : Contaminations anthropiques et/ou naturelles d'origine géologique ? Ou sont localisées des sources de contamination ? Quel mode de transport des éléments ? Comment quantifier la contamination ? Ce sont les questions auxquelles nous tenterons de répondre dans la suite de ce chapitre.

C. MODE DE TRANSPORT DES METAUX TRACES : S (%) D'ELEMENTS DISSOUS

Afin de déterminer le mode de transport des éléments métalliques dans nos rivières nous avons calculé le rapport S entre les concentrations de la phase dissoute (< 0,22 µm) et celles de la phase totale. Les valeurs de S exprimées en % de

la phase totale sont retranscrites dans l'Annexe III1 - 1. L'étude de cette variable S, doit nous permettre de déterminer si un élément X est préférentiellement transporté par la phase aqueuse ou particulaire.

C.1. FORME THEORIQUE DE S

Pour un élément X, l'équation de conservation de la masse est la suivante:

$$[X]_T \times M_T = [X]_S \times M_S + [X]_P \times M_P$$

avec :

$[X]_T$: concentration totale d'un élément X par kg d'eau (µg/kg)

M_T : masse totale regroupant la phase dissoute et particulaire en kg

$[X]_S$: concentration du même élément dans la phase dissoute (µg/kg)

M_S : masse de la phase dissoute en kg

$[X]_P$: concentration de ce même élément dans la phase particulaire (µg/kg)

M_P : masse de particules sèches en kg

D'autre part la conservation de la masse totale nous impose :

$$M_T = M_S + M_P$$

Si l'on pose :

$$MES = \frac{M_P}{M_T}$$

MES : matières en suspensions, quantité de particules sèches transportées par litre d'eau de rivière (kg/kg)

Alors :

$$\boxed{[X]_T = [X]_S \times (1 - MES) + [X]_P \times MES}$$

Equation III1 - 1 : Relation liant les matières en suspension et les concentrations dans les différentes phases (totale, dissoute et particulaire).

On introduit maintenant, dans cette dernière équation, le coefficient de partage K_d d'un élément X entre la phase particulaire et dissoute de la façon suivante :

$$K_d = [X]_P / [X]_S$$

Alors l'Equation III1 - 1 devient :

$$[X]_T = [X]_S \times (1 - MES) + [X]_S \times K_D \times MES$$

La phase soluble S en s'exprime alors de la façon suivante :

$$S = \frac{[X]_S}{[X]_T} = \frac{1}{1 + (K_D - 1) \times MES}$$

Equation III1 - 2 : Relation liant la proportion de phase soluble, le coefficient de partage d'un élément et les MES.

On voit très bien à travers cette dernière formule que la quantité de particules dans un volume unitaire d'eau de rivière (MES) et la réactivité d'un élément vis-à-vis de la phase particulaire représentée par K_D jouent un rôle primordial dans la proportion S d'éléments présents en solution. La quantité et la qualité des MES, elles-mêmes fonction d'autres paramètres (sols, géologie, météorologie..), sont en étroite liaison avec la turbidité de la rivière et donc avec son débit. K_D , lui, est fonction des propriétés physico-chimiques de l'élément et des particules (surface spécifique, particules plus ou moins organiques). Les courbes théoriques de S vs MES paramétrées en fonction de K_D sont représentées sur la Figure III1 - 1.

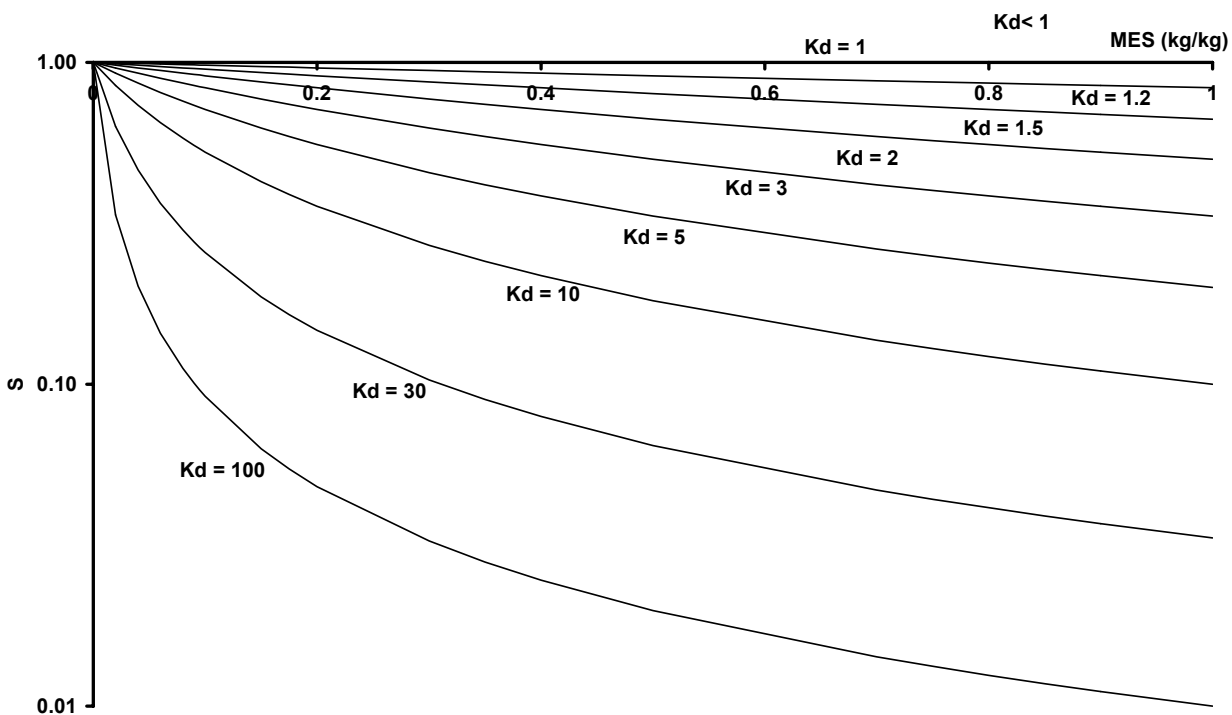


Figure III1 - 1 : Variations théoriques de la proportion de phase dissoute S , en fonction des MES d'après l'Equation III1 - 2.

Ce réseau de courbes (Figure III1 - 1) peut s'expliquer simplement en considérant différentes valeurs de K_d :

(1) $K_d \gg 1$: ELEMENT TRANSPORTE ESSENTIELLEMENT PAR LA PHASE SOLIDE

$$\text{Alors } S = \frac{1}{1 + K_D \times \text{MES}}$$

S se comporte comme l'inverse de MES, avec K_D agissant comme un paramètre d'inflexion de la pente. Plus K_D est faible plus la pente est faible et plus l'élément se rapproche du comportement d'un soluble.

(2) $K_d = 1$: ELEMENT TRANSPORTE AUTANT PAR VOIE SOLIDE QUE DISSOUTE

$$\text{Alors } S = 1$$

(3) $K_d \ll 1$: ELEMENT TRANSPORTE SOUS FORME SOLUBLE

$$\text{Alors } S = \frac{1}{1 - \text{MES}}$$

S devient légèrement supérieur à 1 mais reste proche de 1 car MES, en règle générale dans le milieu naturel, reste petit devant 1.

C.2. FORME SIMPLIFIEE DE S

D'un point de vue plus pratique (proche de la réalité du terrain), si l'on reprend l'Equation III1 - 1 en considérant que la masse de particules est négligeable (ordre du gramme) devant la masse totale (de l'ordre du kg). Cela équivaut à dire alors que la densité est proche de 1 et que les MES sont négligeables devant 1.

Phase soluble S et particulaire P sont liées par les relations suivantes :

$$[X]_T = [X]_S + \text{MES} \times [X]_P$$

Avec : $[X]_T$ et $[X]_S$ en $\mu\text{g/l}$, MES en g/l, $[X]_P$ en $\mu\text{g/g}$

$$\text{Si : } S = \frac{[X]_S}{[X]_T} \text{ et } P = \frac{\text{MES} \times [X]_P}{[X]_T}$$

Cette expression exprimée en pourcent (%) devient alors :

$$100\% = S(\%) + P(\%)$$

$S(\%)$: phase soluble exprimée en % de la phase totale

$P(\%)$: phase particulaire exprimée en % de la phase totale

Equation III1 - 2 : Equation simplifiée liant phase aqueuse S et phase particulaire P en %.

D'un point de vue pratique, dans le cas des éléments majoritairement transportés par la phase particulaire, la concentration par litre d'eau est directement proportionnelle à la teneur en MES. Dans le cas des éléments dont le transport est mixte, il est nécessaire de quantifier les termes $[X]_T$ ou $MES \times [X]_P$ afin d'évaluer les proportions de chaque mode de transport (S et P en %) et d'en déduire la phase préférentielle par laquelle l'élément est véhiculé dans la rivière. Pour des raisons méthodologiques nous avons opté pour la mesure $[X]_T$, on a alors directement accès à l'intégralité de la quantité d'élément transporté par la rivière. Enfin pour les éléments transportés par la phase aqueuse, leur concentration est identique avant et après filtration et donc indépendante de la quantité de MES.

C.3. RESULTATS, INTERPRETATIONS DE S (%)

Les valeurs calculées de S (%) pour une gamme d'éléments traces sont présentées dans deux séries de figures :

DANS UNE PREMIERE SERIE LES MOYENNES ANNUELLES DE S (%) CALCULEES POUR L'ENSEMBLE DES SITES SONT REPRESENTEES EN CLASSANT LES METAUX DE FAÇON A OBTENIR UNE VARIATION CONTINUE CROISSANTE DE S :

- Sur la Figure III1 - 2 ont été retracées les moyennes annuelles de chacun des 11 sites étudiés ainsi que la moyenne de l'ensemble des rivières du bassin.
- Sur la Figure III1 - 3 sont reportées les moyennes annuelles de S , en 3 sites stratégique de la Garonne : le site le plus en amont (Roquefort sur Garonne), celui juste en aval de Toulouse (Gagnac) et celui situé à son exutoire (Port Sainte Marie). Nous avons également reporté sur ce graphique les valeurs de la Seine et des fleuves mondiaux non pollués.

DANS UNE DEUXIEME SERIE DE FIGURES, NOUS AVONS REPORTE LES VALEURS DE S (%) VS CONCENTRATIONS EN L'ALUMINIUM TOTAL ($[AL]_T$) :

Nous avons vu précédemment que S est une fonction du taux de MES. C'est en partant de ce constat que nous avons tracé cette série de graphiques. L'aluminium a été choisi comme « traceur » des MES plutôt que les débits, pour plusieurs raisons :

- Il est, avec Sn , l'élément le plus insoluble auquel on ait à faire et ce sur l'ensemble des sites étudiés (Figure III1 - 3). L'aluminium est donc uniquement véhiculé sous forme particulaire. D'autre part, nous utiliserons plus tard cet élément comme référence lors du calcul du facteur d'enrichissement.

— Enfin, travailler avec $[Al]_T$ permet de s'affranchir du modèle de reconstruction des débits.

Sur ces graphes, sont également reportés en vis-à-vis les débits (échelle de droite), afin d'examiner s'il existe effectivement une relation de corrélation entre débit et $[Al]_T$ (et donc MES). Pour chaque élément étudié, nous avons tracé la courbe de régression la plus en adéquation avec les données (méthode des moindres carrés, coefficients de corrélations r le plus faible). Un travail identique a été réalisé sur chaque point de prélèvement, les résultats (courbes de régression et valeurs de r) sont reportés dans l'Annexe III1 - 4. Cette deuxième série de graphiques comprend les figures suivantes :

➤ Figure III1 - 4 : Ce sont les moyennes annuelles de S et de $[Al]_T$ qui ont été reportées pour l'ensemble des sites d'étude.

➤ Figure III1 - 5 et Figure III1 - 6 :

Nous avons reporté les valeurs instantanées de S vs $[Al]_T$ respectivement pour les sites de Port Sainte Marie et de Muret. Le site de Port Sainte Marie a été pris comme exemple car il est situé à l'exutoire de notre bassin. Le site de Muret, lui, a été choisi car une crue y a été prélevée le 27/04/05, ce qui nous permettra d'étudier les conséquences que cela peut avoir sur S (%).

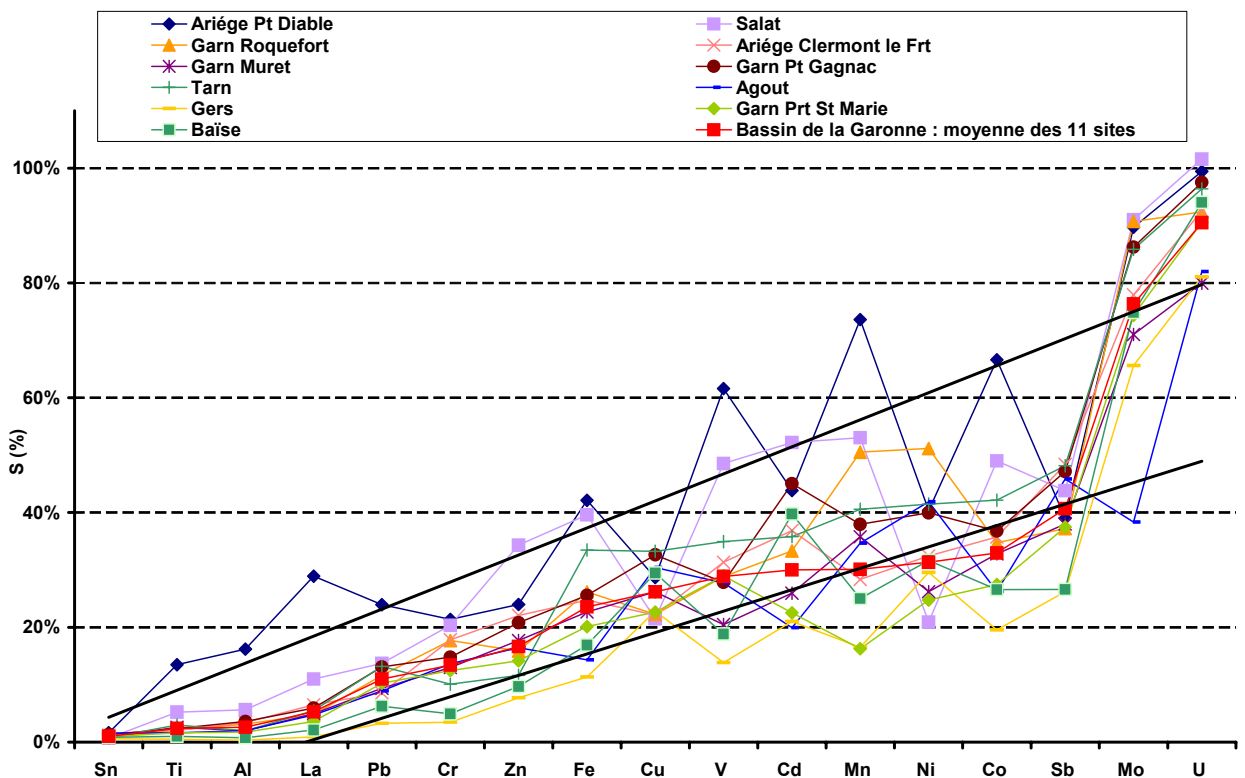


Figure III1 - 2 : Proportions de la phase dissoute S (%) moyennes annuelles pour les 11 sites de prélèvement du bassin de la Garonne.

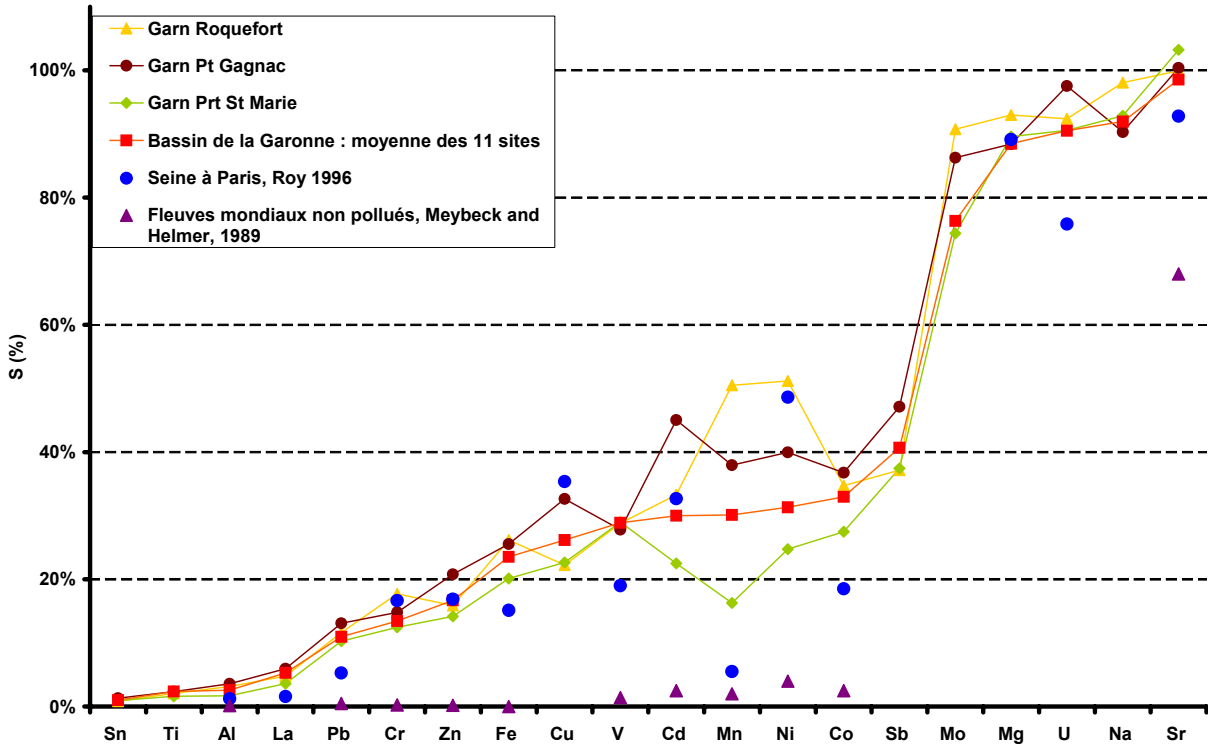


Figure III1 - 3 : Proportion d'éléments en solution S(%) moyenne annuelle en 3 sites de la Garonne comparée à d'autres rivières (Seine, fleuves mondiaux non pollués).

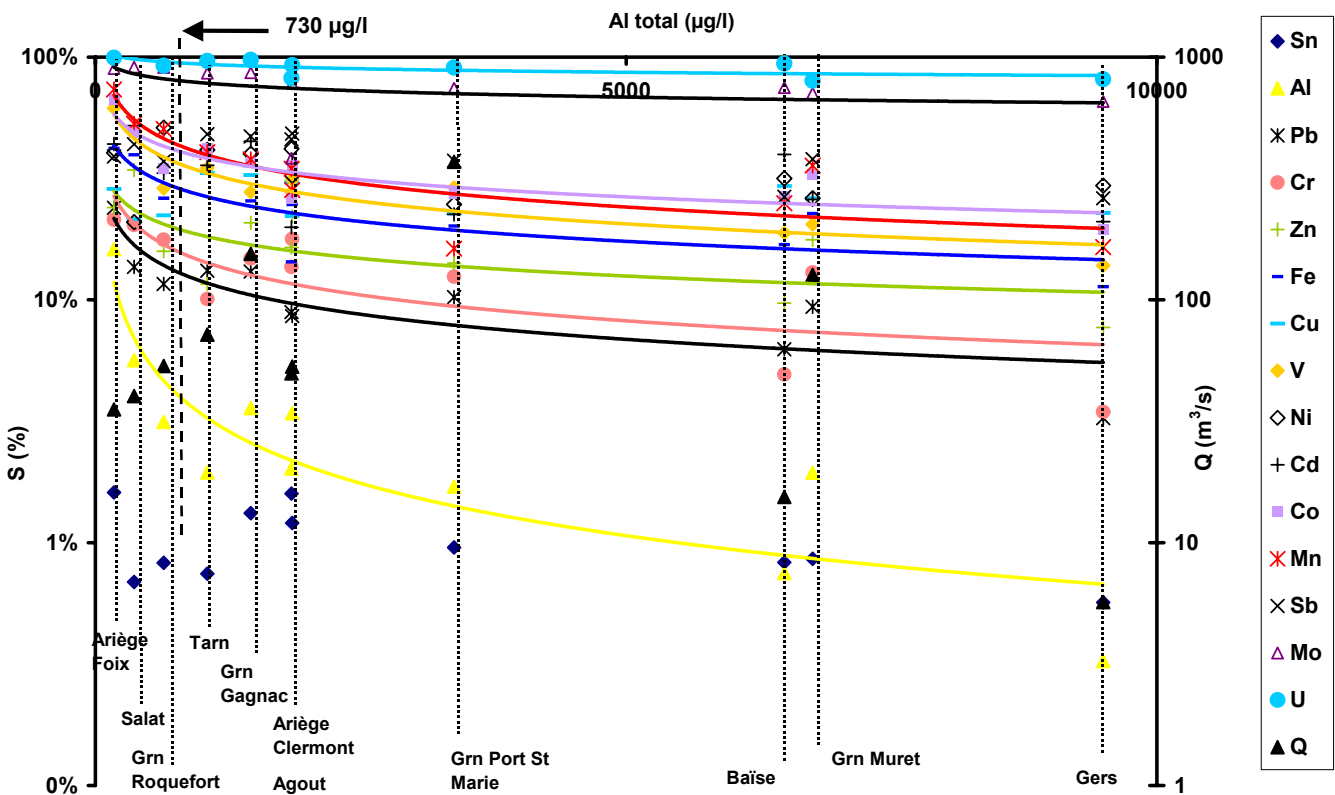


Figure III1 - 4 : Proportion de phase dissoute S(%) et débits en fonction de la concentration en Al total (moyennes annuelles) pour chacun des 11 sites prélevés sur le bassin de la Garonne.

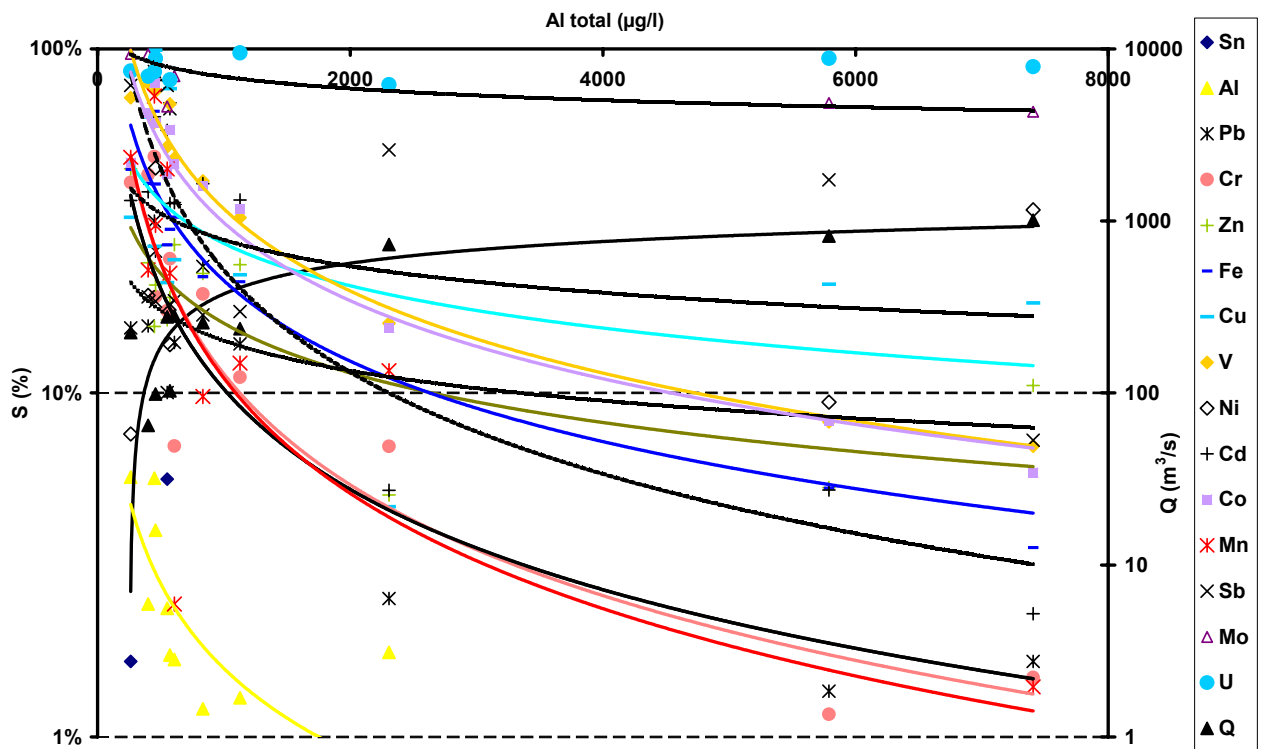


Figure III1 - 5 : Proportion de phase dissoute S (%) et débits en fonction de la concentration en Al total ($\mu\text{g/l}$) de la Garonne à Port Sainte Marie (exutoire).

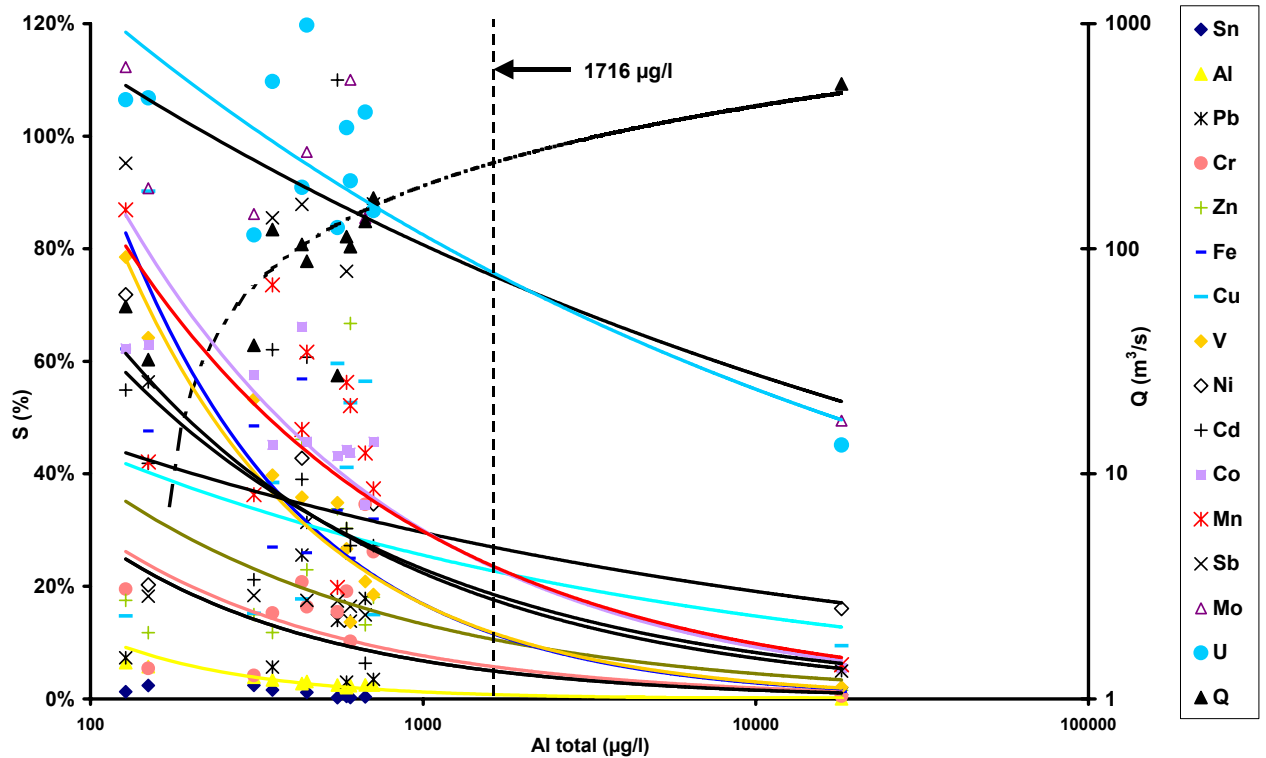


Figure III1 - 6 : Proportion de phase dissoute (%) et débits en fonction de la concentration en Al total ($\mu\text{g/l}$) de la Garonne à Muret.

L'examen des résultats de S(%) ainsi mis en forme dans ces graphiques permet de tirer un certain nombre d'enseignements :

- ⇒ **On observe un comportement similaire des métaux sur l'ensemble des rivières échantillonnées.**
On peut alors identifier clairement différentes classes comportementales de métaux trace.
- ⇒ **Un examen plus minutieux montre cependant une certaine variabilité de S(%) selon les rivières.**
- ⇒ **Similitude et différence par rapport à d'autres rivières :**
On constate une similitude entre nos mesures de proportions d'éléments dissous et celles des rivières de l'Europe de l'Ouest comme la Seine et une nette différence avec des fleuves mondiaux considérés comme non pollués.

Enfin, comme on l'a vu précédemment, un pic de crue a été échantillonné sur le site de Muret, nous étudierons les répercussions que cela peut avoir sur S(%)

C.3.1. COMPORTEMENT SIMILAIRE DES METAUX SUR L'ENSEMBLE DU BASSIN : DIFFERENTES CLASSES COMPORTEMENTALES DE METAUX

Sur les graphiques S(%) vs éléments (Figure III1 - 2 et Figure III1 - 3), les éléments chimiques ont été ordonnés de façon à donner une variation continue croissante de la variable S(%). Les éléments chimiques sont alors ordonnés par affinité croissante avec la phase particulaire.

(A) LES VALEURS DE S(%) S'ETALENT ENTRE DEUX GROUPES D'ELEMENTS EXTREMES TI, AL, LA D'UN COTE ET MG, NA, SR DE L'AUTRE.

On retrouve ici les propriétés bien connues des familles de ces éléments : Ti, Al (métaux) et La (terres rares) sont réputés pour être portés par la phase solide, Sr (métaux alcalins) et Mg, Na (alcalinaux terreux) sont véhiculés sous forme soluble en général.

(B) L'ENSEMBLE DES COURBES DANS LA REPRESENTATION S(%) VS ELEMENTS PRESENTENT UNE ALLURE SIMILAIRE QUEL QUE SOIT LE SITE.

Cette tendance est vérifiée autant pour les différents points échantillonnés le long de la Garonne ou ceux des autres rivières. Cela révèle un comportement similaire des métaux traces par rapport à la phase particulaire sur l'ensemble des rivières étudiées. Toutefois quelques variantes locales sont observées.

(C) L'ENSEMBLE DES DONNEES DES RIVIERES DU BASSIN, EN PARTICULIER POUR LE PB, CR, ZN, FE, V, MN, CO FORMENT DANS LA REPRESENTATION S(%) VS [AL]_T UN RESEAU DE COURBES D'ALLURE IDENTIQUE PARAMETREES PAR LE COEFFICIENT DE PARTAGE DE L'ELEMENT.

Quel que soit le site et l'élément, le type de courbe avec laquelle les données s'accordent le mieux sont de la forme $S\% = A/[Al]_T^{-b}$ (Figure III1 - 4 à Figure III1 - 6, Annexe III1 - 4). En effet, ce sont pour ces types de courbes que les coefficients de corrélation sont en général les plus significatifs.

Prenons l'exemple de la Figure III1 - 4. Sur cette figure, nous avons représenté les variations des moyennes annuelles de S(%) en fonction de celles en [Al]_T pour chacun des 11 sites. Puis nous avons tracé les courbes de régression qui s'accordent le mieux avec les données (méthode des moindres carrés, coefficient de corrélation r le plus faible). La

majorité des courbes de régressions sont du type : $S(\%) = \frac{A}{[Al]_T^b}$

Equation III1 - 3 : Equation liant S(%) et [Al]_T (µg/l)

avec :

	A	b	r
Al	4.81	0.72	0.89
Pb	1.27	0.34	0.85
Cr	1.66	0.35	0.77
Fe	1.75	0.27	0.84
V	2.86	0.31	0.94
Mn	3.59	0.32	0.85
Moyenne		0.32 ≅ 1/3	
Zn	0.97	0.24	0.71
Co	1.96	0.23	0.88
Moyenne		0.24 ≅ 1/4	
*Cu	2.E-06	0.27	0.15
*Ni	1.E-05	0.38	0.48
Cd	1.10	0.16	0.62
*Sb	2.E-05	0.46	0.76
Mo	1.41	0.085	0.43
U	1.31	0.048	0.72

* Régression linéaire du type -A[Al]_T +b.

Voici les remarques essentielles que l'on peut tirer de ce tableau :

- La première remarque d'importance : de nombreux éléments dont les S(%) sont faibles, inférieurs à 20%, présentent des corrélations remarquables (0,71 à 0,85). Il s'agit de Al, Pb, Cr, Fe, Zn .
- V, Co et Mn (30%<S(%)<60%) et U (S(%)>90%), présentent également de très bons coefficients de corrélations mais ne font pas parti de la famille précédente du fait de leurs valeurs de S(%) bien plus élevées.
- Enfin la majorité des éléments intermédiaires (30%<S(%)<60%) ne présentent aucune corrélation évidente, les valeurs de S(%) ont toutefois tendance à décroître lorsque [Al]_T augmente.

Il est maintenant difficile de relier A et b à des paramètres physicochimiques tels Kd et MES qui caractérisent l'interaction entre la phase solide et liquide au sein des solutions collectées. En effet, nous n'avons pas mesuré la concentration dans la phase particulaire ni la proportion de particules. De telles mesures, conjointement avec celles des concentrations en aluminium total ([Al]_T) ont été réalisé par Roy, 1996 sur la Seine. La Figure III1 - 7 représente les valeurs de S% vs [Al]_T mesurées sur la Seine (Roy, 1996) pour quelques éléments où les courbes d'ajustement sont les plus significatives. Ces données présentent également des courbes de corrélations de forme identique aux nôtres mais, d'après les calculs de l'auteur, elles sont paramétrées en Kd (exprimées en log(10³.Kd)).

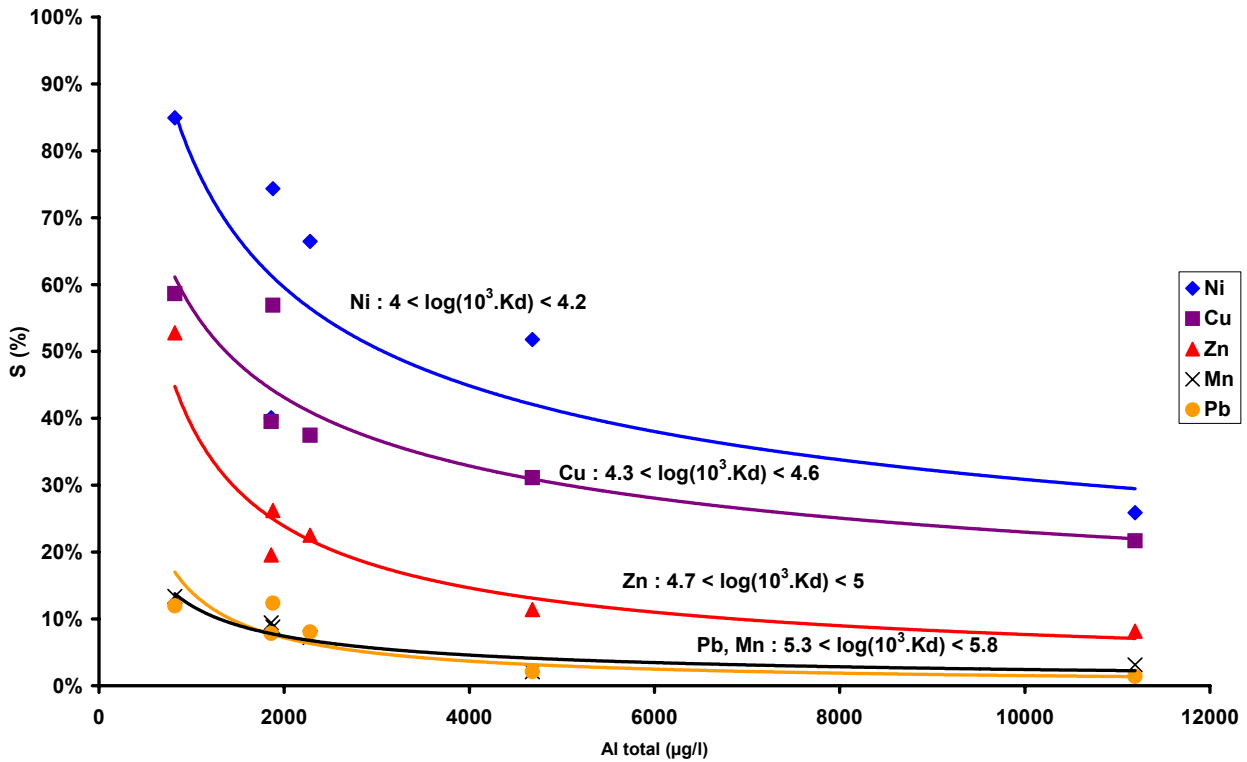


Figure III1 - 7 : Proportion de phase dissoute S (%) en fonction de la concentration en Al total (µg/l) de la Seine (Paris île Saint Louis, Roy, 1996).

Il apparaît maintenant clairement au vu des courbes théoriques (S(%)vs MES, Figure III1 - 1) et des courbes de régression de la Seine (S(%)vs [Al]_T, Figure III1 - 7) que nos courbes de régression sur le bassin de la Garonne sont également paramétrées en Kd.

On peut ainsi établir un classement graphique des éléments en Kd croissant (caractéristique soluble décroissante) d'après la Figure III1 - 4 : U < Mo < Sb < Ni < Cd < Cu < Co ≈ Mn < V < Fe < Zn < Cr ≈ Pb. Ce classement est à rapprocher de celui établi par Roy (1996) sur la Seine à partir du calcul des Kd : As ≈ Ni < Cu ≈ Cd ≈ Co ≈ Fe ≈ Zn < Mn ≈ Pb. Ces deux classements diffèrent légèrement, du fait que dans notre travail nous avons pris en compte l'ensemble des rivières alors qu'il s'agit d'un point de prélèvement bien précis pour la Seine. D'autre part la géologie et la pression anthropique diffère sur les deux bassins.

Ainsi, on constate que pour un même échantillon (rivière donnée dans la Figure III1 - 4), c'est à dire une charge particulaire donnée (MES et donc [Al]_T fixée), la part d'un élément en phase aqueuse est inversement proportionnelle à son coefficient de partage Kd. Ainsi, le Pb et le Cr seront moins concentrés dans la phase aqueuse que Mn et Co. Ce résultat est conforme à la formule théorique établie en début de chapitre (cas simplifié où $K_d \gg 1$). Ce comportement des ETM dans nos rivières est en accord avec celui décrit par Zhang et al. (1994) et Roy (1996) pour les rivières de pH élevé (pH > 7) et peu variable.

Dans notre cas cette loi est particulièrement bien suivie par le Pb, Cr, Zn, Fe, V, Mn, Co car ils sont majoritairement portés par la phase particulaire (S(%) < 20% et $K_d \gg 1$). Les très bons coefficients de corrélations des courbes de régression reliant les valeurs moyennes S(%) et de [Al]_T de chaque site de prélèvement (Figure III1 - 4) montrent bien que ces éléments ont le même Kd et donc un même comportement vis-à-vis des particules sur **l'ensemble du bassin d'étude.**

(D) CLASSES COMPORTEMENTALES PROPOSEES :

En s'appuyant sur ces trois premières conclusions (A, B, C), nous pouvons définir un découpage des métaux en trois classes comportementales selon des valeurs seuils de $S(\%)$ définies (moyenne sur tout le bassin) tout en classant des métaux en K_d décroissant (caractère soluble décroissant arbitrairement défini à partir des données de l'ensemble du bassin, Figure III1 - 4) :

ELEMENTS DU GROUPE I : **$S(\%) < 25\%$** **SN, AL, PB, CR, ZN, FE**

Ces éléments sont présents dans les eaux de rivières sous forme solide : ils sont constitutifs des matériaux primaires transportés sous forme de particules par les rivières ou alors ils passent sous forme solide par des phénomènes de re-précipitations ou d'adsorption particulaire.

ELEMENTS DU GROUPE II : **$25\% < S(\%) < 60\%$** **V, Mn, Co, Cu, Cd, Ni, Sb**

Il s'agit de la classe la plus large, ces métaux ont des modes de transport mixte au sein de nos rivières, à la fois dissous et particulaire.

ELEMENTS DU GROUPE III : **$S(\%) > 60\%$** **Mo et U**

Ces éléments sont transportés par la phase aqueuse, de ce fait cela peut leur conférer des propriétés conservatives.

(E) REMARQUES CONCERNANT LE COMPORTEMENT DES ELEMENTS SELON LEUR GROUPE :

⇒ **Très bons coefficients de corrélation des éléments du groupe I et certains du II (V, Mn et Co) :**

Pour ces éléments, cela montre qu'ils ont un comportement physico-chimique similaire vis-à-vis des particules sur la globalité du bassin (probablement dominé par l'adsorption) et que leur(s) source(s) naturelle(s) et/ou anthropique(s) prédominantes sont de type diffuses (pas de changements spatiaux brutaux visibles). Ces éléments sont très attachés à la phase particulaire, cela leur confère un caractère non conservatif. En effet, leurs concentrations sont fortement influencées par l'injection de particules par des phénomènes d'érosion pluies notamment, de remise en solution de particules déposées dans le lit du fleuve, par des changements de turbidité mais aussi par des variations de conditions physico-chimiques (pH, Red-Ox).

⇒ **Coefficients de corrélation médiocres pour les éléments du groupe II :**

Les éléments du groupe II (en excluant V, Mn, Co) semblent avoir un comportement plus versatile sur le bassin, ils ne suivent pas la même loi (corrélations faibles) que les éléments précédents. Ils sont sûrement influencés par d'autres processus physico-chimique au sein des rivières et/ou des changements locaux brutaux (géologie, pH, Red-Ox, pollutions...)

C.3.2. VARIABILITE DE S (%) SELON LES RIVIERES**1) Variations spatiales à l'échelle du bassin : chute de S(%) d'amont en aval**

Si l'on observe les courbes S vs éléments, sur les trois sites de la Garonne (Figure III1 - 3) de Roquefort sur Garonne en passant par Gagnac puis Port Sainte Marie on constate que les valeurs les plus élevées de S se trouvent sur le site de Gagnac juste en aval de Toulouse (le Ni, Mn et le Cr en moindre mesure ne suivent pas cette tendance). Au contraire à

l'exutoire (Port Sainte Marie) l'ensemble des valeurs de S sont inférieures à celles des deux autres sites.

Sur la Figure III1 - 2 on observe également la même tendance. Délimitées entre les deux droites moyennes, les rivières pyrénéennes (Ariège au pont du diable à Foix, Salat) ont des proportions d'éléments dissous supérieures à celle des plaines (Gers, Baïse).

Dans le graphe de la Figure III1 - 4, il existe une certaine cohérence des variations spatiales de S(%) vs $[Al]_T$. Les valeurs moyennes les plus fortes sont observées dans les rivières pyrénéennes (Ariège à Foix et Salat) alors que les plus faibles se trouvent dans les rivières de plaine (Gers, Baïse). Concernant la Garonne, on observe également les mêmes variations, les valeurs les plus fortes sont mesurées sur les sites en amont alors que les plus faibles sont en aval. Seul le site n°4 de Muret sort de cette suite logique, nous expliquerons plus loin pourquoi lors de l'étude d'une crue sur ce site.

2) Variations temporelles : échelle locale des sites

Les variations de S vs $[Al]_T$ assorties de leurs courbes de régressions pour les sites de Port Sainte Marie et de Gagnac sont représentées sur les Figure III1 - 5 et Figure III1 - 6. L'ensemble des résultats concernant les courbes d'ajustement et les coefficients de corrélation des 11 sites prélevés sont récapitulés dans le tableau de l'Annexe III1 - 2. L'ensemble des valeurs de S(%) présentent des coefficients de corrélation plus ($r > 0,7$) ou moins bon ($r < 0,5$) selon les sites et les éléments. Voici les principaux enseignements que l'on peut tirer de ce tableau :

- Les éléments les plus fréquemment corrélés sont Fe, V, Co, Cr, Mn

Si l'on ordonne les éléments, tous sites confondus, dans le sens décroissant des fréquences de $0,7 < r$: Sn < Al, Fe, V < Co < Cr, Mn < Pb < Cd < Zn < Cu < Ni, Sb < Mo, U. Ce classement est en bon accord avec celui précédemment établi par groupes. L'uranium ne présente aucune affinité avec la phase particulière sur l'ensemble des sites (pas de corrélation).

- Les sites pour lesquels les éléments sont le plus fréquemment corrélés sont le Gers, Baïse, Garonne à Port Sainte Marie.

Concernant les sites de prélèvement, l'ordre établi (tous éléments confondus) suivant le même critère est le suivant : Gers < Baïse, Garonne à Port Sainte Marie < Garonne à Muret < Ariège à Clermont-le-Fort < Garonne à Gagnac < Agout < Tarn < Salat < Garonne à Roquefort < Ariège au Pont du diable. Cet ordre est en accord avec celui établi précédemment à l'échelle du bassin. La grande majorité des éléments présente des r meilleurs en aval du bassin : les processus particuliers (adsorptions, précipitations, érosion mécanique et sédimentation) sont plus forts en aval qu'en amont du bassin.

- ⇒ **Zn, Cu, Ni et Cd qui n'étaient pas corrélés à l'échelle globale présentent maintenant de bonnes corrélations ($r > 0,8$) sur les sites aval du bassin (en particulier à l'exutoire, Port Sainte Marie).**

C'est le cas de Zn sur le Gers et la Garonne à Port Sainte Marie, du Cu sur le Gers et la Baïse, du Cd sur l'Agout, la Garonne à Gagnac et à Port Sainte Marie, le Gers et la Baïse et en moindre mesure du Zn sur le Gers et la Baïse. Cela prouve qu'ils ont alors un Kd bien défini sur ces sites ce qui n'était pas le cas à l'échelle globale. Même le Mo à caractère soluble se retrouve corrélé de Gagnac à Port Sainte Marie.

- ⇒ **Sb < Ni < Cu < Zn < Co \approx V < Fe \approx Cd < Mn \approx Cr \approx Pb, est l'ordre que l'on peut établir graphiquement en Kd croissant sur la Garonne à l'exutoire (Port Sainte Marie).**

On voit que ce classement (Figure III1 - 5) présente quelques variantes par rapport à celui établi précédemment à l'échelle globale (Figure III1 - 4) : Cd et Zn sont inversés et le Mn remonte pour avoir une affinité avec la phase particulaire plus forte et similaire de celle du Pb. Ce classement est d'ailleurs plus conforme à celui établi par Roy, 1996 sur la Seine. Nous pourrions ainsi réaliser ce classement pour chaque site, nous trouverions à chaque fois quelques variantes. Cela montre bien que le Kd d'un élément présente tout de même une légère variabilité spatiale (d'un site à un autre).

3) Origines de la variabilité de S(%)

Il ressort clairement des remarques précédentes (en particulier sur les deux dernières), en accord avec la formule théorique, que les origines des variations de S(%) d'amont en aval du bassin peuvent être attribuées à deux facteurs :

- ⇒ **La quantité de particules mesurée par le MES et indirectement par l'aluminium total**
- ⇒ **La qualité des particules, leur capacité d'échange avec la solution mesuré par Kd.**

Ainsi en amont, dans les eaux claires des Pyrénées, pour les éléments dont le Kd est trop faible (Zn, Cu, Ni et Cd) S(%) ne présentent aucune corrélation avec $[Al]_T$ par manque de quantité de particules dans un volume unitaire d'eau (MES) et donc de surface réactive. En arrivant en plaine ce n'est plus le cas, l'érosion ayant fait son travail, les eaux sont beaucoup plus chargées en particules.

Par contre pour des éléments dont le Kd est suffisamment grand, cet effet quantitatif des particules est moindre d'où de meilleures corrélations sur l'ensemble des sites.

Cette chute de S(%) d'amont en aval du bassin, que ce soit sur la Garonne ou entre les rivières proches des massifs et celles des plaines, peut être liée à différents paramètres : le changement de géologie et de pédologie, le drainage d'une plus grande superficie, le passage dans des zones d'activités humaine intenses...

a) Qualité des particules

Les propriétés et la taille des particules pyrénéennes où l'érosion est violente du fait des pentes, les sols organiques et le socle silicaté ne sont évidemment pas identiques à celles des plaines où les sols sont de type argilo-calcaire et le soubassement molassique. Il y a un effet de mélange particulaire mais il est évident que la Baïse et le Gers drainent majoritairement plus des roches carbonatées que les autres rivières. D'autre part, les sols bruts des Pyrénées ont des propriétés d'adsorption vis-à-vis des métaux supérieures à celles des argilo-calcaires de plaine, la fraction dissoute des solutions recueillies par les rivières ne sont pas de même nature. Par l'intermédiaire du Kd cela va se répercuter sur l'équilibre solution particules.

b) Quantité de particules

Il y a également un effet quantitatif, en plaine la densité de particules dans un volume d'eau unitaire est plus élevée du fait que la surface totale érodée est plus grande, d'autre part, on collecte une partie des particules charriées depuis les montagnes. Les vitesses des rivières de plaine sont également plus faibles et donc leur taux de sédimentation est plus grand. Plus la rivière progresse dans la plaine plus elle véhicule de particules fines, les plus denses se déposant au fond de la rivière. Cet effet quantitatif est très bien illustré par le pic de crue prélevé sur l'Ariège Clermont et la Garonne à Muret (Figure III1 - 6) : pour Mo et U qui sont des solubles en général non corrélés sur le bassin (r nul) deviennent corrélés sous l'effet de l'injection brutale de particules.

c) Quantité et qualité des particules et débits : Q vs $[Al]_T$

– Certains débits présentent de bonnes corrélations avec les concentrations en aluminium total (Salat, Garonne à Muret, Tarn, Gers, Baïse, Garonne à Gagnac) cela veut dire que pour ces points d'échantillonnages $[Al]_T$ et donc MES sont bien en relation directe avec le régime hydrologique de la rivière. Et cette corrélation est renforcée lors d'une crue.

– Pour d'autres ces corrélations sont mauvaises (Ariège au Pont du Diable, Ariège à Clermont-le-Fort, Garonne à Gagnac) voire très médiocres (Garonne à Roquefort, Agout). On peut soupçonner sur ces points un problème de reconstruction des débits avec une ou des stations trop éloignées du point de prélèvement et /ou un problème de prélèvement (zone d'eau trop rapide ou stagnante par rapport à la station de mesure).

– Enfin, à l'échelle de l'ensemble du bassin on constate qu'il n'y a aucune corrélation entre les débits et les concentrations en aluminium total annuelles de chaque site.

Cette dernière constatation, laisse à penser qu'à l'échelle globale du bassin l'effet qualitatif (type et taille des particules) joue un rôle non négligeable par rapport au quantitatif (nombre de particules dans un volume unitaire d'eau). Au contraire, localement, il semblerait que la quantité des particules importe plus. Cette conclusion part du principe que la variable débit est davantage une variable hydraulique quantitative que qualitative.

d) Chute de S(%) d'amont en aval : facteurs prépondérants

Deux processus semblent prépondérant et à même d'expliquer la chute de S(%) d'amont en aval du bassin :

– En plaine les particules charriées par la rivière sont de tailles plus fines et plus abondantes dans un volume unitaire d'eau qu'en zone montagneuse. De ce fait leur surface de réactivité y est plus élevée.

– Les eaux directement issues des massifs montagneux sont moins chargées que les eaux de plaine. Deux phénomènes antagonistes subsistent. Tout d'abord, les concentrations en ETM dissous sont plus faibles dans les rivières proches des massifs que dans celles de plaine (cf. paragraphe consacré aux concentrations). Cela aurait tendance à faire croître S lorsque les rivières avancent vers la plaine. En suite, plus les rivières s'enfoncent dans la plaine plus leur charge totale s'accroît, ce qui tend à faire décroître S. Au final, c'est ce dernier phénomène qui domine puisque l'on observe bien une décroissance de S entre les points d'échantillonnages situés en amont du bassin et ceux en aval.

Ces affirmations sont également basées sur deux constats simples :

1) Les sites pour lesquels nous avons rencontré le plus de problèmes de colmatage sont ceux de la Garonne à Port Sainte Marie, de la Baïse et du Gers. En particulier pour le Gers, les dépôts avaient un aspect brillant visqueux, de couleur beige ocre typique d'un agglomérat de particules fines argilo-calcaires.

2) Les eaux de l'Ariège à Foix et du Salat étaient bien plus claires que sur les autres sites, leur temps de filtration à volume égal était plus court.

C.3.3. PROPORTION DE PHASE DISSOUE DANS LA GARONNE ET D'AUTRES RIVIERES

1) Similitude avec d'autres rivières d'Europe (Seine)

Nos valeurs de S(%) sur 3 sites de la Garonne ont été confrontées à celles de la Seine (Roy, 1996) dont le bassin versant de superficie équivalente présente également des signes d'anthropisation et à celles de la moyenne des rivières mondiales considérées comme non polluées (Meybeck et Helmer, 1989, Figure III1 - 3).

D'une façon générale, Garonne et Seine sur l'Île Saint Louis présentent des valeurs de S(%) compatibles voire semblables (Al, Pb, Cr, Zn, Cu, Fe, Ni, Cd, Na, Sr), l'allure générale des deux courbes est similaire.

Cependant, mis à part le Cr, Zn et Cu, les valeurs de S sur la Seine à l'Île Saint Louis sont légèrement inférieures à celles de la Garonne. Les valeurs les moins compatibles, c'est à dire s'écartant au delà de +/- 10% entre les deux fleuves, sont trouvées pour les éléments suivants : V, Co, Mn, U.

On remarque également que la compatibilité entre les valeurs de S de la Seine au centre de Paris et de la Garonne est plus ou moins grande selon que l'on se place pour cette dernière, près de sa source (Roquefort sur Garonne), en aval de la zone urbaine de Toulouse (pont de Gagnac) ou bien au point le plus en aval (Port Sainte Marie). Bien qu'il soit le plus éloigné de l'agglomération Toulousaine, les valeurs de S(%) de ce dernier site semblent les plus proches de celles de Paris. Ces différences peuvent provenir de facteurs comme : la géologie, le taux anthropisation, la méthodologie (Roy, 1996 a mesuré les MES et $[X]_p$), et bien d'autres.

2) Différences avec des rivières non polluées

Si l'on compare les différentes valeurs du rapport dissous/total, il apparaît que l'ensemble des valeurs de la Seine et de la Garonne sont supérieures à celles données par Meybeck et Helmer, 1989 pour la moyenne des fleuves mondiales considérés non pollués.

On pourrait conclure de façon hâtive que l'anthropisation d'une rivière a tendance à faire augmenter sa proportion de métaux dans sa phase dissoute. Tout d'abord, cette conclusion est en contradiction avec le fait que les valeurs de S(%) de la Seine soient inférieures à celles de la Garonne dont le bassin a priori est beaucoup moins industrialisé.

En suite, si l'on remonte à la formule théorique de S (Equation III1 - 2) ces différences peuvent provenir de deux facteurs :

- ⇒ Un K_D plus important dans les rivières non polluées pouvant provenir du fait qu'il y ait moins de complexants organiques sous forme colloïdaux ($<0,22\mu\text{m}$) et par conséquent une concentration élémentaire dans la phase dissoute plus faible.
- ⇒ Un taux de MES plus important.

En réalité, cette différence provient plus de la charge particulaire que de l'anthropisation. En effet, les fleuves mondiaux considérés comme non pollués sont pour l'essentiel d'origine tropicale et donc leur charge particulaire est bien supérieure à celle des fleuves français. Le climat, les origines géologiques des rivières, les empreintes anthropiques étant différents pour chaque bassin, on peut difficilement dire si les différences observées entre les rapports dissout/total sont uniquement liées à des facteurs anthropiques.

3) Influences anthropiques sur S(%) : différentes sources ?

Différentes sources anthropiques peuvent être envisagées, locales (type agglomération Toulousaine) et /ou diffuses (type retombées atmosphériques) :

⇒ Diffuse :

Ferrier, 1999 a montré que les S des métaux traces dans les pluies au-dessus de la ville de Toulouse, du fait de leur caractère acide (pH=5), s'échelonnaient entre 50% et 70%. Les métaux d'origine anthropique ou naturelle retombent sous forme dissoute dans les précipitations, puis sont re-agencés sous forme particulaire dans les sols et les rivières par des phénomènes d'adsorption, phénomène favorisé dans les rivières par des pH basiques (aux environs de 8).

⇒ Locale :

De nombreux rejets industriels de la ville de Toulouse sont acides ($\text{pH} \approx 2$ Quilici et al., 1999). En l'absence de mesures de ces dernières, on peut émettre l'hypothèse que les métaux y sont présents sous forme dissoute puis sont rejetés dans la Garonne, adsorbés et véhiculés sous forme particulaire. On observe effectivement une chute du pH entre l'amont et l'aval de la ville de Toulouse de 8,2 à 7,8 qui devrait avoir tendance à faire diminuer S lors du passage de la ville de Toulouse si les particules sont directement évacuées par la rivière. Un autre phénomène peut se superposer à celui-ci, la Garonne étant aménagée dans la région Toulousaine (barrages, écluses, endiguement), nous pourrions également assister à une augmentation de S d'amont en aval du fait des taux de sédimentation plus élevés en quelques kilomètres (effet de stockage des métaux dans les sédiments). On peut aussi invoquer un volume de rejets de l'agglomération toulousaine négligeable devant le débit de la Garonne, ce qui serait alors sans conséquence pour S (effet de dilution prépondérant). D'après Figure III1 - 4 nous observons que l'ensemble des valeurs de S(%) de la Garonne à Muret (amont de Toulouse) sont inférieures à celles de Gagnac (aval de Toulouse). Mais cette diminution provient simplement du décalage de prélèvement qui est survenu lors de la campagne de mai : le point amont a été prélevé le 27/04/98 en plein pic de crue annuelle contre le 04/05/98 pour l'aval. Une crue induisant une augmentation considérable de la charge particulaire, la moyenne annuelle de S s'en voit radicalement diminuée. Il apparaît alors incohérent de comparer les valeurs moyennes de S en amont et aval de Toulouse. Ce phénomène de crue masque le phénomène de sédimentation qui pourrait survenir lors de la traversée de Toulouse. En travaillant avec des moyennes sur 11 prélèvements, aucune remontée de S d'amont en aval de Toulouse imputable à un effet de sédimentation n'est observable.

Ne connaissant pas la nature et l'origine des entrées anthropiques, il est difficile de déterminer leurs influences sur S(%).

C.3.4. VARIATIONS DE LA PROPORTION DE PHASE DISSOUE S LORS D'UNE CRUE : CAS DE LA GARONNE A MURET

On l'a vu ci-dessus à l'échelle locale l'adjonction d'une crue parmi les 12 prélèvements effectués d'avril 1998 à mars 1999 a une grande influence sur les corrélations entre S et $[\text{Al}]_T$. Cette crue d'ampleur annuelle prélevée le 27/04/1998 sur la Garonne à Muret et l'Ariège à Clermont-le-Fort n'est pas sans conséquence sur la valeur moyenne annuelle de S pondérée par les débits de ces deux points de prélèvements. Les autres points de prélèvements ayant été échantillonnés le 04/05/1998 pour la même campagne de mai, les régimes hydrologiques y étaient très différents. Cela pose donc un réel problème lorsqu'on travaille avec les moyennes annuelles pondérées des débits en chaque point et que l'on reporte l'ensemble des données sur un même graphe. Afin de comparer les choses comparables et surtout de voir les effets qu'une telle crue peut avoir à l'échelle annuelle nous avons tenté de reconstruire les valeurs de S du 04/05/1998 à partir des débits de ce jour. Les débits étant les mêmes le 27/04/1998 et le 04/05/1998 ($112 \text{ m}^3/\text{s}$) sur l'Ariège, cette reconstruction n'a pas été possible. Le régime hydrologique du 27/04/1998 se caractérisant par une montée brutale de crue alors que 04/05/1998 par une phase plateau, il n'est pas évident que les valeurs de S soient les mêmes mais aucune autre hypothèse n'est envisageable. Concernant la Garonne à Muret, le débit du 27/04/1998 était de $540 \text{ m}^3/\text{s}$ alors que le 04/05/1998 il n'était que de $264 \text{ m}^3/\text{s}$. Nous avons tout d'abord reconstruit la valeur de $[\text{Al}]_T$ du 04/05/1998 à partir du débit ce jour inversant l'équation de l'Annexe III1 - 4. Cette valeur s'élève alors à $1716 \mu\text{g}/\text{l}$. Nous avons procédé selon deux méthodes :

- **METHODE 1** à partir des corrélations à l'échelle locale : cette méthode consiste, pour le site de Muret et pour chacun des éléments, à réinjecter la nouvelle valeur de $[\text{Al}]_T$ du 04/05/1998 dans les équations de corrélations de ce site (Annexe III1 - 4), on recalcule alors leurs moyennes pondérées des débits.

- **METHODE 2** à partir des corrélations à l'échelle globale : nous avons recalculé la valeur moyenne de $[\text{Al}]_T$ en injectant la nouvelle valeur du 04/05/1998 puis, nous

somme remontés directement aux valeurs moyennes de S(%) pour chaque élément à partir des équations qui concernent l'ensemble des sites prélevés (Equation III1 - 3).

Les valeurs de S(%) (moyenne annuelle pondéré par les débits) ainsi reconstituées et reportées dans le Tableau III1 - 1, en regard avec celles pour lesquelles la crue du 27/04/1998 est incluse.

Tableau III1 - 1 : Reconstruction des valeurs de S du site de la Garonne à Muret.

S %	(0)	(1)	(2)
Al	4%	5%	4%
V	19%	25%	37%
Cr	14%	18%	16%
Mn	35%	45%	44%
Fe	21%	28%	29%
Co	31%	40%	42%
Ni	15%	17%	38%
Cu	26%	32%	27%
Zn	17%	22%	20%
Mo	49%	54%	81%
Cd	26%	33%	37%
Sb	34%	44%	44%
Pb	10%	13%	13%
U	76%	89%	95%

(0) Moyenne annuelle avec la crue du 27/04/98

(1) Moyenne annuelle recalculée selon la méthode 1

(2) Moyenne annuelle recalculée selon la méthode 2

La première conclusion que l'on peut tirer de ce tableau est la suivante :

1) Cohérence des deux méthodes de calcul :

Les moyennes annuelles de S reconstituées selon les deux méthodes donnent les mêmes résultats (mis à part Ni et Mo qui sont des éléments mal corrélés à l'échelle globale et V). Cela signifie qu'on observe donc à l'échelle locale et globale les mêmes phénomènes physico-chimiques liés aux particules.

En s'appuyant sur les résultats de ce tableau, la Figure III1 - 4 (ensemble des sites du bassin) et la Figure III1 - 6 (site de Muret) où l'on a reporté respectivement la moyenne annuelle (730 µg/l) et la valeur instantanée (1716 µg/l) de $[Al]_T$ après reconstruction (flèche et droite verticale en pointillé) pour le site de Muret, voici l'autre série de conclusions que nous pouvons tirer :

2) Chute de $[Al]_T$:

La concentration en aluminium total reconstituée le 04/05/98 est inférieure d'un facteur 10 à celle du 27/04/98, 1716 µg/l contre 18108 µg/l (Figure III1 - 6), ce qui se traduit par un écart de même magnitude sur la moyenne annuelle, 730 µg/l contre 6728 µg/l (Figure III1 - 4). Cela traduit une quantité de MES charriées significativement moins importante le 04/05/98.

3) Remonté de S :

Que ce soit à l'échelle annuelle ou à l'échelle mensuelle, après reconstitution des valeurs du 04/05/98, on assiste alors à une remontée générale du rapport dissous total de l'ordre de 5% à 10% selon les métaux. On peut observer ce phénomène soit sur le Tableau III1 - 1 soit sur les Figure III1 - 4 et Figure III1 - 6 où les nouvelles valeurs de S(%) se trouvent à l'intersection des barres verticales indiquant la concentration en aluminium recalculée (flèche) et les courbes de régression.

4) Décroissance logique de S d'amont en aval de la Garonne :

Si l'on se replace dans le contexte du bassin (Figure III1 - 4) la valeur moyenne de S(%) de la Garonne à Muret alors remonte et se retrouve logiquement intercalée entre celle de Roquefort (Piemont pyrénéen) et Gagnac (aval de Toulouse). On retrouve une décroissance géographique « normale » continue de S(%) sur la Garonne d'amont en aval liée à la fois à l'augmentation de la quantité de particules véhiculées et au changement du type de particule, et en particulier par effet de sédimentation leur granulométrie est plus fine en plaine qu'en montagne.

Pour conclure, lors d'une crue on pourrait s'attendre à une chute de S(%) par effet de dilution par le débit. Ce n'est pas ce que nous observons dans les diagrammes S(%) VS [Al]_T. En réalité lors d'une crue c'est l'adjonction d'un grand nombre de particules (MES) qui est responsable de la chute de S(%). La charge totale s'accroît significativement par l'arrivée massive de matériaux et par des phénomènes d'adsorption des métaux accrus par la présence d'un plus grand nombre de sites.

C.4. CONCLUSION SUR S (%)

La majorité des métaux trace présentent un comportement similaire sur l'ensemble des rivières du bassin. Ils peuvent se différencier selon trois classes comportementales du rapport dissous/total, S(%) : de ceux qui ont une affinité pour la phase solide (groupe I, Kd fort) à ceux qui ont une affinité plus avérée pour la phase aqueuse (groupe III, Kd faible) :

- groupe I, S(%) < 25%, : Sn, Al, Pb, Cr, Zn, Fe
- groupe II, 25 % < S(%) < 60% : V, Mn, Co, Cu, Cd, Ni, Sb
- groupe III, 60% < S(%) < 100%: Mo et U

Ceci se traduit, à l'échelle d'un site comme à l'échelle du bassin, par un réseau de courbes S(%) vs [Al]_T (utilisé comme traceur des MES) paramétrées en K_D propre à chaque élément.

➤ S(%) présente une variabilité spatiale (d'un site à un autre) et temporelle (variation des débits) liée au changement de la quantité (MES) et du type de particules (plus en relation avec K_D, taille, surface, composition).

– Ainsi à l'échelle locale lors d'une crue, lors d'une croissance des débits mensuels et à l'échelle globale d'amont en aval du bassin, S(%) chute (loi hyperbolique) sous l'effet de l'augmentation de la quantité de particules.

– D'autre part, pour un même élément, d'un site à un autre, K_D peut varier (ordre des courbes changé) mais aussi les éléments du groupe II dont le K_D n'est pas bien défini en amont se retrouvent en aval avec un K_D bien défini (corrélations significatives avec les MES) : ces phénomènes sont à mettre en relation avec le changement de surface spécifique réactive (taille et nombre de particules), de composition des particules et des solutions qui percolent dans les sols différents en amont et en aval du bassin. En particulier les surfaces réactives des particules dans un

volume unitaire d'eau de rivière en plaine sont bien supérieures à celles des rivières pyrénéennes.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence clairement l'influence des facteurs anthropiques sur S(%) en particulier de la sédimentation dans l'agglomération Toulousaine.

D. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT

D.1. DEFINITION DU FACTEUR D'ENRICHISSEMENT : FE

Afin d'évaluer les origines anthropique ou naturelles des métaux trace véhiculées par nos rivières, nous avons calculé un facteur d'enrichissement (FE) par rapport à une composition moyenne de croûte (CC) continentale (Taylor and McLennan, 1985; Hofmann, 1988 ; Annexe III1 - 2). Ce facteur d'enrichissement est calculé en prenant en compte la phase totale d'un élément X dans l'eau (phase dissoute et particulaire), en se référant à l'aluminium. Cet élément est pris comme référence car il est sensé être purement d'origine crustale et d'autre part, il est normalement porté uniquement par la phase particulaire. Certains auteurs utilisent le Fe ou le Ti mais ici, comme on vient de le démontrer, l'Al semble plus approprié car son rapport dissous/total est faible (5%), avec une grande stabilité spatio-temporelle. La formule de calcul du facteur d'enrichissement FE d'un élément X se présente alors de la façon suivante (Rhan, 1976 ; Arimoto et al., 1985 ; Roy, 1996) :

$$FE(X) = \frac{\left(\frac{[X]}{[Al]} \right)_{T,Ech}}{\left(\frac{[X]}{[Al]} \right)_{cc}}$$

Equation III1 - 4: Définition du facteur d'enrichissement crustal.

$\left(\frac{[X]}{[Al]} \right)_{T,Ech}$ représente le rapport de la concentration totale de l'élément X avec celle de l'Al au sein de l'échantillon,
 et $\left(\frac{[X]}{[Al]} \right)_{cc}$ le rapport de ces deux mêmes éléments au sein de la croûte continentale.

Les principales caractéristiques (moyennes annuelles géométriques et pondérées, minimum, maximum, écart-type) des facteurs d'enrichissements calculés à partir de cette formule pour l'ensemble des sites échantillonnés sont retranscrits dans l'Annexe III1 - 3.

D.2. FACTEURS POUVANT BIAISER L'INTERPRETATION DU FE

On admet en général qu'un élément est significativement enrichi lorsque son facteur d'enrichissement est supérieur à 10.

Toutefois, l'interprétation des valeurs de ce facteur d'enrichissement pour évaluer l'origine anthropique ou naturelle des métaux pose un certain nombre de problèmes.

⇒ **L'Al est-il uniquement issu de l'érosion de la croûte et donc exclusivement d'origine naturelle ?**

Al est considéré par de nombreux auteurs comme essentiellement d'origine terrigène, c'est l'hypothèse de travail que nous avons choisi. Cependant, avec la présence en Midi Pyrénées de l'industrie aéronautique et des usines Saint Gobain qui utilisent et transforment de l'aluminium, son cycle naturel n'est il pas perturbé ?

⇒ **Le choix de cette croûte continentale comme référence est-il judicieux ?**

La moitié du bassin de la Garonne est recouvert de roches carbonatées (molasse calcaire et calcaire massif). La croûte continentale moyenne silicatée choisie comme référence de toute évidence, a une composition plus proche de celle des roches silicatées des Pyrénées et du Massif Central. En plaine, sur des rivières comme le Gers et la Baïse et la Garonne aval, les roches carbonatées sont largement dominantes. N'ayant pas analysé de roches carbonatées du bassin, il ne nous est pas possible d'évaluer ce biais lié à ce changement de géologie progressif d'amont en aval. De toute évidence, cette croûte continentale silicatée ne représente pas le soubassement géologique moyen de notre bassin. Toutefois, en choisissant un FE seuil de 10, au-delà duquel on estimera que l'enrichissement est significatif, cela nous permettra de se prévaloir en partie de cet effet.

⇒ **Quelle est la signification de FE pour des éléments portés par la phase aqueuse ou ayant un transport mixte, alors que l'on se réfère à un élément comme Al porté par la phase solide ?**

On rappelle ici l'Equation III1 - 1 de la concentration totale d'un élément X dans un échantillon d'eau :

$$[X]_T = [X]_S \times (1 - MES) + [X]_P \times MES$$

On peut appliquer cette équation à l'aluminium en partant de l'hypothèse qu'il est principalement présent dans le particulaire :

$$[Al]_{T,Ech} = [Al]_{P,Ech} \times MES$$

Le facteur d'enrichissement peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$FE(X) = \frac{[X]_{P,Ech}}{[X]_{CC}} + \frac{[X]_{S,Ech}}{[X]_{CC}} \left(\frac{[Al]_{P,Ech}}{[Al]_{CC}} \right) \left(\frac{(1 - MES)}{MES} \right)$$

Si l'on estime que $[Al]_{P,Ech} = [Al]_{CC}$ alors

$$FE(X) = \frac{[X]_{P,Ech}}{[X]_{CC}} + \frac{[X]_{S,Ech}}{[X]_{CC}} ((1 - MES) / MES)$$

Equation III1 - 5 : Equation liant le facteur d'enrichissement et les MES

Cette formule montre que le facteur d'enrichissement est la somme d'un premier terme qui représente l'enrichissement de l'élément X dans les particules, d'un deuxième représenté par l'enrichissement de l'élément X dans la phase soluble pondéré d'un terme qui dépend du rapport masse de particule/masse totale (MES).

Lorsque MES tend vers 1, le FE reflète l'enrichissement des particules par rapport à la croûte continentale qui est sensée être leur matériel originel.

Lorsque MES devient très faible, et en particulier tend vers zéro, FE peut devenir grand sans que cet accroissement ne corresponde à un enrichissement réel de l'élément. Dans ce cas le FE va être fonction de la propension de l'élément à exister dans la phase dissoute (rapport $[X]_{S,Ech} / [X]_{CC}$). C'est ainsi que certains éléments extrêmement solubles (cas des ions majeurs) peuvent afficher des FE très élevés sans que cela ne corresponde à un apport anthropique quelconque. Nous verrons dans l'analyse des résultats que cet effet se fait ressentir sur des rivières très peu chargées et pour les éléments les plus solubles.

D.3. ANALYSE DES RESULTATS DU FE

Les facteurs d'enrichissements (FE) ainsi calculés d'après l'Equation III1 - 4 et reportés dans l'Annexe III1 - 3, sont présentés dans une série de graphiques :

SPECTRE DU FE EN FONCTION DES ELEMENTS :

Sur la Figure III1 - 8 ont été reportées les moyennes annuelles des FE de chacun des 11 sites étudiés ainsi que la moyenne de l'ensemble des rivières du bassin en classant les métaux de façon à obtenir une variation monotone croissante (en se référant à la moyenne du bassin).

FE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS TOTALES EN ALUMINIUM :

➤ FE vs $[Al]_T$ valeurs moyennes :

Sur la Figure III1 - 9 ce sont les moyennes annuelles de FE vs $[Al]_T$ (concentrations totales en aluminium) qui ont été représentées pour l'ensemble des sites d'étude. Aluminium est encore utilisé comme traceur de la phase solide, son utilisation se justifie d'autant plus du fait qu'il intervient directement dans la formule de calcul du FE.

➤ FE vs $[Al]_T$ valeurs journalières :

Sur la Figure III1 - 10 et la Figure III1 - 11, nous avons reporté les valeurs instantanées (jour de prélèvement) de FE vs de $[Al]_T$ respectivement pour les sites de Muret et de Port Sainte Marie.

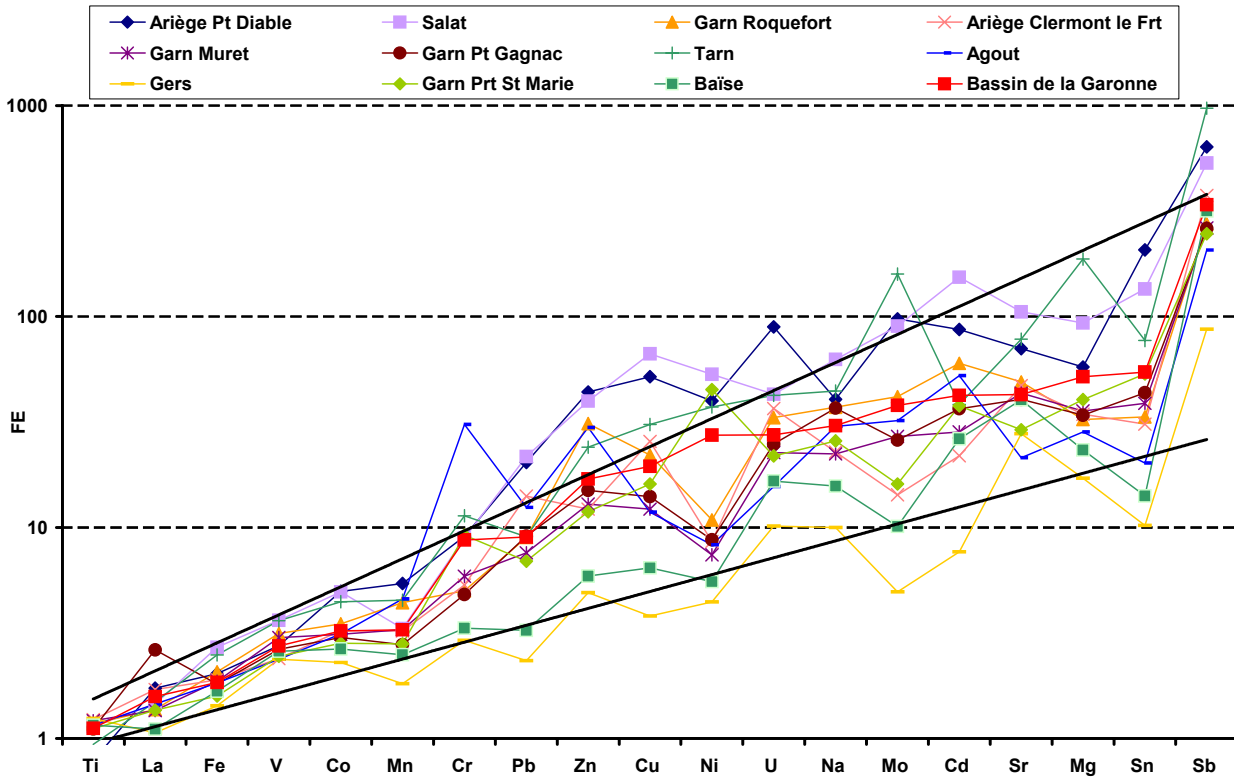


Figure III1 - 8 : Facteurs d'enrichissement (relativement à une moyenne crustale) (FE) moyennes annuelles des 11 sites de prélèvements du bassin de la Garonne.

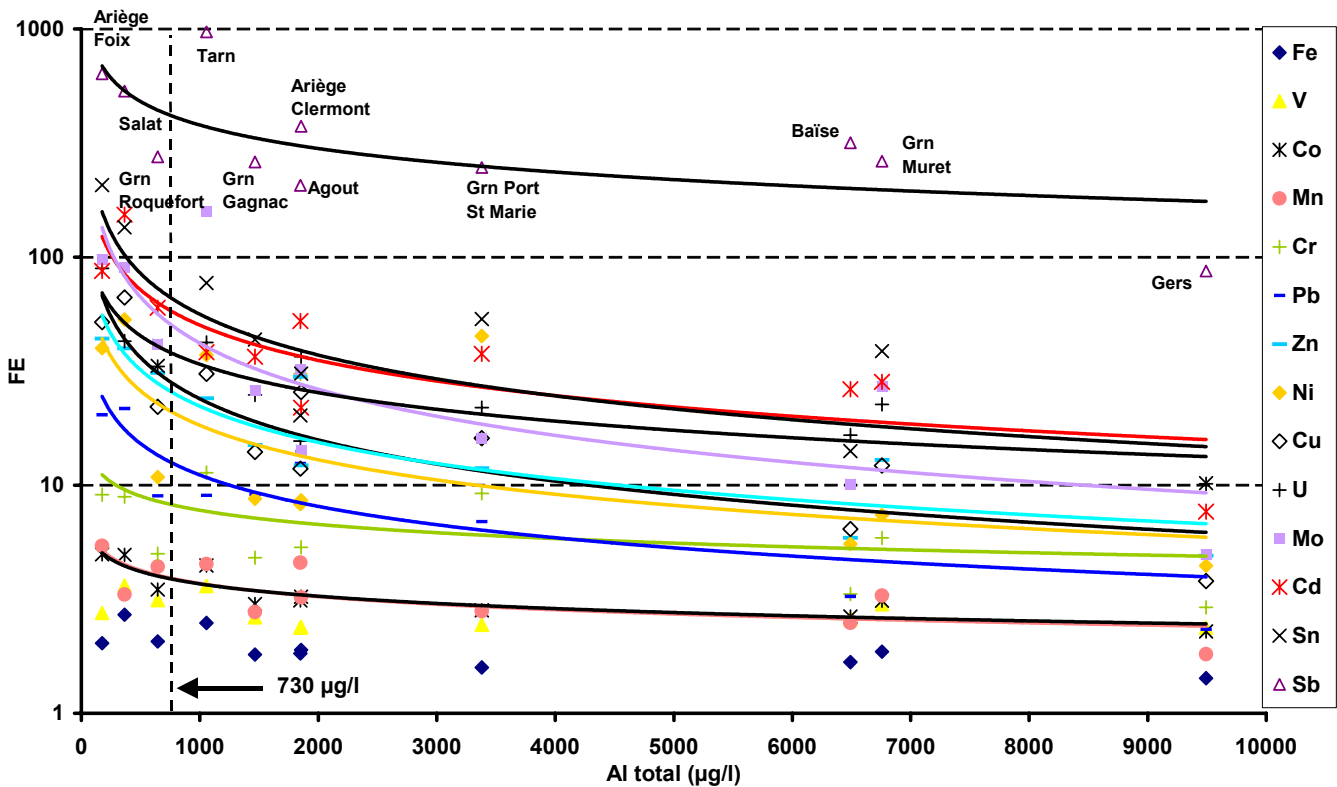


Figure III1 - 9 : Facteurs d'enrichissement crustal en fonction des concentrations en aluminium total (moyennes annuelles) pour les 11 sites étudiés.

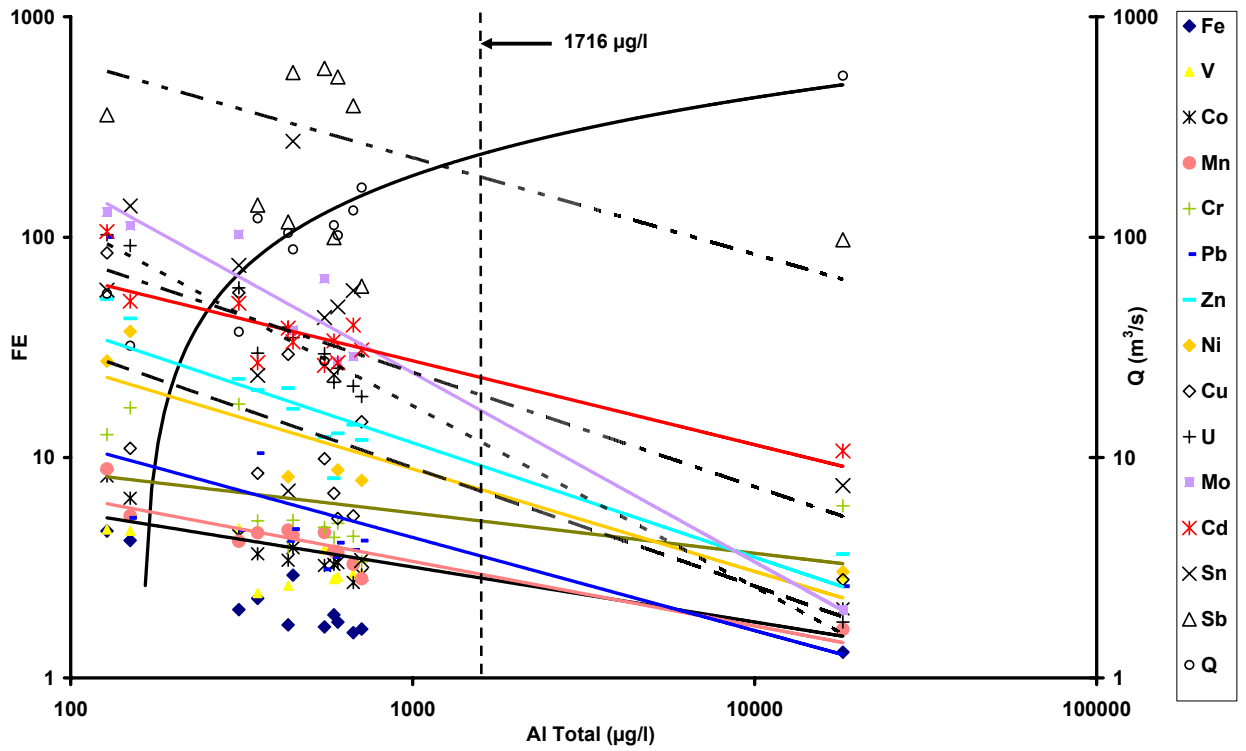


Figure III1 - 10 : Facteurs d'enrichissement crustaux et débits en fonction des concentrations en aluminium total pour la Garonne à Muret.

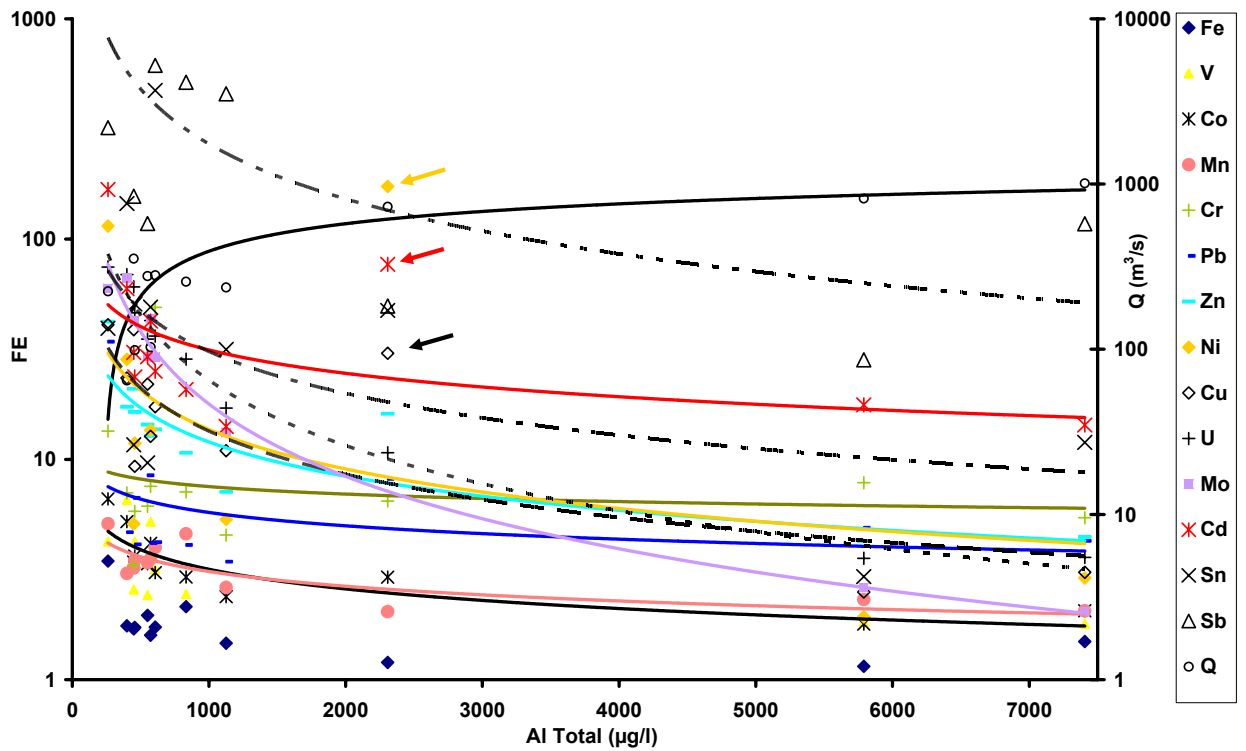


Figure III1 - 11 : Facteurs d'enrichissement crustaux et débits en fonction des concentrations en aluminium total pour la Garonne à Port Sainte Marie.

L'examen des résultats des facteurs d'enrichissement (FE) ainsi mis en forme, nous permet de tirer un certain nombre d'enseignements :

- ⇒ **Les spectres du FE des 9 rivières étudiées présentent une allure similaire pour l'ensemble des éléments (Figure III1 - 8),**
- ⇒ **Un deuxième examen, plus minutieux montre qu'il existe cependant une certaine variabilité spatiale du facteur d'enrichissement :**
 - entre l'amont et l'aval du bassin (Figure III1 - 9),
 - et localement sur certains sites (Figure III1 - 8).

D.3.1. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT DES RIVIERES : « EVIDENCE D'UN ENRICHISSEMENT GENERAL EN METAUX »

Si l'on examine les spectres moyens des facteurs d'enrichissements des 11 sites d'étude (Figure III1 - 8) en fonction des éléments voici les différents enseignements que l'on peut en déduire :

(A) GLOBALEMENT, SUR TOUS LES SITES, L'ENSEMBLE DES ELEMENTS PRESENTENT DES CARACTERISTIQUES SIMILAIRES D'ENRICHISSEMENT.

La forme générale des spectres des FE en fonction des éléments est semblable pour la globalité des sites : l'ordre des éléments établi en fonction du FE du bassin est, la majorité du temps, respecté sur toutes les rivières. Ainsi, l'élément le moins enrichi est le Ti, viennent ensuite le La, puis le Fe ... etc pour finir par le Sn et le Sb, éléments les plus enrichis sur le bassin.

Selon leur enrichissement plus ou moins significatif on peut distinguer différentes catégories d'éléments :

(B) LES ELEMENTS DONT LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EST PROCHE DE 1 : TI, LA

Il s'agit d'éléments dont le facteur d'enrichissement est proche de celui de l'aluminium. Ces éléments qui sont le Ti, le La et le Fe, à l'image de l'aluminium, sont transportés par la phase solide. Leur facteur d'enrichissement proche de 1 indique que leur concentration au sein des particules de la rivière est bien conforme à celle de la croûte continentale de référence.

(C) DES ELEMENTS AU COMPORTEMENT SOLUBLE DONT LES FACTEURS D'ENRICHISSEMENTS SONT SIGNIFICATIVEMENT ELEVES (> 60) : U, NA, SR, MG

Il s'agit de l'U, Na, Mo, Sr, Mg. Concernant les éléments majeurs (Na, Mg), leur enrichissement peut être imputé à leur caractère soluble non présent dans la phase solide (voir paragraphe précédent). Mais un autre effet se superpose, pour U, (Na ?), Sr et Mg, leur enrichissement est typique de l'altération des séries carbonatées présentes sur le bassin de la Garonne. Il s'agit d'un « artéfact » de normalisation à une croûte continentale moyenne silicatée ne prenant pas en compte les carbonates et leur forte teneur en éléments alcalino-terreux. Le Mo étant à l'état trace en solution avec d'autre part un caractère moins soluble que les 5 autres, il est difficile de trancher quant à l'effet décrit par l'Equation III1 - 5. En l'absence de causes on le considèrera significativement enrichi, il rentrera dans la catégorie des éléments dont nous parlerons ci-dessous.

(D) DES ELEMENTS DONT L'ENRICHISSEMENT EST SUPERIEUR A 5 : FE, V, CO, MN, CR, PB, ZN, NI, CU, MO, CD, SN, SB

Cette série d'éléments concerne les métaux et en particulier les métaux dits « lourds ». Si l'on considère les facteurs d'enrichissement moyen sur le bassin, ils se répartissent de la façon suivante :

(1) FE ≈ 5 : FE, V, CO, MN

En particulier pour le Fe, ce sont des éléments dont l'enrichissement, en moyenne, n'est pas significatif. Au premier abord, ils sont probablement d'origine crustale.

(2) 10 < FE < 60 : CR, PB, ZN, NI, CU, MO, CD, SN

Au-dessus de 10, ces enrichissements sont significatifs et ne peuvent s'expliquer par un simple biais de normalisation à la croûte de référence. L'enrichissement devient conséquent à partir du Cu (> 20). **Le cas du Mo très soluble (S=90%, commentaire ci-dessus) reste en suspens.**

(3) FE = 380 POUR LE SB

Le Sb est l'élément le plus enrichi de notre série et cette valeur très élevée, demande à être examinée de plus près. On peut se demander si elle traduit de réels enrichissements, si elle provient de son caractère plus soluble que les autres métaux (S=40% juste en dessous du Mo) ou si elle est la manifestation de problèmes d'analyses etc...

D.3.2. VARIATIONS SECONDAIRES DES FE SELON LES RIVIERES

1) Dérives continues du FE d'amont en aval : paradoxe du FE

Comme le montre la Figure III1 - 8, les rivières pyrénéennes (Ariège à Foix, Salat) présentent, d'une façon générale pour l'ensemble des métaux, des facteurs d'enrichissement plus élevés que celles de plaine (Gers, Baïse) qui ont des facteurs d'enrichissement plus faibles. Après le Pb, la pente du spectre d'enrichissement de l'Ariège à Foix et du Salat est significativement plus forte que sur les autres rivières et en particulier celles de plaine. Ces variations sont délimitées par deux droites de tendance qui forment un cône. Plus les enrichissements sont forts plus l'écart entre ces deux types de rivière se creuse. On remarque également que les trois éléments les plus solubles de notre bassin sont parmi les plus enrichis (par ordre d'enrichissement U, Mo, Sb, par ordre de S(%), Sb, Mo, U).

On observe également le même effet pour la Garonne : les FE à Roquefort sont globalement plus élevés que ceux de Port Sainte Marie. On note également que les variations du FE de la Garonne à Port Sainte Marie suivent la plupart du temps celles du Gers et à d'autres moments celles du Tarn. On retrouve ici l'influence de ces deux bassins « Tarn - Agout - Aveyron » et rivières gasconnes.

Ainsi, paradoxalement les rivières au caractère pyrénéen seraient plus enrichies et donc plus contaminées que les rivières de plaine où l'activité humaine est plus intense.

2) Montées brutales du FE : enrichissements spécifiques locaux

A côté de la tendance générale suivie par l'ensemble des rivières, peuvent survenir des enrichissements spécifiques sur certains sites de prélèvement qui se traduisent par des pics du FE. On observe également que l'ordre des éléments, afin de donner une variation continue croissante du FE, diffère légèrement d'une rivière à l'autre. Les courbes

d'enrichissement présentent des cassures. Les rivières présentant des signes enrichissements locaux sont :

- La Garonne à Roquefort en Zn,
- Le Tarn en Mo, Cr et Sb,
- L'Agout en Cr,
- La Garonne à Port Sainte Marie en Ni.

Ces enrichissements peuvent être liés aux activités humaines plus ou moins anciennes (industries, sidérurgie, mines) et / ou à une géologie spécifique locale. C'est le cas du Cr, dont l'origine peut être attribuée aux activités du textile et de mégisseries très présentes jusqu'à la fin du siècle dernier dans les vallées du Tarn et de l'Agout. Le Zn peut potentiellement provenir d'une présence locale de galène détritique.

3) Paradoxe de la chute du FE d'amont en aval du bassin

a) Chute du facteur d'enrichissement avec la charge particulaire

La chute du FE entre rivières en amont du bassin et celles en tête de bassin est très bien illustrée par la Figure III1 - 9 sur laquelle sont reportées pour chaque site les moyennes annuelles des FE en fonction des $[Al]_T$. L'aluminium étant utilisé encore une fois comme marqueur des matières en suspension (MES), on voit alors clairement se dégager deux groupes de rivières :

- l'Ariège à Foix, le Salat, la Garonne à Roquefort, l'Ariège à Clermont, la Garonne à Gagnac, avec des charges particulières moyennes faibles
 - et la Baïse et le Gers avec des charges particulières significativement plus élevées. Pour donner un ordre de grandeur, le rapport des concentrations moyennes en aluminium entre le Gers et l'Ariège à Foix est de 50.

Si l'on remonte à l'Equation III1 - 5, on voit maintenant que ces FE d'enrichissements plus élevés en amont du bassin qu'en aval, sont les manifestations du terme $(1-MES)/MES$ qui est significativement plus fort, par exemple, sur l'Ariège que sur le Gers où la charge particulaire est plus élevée. Pour des éléments solubles (Sb, Mo, U), lorsque $(1-MES)/MES$ est très grand (tend vers l'infini, cas de l'Ariège), et si l'élément est présent en quantité suffisante dans la phase soluble, ce terme devrait s'accroître encore plus sous l'effet de son facteur multiplicatif $([X]_{s,Ech}/[X]_{cc})$. En réalité, la concentration en Sb (S=40%) est 8 fois plus élevée sur le Gers que sur l'Ariège. Cela devrait atténuer l'écart entre les FE de ces deux rivières. Or ce n'est pas ce que nous observons. Plus les enrichissements sont forts, en particulier pour certains solubles (U, Mo, Sb), plus les FE amont-aval s'écartent (cône dessiné sur la Figure III1 - 8) : l'effet particulaire $(1-MES)/MES$ est plus fort que le facteur propension de l'élément dans la phase dissoute $([X]_{s,Ech}/[X]_{cc})$.

Nous avons réalisé le même travail de traitement que précédemment mais concernant S(%) : on a tracé, pour chaque élément, la courbe de régression la plus en adéquation (r le plus fort) avec nos données dans les graphes FE vs $[Al]_T$ (Figure III1 - 9 : échelle du bassin ; Figure III1 - 10, Figure III1 - 11 : échelle locale).

L'effet particulaire sur le FE peut encore une fois être constaté sur le site de Muret ou, si l'on reconstruit la concentration moyenne en aluminium total sans la crue du 27/04/98, les facteurs d'enrichissements remontent de façon drastique (barre verticale en pointillés, à 730 µg/l Figure III1 - 9 et à 1716 µg/l Figure III1 - 10).

On retrouve le même type de forme de courbes de régression que pour le rapport S(%) mais avec des coefficients de corrélations significatifs pour un plus grand nombre

d'éléments : $FE = A \times [Al]_T^{-b}$

Pour les courbes de régression à partir des valeurs moyennes de chaque site (Figure III1 - 9) A et b sont reportés dans le Tableau III1 - 2 ci-dessous.

Tableau III1 - 2 : Paramètres de l'équation liant FE et $[Al]_T$ (équation ci-dessus pour la Figure III1 - 9)

	A	b	r
Cr	32.2	0.21	0.40
Ni	280.4	0.39	0.58
Sb	4036.8	0.34	0.68
Mn	13.9	0.19	0.75
Mo	4325.6	0.67	0.81
Sn	3393.6	0.59	0.82
Cd	1743.0	0.51	0.83
Pb	259.6	0.46	0.84
U	592.3	0.41	0.88
Cu	1501.5	0.60	0.89
Co	12.8	0.18	0.89
Zn	847.0	0.53	0.90

La conclusion principale que nous pouvons tirer de ces corrélations remarquables entre les données moyennes de chacun des sites de prélèvement est la suivante :

- ⇒ **Les coefficients de corrélation remarquables pour un grand nombre des métaux (Mn, Mo, Sn, Cd, Pb, U, Cu, Co, Zn)** laissent à penser que les sources d'enrichissement sont de type diffuses (c'est à dire réparties de façon homogène sur l'ensemble du bassin) et régies par un même processus physico-chimique vis-à-vis des particules.
- ⇒ **D'autres éléments possèdent des coefficients de corrélation plus faibles comme le Cr, le Ni et en moindre mesure le Sb,** ce qui va à l'encontre de cette homogénéité spatiale. Ils sont donc sûrement soumis localement à des sources d'enrichissement spécifiques et/ou à des chargements de processus physico-chimiques.

b) Comment s'affranchir de la charge particulaire afin de confronter les facteurs d'enrichissements des différentes rivières ?

D'après les conclusions du paragraphe précédent, on se trouve confronté ici au fait que l'on compare des facteurs d'enrichissement moyens d'échantillons de rivières dont les proportions de particules en suspension sont différentes. Cela amène un biais sur le facteur d'enrichissement lié intrinsèquement à sa définition ; « on ne compare pas des choses comparables ».

On peut reformuler l'Equation III1 - 5 du facteur d'enrichissement, pour un échantillon Ech = i, en introduisant le coefficient de partage de l'élément entre la phase solide et la phase particulaire $K_{d,i}$ alors :

$$FE_i(X) = \frac{[X]_{s,i}}{[X]_{cc}} [K_{d,i} + (1 - MES_i) / MES_i]$$

Equation III1 - 6 : Facteur d'enrichissement exprimé en fonction des MES et du coefficient de partage $K_{d,i}$.

A travers cette formule apparaît clairement qu'il est « erroné » de comparer deux facteurs d'enrichissement FE_1 et FE_2 car leur taux MES ainsi qu'à priori leur K_i sont différents. Comme on l'a vu dans le paragraphe traitant de $S(\%)$, pour un même élément X les coefficients de partage sont similaires d'un site à l'autre (fortes corrélations à l'échelle du bassin de $S(\%)$ vs $[Al]_T$). Autrement dit, globalement sur le bassin, quel que soit le site d'échantillonnage, $K_{d,i} = K_d$ pour un même élément. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Roy, 1996 : d'une manière globale, il existe peu de différence entre les diverses estimations de K_d d'un même métal à travers les différents fleuves mondiaux et, ce, malgré les fortes variations de certains paramètres physico-chimiques existant entre eux (pH, débits, MES). Les mesures effectuées dans le cadre de cette campagne ne nous permettent pas d'accéder à K_d , ni aux MES_i de l'expression de FE_i ci-dessus. On ne peut donc recalculer les FE_i . A quantité de MES_i égale à MES_1 équivalente, connaissant les concentrations dans la phase dissoute (ce qui est le cas), on peut comparer les facteurs d'enrichissement FE_i par rapport à FE_1 qui servira alors de référence. Le choix du site que l'on prendra comme référence est délicat : le site censé être le moins pollué, l'Ariège, dont les concentrations dans la phase dissoute sont les plus faibles ? D'un autre côté les particules y sont en quantité insuffisantes. Choisir le site où le particulaire est le plus fort, le Gers ? Un site intermédiaire dans le bassin comme celui de Muret ? Ou bien encore prendre le FE moyen de l'ensemble du bassin ?

c) Confrontation et comportement des FE par la méthode de reconstruction graphique.

Afin d'aller plus loin et de tenter d'amener des éléments de réponse à ces interrogations, on se propose de passer par une méthode graphique, en regardant comment varie le FE en fonction des MES sur chaque site. Comparer les facteurs d'enrichissement les uns avec les autres, ne peut se faire qu'à quantité de particules égale comme on vient de le démontrer. Travailler à quantité de particules égale équivaut à travailler à concentration en aluminium total identique sur les sites (l'aluminium est porté uniquement par voie particulaire). Or, la gamme des concentrations en aluminium est très disparate d'un site à l'autre. Les deux cas extrêmes sont l'Ariège à Foix de 80 à 320 $\mu\text{g/l}$ et le Gers entre 1115 et 21745 $\mu\text{g/l}$. Ceci ne permet donc pas de comparer graphiquement, pour un élément X, les FE mesurés. Nous avons donc tracé pour chaque site et chaque élément les courbes de régression les mieux ajustées avec nos données dans les graphes FE vs Al_T (sites de Muret et de Gagnac sont en exemple sur la Figure III1 - 10 et Figure III1 - 11). Ces équations doivent nous permettre de recalculer les FE, pour chaque élément, sur chaque site pour une même gamme de concentration en aluminium total. On pourra alors comparer graphiquement les FE entre-eux.

(A) AJUSTEMENT DES COURBES DE REGRESSIONS AVEC LES DONNEES

Les principaux résultats du premier travail d'ajustement des courbes de régression avec les données sont retranscrits dans l'Annexe III1 - 5. Voici les différents enseignements que l'on peut en retirer :

- ⇒ **L'ensemble des courbes de régression présentent des formes similaires en $A[Al]_T^{-b}$ avec des coefficients de corrélation globalement remarquables ($>0,7$).** Ceci renforce une de nos conclusions précédentes : « les sources d'enrichissement sont réparties de façon homogène avec même processus d'enrichissement sur l'ensemble du bassin »
- ⇒ **Certains éléments présentent, plus ou moins fréquemment, sur certains sites, des coefficients de corrélation médiocres aux environs de 0,5.** Ces coefficients médiocres peuvent s'expliquer par des sources locales d'enrichissement ou par des processus d'enrichissement plus complexes vis-à-vis des particules. Sur les sites les plus en amont on peut également suspecter un manque de particules à l'origine de ces corrélations médiocres.

C'est le cas :

- **Du Cr** (Garonne à Muret, Ariège à Clermont). En réalité, ce mauvais coefficient de corrélation est lié au point mesuré lors du prélèvement du pic de crue de la campagne de mai. Le facteur d'enrichissement remonte anormalement au-dessus de la tendance. Le Cr aurait-il un comportement spécifique lors des crues ? En effet, la configuration avec crue donne de meilleurs r pour l'ensemble des métaux, sauf pour le Cr.
 - **Du Pb** sur l'Ariège à Foix, de la Garonne à Muret, du Tarn, du Gers et de la Garonne à Port Sainte Marie,
 - **Du Zn** sur le Gers,
 - **Du Ni** sur l'Ariège à Foix et le Salat (mais seulement sur 7 mesures),
 - **Du Cd** sur l'Agout,
 - **Du Sn et du Sb** qui ont en général des coefficients de corrélation médiocres (0,2 à 0,5) et tout particulièrement sur les sites amont. Seuls la Baïse et le Tarn présentent des coefficients de corrélation convenables pour ces éléments.
- ⇒ **Certains éléments présentent ponctuellement des coefficients de corrélation très médiocres inférieurs à 0,2.** On peut alors clairement invoquer des processus d'enrichissement spécifiques locaux, ponctuels et non diffus. C'est le cas du Cr sur l'Agout ($r=0,02$), peut-être du Cd sur le Gers, du Ni, du Cu et du Cd sur l'Ariège. Cependant, sur ce dernier site, cela peut être également attribué à une quantité de particulaires insuffisante.
- ⇒ **Problème de mesure sur le site de Port Sainte Marie lors de la campagne de février 1999 :** Il apparaît clairement qu'un problème de mesure des concentrations du Ni, Cd, Cu, Zn et Pb est survenu lors de cette campagne. Ces points, en particulier pour le Ni, Cd et Cu (voire flèches sur la Figure III1 - 11), sortent brutalement de la tendance générale et font chuter significativement les coefficients de corrélation (Annexe III1 - 5, configuration Garn Prt Marie et Marie). Les concentrations totales sont largement surestimées spécifiquement pour le Ni. Il s'agira de remédier à ce problème lors de l'évaluation des flux.

(B) COMPORTEMENT DES FE D'APRES LEUR RECONSTRUCTION GRAPHIQUE POUR UNE MEME GAMME DE $[AL]_T$: 200 A 21000 $\mu\text{g/L}$

A partir de ces courbes de régression nous avons recalculé les facteurs d'enrichissement des 11 sites pour une gamme identique de concentrations en aluminium total allant de 200 à 21000 $\mu\text{g/l}$, gamme la plus large que l'on puisse trouver sur le bassin. Afin de confronter les différents facteurs d'enrichissement nous avons construit un graphe pour chaque élément sur lequel nous avons reporté les FE de chaque site en fonction des concentrations en aluminium (Annexe III1 - 6). Cette reconstruction des facteurs d'enrichissement nous permet de mieux comprendre leurs évolutions en fonction de la charge particulière de chaque site (en prenant l'aluminium comme traceur). Les commentaires pour chaque élément figurent à la suite des graphes. Voici ce que l'on peut en résumer :

- On observe que les courbes s'entrecroisent entre-elles. Pour un même élément, un site pourra être enrichi plus qu'un autre jusqu'à une concentration seuil en aluminium total au-delà de laquelle c'est l'autre site qui sera plus enrichi. Ainsi, en dessous d'une concentration seuil de particules, et donc d'aluminium total, la plupart des sites seront significativement enrichis car le terme $(1-MES)/MES$ de l'Equation III1 -

5 est grand. La fraction dissoute joue alors un rôle non négligeable. Si l'on se fixe 10 comme niveau seuil significatif du FE, en dessous de 1000 µg/l d'aluminium, le FE du Zn est au-dessus de ce seuil 10 pour l'ensemble des rivières. Pour le Ni et le Cu, cette valeur est de 600 µg/l, pour l'U elle est à 1000 µg/l, pour le Mo à 2000 µg/l et pour le Cd à 3000 µg/l. Plus l'élément est enrichi, plus ce seuil en aluminium est fort. Ce qui montre bien que l'enrichissement est le fait de la fraction particulaire.

– Les courbes d'enrichissement de l'Ariège à Foix et du Salat sont généralement en dessous des autres rivières ; en particulier pour le Co, Mn, Cr, Pb, Cu, U, Mo. Seul le premier point de la courbe (200 µg/l en Al) est compatible ou supérieur aux autres FE. Ceci démontre bien que les enrichissements observés précédemment sur ces rivières sont liés au manque de particules. La moyenne annuelle des MES y est bien inférieure à celles des rivières de plaine.

– Quelques soient les concentrations en Al (et donc en particules) l'Agout est pour un grand nombre d'éléments plus enrichie que les autres rivières et tout particulièrement pour le Mn, le Cr (>20), Pb, Zn, Cd.

d) Facteurs d'enrichissement corrigés

Clairement la, méthode de confrontation graphique des FE reconstruits a ses limites du fait de mauvaises corrélations pour certains éléments (en particulier Sn et Sb) sur certains sites. On pourrait confronter les FE en prenant pour chaque site une même concentration en aluminium total (et donc en particules). Par exemple la moyenne sur le bassin. Mais cela ne serait pas satisfaisant. Afin de confronter les différents FE calculés à partir des mesures de concentrations, on définit un facteur d'enrichissement corrigé. Ce facteur d'enrichissement corrigé se calcule en faisant le produit du facteur d'enrichissement moyen du bassin pris comme référence (« arbitrairement ») et qui fixe la quantité de particules équivalente avec le rapport des concentrations de l'élément dans la phase dissoute du site i et du bassin. Comme nous avons admis que les coefficients de partage solide/solution sont identiques pour les différentes rivières, la formule du facteur d'enrichissement corrigé s'obtient en écrivant deux fois l'Equation III1 - 6 pour le site i et la moyenne du bassin, puis en faisant le rapport de ces deux expressions. On obtient alors pour un site i et un élément X, présent dans la phase dissoute S, le facteur d'enrichissement corrigé (corr.) suivant :

$$FE(X)_{i,corr.} = \frac{[X]_{S,i}}{[X]_{S,Bas\ sin}} \times FE(X)_{Bas\ sin}$$

Equation III1 - 7 : Définition du facteur d'enrichissement corrigé.

Ces facteurs d'enrichissement ont été calculés en rectifiant également, à l'aide des courbes de régression, le décalage de prélèvement en mai (en plein pic de crue) sur le site de Muret ainsi que le problème de mesure sur le Ni, Cd, Cu, Zn et Pb en février sur le site de Port Sainte Marie (Annexe III1 - 7). Le résultat de la correction totale opérée sur les facteurs d'enrichissement figure dans l'Annexe III1 - 8, qui sont représentés sur la Figure III1 - 12.

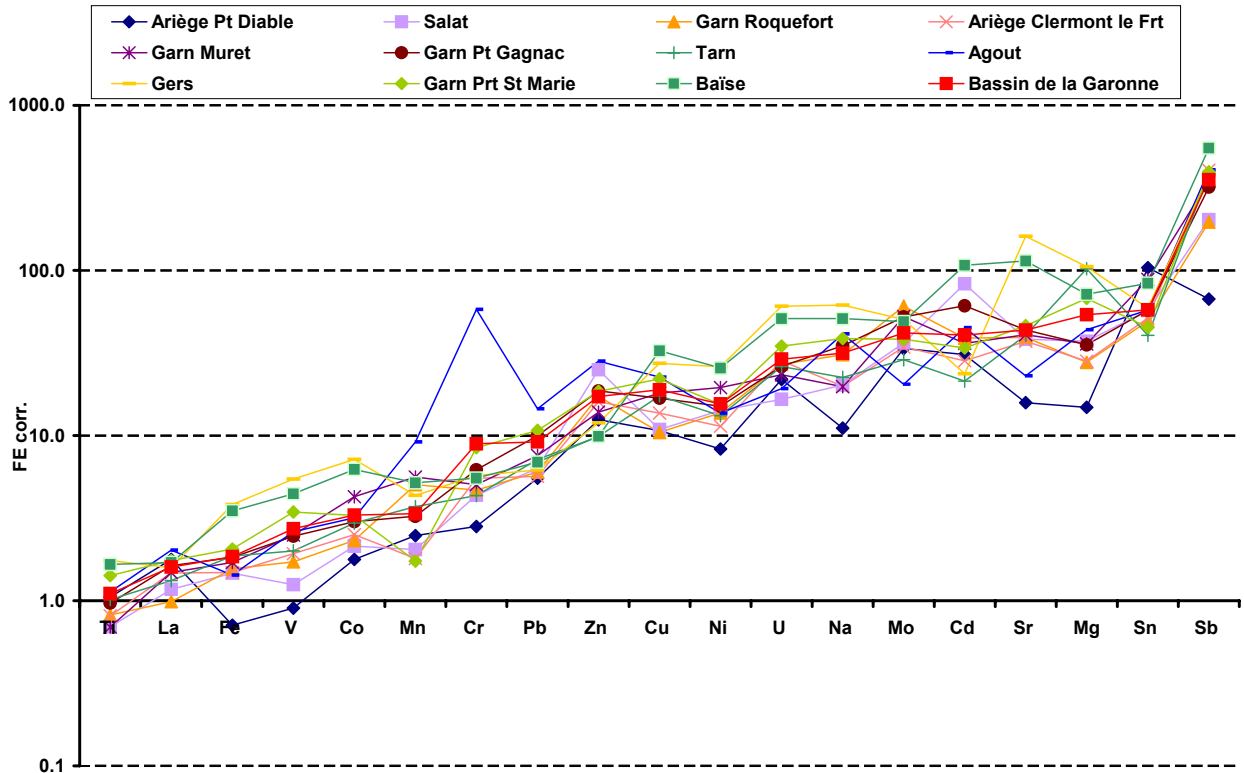


Figure III1 - 12 : Facteurs d'enrichissement corrigés d'après l'Equation III1 - 7 pour les 11 sites de prélèvements.

Ces spectres d'enrichissement corrigés et confrontés aux précédents (Figure III1 - 8) amènent à de nouveaux commentaires :

- On voit maintenant que le spectre des points de prélèvement aval (Garonne à Port Sainte Marie, Gers, Baïse) sont en général au-dessus du spectre moyen du bassin alors que ceux des sites amont (Ariège à Foix en particulier) sont en dessous.
- Cette correction correspond à une certaine réalité. En effet, on observe maintenant que le Gers et la Baïse sont significativement enrichis en U, Mg, Sr, éléments caractéristiques des séries carbonatées sur lesquelles elles coulent.
- Concernant les enrichissements ponctuels précédemment signalés :
 - ⇒ Certains disparaissent ou sont gommés sous l'effet des corrections : C'est le cas du Ni à Port Sainte Marie (correction de mesure), du Mo, Cr et du Sb sur le Tarn et du Zn à Roquefort.
 - ⇒ D'autres ressortent encore plus de la tendance générale : Il s'agit surtout de l'Agout où le Mn, Pb, Zn, et en particulier le Cr, étaient déjà bien enrichis. Désormais, ils sortent clairement de la tendance générale. Cet enrichissement en Cr et Pb se retrouve également à Port Sainte Marie, site le plus enrichi en ces éléments juste après l'Agout.
 - ⇒ Enfin, de nouveaux enrichissements apparaissent : Le Salat semble clairement enrichi en Zn et Cd, l'Ariège à Foix, elle, en Sn. La Garonne à Muret et à Gagnac montre des signes de contaminations légères en Ni et Cd.
- Sur le Gers et la Baïse, Fe, V et Co s'écartent de la tendance générale mais pas significativement (écart < 10). Au contraire, Cu, Ni pour la Baïse et le Gers ainsi que Cd, Sn, Sb pour la Baïse uniquement, sortent significativement de la tendance générale (écart > 10).

Attention : ces enrichissements spécifiques sont à confirmer car ils peuvent simplement provenir de changements géologiques locaux.

E. ORIGINES DES ENRICHISSEMENTS DES EAUX DE RIVIERES DU BASSIN DE LA GARONNE

Afin de tenter d'expliquer l'origine des enrichissements observés précédemment, enrichissements autant généraux sur l'ensemble des rivières que spécifiques et locaux, nous nous intéresserons dans un premier temps aux sédiments prélevés dans des zones proches des sites d'échantillonnages des eaux. Puis, dans un deuxième temps, nous tenterons de conclure en étayant notre raisonnement à partir des enrichissements observés dans les pluies au-dessus de la ville de Toulouse (Ferrier, 1998) et par comparaison avec ceux de la Seine (Roy, 1996).

E.1. FACTEURS D'ENRICHISSEMENT DES ALLUVIONS

Des alluvions anciennes ont été récoltées près des sites d'échantillonnage des eaux selon le planning défini en début de chapitre (Figure III 3). Les sédiments ont été traités et analysés comme décrits dans le chapitre II. Les concentrations en éléments traces de la fraction fine, c'est à dire inférieure à 63 μm , de certains niveaux ont été analysées. Conformément au descriptif des horizons de l'Annexe III 15, les niveaux sélectionnés puis analysés sont les suivants :

- S1 : l'Ariège amont Pt Diable (Mercus) niveaux S1(C) et S1 (D)
- S2 : le Salat niveaux S2 (E) et S2 (E')
- S3 : la Garonne en aval St Gaudens (La Gentille) niveaux S3 (B) et S3 (D)
- S4 : la Garonne à Muret (Bajouville) niveaux S4 (B) et S4 (D)
- S7 : l'Agout niveaux S7 (D) et S7 (E)
- S9 : le Gers à Astafort (Manleche)
- S11 : la Garonne au nord d'Agen (Brax) niveaux S11(A) et S11 (E)

Les teneurs mesurées dans ces différents niveaux figurent dans le tableau de l'Annexe III 19. Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport au Ti, sont reportés dans l'Annexe III1 - 9 . Ils sont représentés sur la Figure III1 - 13 toujours en classant les éléments de façon à donner une variation continue croissante.

Exceptées les alluvions prélevées sur le Salat (pour le Pb et le Zn), ces sédiments anciens prélevés sur le bassin de la Garonne ne présentent pas de signes d'enrichissements significatifs et ce, pour l'ensemble des métaux (mis à part Cd et Sb). Pour ces deux métaux, Cd et Sb, les domaines du FE se situent entre 1 (Ariège à Foix) et 17 (Salat) pour Cd, entre 2 (Ariège) et 13 (Garonne au Nord d'Agen) pour le Sb. Bien que significatifs d'une composition certainement supérieure à la croûte continentale moyenne de référence, ces enrichissements ne peuvent expliquer ceux observés dans nos eaux. En effet, les fourchettes d'enrichissements y sont bien supérieures respectivement (en valeurs corrigées) pour le Cd et le Sb, entre 21 (Tarn) et 110 (Baïse) en passant par 83 pour le Salat, entre 70 (Ariège à Foix, Pont du diable) et 550 (Baïse).

En ce qui concerne le Salat, les sédiments prélevés y sont plus enrichis en Pb et Zn que sur les autres sites (respectivement, 5,8 et 8,8 pour le premier élément, et 4 et 11 pour le deuxième). Bien que notables, ces enrichissements ne peuvent être tenus comme responsables de ceux observés actuellement dans les eaux de cette même rivière qui sont de 20 pour le Pb en valeur non corrigée, et de 6.4 en valeur corrigée, et pour le Zn respectivement de 40 et de 25.

Tels quels, ces résultats tendent à indiquer que les enrichissements en métaux observés actuellement dans le matériel véhiculé par les rivières n'existaient pas par le « passé ». Ce constat plaide en faveur d'enrichissements récents résultant d'activités anthropiques diverses.

On peut cependant se poser la question du remaniement significatif des éléments dans ces alluvions anciennes. Dans l'étude préliminaire traitant de la variable S% (rapport entre la phase dissoute et totale), nous avons vu que tous ces éléments n'étaient pas intégralement portés par voie solide. En accord avec les études de Quilici, 2000 et Crouzel, 1999, sur la Garonne toulousaine, ainsi qu'avec celle de Roy, 1996, sur la Seine à Paris, la plupart des métaux doivent se trouver adsorbés à la surface des particules. Une proportion du métal subsiste en solution, ce qui se traduit par l'existence, pour chaque élément, d'un coefficient de partage entre suspension et solution, non négligeable. Dès lors, on peut légitimement invoquer des lessivages avec de fortes proportions d'eau comme responsables de l'appauvrissement significatif des teneurs en métaux dans les sédiments. Toutefois, ce scénario est à écarter pour deux raisons.

Tout d'abord le graphe l'Annexe III1 - 10, montre bien que S% et FE ne présentent aucune anticorrélation comme attendu lorsqu'un processus de lessivage opère.

D'autre part, les éléments présentant des facteurs d'enrichissement proches de 1 dans les sédiments recouvrent une large gamme de « solubilité » allant indifféremment des moins « solubles » (comme le Sn, La, Ti, Co, V, Cr, Cu, Ni) aux plus « solubles » (comme Sr, Rb, U).

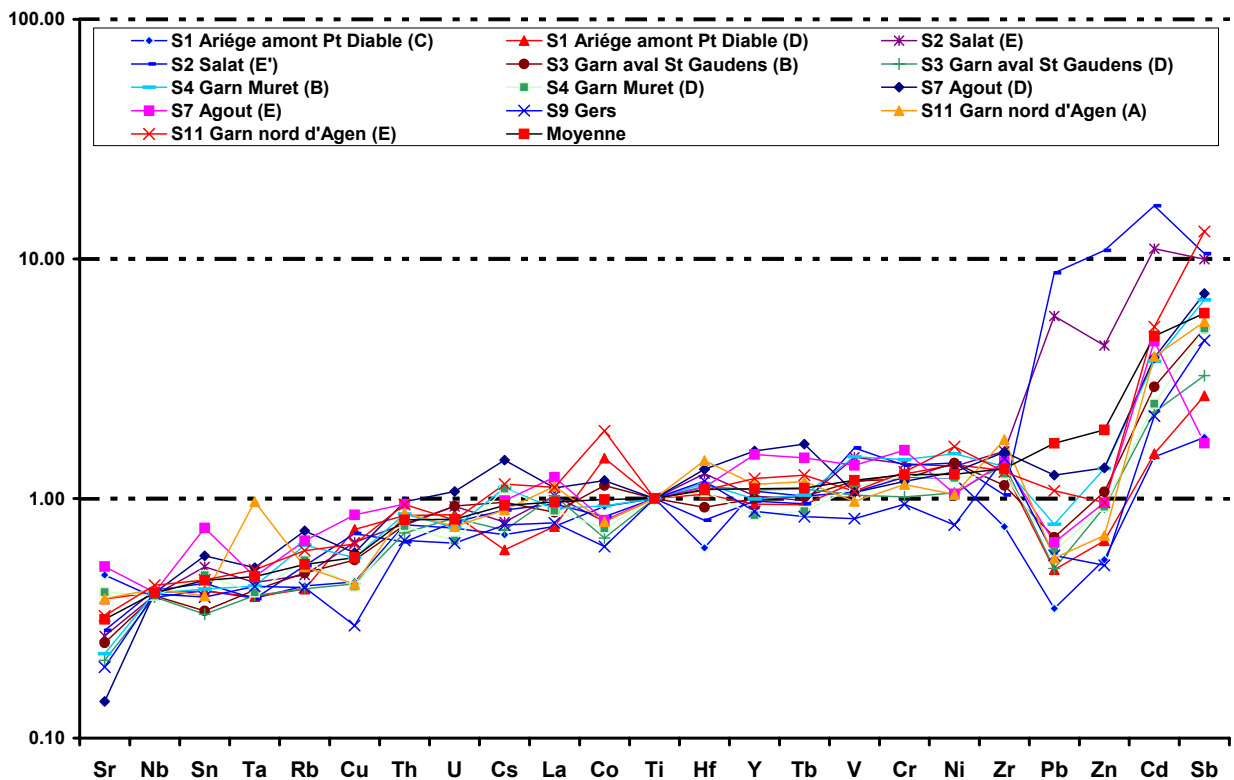


Figure III1 - 13 : Facteurs d'enrichissement crustaux des sédiments alluviaux anciens du bassin de la Garonne.

E.2. RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES SUR LA VILLE DE TOULOUSE

On entend par retombées atmosphériques l'ensemble des dépôts humides et secs qui contrôlent la composition des différentes phases gazeuse, liquide et solide dans l'atmosphère.

Le premier mécanisme, déposition par voie humide, se caractérise par l'absorption des aérosols de l'atmosphère par sa phase aqueuse suivit d'un dépôt par précipitation. Le nettoyage de l'atmosphère par voie humide s'effectue selon deux modes, « rain out » et « wash out ». Le « rain out » consiste en la capture des particules par les gouttelettes des nuages au cours de leur croissance. Les constituants solubles de l'aérosol se trouvent ainsi incorporés aux gouttes. Le « wash out », quant à lui, réside dans le piégeage des particules pendant leur précipitation, soit par capture à la suite de chocs, soit par entraînement dans les filets d'air déplacés lors de la chute des gouttes. Le taux d'interception est fonction de la taille et de la vitesse respectives de la goutte d'eau et de l'aérosol.

Le deuxième mécanisme, déposition par voie sèche, consiste en l'absorption des aérosols atmosphériques à la surface du globe terrestre (sols, eaux, végétation, constructions ...). On parle alors de « lessivage » atmosphérique par l'intermédiaire de ces processus.

Le terme générique d'aérosol s'applique à toute matière particulaire, solide, liquide ou gazeuse en suspension dans un milieu gazeux, en l'occurrence l'air, et présentant une vitesse de chute négligeable. La plupart des aérosols se situent dans la troposphère (0-12 000 m) et sont transportés en totalité entre 1 500 et 2 000 m d'altitude (Elichegaray, 1980) au niveau de la pélopause (couche sale).

Les aérosols peuvent se classer selon leurs sources d'émission dans l'atmosphère. On parle ainsi :

DES AEROSOLS MARINS :

Ils résultent de la production d'embruns à la surface de l'interface mer-air.

DES AEROSOLS D'ORIGINES TERRIGENES :

Il s'agit de particules, locales ou lointaines, arrachées lors de l'érosion des sols non protégés par un couvert végétal (sols dénudés, montagnes, sables désertiques ...). Mais il convient d'ajouter à cet état de fait naturel, celui créé par l'homme suite au remaniement ou à l'exploitation des ressources minérales : exploitation des mines et des carrières, chantiers de constructions de grande envergure (bâtiments, routes ...), etc...

DES AEROSOLS ANTHROPIQUES :

Ils sont constitués de l'ensemble des charges particulières qui résultent des activités humaines : les produits de combustions industrielles ou domestiques, les diverses industries (métallurgiques, chimiques...), les transports, les incinérateurs d'ordures ménagères etc... Le Tableau III1 - 3 récapitule les types d'émissions métalliques rejetées dans l'atmosphère par secteur d'activité. D'après Lantzy et al. 1979, Roy, 1996 la composition des aérosols urbains dans toutes les villes du monde présente une grande similitude. L'étude isotopique du Pb de Roy, 1996 montre que les proportions relatives des sources anthropiques identifiées dans l'atmosphère varient peu d'un lieu à l'autre. Ce sont leurs quantités individuelles qui varient. On peut donc penser que les activités anthropiques, par leur nombre et leurs variétés, couplées aux phénomènes de brassage atmosphérique et de transport à longue distance, conduisent à des émissions, qui globalement, sont de nature identique pour chaque pays industrialisé. Toutefois, chaque région, du fait de la spécificité de son industrie (branches d'activité, industrialisation plus ou moins poussée), possède sa propre identité en terme de quantité de rejet atmosphérique. Ainsi, dans le Tableau III1 - 4 nous avons reporté le peu de données quantitatives en notre possession dans ce domaine en France et en région Midi-Pyrénées.

Tableau III1 - 3 : Nature des rejets atmosphériques métalliques par secteur d'activité.

SECTEUR D'ACTIVITE	EMISSION	DIREN Midi-Pyrénées
Combustion fossile (bois, charbon, fluel)	As, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Sb, Sn, V	
Métallurgie, sidérurgie	As, Cd, Cu, Ni, Mn, Pb, Sb, V, Fe	(Pb, Fe) (TAM.STCM, Muretaine de Fonderie)
Traitement des déchets (dont incinération)	As, Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn, Sb	(Cd, Pb) (SETMI etc ..)
Industrie chimique et pharmaceutique	Cd, Zn, Hg	
Transports	Cu, Pb, Ba	
Fabrication de matériaux (ciment, verre, plâtre ...)	As, Cd, Ni, Cr, Sn, V	

Tableau III1 - 4 : Estimation des rejets atmosphériques dans la région Midi-Pyrénées et globalement sur la France en tonnes / an.

Lieu	DIREN-MP, 1995 Midi-Pyrénées	CITEPA (Bouchereau, 1992) France
Fe	356	
Cr		551
Ni		860
Cu		478
Zn		845
Cd	183	
Pb	538	1803

RETOMBEES ATMOSPHERIQUES AU-DESSUS DE LA VILLE DE TOULOUSE :

Frédéric Ferrier, lors de ces travaux effectués dans le cadre d'un DESU, a prélevé les pluies et les dépôts totaux atmosphériques au-dessus de la ville de Toulouse. Ce travail a été réalisé sur une période de 5 mois (du 1 novembre 1997 au 1 mai 1998), au cours de laquelle 35% des retombées annuelles ont été collectées. Les aérosols ont également été prélevés sur une période de 7 jours (du 19 janvier au 26 janvier 1998). Les facteurs d'enrichissement moyens (pondérés par les hauteurs d'eau pour les pluies) calculés à partir des résultats de mesures des teneurs en éléments traces des pluies et des aérosols sont reportés sur la Figure III1 - 15.

Les forts enrichissements constatés lors de cette étude, en particulier en métaux dits « lourds », le Sb (30 à 3300), le Cd (490 et 1250), le Pb (85 et 437), Sn (50 à 420), Zn (67 à 208), Cu (35 à 136) et en moindre mesure Ni (17 à 37), sont typiques de la contamination de l'atmosphère toulousaine par des émissions anthropiques précédemment citées.

D'autre part, à partir des flux d'émissions répertoriés dans le Tableau III1 - 1 et des flux d'aluminium au-dessus de la ville de Toulouse (Ferrier, 1998), nous avons estimé les facteurs d'enrichissement de ces émissions. Malgré les incertitudes liées à la comptabilisation des sources et au choix arbitraire de la concentration en Al, ces facteurs d'enrichissement des flux d'émission sont compatibles avec ceux mesurés dans les retombées atmosphériques toulousaines, en particulier pour Cr, Pb, Ni et Cd.

On note également que les aérosols sont bien plus enrichis en Cu, Zn, Sb, Sn et Pb que les pluies.

Les autres résultats remarquables de ces travaux (Ferrier, 1998) sont les suivants : L'étude isotopique du plomb montre que celui-ci provient entièrement de sources anthropiques (essences et industries) avec une prépondérance du pole essence (70%). L'étude des corrélations des différents éléments entre eux, avec notamment ceux présumés d'origine terrigène, montre que, mis à part le Sn et le Cd, les autres éléments (Sb, As, Zn, Cd, Ni, Cu, V) ont une origine mixte (terrigène, anthropique) avec bien sûr, des sources anthropiques prépondérantes.

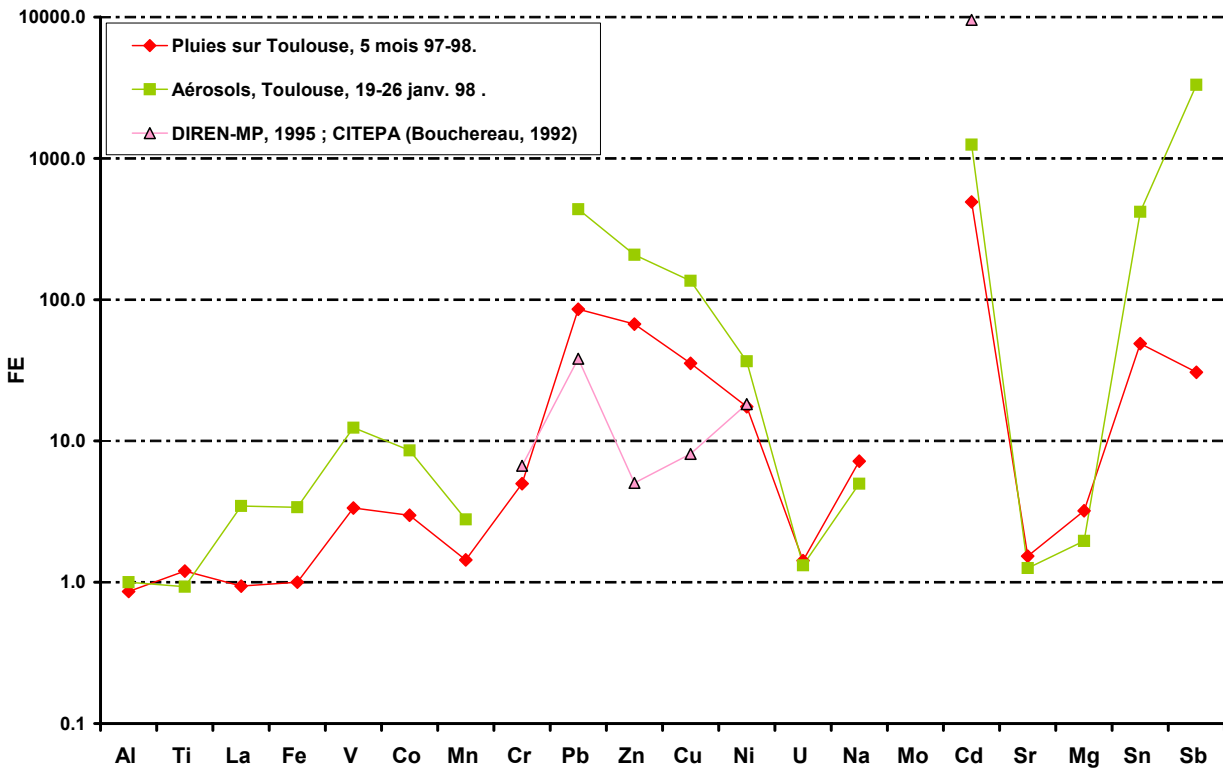


Figure III1 - 14 : Facteurs d'enrichissement crustaux des pluies et des aérosols au dessus de la ville de Toulouse et des rejets atmosphériques (industries, combustions fossiles)

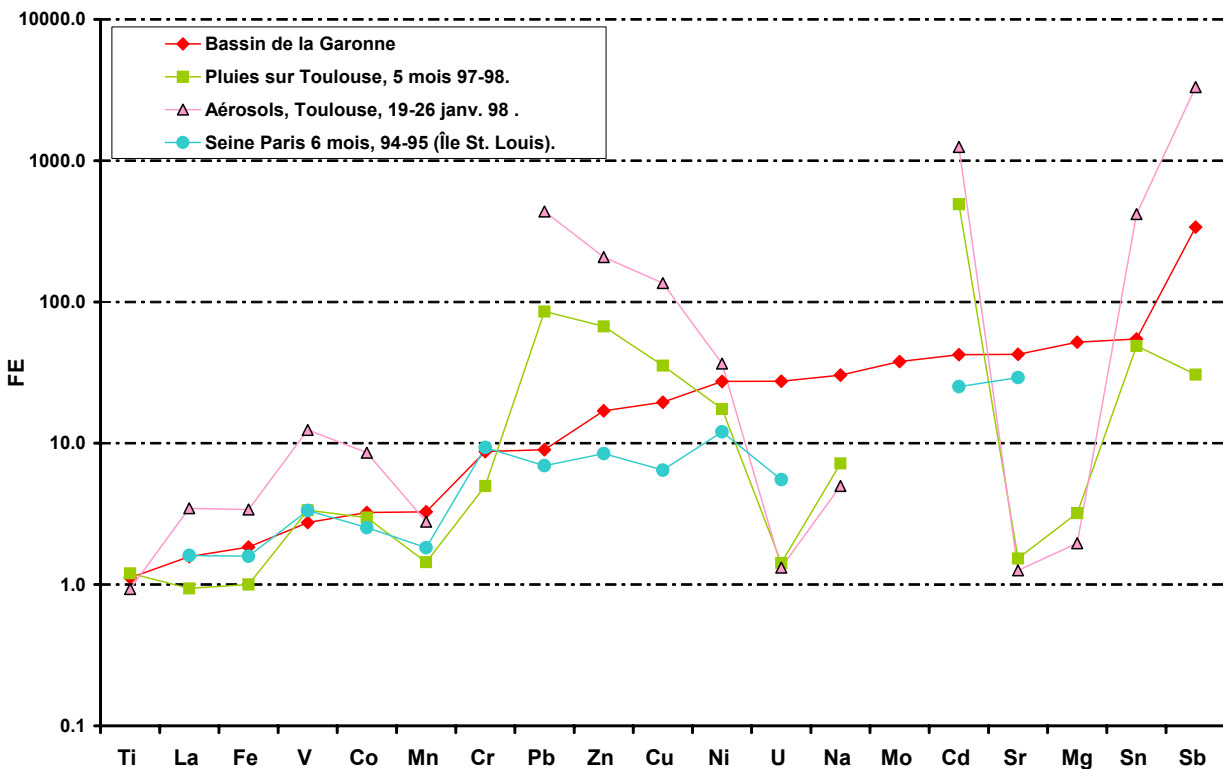


Figure III1 - 15 : Facteurs d'enrichissement crustaux de la Garonne, de la Seine, des pluies et des aérosols au-dessus de la ville de Toulouse.

E.3. PROPORTIONS DE METAUX D'ORIGINE ANTHROPIQUE DANS LES EAUX DU BASSIN DE LA GARONNE

Il est possible d'estimer les proportions d'éléments d'origine anthropique dans les eaux prélevées à partir des facteurs d'enrichissement. Cette estimation se calcule en supposant que l'élément X dans l'eau de rivière (riv.) est la résultante de deux types d'apports, naturels (nat) et anthropiques (anth) (Roy, 1996). On peut alors écrire l'équation suivante :

$$X_{\text{riv.}} = X_{\text{nat.}} + X_{\text{anth.}}$$

On peut écrire cette équation pour l'aluminium :

$$Al_{\text{riv.}} = Al_{\text{nat.}} + Al_{\text{anth.}}$$

Vient alors :

$$\frac{X_{\text{anth.}}}{X_{\text{riv.}}} = 1 - \frac{X_{\text{nat.}}}{X_{\text{riv.}}} = 1 - \frac{Al_{\text{nat.}}}{Al_{\text{riv.}}}$$

On suppose que l'Al de la rivière a pour origine prépondérante les processus d'érosion ; on le considère donc en totalité d'origine naturelle :

$$Al_{\text{riv.}} = Al_{\text{nat.}}$$

La croûte de référence étant l'origine naturelle supposée des éléments, on peut alors écrire la proportion d'éléments anthropiques dans la rivière de la façon suivante (en %) :

$$X(\%)_{\text{anth.}} = 100 \times \frac{X_{\text{anth.}}}{X_{\text{riv.}}} = 100 \times \left(1 - \frac{1}{FE(X)}\right)$$

Equation III1 - 8 : Proportion d'origine anthropique d'un élément dans les eaux de rivière exprimée en %.

Cette formule amène deux commentaires essentiels dans la compréhension du transport des métaux d'origine anthropique dans nos rivières :

⇒ **Le transport des éléments métalliques anthropiques est maximal en période de hauts débits.**

Lorsque les débits sont forts (printemps, hiver et crues), la charge particulaire (MES) augmente significativement sous l'effet de l'érosion. Comme on l'a vu précédemment, le FE diminue également (Figure III1 - 9 à Figure III1 - 11), la proportion d'origine anthropique augmente alors et peut atteindre 100% pour certains éléments. Les concentrations totales en métaux augmentant conjointement avec la charge particulaire, c'est donc en période de hauts débits que les flux d'éléments anthropiques (Débits × X(%) × [X]_T) transportés par le fleuve sont à leur maximum (Roy, 1996). Paradoxalement, en période d'étiage, même si les facteurs d'enrichissement sont plus forts, les flux d'éléments anthropiques sont bien plus faibles du fait des moindres quantités d'eaux. Ce phénomène est parfaitement illustré sur le

graphique de l'Annexe III1 - 11. Nous avons reporté les flux d'éléments anthropiques en fonction des débits pour le site de Muret. Site pour lequel nous avons prélevé un pic de crue annuelle le 27/04/1998 à 540 m³/s.

⇒ **Les éléments dont les facteurs d'enrichissement dépassent 10 proviennent pour plus de 90% d'une origine anthropique.**

Cette dernière remarque est tout de même à prendre avec précaution. En effet, comme on l'a étudié précédemment, le facteur d'enrichissement, et donc la proportion d'origine anthropique, sont surestimés lorsque la quantité de particules dans la rivière est insuffisante et que l'élément est présent en quantité suffisante dans la phase soluble ; mais aussi lorsque l'élément a un caractère trop soluble. **Autrement dit, l'estimation de X(%) est d'autant meilleure que la rivière est chargée en particules et que l'élément est porté par la phase solide.** On se retrouve alors confronté au même paradoxe : les sites proches des Pyrénées, de l'Ariège au pont du Diable, de Salat mais aussi du Tarn, présentent des proportions anthropiques en métaux supérieures aux autres alors qu'ils sont à priori dans des zones où la pression de l'activité humaine est moindre. Pour parer à cet effet, nous avons estimé les proportions anthropiques de chacun des métaux à partir des facteurs d'enrichissement corrigés. Le résultat de ces calculs est reporté dans un tableau de l'Annexe III1 - 12 pour l'ensemble des 11 sites de l'étude.

- Il est évident qu'avec 9% de proportion anthropique en moyenne sur le bassin, le Ti n'est pas d'origine anthropique.
- Le Fe et le V, avec respectivement 45% et 60% de proportion anthropique, semblent provenir d'une origine mixte (naturelle et anthropique).
- C'est le cas également du Co et du Mn avec 70% mais avec une part anthropique plus significative.
- Enfin, les proportions dépassent les 90% pour les autres éléments (Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, Mo, Sn, Sb) qui apparaissent alors comme clairement d'origine anthropique. **Mis à part le Mo au comportement très soluble** et peut être Sb au caractère intermédiaire (S%=40% en moyenne), pour les autres éléments, aucune ambiguïté d'interprétation n'est possible : ces pourcentages élevés ne peuvent être imputables au choix de la croûte de référence.
- Enfin, en particulier pour des proportions anthropiques inférieures à 90% (Fe, V, Cr, Pb) l'Ariège et le Salat sont toujours moins contaminés (10% à 20% en moins) que les autres rivières du bassin.

E.4. ENRICHISSEMENTS METALLIQUES DES RIVIERES : ORIGINE DIFFUSE « GENERALE » OU ANOMALIE « REGIONALE » ?

Les facteurs d'enrichissement mesurés dans les rivières du bassin de la Garonne montrent l'existence d'enrichissements significatifs (> 10) en métaux par rapport à la moyenne crustale choisie. Au premier abord, il en résulte pour le Cr, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, Sn, Sb, une origine majoritairement anthropique.

Il s'agit maintenant de discuter de l'origine des sources anthropiques d'enrichissement.

Sont-elles « régionales », fruit de l'existence d'anciens domaines miniers dans le Massif Central et les Pyrénées et/ou d'activités industrielles spécifiques et locales ?

Ou au contraire, cette contamination est-elle « diffuse » et générale sur l'ensemble de la région par des apports atmosphériques.

E.4.1. PREPONDERANCE D'UNE ORIGINE GENERALE DIFFUSE DES ENRICHISSEMENTS

Pour étayer notre argumentation, nous avons reporté sur un même graphe les facteurs d'enrichissement des pluies et des aérosols de la ville de Toulouse ainsi que ceux des eaux de la Seine et de la Garonne (Figure III1 - 15).

Aux vues de ce graphique et des résultats précédents, de nombreux arguments convergent pour attribuer à la pollution diffuse l'essentiel des enrichissements métalliques observés. Les facteurs d'enrichissements du matériel transporté par les rivières du bassin de la Garonne présentent un certain nombre de caractéristiques qui plaident en la faveur de ce processus.

(A) FACTEURS D'ENRICHISSEMENT SIGNIFICATIF (>10) POUR LE CR, PB, NI, ZN, CU, CD, SN, SB.

Cette série d'éléments apparaît significativement enrichie dès lors que leurs facteurs d'enrichissement sont supérieurs à 10 (Figure III1 - 8). Et d'autant plus qu'ils sont portés par la phase solide (Figure III1 - 3). On ne peut invoquer l'indétermination sur la composition crustale. Le cas du Mo enrichi, mais très soluble, reste en suspend (voir discussions relatives au FE paragraphe D.2.).

(B) PROCESSUS ET ORIGINES D'ENRICHISSEMENT IDENTIQUES

Les spectres des facteurs d'enrichissement (FE vs éléments ordonnés de façon monotone croissante) de l'ensemble des rivières présentent entre eux des formes similaires (Figure III1 - 8). Les courbes FE vs Al total (traceur des MES) présentent à l'échelle du bassin (Figure III1 - 9) ainsi que pour chacun des sites (Figure III1 - 11, Annexe III1 - 5) des coefficients de corrélation remarquables (0,7 à 0,9) pour la majorité des métaux (et en particulier ceux portés par la phase solide).

Ces deux constats tendent à indiquer que les processus d'enrichissement en métaux, autant par leurs mécanismes que par leurs sources, seraient identiques pour l'ensemble les rivières.

(C) SIMILITUDE ENTRE LES SPECTRES DE LA SEINE ET CELUI DES RIVIERES DU BASSIN DE LA GARONNE

Le spectre moyen d'enrichissement de l'ensemble des rivières du bassin de la Garonne présente des variations similaires à celui de la Seine à Paris (Roy, 1996, Figure III1 - 15), bassin qui normalement est plus industrialisé et peuplé que celui de la Garonne. Notons à ce propos que, bien que les teneurs en métaux des eaux de la Seine présentent globalement des valeurs plus élevées à celles des rivières de notre bassin (Figure III 17), les facteurs d'enrichissement y sont légèrement inférieurs simplement du fait de la plus grande importance du « particulaire » (voir paragraphe D.2.).

(D) ENRICHISSEMENTS ELEVES DES RETOMBES ATMOSPHERIQUES TOULOUSAINES

Comme on peut le constater sur la Figure III1 - 15, les pluies et encore plus les aérosols au-dessus de la ville de Toulouse, présentent des enrichissements élevés en Sb, Sn et Cd (500 à 3000) mais aussi en Pb, Zn, Cu (100 à 400), pouvant parfaitement expliquer ceux enregistrés dans nos eaux. **On note que le Ni a un FE du même ordre de grandeur dans les retombées atmosphériques de Toulouse (37) que dans nos eaux (27).** A l'identique de nos eaux Ti, Fe et Mn ne sont pas significativement enrichis dans l'atmosphère toulousaine (le Mn aurait tendance à être sous enrichi). Co, V et Cr, dans les eaux du bassin comme dans l'atmosphère, se rapproche de la valeur seuil de 10 où les enrichissements commencent à être significatifs. **Le Cr semble cependant sous enrichi dans les pluies par rapport aux rivières.**

Le rôle des aérosols, dont les FE sont globalement plus élevés que dans les pluies, ne doit pas être négligé. En effet F. Ferrier (1998) a comptabilisé un cumul aérosols et dépôts occultes (rosée, brouillard, givres) de l'ordre de 70% à 80% du flux total abattu selon les métaux. Les dépôts humides (pluies) représentant le complément (20% à 30%). **Fait notable, pour le Ni et le Sn, ces proportions sont inversées, 25% de dépôts secs contre 75% pour les humides.**

(E) PAS D'ENRICHISSEMENT SPECIFIQUE DANS LES ALLUVIONS DU BASSIN

L'étude des alluvions anciennes récoltées dans les lits des rivières proches des sites d'étude des eaux montre que ces alluvions ne présentent pas d'enrichissement spécifique en métaux (à l'exception d'un enrichissement en Pb, Zn du Salat mais nettement moins prononcé car inférieur d'un facteur 3 à 5 à celui observé actuellement dans les rivières) (Figure III1 - 13).

L'ensemble de ces observations plaide en la faveur d'un processus général dominant de contamination diffuse sous l'effet d'apports atmosphériques. Les métaux dans les retombées atmosphériques (pluies, rosée, brouillard, givres surtout) sont davantage présents dans la phase dissoute que dans les rivières du fait de leur pH plus acides (5,6 pour Toulouse). **En effet, contrairement à nos eaux de rivière, les valeurs de S% des eaux de pluies sont comprises entre 45% et 75% pour le Pb, Cr, Co, Sb, Mn, V, Cu, Ni, Cd, Zn (Fe, Sn, Al et Ti eux sont inférieurs à 20%).** Ces métaux, sous forme dissoute, retombent sur les sols, sont « réagencés » dans ces derniers, entre autres, par des processus d'adsorption particulaire. Une partie des métaux est alors stockée dans les sols, l'autre est « relarguée » dans les rivières sous forme particulaire.

E.4.2. EXISTENCE DE SOURCES D'ENRICHISSEMENT PLUS LOCALES

Superposé à ce processus de contamination diffuse, certains sites présentent des enrichissements spécifiques visibles sur la Figure III1 - 12, représentant les facteurs d'enrichissement corrigés en fonction des éléments. Afin de mieux visualiser ces enrichissements spécifiques, nous les avons reportés en ordonnée (échelle logarithmique) en fonction des différents points de prélèvement d'amont en aval sur la Figure III1 - 16.

L'observation de ces deux figures fait ressortir les contaminations spécifiques suivantes :

- Pour l'Agout, il s'agit en particulier du Cr puis du Mn, du Pb et du Zn. Cet enrichissement en Cr et Pb se retrouve également à Port Sainte Marie, site le plus enrichi en ces éléments, juste après l'Agout.
- Le Salat semble clairement enrichi en Zn et Cd, l'Ariège à Foix, elle, en Sn.
- La Garonne à Muret et à Gagnac montre de légers signes de contaminations en (Ni, Sn) et Cd.
- Pour la Baïse et le Gers, le Cu surtout et le Ni, ainsi que pour la Baïse le Cd, le Sn et le Sb sortent significativement de la tendance générale d'enrichissement lié à la contamination diffuse.

Ces enrichissements spécifiques sont à mettre sur le compte soit d'apports miniers (gisements, remaniements, déchets) soit d'apports industriels locaux présents ou anciens mais aussi, pourquoi pas, d'activités agricoles bien spécifiques.

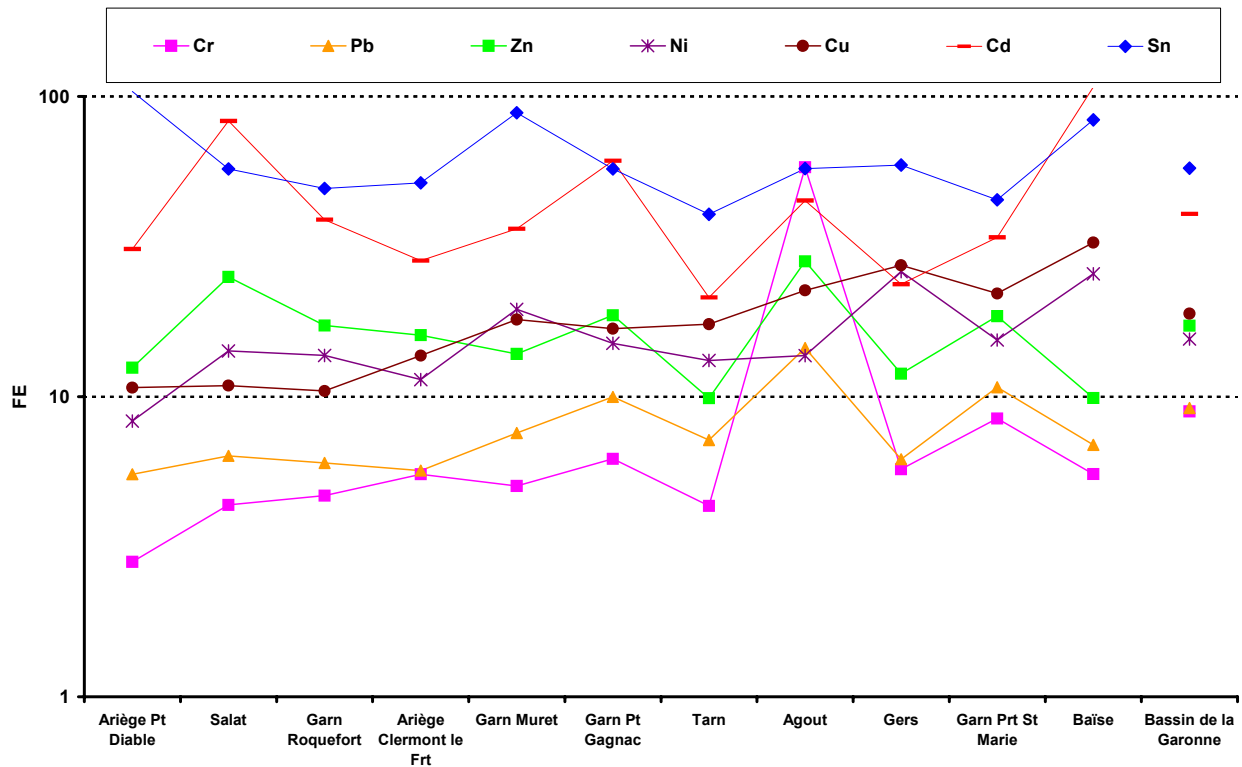


Figure III1 - 16 : Facteurs d'enrichissement annuel corrigé reportés pour les différents points de prélèvement d'amont en aval du bassin de la Garonne (à droite la moyenne de l'ensemble du bassin).

D'une façon générale, le massif pyrénéen ainsi que le massif central renferment, dans les parties amont des rivières, de nombreux gisements en minerais de Cu, Zn, Sn, Pb.

- Le cuivre (Cu) se trouve en quantité dans les sulfures primaires ou complexes, mais aussi dans ceux de Sb, As.
- Le zinc (Zn) se trouve en général sous forme de ZnS, associé à d'autres métaux comme Pb, Cu, Cd et Fe.
- Le plomb (Pb) se trouve dans la nature en grande quantité dans les minerais de galène souvent associés au Fe, Zn, Ag, Cu, Au, Cd, Sb, As et Bi.
- Le Cd (CdS) est en général associé aux minerais de Zn et de Pb et en particulier à leurs déchets de raffinage par fusion. Ces stériles sont riches en minerais de sulfure, en particulier en pyrite (FeS_2) qui s'oxyde en SO_4^{2-} sous l'action des pluies météoriques oxygénées (Annexe III 1 ; Audry, 2005 a). Il en résulte un drainage de ces déchets par des solutions acides qui lessivent les minéraux de sulfure emprisonnant des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu).

En ce qui nous concerne, d'après les données du BRGM compilées par Schäfer et Blanc (2002), sur les gisements de minerais dans les deux massifs pyrénéens et Central :

- La partie amont de notre bassin d'étude (Garonne, Ariège, Salat), dans les Pyrénées, présente de nombreux gisements de Sn (4), de Pb (3).
- Côté Massif central, les sources de l'Agout sont proches de deux gisements un de Cu l'autre de Pb. Le bassin du Tarn possède deux gisements de Cu dans sa partie amont. (A noter deux gisements de Pb et de Cu sur le bassin de l'Aveyron).

Compte tenu de ces informations, les sources locales que l'on peut raisonnablement envisager sont les suivantes :

- Cr, Mn, Pb et Zn sur l'Agout : Cr, Mn, Zn, proviennent sûrement des sels et autres des traitements et teintures utilisés dans les industries de mégisserie et du textile anciennement implantées ou encore en activité dans cette vallée. D'autres origines peuvent également être invoquées. La partie amont du bassin de l'Agout présente des gisements de minerais de Pb et de Cu souvent associés au Zn. D'autre part, l'étude hydrologique a montré que ce bassin est le plus arrosé de notre zone d'étude.
- Zn, Cd sur le Salat et Sn sur l'Ariège : Ces trois éléments peuvent provenir des gisements miniers pyrénéens et en particulier ceux en Sn nombreux dans le massif (Schäfer et Blanc, 2002). Mais il faut mentionner également la présence de l'usine métallurgique de Pechine Saint Gobin dans la zone industrielle de Foix (amont du prélèvement).
- (Ni, Sn) et Cd sur la Garonne peuvent provenir des rejets liés à l'activité de l'agglomération toulousaine. A Muret en particulier, il existe une zone d'activité métallurgique pouvant rejeter du Ni et du Sn (Tableau III1 - 3).

Les sources du Gers et de la Baïse se trouvent sur le plateau de Lanemezan et sont donc de ce fait trop éloignées des massifs cristallins pyrénéens. De ce fait, l'origine minière est à exclure.

- Cu et Ni sur la Baïse et le Gers : Le Cu provient certainement des pratiques agricoles spécifiques aux vignes (Buzet) et aux arbres fruitiers (dans le terroir agenais), pour traiter le mildiou. Les sels de Ni sont réputés pour être solubles. Mais il nous est cependant difficile d'attribuer cet enrichissement en Ni à une quelconque activité locale spécifique à ces cours d'eau mis à part peut être l'agriculture.
- Cd, Sn et Sb sur la Baïse : Sn et Sb ont pour origine probable les verreries de Viane, en amont, autrefois très actives où l'artisanat du verre subsiste encore. Cd se trouve, en tant qu'impureté, dans les fertilisants agricoles à base de phosphates (2 à 156 ppm) (Oliver, 1997).

On remarque également que pour l'Agout l'enrichissement très fort en Cr s'accompagne d'un coefficient de corrélation proche de 0 (0,02) entre FE vs Al total (qui perdure à Port Sainte Marie $r=0,18$). Ceci confirme son origine très ponctuelle (cyclique ?) et industrielle probablement régit par des processus différents des enrichissements miniers eux aussi locaux mais plus diffus.

Afin de confirmer et d'évaluer ces apports locaux, des études plus ciblées devront nécessairement être menées, par exemple aux voisinages des sites miniers.

Deux cas restent difficiles à trancher quant à l'origine de leurs enrichissements : celui du Ni et du Mo. Le Ni n'est pas franchement enrichi dans les retombées atmosphériques (par rapport aux rivières) et à priori nous n'arrivons pas à lui attribuer une origine locale spécifique. Pour le Mo nous ne possédons pas les mesures atmosphériques au-dessus de Toulouse. Il se peut aussi que son enrichissement résulte simplement de son caractère plus soluble.

F. ESTIMATION DES BILANS DE FLUX METALLIQUES : APPORTS ATMOSPHERIQUES ET FLUX DES RIVIERES

F.1. DEFINITION DU FLUX MOYEN ANNUEL EXPORTE PAR LES RIVIERES

Le flux moyen annuel total (phase dissoute + particulaire) d'un élément X a été estimé à l'aide de la formule suivante :

$$\Phi_T = \frac{\sum_i Q_i \times (Q_i \times [X]_{T,i})}{\sum_i Q_i}$$

Avec :

- i nombre de prélèvements de 1 à 12,
- Q débit journalier en m³/s,
- [X]_T concentration totale de l'élément X en µg/l.

Equation III1 - 9 : Estimation du flux moyen annuel d'un élément X exporté par une rivière.

Ce calcul pondère chaque prélèvement mensuel de son débit journalier. Dans ces unités le flux est exprimé en g/s ; mais il est en général converti en kg ou tonnes par an. Si l'on divise ce flux par la superficie du bassin de la rivière, on l'exprime alors le plus souvent en kg.km⁻².an⁻¹ équivalant au mg.m⁻².an. Ceci permet de comparer entre-eux les flux sortant des différents bassins.

F.2. CAS DES FLUX A MURET ET A PORT SAINTE MARIE

Nous avons vu, dans le paragraphe traitant des débits, que l'échantillonnage effectué était cohérent surtout du fait de la stabilité des débits les quelques jours encadrants nos prélèvements. Ceci doit nous assurer une bonne évaluation des flux sur l'ensemble des sites.

Le site de Muret déroge à cette règle du fait d'un décalage de prélèvement au 27/04/98 au lieu du 04/05/98 sur les autres sites. Ce prélèvement ayant été effectué à l'apogée d'une crue, qui de plus est d'ampleur annuelle, ceci augmente significativement le flux d'élément total annuel. La comparaison avec les autres sous bassins de notre zone d'étude paraît alors absurde, même si, comme on l'a justement fait remarqué, le transfert de l'essentiel des métaux anthropiques se fait pendant ces périodes de hauts débits.

Pour le site de Port Sainte Marie c'est un problème analytique qui est survenu tout particulièrement sur le Ni puis le Cd et le Cu, et en moindre mesure sur le Zn et Pb, lors de la campagne de février 1999.

Afin de reconstruire les concentrations élémentaires totales lors de la campagnes de mai pour Muret et de février à Port Sainte Marie, nous avons tracé les courbes de régression les mieux ajustées avec nos données dans les graphes de concentrations totales des éléments en fonction de celle en aluminium (Annexe III1 - 13). Puis nous avons reconstruit les concentrations totales des différents éléments les jours voulus en injectant les concentrations en Al_T dans ces équations de corrélation (Annexe III1 - 14, concentrations totales annuelles ainsi recalculées). Pour Muret cette dernière concentration Al_T a été évaluée à partir de l'équation de régression Q vs [Al]_T. Nous avons ainsi recalculé les nouveaux flux annuels moyens sur ces deux sites (Tableau III1 - 5).

F.3. ESTIMATION DES FLUX EXPORTES PAR LES RIVIERES

Les estimations des flux d'élément total (phase dissoute et particulaire) ramenés au km², d'après la formule définie ci-dessus, sont reportées dans le Tableau III1 - 5 pour chaque site d'étude. Les valeurs les plus fortes sont écrites sur fond rouge, les deuxièmes plus élevées sur fond jaune. On estime que l'incertitude sur ces flux est d'environ 20% si l'on se fixe des incertitudes de 10% pour les débits et de 5% pour les concentrations (sous-estimé). Cette marge d'erreur permet d'intégrer le « sous échantillon » annuel des flux hydriques de -17% sur la Baïse et le Gers mentionné dans le paragraphe traitant des débits. Dans ce même paragraphe, nous avons vu, en se référant sur une période hydrologique de 96 ans, que l'année pouvait être qualifiée de moyennement sèche avec un déficit hydrologique de -17% à l'exutoire du bassin d'étude. Par ordre de déficit hydrologique décroissant, c'est tout d'abord le Tarn, avec -25%, qui est le plus touché par cette sécheresse relative ; puis les affluents pyrénéens (Garonne, Ariège et Salat) avec -15%, et enfin, l'Agout et la Baïse (-8%) et le Gers (-3%).

Ces résultats sur les flux hydrologiques, nous laissent à penser que les flux d'éléments calculés dans le Tableau III1 - 5, ont tendance à être sous-estimés (nous ne possédons pas de période de référence pour les concentrations en ETM).

Tableau III1 - 5 : Estimation des flux en métaux en kg.km⁻².an⁻¹ sur les 11 sites d'étude du bassin de la Garonne.

N°	1	2	3	4	5	8	6	7	9	11	10
	Ariège Pt Diable	Salat	Garn Roqu	Garn Muret	Ariège Clermt le Frt	Garn Pt Gagnac	Tarn	Agout	Gers	Garn Prt St Marie	Baïse
km2	1340	1570	2325	5693	3450	11142	6203	2897	1195	34008	2538
Cd	0.019	0.056	0.031	0.021	0.020	0.036	0.018	0.099	0.036	0.054	0.018
Mo	0.16	0.17	0.34	0.26	0.19	0.23	0.05	0.23	0.16	0.17	0.14
Sb	0.56	0.52	0.37	0.38	0.62	0.52	0.32	0.48	0.55	0.61	0.61
Co	0.10	0.26	0.22	0.29	0.46	0.37	0.27	0.61	0.84	0.70	0.76
U	0.46	0.40	0.53	0.41	0.46	0.37	0.38	0.44	0.54	0.47	0.40
Sn	3.54	1.35	1.05	1.45	1.46	2.32	1.79	0.72	3.14	2.82	2.31
Pb	0.59	1.12	0.70	0.82	1.22	1.29	0.89	3.28	1.57	3.06	1.24
V	0.22	0.52	1.12	1.80	3.23	2.35	1.94	3.04	5.66	3.73	5.58
Cu	2.99	3.07	2.13	2.04	2.87	1.91	2.00	4.47	2.94	3.07	3.32
Cr	0.62	1.38	1.09	1.88	4.06	2.11	1.71	12.71	3.94	7.53	3.64
Zn	6.19	11.13	14.52	6.48	6.78	7.44	6.76	22.05	10.77	11.37	6.52
Ni	1.10	1.87	1.22	1.25	2.02	1.96	1.48	2.25	3.35	2.34	2.73
Mn	5.98	10.51	14.60	16.08	28.49	19.58	13.29	49.92	38.49	43.50	32.85
Ti	5.67	27.75	24.91	38.2	94.25	62.62	35.81	79.20	156.01	118.62	137.51
Fe	165.23	575.19	467.69	562.13	1018.1	945.76	618.53	1100.4	2047.7	1604.9	1954.6
Al	201.84	589.90	559.11	799.50	1693.0	1342.4	1001.5	1825.6	3458.6	2693.6	3237.2

Le tableau des flux totaux en éléments trace amène aux commentaires suivants :

D'une façon générale se sont les rivières des sites de plaine (Gers, Baïse, Garonne à Port Sainte Marie) qui transportent le plus de matériaux. Ceci se caractérise, en particulier pour le Gers, par des flux élevés en éléments naturels issus pour l'essentiel de l'érosion (Al, Ti, Fe, V, Co, Mn, U).

Concernant les éléments d'origine anthropique, c'est l'Agout qui en transporte le plus, en particulier le Cr puis le Zn, Pb, Cu et Mn (spécifique à cette rivière). Très logiquement, car elle recueille toutes les influences du bassin, la Garonne à Port Sainte Marie charrie également beaucoup d'éléments anthropiques (nombreuses valeurs sur fond jaune), le flux en Sb y est le plus élevé à égalité avec la Baïse et l'Ariège à Clermont le Fort.

D'autres flux élevés sont plus surprenants, comme le Ni sur le Gers (il a été difficile d'attribuer une origine à cet élément). C'est le cas également du Cd, du Cu et du Zn sur le Salat et du Sb et du Sn sur l'Ariège à Foix. Ces rivières du piedmont pyrénéen sont à priori moins soumises à la pression industrielle, ces flux peuvent alors s'expliquer par des apports de gisements miniers.

F.4. COMPARAISON DES FLUX EXPORTES PAR LA GARONNE AVEC LES APPORTS ATMOSPHERIQUES : ESTIMATION DES BILANS DE MASSE

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de vérifier la véracité du scénario d'une contamination diffuse générale de l'ensemble des rivières par une source prédominante atmosphérique.

Les apports atmosphériques en éléments métalliques trace sont-ils suffisants pour expliquer les flux exportés par les rivières ?

Les métaux sont-ils réellement stockés dans les sols ? Lesquels ? Quelles sont les quantités stockées dans les sols ?

Pour ce faire, nous avons comparé les flux exportés par la Garonne à Gagnac (juste en aval de Toulouse) et à Port Sainte Marie (exutoire du bassin d'étude) avec les retombées atmosphériques au-dessus de la ville de Toulouse (Tableau III1 - 6). Pour la Garonne, il s'agit des flux en quantité totale de l'élément (phase dissoute et particulaire). Pour les retombées atmosphériques se sont les dépôts totaux (secs et humides) qui ont été mesurés au-dessus de la ville de Toulouse (Ferrier, 1998). Ce sont donc logiquement les quantités maximales en métaux (notées Atm. max) qui peuvent s'abattre sur le bassin (sur les surfaces situées en amont des deux sites). Il semble évident qu'en rase campagne et en montagne ces flux sont forcément plus faibles. Ont également été reportés dans ce tableau les estimations des émissions selon la Direction Régionale de l'Environnement Midi-Pyrénées (1995) et le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (Bouchereau, 1992). Ces évaluations de flux sont exprimées en tonnes par an ; le bilan abattement atmosphérique soustrait aux flux de rivière est reporté dans la dernière colonne.

Tableau III1 - 6 : Bilan en tonne / an entre les flux exportés par la Garonne à Gagnac et à Port Sainte Marie et les apports atmosphériques.

			Garonne à Gagnac		
Superficie	S : 549000 km ²	S8/S : 2%	S8 : 11142 km ²		
Tonnes / an	Emissions (DIREN-CITEPA)	Atm. max / Em.	Atm. max	Rivière	Bilan : Atm. - Riv.
Cd	183	0.4%	0.80	0.40	0.40
Mo			-	2.6	-
U			0.33	4.2	-3.8
Sb			9.3	5.8	3.5
Co			2.7	4.1	-1.5
Ni	860	0.9%	8.0	22	-14
Sn			6.6	26	-19
Pb	1803	7.4%	133	14	118
Cu	478	8.3%	40	21	18
V			12	26	-14
Cr	551	2.4%	13	24	-10
Zn	845	28.3%	239	83	156
Mn			66	218	-152
Ti			-	698	
Fe			3183	10538	-7354
Al			3847	14957	-11110

			Garonne à Port Sainte Marie		
Superficie	S : 549000 km ²	S11/S : 6%	S11 : 34008 km ²		
Tonnes / an	Emissions (DIREN-CITEPA)	Atm. max / Em.	Atm. max	Rivière	Bilan : Atm. - Riv.
Cd	183	1%	2.4	1.8	0.60
Mo			-	5.7	-
U			1.02	16	-15.0
Sb			28.3	21	7.6
Co			8.1	24	-15.6
Ni	860	3%	24.3	80	-55
Sn			20.2	96	-76
Pb	1803	22%	405	104	301
Cu	478	25%	121	104	17
V			36	127	-91
Cr	551	7%	40	256	-216
Zn	845	86%	729	387	342
Mn			202	1479	-1277
Ti				4034	
Fe			9717	54578	-44861
Al			11741	91605	-79864

Dans le Tableau III1 - 6, les bilans excédentaires sont sur fond rouge. Divers enseignements peuvent être tirés de ce tableau :

(A) POUR LE Cd, Ni, Pb, Cu, Cr LES RAPPORTS DE FLUX (ATMOSPHERIQUES/EMISSIONS) ET DES SURFACES (BASSIN SI/FRANCE S) SONT COMPATIBLES.

Ceci est particulièrement vérifié pour le Cd, Ni et Cr ; un peu moins pour Pb et Cu. Ce constat souligne la compatibilité des quantités émises avec une répartition globale et homogène de ces éléments à l'échelle de la France. Cette répartition homogène peut s'expliquer par un phénomène de brassage atmosphérique. Ce n'est pas le cas du Zn. Roy (1996) ayant constaté le même phénomène sur le bassin de la Seine, on peut simplement expliquer ce rapport retombées / émissions élevé pour le Zn par une sous-estimation des sources d'émissions.

(B) ON DISTINGUE TROIS GROUPES D'ÉLÉMENTS METALLIQUES SELON LE SIGNE DU BILAN RIVIERE / ATMOSPHERE ET LEURS ORIGINES ANTHROPIQUES OU NATURELLES :

(1) U, Fe, V, Co, Mn : BILAN NEGATIF ET FE INFERIEUR A 5

Le bilan de masse de ces éléments est négatif, et d'autre part, leur FE dans les eaux est de l'ordre de 5. D'une façon générale, les bilans sont plus déficitaires à Port Sainte Marie qu'à Gagnac. Ceci peut s'expliquer par une augmentation progressive de la superficie drainée et donc par un accroissement progressif de l'érosion naturelle des terrains. Les apports terrigènes éoliens deviennent alors minoritaires. Le Fe, V, et Co, bien qu'ils soient légèrement enrichis dans les aérosols, ont majoritairement une origine terrigène de nature non atmosphérique (enrichissement proche de 1 dans les eaux). Bien qu'il soit très enrichi, l'uranium rentre également dans cette catégorie. En effet, son enrichissement provient des séries carbonatées couvrant près de la moitié du bassin de la Garonne. Le Mn, lui, est légèrement enrichi dans les eaux mais pas significativement. Au contraire, il est moins enrichi dans les retombées atmosphériques que dans les eaux. Aussi, peut-être faut-il voir ici une légère influence de sources supplémentaires anthropiques locales, probablement à Toulouse et plus légitimement sur l'Agout (Figure III1 - 12).

(2) Cd, Sb, Pb, Cu, Zn : BILAN POSITIF ET FE SUPERIEUR A 10

Leur bilan est positif. De plus, leur facteur d'enrichissement est significativement élevé dans les rivières et les retombées atmosphériques. Pour ces éléments, l'origine anthropique atmosphérique est clairement dominante par rapport à l'origine naturelle ou aux sources spécifiques locales. Les sols font alors office de filtres purificateurs, lorsque les eaux météoriques percolent en leur sein. Les métaux y sont retenus et stockés avant leur arrivée dans les rivières. De nombreuses études font état du piégeage des métaux dans les premiers centimètres des sols (Erel et al. 1994, Bacon et al. 1995, Alloway, 1991), en particulier sur la matière organique et les oxydes de Fe et de Mn pour le Pb (Patterson et Settle, 1987). Le Cd sur terrains carbonatés s'adsorbe et/ou se précipite sous forme de CdCO_3 (Alloway et al., 1988, Papadopoulos et al., 1988). Ainsi à l'exutoire du bassin étudié, les quantités maximales de Pb et de Zn stockées dans les sols peuvent être estimées à 300 et 340 T/an (soit environ $1 \text{ T.an}^{-1}.\text{ha}^{-1}$).

Cependant, on voit que pour le Cd, Sb et Cu les bilans atmosphère/rivière s'équilibrent presque. Soit leur temps de résidence dans les sols est faible, en relation avec leurs propriétés physico-chimiques, soit, faudrait-il prendre en compte d'autres sources que l'atmosphère (minières pour Cd et Cu).

(3) CR , SN ET NI : BILAN NEGATIF ET FE SUPERIEUR A 10

Leur bilan est négatif en particulier sur le site aval. Il est important de remarquer que pour ces trois éléments Ni, Sn et Cr, les valeurs FE dans nos eaux et dans les retombées atmosphériques sont très proches (Figure III1 - 15). Avec des facteurs d'enrichissement de l'ordre de 30 pour Ni et de 55 pour le Sn, autant dans les rivières, que dans l'atmosphère, ces éléments sont significativement enrichis dans ces deux compartiments (Figure III1 - 15). Le Cr avec un FE de l'ordre de 10, est un peu moins enrichi dans ces deux compartiments. Dès lors, pour expliquer ces bilans négatifs, il faut forcément envisager d'autres sources anthropiques que l'atmosphère pour ces trois éléments.

CAS DU CHROME (CR) :

Pour le Cr, à Port Sainte Marie, la source provient clairement des industries le long de l'Agout (Figure III1 - 16) ; d'autant plus que son bilan est pratiquement équilibré à Toulouse. Cependant, les bilans légèrement négatifs en Cr à l'aval de Toulouse peuvent s'expliquer par des apports de l'activité de cette ville. En effet, le FE du chrome croît légèrement lors de la traversée de l'agglomération.

CAS DU NICKEL (NI) ET DE L'ETAIN (SN) :

Le Ni et le Sn ont un comportement bien différent des autres métaux dans les dépôts atmosphériques. A l'opposé des autres métaux, leur répartition dépôts secs (aérosols et occultes) / dépôts humides (pluies) est de 25% / 75% (Ferrier, 1998). D'autre part, toujours à l'opposé des autres métaux, le Sn a un rapport S% (« dissous/total ») dans les pluies de l'ordre de 10% (contre 50% pour les autres métaux ; Ferrier, 1998). Des facteurs d'enrichissement identiques dans les eaux et les rivières et des mécanismes d'enrichissement différents par rapport aux autres ETM lorsque les eaux météoriques percolent dans les sols, peuvent alors, pour ces deux éléments, expliquer ces déficits d'apports atmosphériques sur le bassin.

Pour expliquer ces bilans déficitaires en Ni et Sn, il faut également envisager d'autres sources spécifiques sur le bassin (mines, enrichissements sur l'Aveyron non prélevée). L'étain, peut provenir des activités métallurgique et sidérurgique (exemple la Garonne à Muret précédemment citée). Mais les nombreux gisements pyrénéens de Sn (Schäfer et Blanc, 2002 d'après les données du BRGM) me semblent être les sources potentielles en Sn les plus sérieuses. Les origines spécifiques du Ni, que l'on a également détecté dans les eaux du Gers (amont de Port Sainte Marie) et la Baïse, restent difficiles à évaluer : minières, agricoles ?

VI / CONCLUSION GENERALE SUR LES ELEMENTS TRACE DANS LE SYSTEME FLUVIAL DE LA GARONNE

Les teneurs en éléments trace métalliques (ETM) des eaux des rivières du bassin de la Garonne présentent, au premier abord, en regard avec les données de la littérature (Merian, 1991 ; Förster et Wittmann, 1981 ; Schiller et Boyle, 1985, 1987 ; Meybeck, 1988), des signes de contaminations modérées et, en particulier, en comparaison avec celles de la Seine (Roy, 1996). D'une façon générale, les rivières de plaine, en particulier l'Agout, la Garonne à port Sainte Marie, la Baïse et le Gers présentent des teneurs en ETM dissous plus fortes que celles en amont du bassin, proches des massifs montagneux. Toutefois, l'Ariège à Foix et le Salat présentent des teneurs parmi les plus élevées du bassin respectivement en Sn et (Zn, Cd).

L'étude de la variable S%, rapport entre les concentrations de la phase dissoute et celles de la phase totale (dissoute + particulaire), montre que pour l'ensemble des rivières, la majorité des éléments trace métalliques sont transportés sous forme particulaire

($S\% < 50\%$). Les proportions sont inférieures à 25% pour le groupe d'éléments (Sn, Al, Pb, Cr, Zn, Fe). Elles s'étalent entre 25% et 60% pour celui constitué par le (V, Mn, Co, Cu, Cd, Ni, Sb). L'étude des variations de $S\%$, en fonction des teneurs en aluminium total pris comme traceur de la phase solide des eaux, montre que cette variable dépend de deux paramètres. Le premier, qui est la quantité de particules présentes dans un volume unitaire d'eau échantillonnée (MES matières en suspension kg/l). Le deuxième, le coefficient de partage K_d (concentration dans la phase particulaire / phase dissoute) représente la capacité qu'a un élément de passer de la phase aqueuse à la phase solide, notamment par des processus d'adsorption. Un des principaux résultats de ce travail est que ce K_d , pour un même élément, semble très similaire voire identique quel que soit la rivière du bassin de la Garonne. Ce résultat est en accord avec les travaux de Roy (1996) qui a confronté ses propres mesures de K_d sur la Seine avec celles de grands fleuves mondiaux aux caractéristiques physico-chimiques pourtant différentes (Yeats et Bewers, 1982 ; Trefly et al., 1986, Abdel-Moati, 1990 ; Huang et Zhang, 1994 ; Zhang et al., 1994). Ainsi, pour un nombre de particules donné (MES fixé), par exemple, le Pb sera moins présent dans la phase dissoute que le Cd car son K_d est plus fort. D'autre part, pour un K_d donné (donc un élément fixé), lorsque la quantité de MES augmente, $S\%$ chute car l'élément est davantage présent dans la phase particulaire (particules et sites d'adsorption plus nombreux). Ainsi, les rivières de plaine (Gers, Baïse et Garonne en plaine) dont les eaux sont plus chargées en particules véhiculent davantage de métaux comparées à celles au caractère « montagnard ». C'est également lors des phases de crues que les rivières transportent la majeure partie des flux en ETM.

Le facteur d'enrichissement par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale (FE) utilisé pour déterminer les contaminations anthropiques des eaux naturelles doit être utilisé avec précautions. En effet, il présente une certaine dépendance vis-à-vis de la quantité de MES, de K_d et du choix de la référence. Nous l'avons utilisé moyennant certaines hypothèses : $FE > 10$, K_d identiques pour toutes les rivières, éléments majoritairement transportés sous forme particulaire (cas des ETM). L'étude des spectres du FE a permis de mettre en évidence des enrichissements en ETM significatifs et similaires ($10 < FE < 60$ pour le Cr, Pb, Zn, Ni, Cu, Mo, Cd, Sn ; $FE = 380$ pour le Sb) et ce, pour l'ensemble des rivières du bassin. Cette similitude s'explique, par un processus général de contamination diffuse dominé par les apports atmosphériques. En effet, d'une part les archives sédimentaires des berges ne font pas état d'enrichissements anciens. D'autre part, les spectres des retombées atmosphériques au-dessus de la ville de Toulouse (et en particulier les aérosols) présentent des enrichissements en Pb, Zn, Cu, Cd et Sb de 5 à 20 fois plus élevés que ceux de nos eaux. A côté de ces enrichissements atmosphériques diffus généraux compatibles avec ceux constatés dans d'autres régions du globe (Jickell et al., 1992 en Ecosse ; Berg et al., 1994 en Norvège ; Poissant, 1994 au Canada ; Atteia, 1994 en Suisse ; Roy, 1996 à Paris), d'autres plus spécifiques et locaux ont été détectés. C'est le cas de l'Agout en particulier pour le Cr puis le Mn, le Pb et le Zn ; du Salat pour le Zn et le Cd ; de l'Ariège à Foix pour le Sn ; de la Garonne à Muret pour le Ni et à Gagnac pour le Cd ; de la Baïse et du Gers pour le Cu et le Ni ; de la Baïse pour le Sn et le Sb. Ces enrichissements spécifiques sont à mettre en rapport avec des activités industrielles, artisanales, agricoles et minières anciennes ou encore en activité : gisements et déchets miniers dans les Pyrénées (Sn, Pb) et le Massif Central (Pb, Cu, Zn, Cd), viticultures et arboricultures (Cu, Gers, Baïse), verreries de Viane (Baïse), mégisseries et tanneries (Cr, Agout), métallurgie (Sn, Ariège à Foix, Ni, Garonne à Muret) et rejets de la grande agglomération toulousaine (Cd).

Les bilans de flux en ETM ont été estimés entre les entrées atmosphériques maximales pouvant s'abattre sur le bassin (d'après les retombées toulousaines) et les flux d'abord transportés à la sortie de Toulouse puis évacués à l'exutoire.

Ces bilans sont positifs, en particulier à l'exutoire, pour le Cd, Sb, Pb, Cu et Zn précédemment détectés comme enrichis dans les pluies et les rivières. Ces bilans positifs s'accordent bien avec un scénario de stockage de ces ETM dans les sols comme cela a été mis en évidence par Erel et al. (1994), Bacon et al. (1995) et Alloway, 1991.

Les ETM sont davantage sous forme dissoute dans les retombées atmosphériques humides (pluies et dépôts occultes : brouillard, rosée, givre) que dans les eaux de rivière du fait de leurs pH plus faibles (5,6 à Toulouse contre 8 en rivière). Ces retombées atmosphériques s'abattent sur les sols, avec en plus probablement des phénomènes de lessivage des dépôts secs encore plus enrichis (Ferrier, 1998). Ces métaux d'origine atmosphérique sont « réagencés » dans ces sols, entre autres, par des processus d'adsorption particulaires. Une partie des métaux est alors stockée dans les sols, l'autre est « relarguée » dans les rivières sous forme particulaire. Le temps de stockage dépend des propriétés physico-chimiques de l'élément et des sols. On estime alors à $1 \text{ T.an}^{-1}.\text{ha}^{-1}$ la quantité maximale de Pb comme de Zn stockée dans les sols en amont de l'exutoire du bassin étudié.

Cependant, Cd, Sb et Cu ont des bilans proches de l'équilibre. Soit ils ont des temps de stockage plus courts que les autres métaux, soit ils ont également pour origine d'autres sources plus locales.

Ces bilans sont négatifs, en particulier à l'exutoire, pour le Cr, Sn, Ni. Il faut alors envisager des sources d'enrichissement supplémentaires locales et/ou des processus d'enrichissement de nature différente.

Le bilan du Cr étant pratiquement équilibré à la sortie de Toulouse et très déficitaire à Port Sainte Marie (exutoire), ce chrome provient clairement des industries de mégisserie anciennement ou encore en activité dans la vallée de l'Agout. Nous avons précédemment détecté de forts enrichissements en cet élément sur cette rivière.

Pour le Sn et le Ni nous pouvons invoquer des processus d'enrichissement vis-à-vis des apports atmosphériques légèrement différents et/ou des enrichissements spécifiques locaux.

En effet, contrairement aux autres métaux, leur répartition dépôts secs (aérosols et occultes) / dépôts humides (pluies) est de 25% / 75% (Ferrier, 1998). D'autre part, toujours à l'opposé des autres métaux, le Sn possède un rapport S% dans les pluies de l'ordre de 10% (contre 50% pour les autres métaux ; Ferrier, 1998).

De plus, la chaîne pyrénéenne possède de nombreux gisements miniers de Sn (Schäfer et Blanc, 2002 d'après les données du BRGM), une des origines probables des enrichissements en Sn détectés dans les eaux de l'Ariège à Foix. Mais nous n'avons également pas prélevé l'Aveyron dans cette étude. Les origines spécifiques du Ni, que l'on a également détecté dans les eaux du Gers (amont de Port Sainte Marie) et de la Baïse, restent indéterminées : minières, agricoles ?

Toutefois, dans cette évaluation des bilans les entrées atmosphériques sur le bassin sont surestimées car calculées à partir de celles au dessus de la ville de Toulouse (zone très anthropisée). Il s'agit en fait de l'abattement maximal. Par voie de conséquence nos calculs sous-estiment le poids d'hypothétiques sources locales d'enrichissement. Il est fort probable que les gisements miniers situés dans les deux grands massifs cristallins, Pyrénées et Massif Central, ainsi que leurs déchets jouent un rôle plus important dans les enrichissements en ETM des eaux étudiées (Schäfer et Blanc, 2002). Il en va sûrement de même pour les apports agricoles détectés sur le Gers et la Baïse.

CHAPITRE IV
ETUDE DU TRONCON DE GARONNE TOULOUSE
CONFLUENCE AVEC LE TARN

I / OBJECTIFS SCIENTIFIQUES

Il s'agit d'un tronçon de la Garonne d'environ 60 km situé de l'amont immédiat de Toulouse (Pont d'Ampalot) à l'amont de la confluence avec le Tarn (Castelsarrasin) (Figure IV 1).

L'objectif principal de l'étude de ce tronçon de Garonne est de connaître l'origine des différentes masses d'eau qui constituent son écoulement et en particulier, d'estimer les contributions des nappes phréatiques et des entrants anthropiques. Un des moyens d'y répondre consiste à étudier la composition géochimique des masses d'eau en présence dans la Garonne. Pour cela nous avons répondu à deux appels d'offre :

- (1) Le premier fait parti du Programme National de Recherche sur les Zones Humides (PNRZH).

Nous parlerons plus en détail, dans le chapitre suivant, des finalités de ce programme. Cette campagne préliminaire s'est déroulée d'avril 1997 à mars 1998. Elle vise à faire en quelques sorte l'état des lieux du tronçon avant les deux campagnes d'étiage (ci-dessous) et l'étude de la zone humide de Monbéqui (chapitre suivant). Aussi, ces données ne serviront qu'à étayer les raisonnements développés dans ces deux études (étiage et zone humide). Elle nous donnera également des informations quant à la variabilité saisonnière des flux dans ce tronçon. Un des objectifs du PNRZH est de quantifier le rôle des zones humides associées à des cours d'eau vis à vis des flux d'eau et de nitrates. La question fondamentale à laquelle nous sommes confrontés est la suivante :

⇒ « Les faibles concentrations en nitrates des eaux de la Garonne (15 ppm) comparées à celles des eaux de nappes de la pleine alluviale (100 à 120 ppm), est-elle dû à une dilution des eaux de nappe par les eaux libres de surface ou à des processus de dénitrification des eaux de nappe au niveau des zones humides bordant la Garonne ou de son propre lit ? ».

- (2) Le deuxième, à l'initiative de l'Agence de l'Eau Adour Garonne, est constituée de deux campagnes en période d'étiage.

La première campagne s'est déroulée du 30 septembre au 08 octobre 1997, la deuxième du 25 au 30 juillet 1999. Elles ont été exécutées par les sociétés SIEE et Wolff environnement en collaboration avec le ¹CESAC, la DIREN Midi-Pyrénées et la CGE (compagnie générale des eaux). Leur objectif était de «Suivre le devenir des flux de nutriments (N et P) en aval de l'agglomération toulousaine et en particulier d'estimer l'impact des rejets de la station d'épuration de Ginestous en période d'étiage».

Les deux questions principales posées par le gestionnaire étaient les suivantes :

⇒ Les rejets anthropiques de nutriments (N, P) sont-ils responsables d'une éventuelle eutrophisation de la Garonne en période de basses eaux (50 m³/s) ?

⇒ La Garonne a-t-elle une fonction d'autoépuration ou d'autorégulation vis-à-vis de ces nutriments ?

L'étiage (50 à 60 m³/s pour la Garonne) est une période hydrologique intéressante à étudier pour diverses raisons :

- (a) D'une part, c'est une période hydrologique stable, on minimise de ce fait les erreurs sur le suivi des masses d'eau (débits, concentrations) et par conséquent sur l'évaluation des flux. Cela doit nous permettre de s'affranchir du problème lié au suivi des masses d'eau. Une des hypothèses consiste à considérer que pour un point de prélèvement donné, les masses d'eau sont homogènes et relativement similaires d'un point de vue biogéochimique. L'utilisation de traceurs hydrologiques

- naturels ou artificiels peut également être une autre réponse à ce problème. De ce point de vue ces outils s'avèrent plus efficaces en période hydrologique « stable ».
- (b) D'autre part, c'est une période critique du point de vue pollution, car la sur-concentration en certains éléments (N et P) induite par des débits trop faibles, conduit à un fort développement algal pouvant conduire à l'eutrophisation du fleuve. Ces périodes d'étiage sont des périodes critiques pour la faune et la flore du fleuve. En effet ce sont de véritables épisodes de pollution pendant lesquels les eaux se réchauffent, s'appauvrissent en oxygène par manque de brassage et se chargent en certains éléments « nocifs » par manque de débit.
 - (c) Enfin, les temps de résidence des masses d'eau étant plus longs et les apports en nutriments plus concentrés, ces conditions doivent être propices au développement des processus de dénitrification au sein même du lit de la Garonne et/ou des zones humides.

Au cours de ces trois campagnes, nous avons échantillonné différents points du tronçon de la Garonne et de ces affluents de l'amont de la ville de Toulouse (pont d'Empalot) à la ville de Castelsarrasin. Pour la campagne préliminaire, nous avons effectué un prélèvement par site chaque mois pendant un an. Pour les deux campagnes en période d'étiage, afin de suivre les masses d'eau le plus précisément possible, les prélèvements ont été réalisés à l'aide de préleveurs automatiques et ce pendant une période de 5 jours.

¹**CESAC** : Centre d'Etude des Systèmes Aquatiques Continentaux UMR 5176 CNRS/UPS.

II / STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

A. CAMPAGNE PRELIMINAIRE : « ETAT DES LIEUX »

La première campagne, menée d'avril 1997 à mars 1998, consistait à prélever les eaux de la Garonne entre Toulouse et la confluence avec le Tarn ainsi que celles de ses principaux affluents. Les sites qui ont été échantillonnés («échantillonnage ponctuel instantané»), une fois par mois pendant un an sont les suivants (Figure IV 1) :

- La Garonne en amont et en aval de Toulouse (ponts d'Emplot et de Gagnac), au pont de Verdun-sur-Garonne et enfin à Castelsarrasin (pont de Trescasses),
- Les affluents juste en amont de leur confluence avec la Garonne, le Touch (à Toulouse Purpan route de Blagnac), l'Aussonnelle (aval de Seilh), l'Hers (après St Caprais D20), la Save (Grenade direction Verdun), la Gimone (D26 entre Castelferus et Belleperche).
- Deux puits au village et au château de Monbéqui ont également été prélevés en avril 1997.

Les points de prélèvements ont été choisis de façon à réduire au minimum les artefacts liés aux phénomènes de mélange : respect des distances de mélange (≈ 2 km) vis à vis des confluences avec les affluents et les rejets anthropiques connus, niveau d'eau et de turbidité suffisante en toute saison. Le prélèvement des eaux a été réalisé depuis le centre des ponts, à l'aide d'une bouteille de 2l en polypropylène lestée (par des galets dans un sac grillagé en matière plastique) afin d'éviter les effets de bords. La bouteille est lavée au moins 24h à l'HCl bidistillé dilué à 1N, puis rincée trois fois à l'eau ultrapure, quelques jours précédents la mission. Avant chaque échantillonnage cette bouteille est rincée deux fois avec l'eau brute de la rivière à prélever.

Suite à ces prélèvements, les concentrations en éléments majeurs (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et traces ont été mesurées en laboratoire dans la phase dissoute ($0,22 \mu m$) des eaux (voir Annexe IV 1).

B. CAMPAGNES EN PERIODES D'ETIAGE

1) Contexte hydrologique général

La première campagne a été réalisée au début de l'automne entre le 30 septembre et le 08 octobre 1997, durant une période d'étiage très marqué : débit moyen à Verdun-sur-Garonne de $43 \text{ m}^3/\text{s}$, débits journaliers moyens compris entre 33 et $53 \text{ m}^3/\text{s}$.

La seconde campagne s'est déroulée en été, du 26 au 30 juillet 1999, également en période de basses eaux (débit moyen à Verdun-sur-Garonne de $68 \text{ m}^3/\text{s}$), mais avec des conditions hydrologiques très différentes caractérisées par de fortes fluctuations des débits journaliers moyens entre 40 et $108 \text{ m}^3/\text{s}$ à Verdun-sur-Garonne. C'est d'ailleurs pour cette raison et en vue d'améliorer le suivi des masses d'eau que nous avons utilisé un traceur hydrologique lors de cette deuxième campagne.

2) Découpage spatial des prélèvements

Le découpage spatial des sites d'échantillonnage est représenté sur la Figure IV 1. Il est volontairement resserré afin de bien détecter les flux (anthropiques ou naturels connus ou inconnus) entrant dans ce tronçon, en ciblant en particulier l'amont et l'aval de la ville de Toulouse et de sa station d'épuration des eaux usées située en banlieue (Ginestous).

– Pour la première campagne, le secteur de Garonne étudié (Figure IV 1) s'étend entre le pont d'Empalot (G1) juste à l'entrée de l'agglomération toulousaine et le pont de Trescasses près de Castelsarrasin (100 km en aval de Toulouse). Douze points d'échantillonnage ont été soigneusement sélectionnés (hauteur d'eau, mélange des eaux, effets de bords..) le long de ce secteur, cinq sur la Garonne (G1 à G5), un à Ginestous à la sortie de la station de retraitement des eaux usées (G10), six sur les affluents de la Garonne juste avant leur confluence avec celle-ci (T1, T2, T3, T4, T5, T6).

– Pour la seconde campagne les points de prélèvements sont identiques mis à part le point G4 un peu plus en amont de la confluence avec l'Hers (en G'4, Figure IV 1) à cause des problèmes de mélange rencontrés lors de la première campagne et le dernier point qui est localisé maintenant au pont de Verdun-sur-Garonne en G'5. La Gimone (T5) et le Tarn (T6) n'ont pas été prélevés. Pour cette deuxième campagne, un traceur fluoré (NaF) a été injecté au niveau de la station de Ginestous. La progression du traceur a été suivie par la mesure in situ des concentrations en fluor (puis validées par d'autres mesures en laboratoire). Ce traceur nous a permis de suivre les masses d'eau in situ et de calculer leurs temps de transfert entre les différents points de prélèvement. La connaissance de ces temps de transfert a permis de caler le modèle hydraulique du tronçon développé à $^2\text{I}^2\text{IMLFT}$ par Sabine Sauvage (1999) et ainsi de pouvoir calculer au plus juste les temps de transfert en n'importe quel point de celui-ci.

3) Découpage temporel des prélèvements

Afin de bien suivre l'évolution temporelle des flux nous avons utilisé des préleveurs automatiques programmables. Ces préleveurs réalisent, par exemple, un mélange d'eau de 2 heures (4 h, 8 h...) à raison d'un prélèvement ponctuel de 50 ml toutes les 6 minutes (12 mn, 24 mn...) afin d'obtenir un échantillon d'un litre reflétant la moyenne de la masse d'eau écoulée pendant ces 2 heures (4 h, 8h ...).

– Durant la première campagne, tous les échantillons collectés correspondent à des mélanges de 8 heures sauf pour les points G5, T6, T4 et T5. En G5 et T6, ce sont des mélanges de 24 heures. En T4 et T5, pour des raisons matérielles (manque d'échantillonneurs automatiques), nous avons réalisé un échantillonnage instantané chaque jour. Un échantillonnage spécifique instantané a également été réalisé chaque jour sur l'ensemble des points afin de mesurer les éléments traces de la phase dissoute (résultats non présentés dans ce travail).

– Pendant la seconde campagne les échantillons récoltés correspondent à des mélanges de 2 heures, sauf sur les affluents (T1, T2, T3, T4) où ils sont de 4 heures.

4) Eléments chimiques mesurés

Les éléments chimiques mesurés par les laboratoires sous-traitants dans les eaux ainsi recueillies sont les suivants : NTK (azote total Kjeldahl), NH_4^+ , NO_3^- et NO_2 en solution, MES, P total (solution+particules), P total et PO_4^{3-} en solution. Sur ces mesures, nous n'utiliserons que celles en NH_4^+ mis à part la première campagne au site G10 où nous avons préféré utiliser nos propres mesures de NH_4^+ .

Dans le cadre de ces deux campagnes, on s'intéressera en particulier aux formes dissoutes de l'azote : NO_3^- la forme la plus abondante dans les rivières et rejets, NH_4^+ forme non négligeable dans les rejets mais qui s'oxyde très rapidement en NO_3^- dans les rivières et enfin NO_2 souvent négligeable. L'étude des flux des différentes formes du phosphore (Ptotal, Ptotal et PO_4^{3-} en solution) a été réalisée par les chercheurs du CESAC. En ce qui nous concerne, en plus d'essayer de répondre aux questions de l'Agence de l'Eau Adour en collaboration avec les chercheurs du CESAC et de l'IMFT, ces campagnes font partie intégrante du projet zone humide à l'échelle du tronçon (chapitre V). A ce titre, les objectifs poursuivis et donc les éléments chimiques étudiés dans la phase dissoute des eaux seront les mêmes, à savoir l'ensemble des éléments majeurs et une batterie d'éléments traces (uniquement sur les prélèvements ponctuels).

²IMFT : Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse UMR 5502 CNRS/UPS/INP.

III / VALIDITE DE LA STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE DES CAMPAGNES ETIAGE EN VUE DU SUIVI ET DE L'EVALUATION DE FLUX D'ELEMENTS

Les conditions opératoires, en particulier pour la campagne d'octobre 1997, et la stratégie d'échantillonnage nous ont permis de suivre et d'évaluer les flux d'éléments de façon plus précise :

a) Stationnarité des débits et des concentrations pour l'ensemble des points prélevés :

La campagne d'octobre fait partie intégrante d'une longue période d'étiage (2 mois) où les débits sont extrêmement stables. Cette stabilité a également été constatée à l'échelle de la semaine de prélèvement pour les débits et les concentrations.

b) Echantillonnage spatial resserré :

Un planning d'échantillonnage spatial amont-aval de l'agglomération toulousaine, de la station d'épuration de Ginestous, des confluences avec les affluents et des affluents eux-mêmes, nous a permis de cibler les flux entrant dans ce tronçon de Garonne entre Toulouse et la confluence avec le Tarn.

c) Flux d'éléments majeurs dissous

D'autre part nous ne nous sommes intéressés qu'aux éléments majeurs dissous (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) qui sont beaucoup moins touchés par les effets d'hétérogénéité de la section mouillée dont nous avons parlé dans le chapitre précédent.

Les conditions d'étiage, un échantillonnage spatial et temporel plus resserré que pour la campagne annuelle préliminaire, couplé à un modèle hydrologique

développé à l'IMFT doivent nous permettre de contraindre, de suivre et d'évaluer au mieux les flux circulant dans le tronçon afin de :

- ⇒ détecter les éventuelles entrées de flux de nappes ou de polluants apportés par une source autre que les affluents,
- ⇒ détecter les éventuelles pertes de flux, dans le lit ou dans les annexes (zones humides) par processus physico-chimiques ou biologiques : précipitation, adsorption, consommation biologique (dénitratation),
- ⇒ caractériser les rejets liés à l'agglomération toulousaine ainsi que leur impact sur le fleuve Garonne.

IV / ANALYSE DES RESULTATS :

Evaluating anthropogenic inputs and their downstream impact in a great river including an urban area : the Garonne river (SW France) around Toulouse city.

D. Baque⁽¹⁾, M. Loubet⁽¹⁾, S. Sauvage⁽²⁾, J.M. Sánchez-Pérez⁽²⁾, P.Vervier⁽²⁾

- (1) LABORATOIRE DE MECANISMES DES TRANSFERTS EN GEOLOGIE (LMTG, UMR 5563 CNRS – UPS), Université Paul Sabatier, OMP, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.
- (2) LABORATOIRE D'ÉCOLOGIE DES HYDROSYSTEMES (LEH, UMR 5177 CNRS – UPS), Université Paul Sabatier, 29, rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse Cedex 4, France.

Submitted to River Research and Applications (2 June 2006).

Abstract

A systematic sampling of the major cations and anions in a Garonne river stretch upstream to down stream Toulouse urban area was realized along two sampling campaigns at low water level periods. Analysis of the data using mass budget equations leads us to the following main results:

The anthropic contribution to the river water composition from the urban area could be estimated. Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- and NH_4^+ represent the most important contributions of these anthropic inputs. These can represent 25 to 50 % of the fluxes of the river stream downstream Toulouse area. Downstream urban area, along a 80 km stretch, a good fit of the mass budget equations is found from one sampling point to the following located downstream for all major ions except K^+ and NO_3^- . This shows that these major ions behave in a conservative way and don't interact significantly with the environment. This puts also limits to the groundwater fluxes injected into the main channel. The use of ions highly enriched in groundwaters relatively to river water as Cl^- indicates groundwater injected fluxes lower than 1.5 %.

At the opposite of the other major ions, a significant K^+ decrease is observed downstream Toulouse urban area. This decrease is assigned to a significant K^+ uptake by mineral phases in bottom deposits of the river bed and/or retention in epilithic biofilms. Differing from the other ions, nitrates appear also to display an original behavior along the stretch downstream urban area. The decrease of the nitrates content during the first campaign must be related to the occurrence of biogenic processes and more particularly to the development of epilithic biofilms which is rather intense during these low level water periods. This last interpretation concerning the importance of the biofilm in the nitrogen behavior is supported by the noticed parallel behavior of phosphorus and nitrogen compounds observed along the river stretch along the two campaigns

Key words : nitrate, potassium, groundwater, large river, mass balance.

1. INTRODUCTION

In the last decades, with the enormous development of urban areas, the supply of anthropogenic products to the rivers crossing such areas has increased significantly. Among the anthropogenic products the case of the nutrients and in particular the nitrogen forms is of a first importance. Human activities alter significantly the nitrogen cycle in the environment (Galloway *et al.*, 1996, 1998, Vitousek *et al.*, 1997) and particularly in rivers (Howarth *et al.*, 1996). In rivers, besides organic matter, the most important forms in solution are NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ . Nitrate and ammonia are particularly enriched in urban water settings. Significant amounts are also brought by agricultural treatments. Consecutively, the nitrate increase in groundwaters as in rivers is patent over the past several decades (Meybeck, 1982, Howarth *et al.*, 1996). So, the understanding of the fate of these different nitrogen forms in rivers which receive urban wastes represents a major question for the future.

We know that numerous processes act upon the particulate and solute transport in streams, including mixing and dispersion, hydrodynamics, erosion/deposition, chemical sorption/desorption, biological cycling and biochemical transformation (Meyer *et al.*, 1988). Impact of anthropogenic supplies on river quality should be most significant when these take place during periods of low water river discharge level. It has been invoked that, during such periods, such supplies may be at the origin of eutrophication processes of river. But in other end, studies on phosphorus uptake for example showed that self-purification can be more important during low water period (Meyer, 1979 ; Newbold *et al.*, 1983; Bonvallet *et al.* 2001). In fact, a variety of processes may be responsible for nutrient removal during stream transport: biotic and abiotic processes must be considered (Gibert *et al.*, 1990 ; Vervier *et al.*, 1992. ; Findlay, 1995 ; Brunke and Gonser, 1997 ; Boulton *et al.*, 1998).

In the Garonne River, such urban effect was clearly shown from a comprehensive analysis of stream compositions during the period 1971-1984 (Etchanchou and Probst, 1988). The impact of such supplies on the river water quality is thus a subject of main concern for a large diversity of people: environmentalists, people dealing with fishing activities and nautical sports, those managing water distributions for citizen consumption.

The major questions which arise dealing with this problem of anthropogenic supply to major rivers are the following: What is the level of the anthropic input in river waters from urban areas when compared with the natural background? Is this level really significant?

Has this input a permanent effect on the river water quality downstream the urban area? The possible occurrence of natural regulating processes for some compounds (adsorption, precipitation, interactions with living organism.....) in particular for nutrients has been invoked. This hypothesis needs to be evaluated by precise measurements of the evolution of the river composition downstream. Among the various elements, the case of nutrients (such a phosphates and nitrates) is particularly interesting to analyze.

Can we ascribe the eutrophication processes of the river medium to this anthropic input?

In order to evaluate the most significant effects of such anthropic impacts, the periods chosen for these campaigns were those of a low water river level (September / October 1997 and July 1999, for the two campaigns respectively).

The objectives of these campaigns focused on the first previously mentioned questions:

(a) Evaluate the relative input of the supplies from the agglomeration of Toulouse integrating the Toulouse WasteWater Treatment Plant (WWTP) on the Garonne river composition.

(b) Investigate the behavior of these supplies downstream along a 80 km long river section, in order to assess the occurrence of eventual regulating processes (precipitation, adsorption, denitrification processes.....). Among the nutrients our attention was focused on the behavior of the nitrogen soluble forms (NO_3^- in the first campaign and nitrates associated with NH_4^+ and NO_2^- during the second one).

This paper presents the results obtained along these two campaigns.

2. STUDIED AREA AND SAMPLING

The Garonne River is the largest river of the south western France (8th Stralher order) at its mouth), with a watershed area of 60.000 km² and a length of 600 km. The region has a general temperate oceanic climate. Annual rainfall is about 900 mm and can reach 2000 mm in the upper part of the basin. The sector under study is located in the seven order part of the river directly downstream of Toulouse, a 760 000 inhabitants agglomeration (Figure IV 1). So, the river is under the influence of Toulouse waste-waters treatments plant and for some parameters notably for the inorganic nitrogen species the hourly fluctuations are important. In the study reach, the mean width of the river is 130 m long, the mean depth is 1.25 m during low water discharge (57 m³.s⁻¹) and the overall slope is 0.85 ‰. At the Verdun gauging station, the mean inter annual

discharge is $198 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and ranges between $17 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ to $8000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. In this sector, the flow regime of the Garonne river is characterized by two hydrological maxima, one in February and one in May, and a low-flow period from August to September.

The first campaign was performed at the beginning of autumn (from September 30 to October 08 1997) during low water period: mean daily discharge for the studied period measured at Verdun/Garonne is $43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and the mean annual discharge for 1997 is $123 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The second one was performed at Summer (from July 26 to 30 1999) during summer low water period : mean daily discharge for the studied period measured at Verdun/Garonne is $68 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and mean annual discharge for 1999 is $169 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The second campaign is characterized by strong discharge fluctuations between $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and $108 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and a beginning of flood at the end of the sampling period (Figure IV 2).

For the first campaign, the river section studied (Figure IV 1) between the Empalot bridge (G1) just at the entrance of the Toulouse agglomeration and the Trescasses bridge (G5) is around 80 km downstream from Toulouse. Twelve sampling points were selected along the section: five on the Garonne river (G1 to G5), one at the outlet of the wastewater treatment station (G10 WWTP) and five on tributaries (T1, T2, T3, T4 and T5). The tributaries sampling was necessary in order to realize mass element budgets on sections of the Garonne river located between two successive sampling points.

During the second campaign the positions of the sampling points were similar to the first one with the exception of point G4 which was located this time slightly upstream the Hers confluence (G'4), and the last sampling point (G5) which was located at the Verdun bridge (G'5). During this campaign four tributaries (T1, T2, T3 and T4) and Ginestous Waste Water Treatment Plant (WWTP) were also sampled. During this second campaign, a Fluor spike was injected at the Ginestous waste treatment station. The position of this spike was followed downstream by direct field Fluor measurements (field spectrophotometer Merck SQ118). This spike injection allowed following the mass water and adjusting the water time transfer estimated from the hydraulic model developed by Sauvage et al. (2003).

2.1. Water sampling strategy

The sampling strategy was distinct along the two campaigns:

1. During the first campaign, along the Garonne river with the exception of point G5, the samples were collected during the entire week (30 September to 8 October) with automatic samplers collecting batches corresponding to a 8 hours mixing duration time. At point G5, the water was also collected by automatic samplers but with batches corresponding to a mixing duration time of 24 hours. At T4 and T5 the sampling was realized punctually every day.

2. During the second campaign, the samples were collected during four days (26 to 30 July 1999) with automatic samplers collecting batches corresponding to a 2 hours mixing duration time, except for tributaries (T1, T2, T3 and T4) where mixing duration time was fixed at 4 hours.

2.2. Samples treatment

The collected waters were filtered through a 0.22 μm pore size cellulose acetate Millipore membrane. Solutions for cation analysis were acidified to pH=2 with ultrapure 12N HNO_3 , those for anion analysis were not acidified.

Analytical techniques: Major anions (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^-) and cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) concentrations were determined using a High Pressure Liquid Chromatography (HPLC Dionex QUIC and DX100). For the second campaign major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) were analyzed by atomic absorption on a Perkin Elmer spectrometer with an air- C_2H_2 gaseous mixture. For Ca^{2+} and Mg^{2+} analyses, La was added (5%) to the samples to prevent spectral interferences. Total analytical precision for these major anions and cations measurements is estimated between 1 and 5%.

3. DATA TREATMENT: DISCHARGE BUDGET AND MASS BUDGET EQUATIONS

3.1. Budget equations

The objective of the study being to assess the eventual inputs and outputs of matter in the main channel, this was realized by establishing mass budgets equations between two successive sampling points of the Garonne river. Two types of equations can be written on this respect (1) water discharge budgets and (2) mass balance element budgets.

For two successive sampling points noted i and $i+1$ located on the Garonne river and if j represents a measured tributary or anthropic entrance between these sampling points, the following equations can be written:

The fluxes budget writes,

$$Q_{i+1} = Q_i + \sum Q_j \quad (1)$$

with Q_i the discharge at point i, Q_{i+1} the discharge at point i+1, Q_j the discharge at point j.

The mass element budget writes

$$C_{i+1} * Q_{i+1} = C_i * Q_i + \sum C_j * Q_j \quad (2)$$

with C_i , C_{i+1} and C_j the respective concentrations of the concerned element at points i, i+1 and j respectively.

We can extract from equations (1) and (2) the so called "theoretical concentration" (3), i.e the concentration expected for a given element at each sampling point of the Garonne river if mass balance is realized.

This theoretical concentration of the concerned element at point i+1 writes

$$C_{i+1}^{Th} = \frac{C_i * Q_i + \sum C_j * Q_j}{Q_i + \sum Q_j} \quad (3)$$

The analysis is done step by step from one sampling point to the following located just downstream. A comparison of the computed theoretical concentrations values with the measured one is done

$$\frac{\Delta C_{i+1}}{C_{i+1}} = \frac{C_{i+1} - C_{i+1}^{Th}}{C_{i+1}} \quad (4)$$

C_{i+1} , measured concentration at point i informative on the elements behavior.

C_{i+1}^{Th} , theoretical concentration calculated at point i according to equation (3).

This ratio is equivalent to fluxes variations between theoretical and measured one as can be shown by multiplying this ratio up and down by Q_{i+1} .

This ratio is informative on the elements behavior along the river section from point i to $i+1$. It can indicate either a good fit $\Delta C_{i+1}/C_{i+1} = 0$, an excess $\Delta C_{i+1}/C_{i+1} > 0$ or a deficit $\Delta C_{i+1}/C_{i+1} < 0$.

Element excesses may be interpreted as indicative of flux entrance in between the two sampling points (indicative of anthropic input). A deficit would indicate a flux lost (through precipitation and/or chemical reactions (denitrification processes, etc...)). In the interpretations of these variations the interactions with the environment or with the suspended phases should be taken into account, as the theoretical mass budget equations are established assuming the elements are conservative (i.e. not interacting with the environment, or with the suspended phases).

The behavior of major cations and anions were analyzed on basis of the previous budget equations, that is Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- for anions and Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} for cations. Anions are known as being transported mostly in the dissolved phase. However nitrogen can be transported in nitrite form in specific conditions and SO_4^{-2} can be reduced to sulfur in reduced conditions. The cationic form represents also the major form of transport of the cationic elements, but these are also included in the structure of suspended sediments

3.2. Application of the mass budget approach: difficulties and estimated errors

In the application of the mass element budget equations some difficulties appear. The first ones concern the estimate of parameters introduced in the equations, i.e the water discharge flows in the different sampling points, and the concentrations of the various compounds at these points. The second type of difficulties concern more properly the method itself which infer we should sample a same mass of water all along the river stretch and assume a same travel time for all compounds.

a) Water discharge measurements: these are only done in some gauging stations i.e on tributaries and on Garonne river, upstream at Portet and downstream at Verdun (data from French Regional Environment Agency (DIREN)). All the discharge values in the other sampling points of the Garonne river were reconstituted through discharge budget equations.

b) Concentrations of the various compounds on the Garonne river and tributaries : The main difficulty is that these should be a good estimate of the mean concentrations at each level. It is thus assumed that the river is not heterogeneous in composition at this level. Experimental analysis realized in rivers show that this is generally the case except for samples recollected close

to the riverside (bank effect) or for sampling points too close to tributaries for which mixing between the waters from the main stream and those from the tributary is not entirely realized. The choice of our sampling points was done according to these criterion. We found however in the first campaign a tributary effect on a sampling point (point G4) located just after the conjunction with the Hers river. This lead us to move this sampling point upstream during the second campaign (point G'4, Figure IV 1).

c) Water mass transfer: Equations are established following a same mass of water all along the river. This means that we should know the time of transfer from one point to another and realize the sampling at each sampling point at the appropriate moment. Theoretically the sampling of the tributaries must be done also with the same time transfer constrains. We see that this mode of sampling is practically impossible. We were relatively hopeful however during the first campaign as water discharge and elemental concentrations were rather stable all along the week in the Garonne main channel and the tributaries (with the notorious exception of a sudden rise of the Hers one of the last days). The treatment of the data from the first campaign we realized took into account this feature. The new strategy adopted for the second sampling campaign, in which a fluor spike was injected into the main channel upstream allowed us to get round of this water mass transfer problem (Stream Solute Workshop 1990, House and Warwick 1998, Teissier et al., submitted).

d) Travel time of the compounds interacting with the environment : In the treatment of the data we assume that the measured compounds remain all along the stretch linked to the same mass of water. However, as shown in percolating processes, it can be demonstrated that if some compounds interact with one way or another with the environment, their travel time will be somewhat distinct from those which don't interact. The sampling process taken for this study was too simple to allow us to take into account this difficulty.

e) Estimated errors on the computed theoretical concentrations : In the treatment of the data, the evaluation of the errors realized upon the estimate of the theoretical concentrations and upon the computed $\Delta C/C$ ratios according to the adopted approach, was done using a Monte Carlo method. This method consists in making 100 random draws for each variable of the concerned equation and in calculating 100 values of the variable you want to evaluate the error. The standard deviation (σ) and therefore the $2 \sigma/m$ representing the relative standard errors (for a Normal law) of this variable can thus be evaluated. This method requires knowing the standard deviation (σ), the mean value (m) and the distribution law (generally a Normal law) of each

variable. For example to evaluate the standard deviation (σ) of C_{i+1}^{Th} we used a Normal law for C_i and Q_i with respectively a $2\sigma/m$ equal to 5% and 15% and a random probability between 0 and 1. We calculated 100 C_i and Q_i values with the Normal law and 100 values of C_{i+1}^{Th} according to equation (3). With 100 values of C_{i+1}^{Th} , the $2\sigma/m$ of C_{i+1}^{Th} can then be calculated.

4. RESULTS

4.1. CAMPAIGN 1

4.1.1. Garonne river and tributaries water compositions

The concentrations of the measured elements at the various sampling points of the Garonne river and tributaries are reported in Table IV 1.

At the G1 sampling station located just upstream the Toulouse urban area, the Garonne river waters are characterized, on cationic respect, by significant Ca^{2+} (with a mean value of 33.64 ppm) and, at lower extent, Na^+ contents (mean Na^+ value of 7.91 ppm), low Mg^{++} and K^+ (2.63 ppm and 0.83 ppm respectively) and very low NH_4^+ contents (0.07 ppm). On anionic respect, the most important component was not measured in this study. As verified in further realized studies, it is represented by the bicarbonates which, as expected, equilibrate in a large part the Ca^{2+} charges. Water compositions display also significant SO_4^{2-} , Cl^- and NO_3^- contents (21.2 ppm, 7.15 ppm and 1.79 ppm respective mean values).

In the following sampling point G2 of the Garonne river located inside the Toulouse city area, significant enrichments are noticed relative to G1 river composition for most elements and components. Contents increases are the most significant for Cl^- (172 % increase from 7.15 to 19.47 ppm), NH_4^+ (157% increase from 0.07 to 0.18 ppm), NO_3^- (140 % increase from 1.79 to 4.30 ppm), and Na^+ (95% increase from 7.91 to 15.47 ppm), and are no significant for SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{++} and Ca^{2+} (19 %, 13%, 5%, and 4.4% increases respectively).

In between the G2 and G3 sampling point of the Garonne River located just downstream Toulouse, the Garonne river receives the waste waters from the Ginestous WWTP. The waters from the Ginestous WWTP display relatively high concentrations of most elements and components. Relative to the Garonne river composition the most significant variations of contents concern the nitrogen forms NH_4^+ and NO_3^- , (13900 % and 3262 % respectively) followed by K^+

(1850 % increase) Na^+ and Cl^- (490 % and 195 %), the SO_4^{2-} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} showing less extended increases (with 180%, 127% and 36% variation).

After the waste water input from the WWTP, the composition of the Garonne River modifies again. Compare to the G2 composition, the G3 river compositions are characterized by significant increases of the two nitrogen forms, NH_4^+ (516 % increase from 0.18 to 1.11 ppm mean values) and NO_3^- (76% increase from 4.3 to 7.59 ppm), and of K^+ (52% increase from 0.94 to 1.43 ppm), and low increases of Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ (10%, 7.2%, 3.4%, 2.3% and 2% increase respectively). Let us note that such variations reflect Ginestous characteristics.

Further on, along the final river section, the Garonne river waters do not evolve significantly in composition with the notable exception of some decrease of the nitrogen forms from G3 to G5 (80 % significant NH_4^+ decrease from 1.11 to 0.22 ppm and 20 % low NO_3^- decrease from 7.59 to 6.02 ppm) and of a low decrease in K^+ (15% from 1.43 to 1.21 ppm).

Relatively to the Garonne River, the Garonne tributaries display variable compositions. Waters from the Aussonnelle tributary (station T2), show significant enrichments in NH_4^+ , NO_3^- , K^+ , Na^+ , Cl^- , (1928 %, 1391 %, 960 % , 953 %, and 851 % increase respectively relatively to G1 Garonne river composition) and to a lower extent Mg^{2+} and SO_4^{2-} (350 % and 180 % increase relative to G1). Such compositional increases recall those displayed by WWTP waters.

Further on, along the final river section, the other tributaries to the Garonne river do not show such urban area contaminated features. Their water compositions are more alike the Garonne river composition, but are characterized by higher Ca^{2+} and Mg^{2+} contents (66.01 ppm, 52.90 ppm and 64.37 ppm Ca^{2+} for the T3, T4 and T5 tributaries) as well as higher K^+ and sometimes NO_3^- (T3) contents.

4.1.2. Stability of the major ions concentrations along the sampling week

During this campaign a very good stability of the concentrations of the major elements along the various days of sampling (σ/m often below 5% and 10%) is noticed in the various sampling points on the Garonne river and tributaries (Table IV 1). This consistency found for a large set of elements is a feature which validates the sampling, analytical procedures and measurements realized. At the opposite, significant variations in the compositions of the Ginestous wastewaters (in particular nitrates and ammonium in test 1) are noticed.

The good constancy of the compositions and of the discharge values of the various rivers along the entire week of the sampling campaign appears very opportune for the treatment of the data, minimizing the errors on the deduced "theoretical concentrations". A double treatment of the data was realized:

(a) One treatment of the data was done day by day along the river section. The theoretical compositions were deduced from equation (3) by injecting in this equation mean daily discharge values and mean eight-hour concentrations. A mean theoretical composition was then deduced from an average of these day by day results.

(b) the other treatment was global and realized by estimating the mean concentrations and the mean water discharges measured on each sampling point along the six days of campaign (01/10/97 to 06/10/97), and to deduce the theoretical concentration from such mean values (using the equation (3))

The results obtained from these two types of treatment revealed to be rather similar. Thus the results presented in this article correspond to the last global data treatment.

4.1.3. Concentrations - Fluxes and $\Delta C/C$

The mean fluxes of the major cations and anions measured in each sampling point have been computed. The estimated fluxes of four of the measured major ions (K^+ , Na^+ , Cl^- , and NO_3^-), which variations are the most important along the Garonne river section (with the exception of NH_4^+ not reported here), have been reported graphically in the Figure IV 3. This figure stresses out the huge increase of the fluxes of these elements when crossing the Toulouse urban area induced by anthropic inputs. The various anthropic contributions of the Toulouse urban area itself in the first part of the crossing section (from G1 to G2), and of the Ginestous WWTP in the second part (from G2 to G3) can be analyzed in this figure, and look rather distinct. The contribution of the Toulouse urban area from G1 to G2, is characterized by significant Na^+ , Cl^- inputs and to a lower level NO_3^- inputs. The contribution of the Ginestous WWTP in the second urban part, from G2 to G3, is characterized by intense K^+ and NO_3^- inputs and lower intense Na^+ and Cl^- inputs. The figure also stresses out the low decrease of the K^+ and NO_3^- fluxes downstream the Toulouse area from G3 to G5 stations.

In Table IV 2 and in the Figure IV 4, the $\Delta C_i/C_i = (C_i - C_i^{Th})/C_i$ values computed at each sampling point of the Garonne River have been reported, in a schematic way explicated thereafter

and in the Figure IV 3 in a graphical way Figure IV 4. Values are reported for all measured major elements and components with the exception of NH_4^+ . Due to the lack of NH_4^+ measurements in some tributaries computations were actually not done for this component. Depending on the resulting sign, these $\Delta C_i/C_i$ values (see computations in the previous paragraphs) are indicative of either inputs or retention of the concerned elements between two consecutive sampling points of the river. In Table IV 2, three types of elements were distinguished as function of the percentage of variation of the measured and computed concentrations $\Delta C_i/C_i$: those with variations between 5% and 10% noted + or - , those with variations between 10% and 20% noted ++ or --, and those with variation bigger than 50 % (noted +++ or ---).

In the Toulouse area, the significant inputs of Na^+ (47.1%), Cl^- (62.5%) and NO_3^- (58.4%) and less significant K^+ (8.5%) and SO_4^{2-} (13.5%) inputs (from G1 to G2), are clearly shown. The negligible $\Delta C_i/C_i$ values computed at point G3 indicate that the budget of the measured elements from G2 to G3 sampling points are well fitted by taking into account the waste waters from WWTP.

Downstream Toulouse urban area, the equilibrated budget realized for most ions, traduces by low $\Delta C_4/C_4$ values. These equilibrated budgets support the reliability of the data measurements as the further treatment of the data, and indicate the conservative behavior of these ions in this river section. The noticeable exception concerns K^+ (-21.1% in G5) and NO_3^- (-18.6% in G4) showing some losses (negative $\Delta C_4/C_4$ and $\Delta C_5/C_5$ values) in this downstream section. The small excesses at point G4 of Mg^{+2} ($\Delta C_4/C_4$, 9.3 %) and Ca^{2+} (3.2 %) mentioned Figure IV 4 is assigned to a sampling bias. It is explained as the consequence of a bad mixing of the Garonne and Hers rivers in the G4 sampling point leading to a Hers water excess in the recollected sample. The Hers river is mainly characterized by high Ca^{2+} and Mg^{2+} contents relatively to the Garonne main stream and thus this sampling bias affects mainly these two elements and significantly less the other ones. During the Hers flood which occurred in the 7th of October, the Hers contribution to G4 water becomes more important (the percentage of Hers/Garonne waters increased in the mixing zone) leading to a more significant enrichment of the Ca and Mg elements at point G4 on this day. Because of this Hers flood effect, this sampling day was not taken into account in our calculations.

4.2. CAMPAIGN 2

4.2.1. Garonne river and tributaries water compositions

The concentrations of the measured elements at the various sampling points of the Garonne river and tributaries are reported Table IV 3. Globally the river compositions look rather similar than during the first campaign with slight variations, the main difference with the first campaign being that these compositions were highly more variable during this campaign.

This campaign being realized with a spike injection, the treatment of the data was consequently different than during the first campaign. The fluorine spike was used to calibrate the hydraulic model developed by Sauvage et al. (2003). The residence time between each sampling site was thus estimated from this model. The water volumes starting up in G1 on the 26/07/99 between 18:00 and 20:00 were followed all along the section step by step from G1 to G5. The concentrations at the corresponding sampling sites were calculated, by taking into account the simulated residence times between each site estimated from the measured concentration of the injected spike (Teissier et al. submitted). Residence times between the sampling points in tributaries and the main stream confluence were assumed to be negligible because of the low distance between these two relevant points (less than 1 km). Discharges values in G1 (considered as Portet), G5 (Verdun) and tributaries were taken as the measured ones given by French Regional Environment Agency (DIREN). Then discharges in G4, G3 and G2 (downstream to upstream) were evaluated using equation (2), and considering calcium flux as conservative along the stretch (as concluded in the 1997 campaign).

The computed and measured fluxes of Na^+ , K^+ , Cl^- , and NO_3^- at each sampling point of the Garonne river are represented Figure IV 5. The $(\Delta C_i / C_i)$ values evaluated at each sampling point, for the whole ions except NH_4^+ , are given in Table IV 4 and represented in Figure IV 6.

Similar evolutions as those described in the first campaign are noticed during this second campaign, but also noticeable differences. In the Toulouse area significant inputs of Na^+ (39.9%), Cl^- (55.6%) and NO_3^- (27.7%) and less important inputs of K^+ (12.1%) are again observed in the Toulouse city area between G1 and G2 sampling points. The waters from the Ginestous WWTP display the same characteristics as those sampled during the first campaign, with significant enrichments in all elements and components except Mg^{2+} and Ca^{2+} . Downstream the Toulouse area the only noticeable variations concern again K^+ and NO_3^- but these appear opposite to the first campaign in the G3 to G4 river section with noticed inputs of K^+ and NO_3^- (-7.2% in G3 and

120.6% for K^+ in G4, 16.8% in G3 and 20.6% for NO_3^- in G4). In the last G4 to G5 river stretch some K^+ lost is again observed (-20.7%).

5. DISCUSSION

5.1. Garonne main stream and tributaries compositions

The Garonne river waters just upstream the Toulouse urban area are dominated, on cationic respect, by significant Ca^{2+} and to a less extent Na^+ contents. Three kinds of combined effects are usually proposed to explain major solutes contents in river waters: lithological (through alteration), rain water and pollution effects (Meybeck 1987, Negrel et al., 1993, Dupre et al., 1996, Roy et al., 1999). Although the purpose of this study was not to discuss these different material sources effects, but to quantify the urban area anthropic effect, some general remarks can be drawn from the river waters compositional characteristics. Classically, Ca^{2+} enrichments are indicative of rivers which interacted with carbonated rocks, and Na^+ enrichments with granitic and/or evaporitic rich basements. The Garonne basin composed geologically by piedmont type sedimentary formations including calcareous levels and surrounded by granitic rich mountain formations, from which main rivers originate, provides such lithological features. However a large part of Na^+ should be of rain water origin. The significant contents of SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- also displayed by the Garonne waters upstream Toulouse may indicate (a) interactions with sulfur bearing formations from mining areas (for the SO_4^{2-}) (b) interactions with molassic formations from the Garonne river basement (for SO_4^{2-} and Cl^-) and (c) anthropic contributions injected into the main stream before the Toulouse agglomeration (case of NO_3^- and K^+)

Tributaries to the Garonne main stream display variable compositions. The significant enrichments found in the Aussonnelle river (T2) relative to the Garonne main stream, reflect those found in the Toulouse waste water treatment plant (station G10 WWTP), and are thus indicative of a high level anthropic contamination of this river draining a highly urbanized area.

Downstream the Aussonnelle river, the basins of the other tributaries extend outside urban areas, over piedmont type formations. The specific compositions of these tributaries should be allocated either to geological characteristics of their basin (case of the Ca^{2+} and Mg^{2+} enrichments explained by the calcareous nature of piedmont sediments) and/or specific agricultural activities developed within their basin (case of K^+ , and NO_3^- enrichments).

5.2. Anthropic inputs from Toulouse urban area.

As observed in total flux diagrams of the Figure IV 3 and Figure IV 5, the anthropic inputs from the Toulouse urban area are clearly apparent in both campaigns.

Distinct compositional features characterize these inputs according to whether they were introduced in the Toulouse urban area before the WWTP level (inducing the G1 to G2 variations of compositions) or from the WWTP water waste disposal in the last part of the urban area stretch (inducing the G2 to G3 variations of compositions). The first ones are characterized by significant Na^+ , Cl^- and NO_3^- enrichments and the second ones by NO_3^- , NH_4^+ , K^+ and Na^+ enrichments (see tables 1 and 3). Different origins of the compounds rejected to the river should explain these distinct compositional characteristics. The enrichments observed in the first part of the stretch should be relevant to industrial wastes (as the chemical factory AZF), and in the second part of the stretch to domestic water wastes. Let us notice the consistent compositions of the WWTP along the two campaigns except for NO_3^- which concentrations vary by a factor of 6 from one to the other campaign.

5.3. Behavior of the elements downstream Toulouse urban area

5.3.1. Equilibrated budget of the major ions (except K^+ and NO_3^-): limits on the contribution of the groundwater fluxes to the Garonne main stream

Downstream Toulouse urban area the global budgets realized show a good conservation of most elements in the dissolved phase of the river medium in both campaigns with the noticeable exception of K^+ and NO_3^- . The compositional stability of the Garonne river for these elements puts limits to the injection % of groundwater's to the Garonne stream, that we will now evaluate.

Groundwater's compositions display significantly different compositional characteristics from the Garonne stream waters, in particular higher contents on some major cations. The sensitivity of the main stream composition to a groundwater input is a function of the C_{gw}/C_i ratio (C_{gw} , C_i respective compositions of groundwater and Garonne waters). The modification of concentration of a compound in the main channel induced by the injection of a groundwater flux writes according to the budget equation:

$$C_{i+1} * Q_{i+1} = C_i * Q_i + C_{\text{gw}} * Q_{\text{gw}} \quad (5)$$

where C_i , C_{i+1} and C_{gw} represent respectively the concentration of the compound in the main channel before groundwater injection, and after groundwater injection, and the concentration of this compound in the groundwater

Q_i , Q_{i+1} and Q_{gw} represent respectively the discharges of the main stream before (Q_i) and after (Q_{i+1}) the groundwater injection, and (Q_{gw}) this groundwater injection.

Equation (6) can be written:

$$C_{i+1} * Q_{i+1} = C_i * Q_i * (1 + \frac{C_{gw}}{C_i} * \frac{Q_{gw}}{Q_i}) \quad (6)$$

$$C_j * Q_j = C_i * Q_i * (1 + C_{gr}/C_i * Q_{gr}/Q_i) \quad (iii)$$

As Q_i remains very close to Q_{i+1}

$$\frac{C_{i+1} - C_i}{C_i} = \frac{\delta C_i}{C_i} = \frac{C_{gw}}{C_i} * \frac{Q_{gw}}{Q_i} \quad (7)$$

Thus

$$\Delta C_i / C_i = C_{gr}/C_i * Q_{gr}/Q_i \quad (jj)$$

The most important variations of $\delta C_i / C_i$ in the main stream are expected for compounds displaying the most important variations of concentration from the groundwater to the main stream, i.e the most important C_{gw}/C_i ratios. This is the case for Cl^- for which ratios around 7 or 8 are classically found between groundwater and river compositions (75 to 86 ppm and 11 to 14 ppm in the groundwater and Garonne River respectively).

Taking $\delta C_i / C_i$ as < 5 to 10 %, equation (jj) leads to estimate $Q_{gr}/Q_i < 7\text{‰}$ to 1.5%.

Such low input estimate of groundwaters fluxes into the main stream deduced from budgets realized in the main stream looks consistent with previous evaluations of groundwater fluxes deduced from local hydrological studies studying the relationships between groundwaters and

mainstreams at a local scale. The groundwater flux input has been evaluated by modeling as representing $0.18 \text{ m}^3/\text{s}$ for a surface river discharge of $50 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ along a 5 km stretch. Such low flux input of groundwater flows in the main stream during low flow periods may surprise as it is generally believed that such inputs represent the only water source of streams. In fact such groundwater fluxes are significant in the overall basin but these are mainly collected by the Garonne tributaries (Weng et al., 2003).

5.4. Potassium behavior

K^+ is an element which speciation in the river medium is mainly in a ionic dissolved form, but which may take part to the formation of secondary phases as clays or interact with them in adsorption processes. To explain the K^+ sink downstream Toulouse urban area some adsorption on newly formed clays or clays originating from newly eroded parts may be involved. But K is also a nutrient element taking part of the formation of biogenic products, and particularly epilithic biofilm in the Garonne medium. Epilithic biofilm is the main primary production in this sector of Garonne River and it was yet shown that its production represents an important process for phosphorus and nitrogen uptake (Bonvallet et al., 2001; Teissier et al., 2002).

5.5. Nitrogen behavior

5.5.1. Observed distinct nitrogen behaviors along the two sampling campaigns

Our study relates the global budget along the river stream of the nitrogen inorganic ionic compounds NO_3^- , NH_4^+ and NO_2^- . The main observations on the behavior of these compounds are as following:

(a) As classically found in waste waters, the WWTP display elevated ammoniac and nitrate contents relatively to the main stream composition. Computed as N-NH_4^+ equivalent its amount is around five times lower than N-NO_3^- (25 ppm compared to 145 ppm). Just after the WWTP injection (at point G3), the ammonium and nitrates content increases in the Garonne main stream.

(b) A significant increase of the ammoniac and nitrate contents in the main stream results from this waste disposal injection.

(c) Afterwards the nitrogen compounds display distinct behaviors in the river medium: NO_2^- content remains negligible compare to the two previous nitrogen compounds. Ammonium content decreases very quickly, thereafter along the two campaigns. As to the nitrates opposed

behaviors are observed downstream in the two campaigns. In the 1997 study conducted under very low discharges, the stretch from G3 to G5 retains 10 and 20 % nitrates. On the contrary, in the 1999 study, nitrates increase significantly from G3 to G4 (+ 22.4%) and then stabilize from G4 to G5 (Figure IV 4).

5.5.2. Major features of the nitrogen behavior in the environment

Before undertaking the analysis of the behavior of the nitrogen compounds in the Garonne river, some major features of the nitrogen behavior in rivers are interesting to recall Nitrogen occurs in nature through different forms:

- **organic forms** which constitute the biomass; they can be in particular (PON) or in soluble (DON) forms and can be degraded through "mineralizing" processes.

- **inorganic forms** (qualified as **mineral forms**) composed by ionic compounds NO_3^- , NH_4^+ as NO_2^- , and dissolved gases (NH_3 , NO , N_2O and N_2). In the water column, all of the mineral forms equilibrate one another by diffusion and the gaseous forms equilibrate with atmosphere, so that they most often are extracted from the aquatic medium.

In the river stream, precipitation of N bearing mineral phases does not occur, but some adsorption of NH_4^+ on clay minerals can occur. Transformations from one nitrogen compound to another are mainly governed by biogeochemical processes in which operate concomitantly plants (with algae) as bacterias. (Koike et al.1988). The effects of these processes depend on various physico-chemical conditions. Major processes are (a) the mineralisation (degradation) realized mainly by bacterias and by other microorganisms (funges, yeas...) with or without oxygen, this mainly leads to NH_4^+ and finally N_2 ; (b) N assimilation : NH_4^+ and NO_3^- are mainly assimilated as nitrogen sources for biomass synthesis, bacterias, algae and fungi assimilate preferentially N as NH_4^+ or if missing NO_3^- after reduction in NH_4^+ ; (c) nitrification : NH_4^+ is transformed to NO_3^- , this is in fact a two step process NH_4^+ gives NO_2^- , then NO_2^- gives NO_3^- ; (d) and at the opposite denitrification : Nitrate reduction produces NO_2^- and NH_3 or NH_4^+ and in some cases leads to N_2O and N_2 , these two last processes are processes through the effects of nitrifying and denitrifying bacteria respectively.

5.5.3. Nitrogen behavior in river stream

The first important process noticed in the Garonne river stream just after the huge input of nitrogen compounds from the urban Toulouse area is a significant NH_4^+ decrease. Such a quick decrease of the NH_4^+ content is classically observed in river streams (Wollheim et al., 1999) and is assigned to oxidation and transformation to N_2 or NO_3^- and/or biogenic assimilation. This

compound is characterized in rivers by a short travel length. Dynamics of inorganic nitrogen species are highly variable in time. Generally, NO_3^- is mainly gained but can be lost along river by in stream processes as denitrification in sediments and NH_4^+ is mainly always removed from the water column (Teissier et al., submitted).

After the disappearance of ammonium, nitrates represent the most important inorganic form of nitrogen in the river medium. Its net content is a competition between inputs from groundwater fluxes and uptake mainly by biogenic processes (these biogenic can also produce some nitrates amount as detailed upperly). The slow nitrates net decrease from points G3 to G4 and then G5 along the first campaign shows the importance of assimilation and/or denitrification processes occurring in the river or riverbank medium compare to eventual inputs. It thus shows the importance of the biogenic processes in this nitrate control.

The slight nitrate increase at point G4 and equilibration at G5 along the second campaign indicates this time the more significant effect of inputs processes compare to outputs. This nitrate net increase may also be the result of a relative decrease of the intensity of the biogenic processes leading to nitrates reduction. The geochemical composition of the observed inputs in the travel G3-G4 with nitrate, potassium, and Cl^- characteristic enrichments tends to indicate runoff or groundwater type inputs.

An interesting parallel is noticed between the behaviors of the nitrates and the phosphorus globally along the two campaigns. As described by Bonvallet et al. (2001), phosphorus and particularly dissolved reactive phosphorus (DRP) is retained in the stretch along the first campaign. The P behavior is different along the second campaign. During this second study two cases of phosphorus retention in particulate form are only noticed, for discharges $Q < 60 \text{ m}^3/\text{s}$. Other cases show either equilibrium between inputs and outputs or a gain of total phosphorus.

An important observation stressed out by these authors is the difference which in the hydrological conditions of the two campaigns. The two studies took place during a low-flow period of the Garonne river. However as can be observed on the Figure IV 2 the hydrological conditions were significantly different during but also before the campaigns. The 1997 campaign was preceded by a long period of low and stable discharge flow. During the 1997 week campaign Garonne discharge remained low and discharge fluctuations were weak. During the period preceding the 1999 campaign discharge fluctuations occurred and the 1999 campaign was

characterized by very strong fluctuations. In the first case the low flow period was well established since a long time whereas in the second study the low flow period was not yet stabilized. These distinct conditions lead these authors to indicate that in the first case the biotic processes (assimilation by vegetation, plankton, periphyton and microorganisms) and the abiotic processes (sedimentation, adsorption by sediments, precipitation and exchange processes between sediment and the overlying column) allowing the phosphorus uptake were important. In the second case the stream velocity was higher, and biotic processes were not entirely established and were very weak.

In the river medium a major sink of nitrogen is represented by the epilithic biofilms which develop at the bottom of rivers. Teissier et al. (2002) experimentally analyzed the functioning of these epilithic biofilms. It has been recognized that during long periods of low water level (lower $50\text{m}^3/\text{s}$) a noticeable biofilm develops. The nitrogen contribution to this biofilm could be taken from the ammoniac form in water surface where this nitrogen form is found. This form is the one most easily assimilated by plants, but nitrates can also be denitrified. The quick decrease of NH_4^+ can be assigned to this process. Such a significant and quick NH_4^+ decrease classically observed in others stream rivers. Mean travel length of NH_4^+ uptake have been measured. Such mean length is consistent with the quick evolution of NH_4^+ compositions observed in Garonne stretch.

In the biofilm, several levels can be distinguished. When the biofilm becomes thicker, microbial denitrification processes can also take place at the bottom of the biofilms induced by the oxygen deficiency at these levels.

The nitrates evolution should be the resulting effect of the various kinds of processes operating in the biofilm. According to the previously mentioned processes, a sketch can be advanced to explain the original behavior of nitrates as a function of hydrological conditions. During periods of low water stream and high temperature (summer, autumn) significant surfaces of biofilm can develop at the river bottom. During this development a significant uptake of NH_4^+ and NO_3^- takes place (assimilation.....). When biofilm becomes thicker, microbial denitrification takes place at bottom becomes preponderant relative to other processes...

Nitrate losses such as those described in this study have been found in other rivers and assigned to denitrification and plant assimilation. These losses are variable depending on the rivers. In the Escaut basin, they represent 73% of the total nitrogen flux (Billen et al., 1982), in the Meuse catchment they vary from 9% upstream (Dermine, 1985) to 33% downstream (Billen

et al., 1985). They represent 12% of the total flux in the Moselle basin (Kattan et al., 1986). Mass balance studies realized also in the river Adour in the South West of France (Brunet et Asting, 2000), show seasonal effects on nitrates budgets with net nitrate losses at low discharge flow.

The results concerning the nitrates losses obtained in this study downstream Toulouse area are consistent with previous observations reached in the Garonne basin through analysis of data along a period of several years (from 1971 to 1983) and realized by Etchanchu et Probst (1983), Etchanchu (1988). This author notes first a continuous increase of the nitrate levels along this period, related to the increased impact over the years of agricultural as urban waste products. He also shows seasonal and overall discharge effects (net increase with storm flows and then low decrease). It is observed finally that nitrates mass balances on the Garonne river done along two stretches (one from a 64 km long and the other from a 100 km long) show net nitrate losses with a mean 18 % nitrate decrease in the first stretch and a mean 11 % decrease along the second one. Such annual NO_3^- % variations observed along longer stretches than ours and which integrate low and high flow periods look consistent with our proper observations (which show a 26 % decrease for a 40 km long stretch during the first campaign at low flow period and slight increase along the second one made at higher flow). They overall demonstrate the efficiency of the nitrate uptake process in the river Garonne.

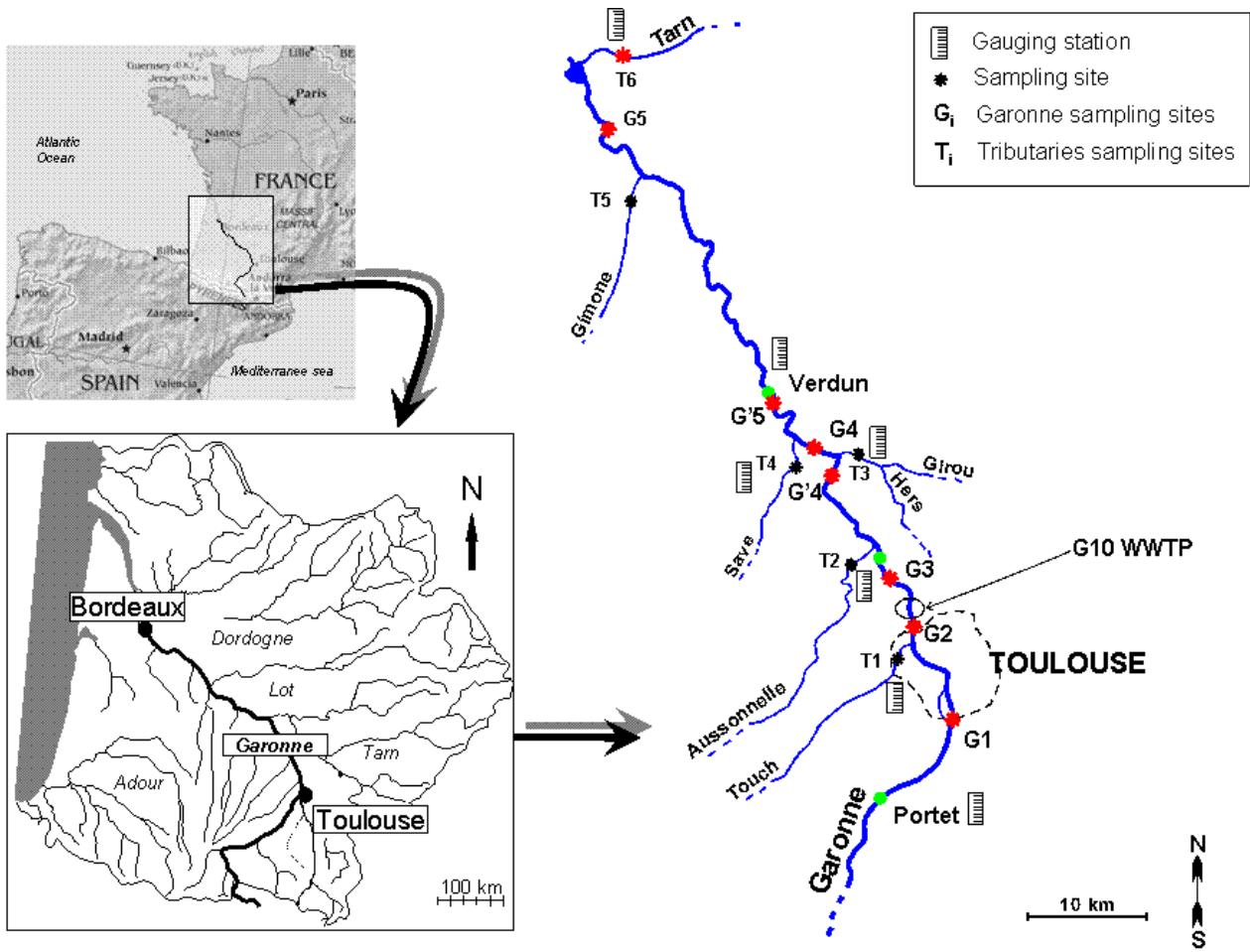


Figure IV 1 : Geographical stretch and localization of the sampling sites of the two campaigns.

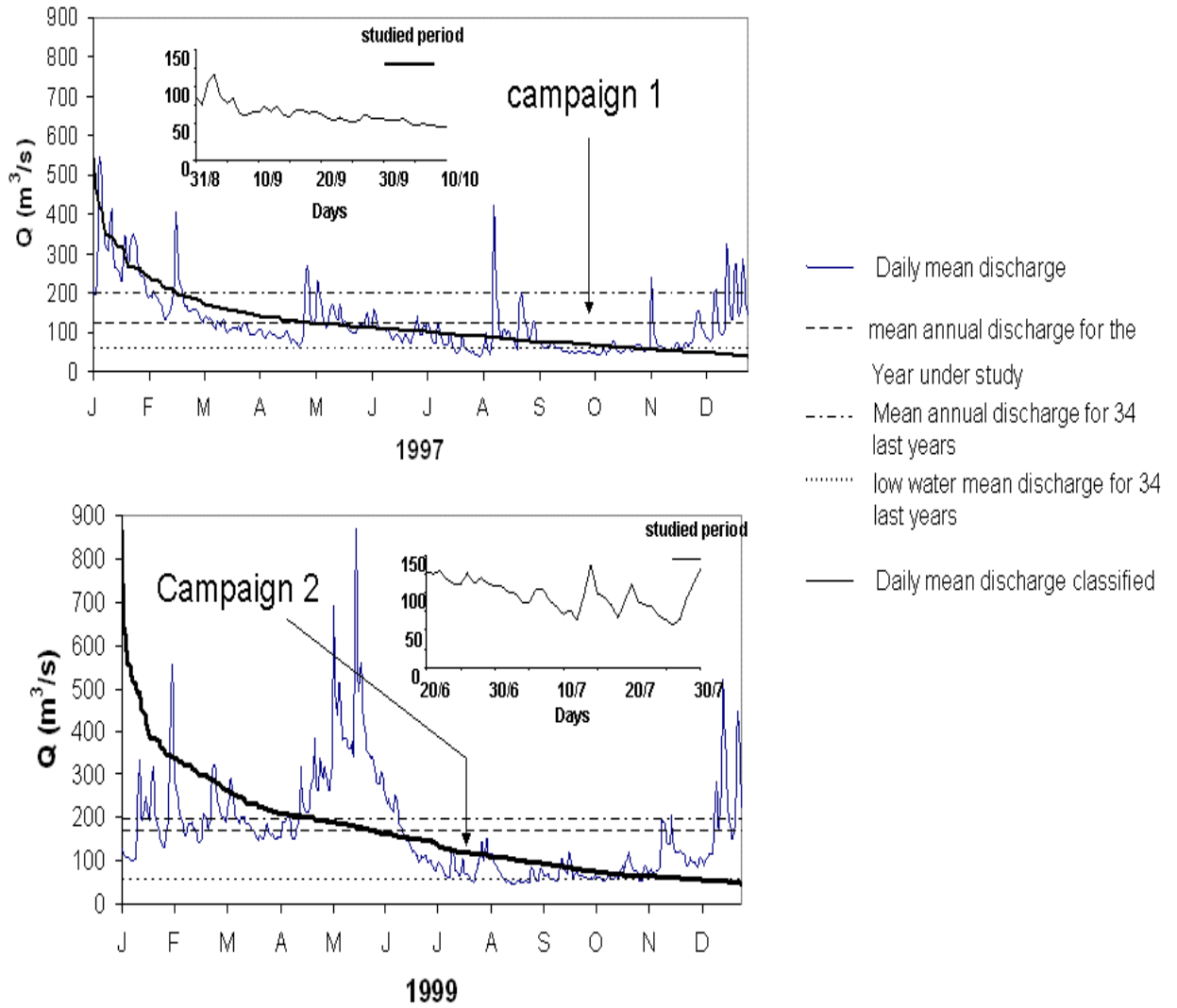


Figure IV 2 : Hydrologic context (Verdun gauging station) of the 1997 and 1999 studies.

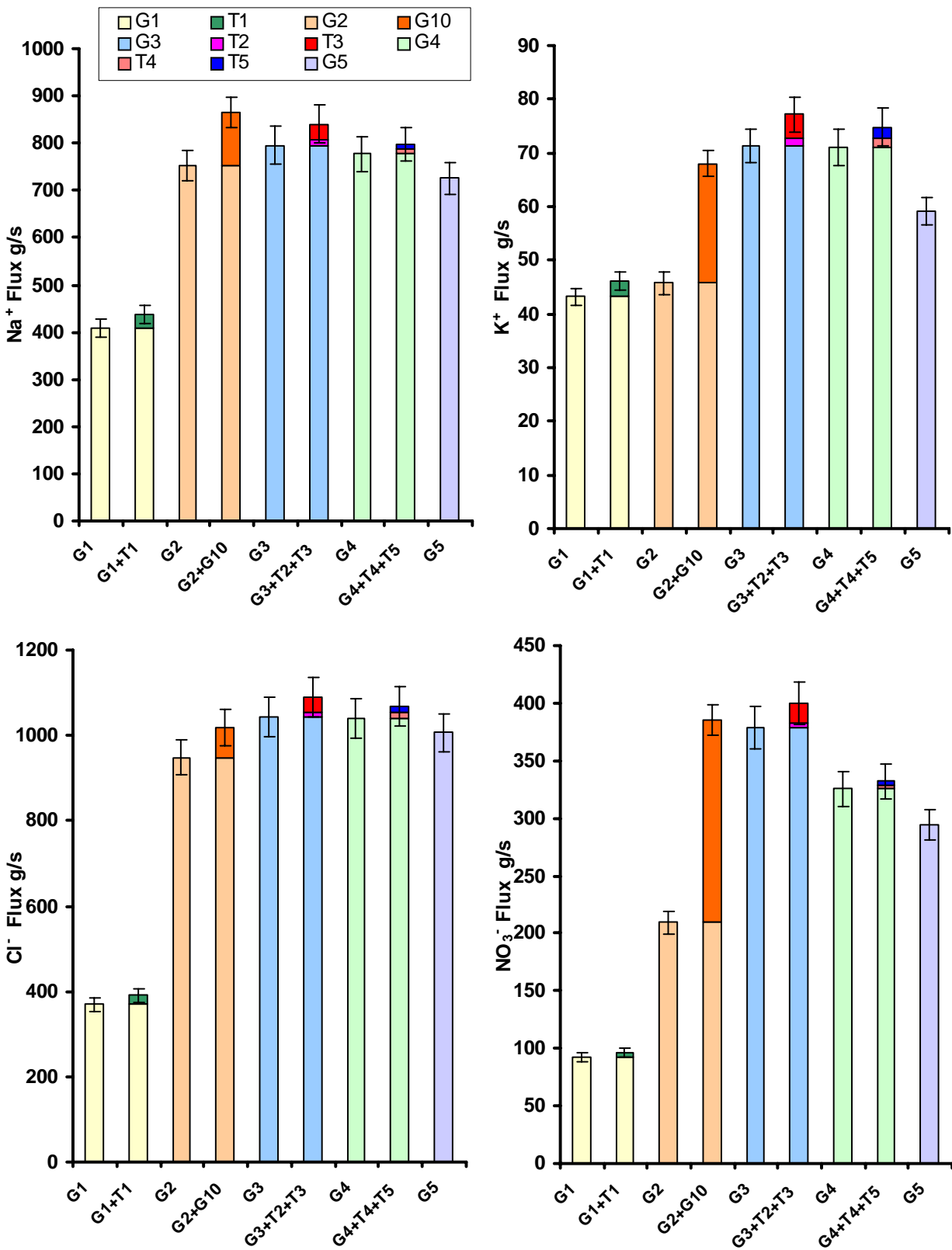


Figure IV 3 : Fluxes of Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ calculated from mean six days values of concentrations and discharges. 1997 campaign.

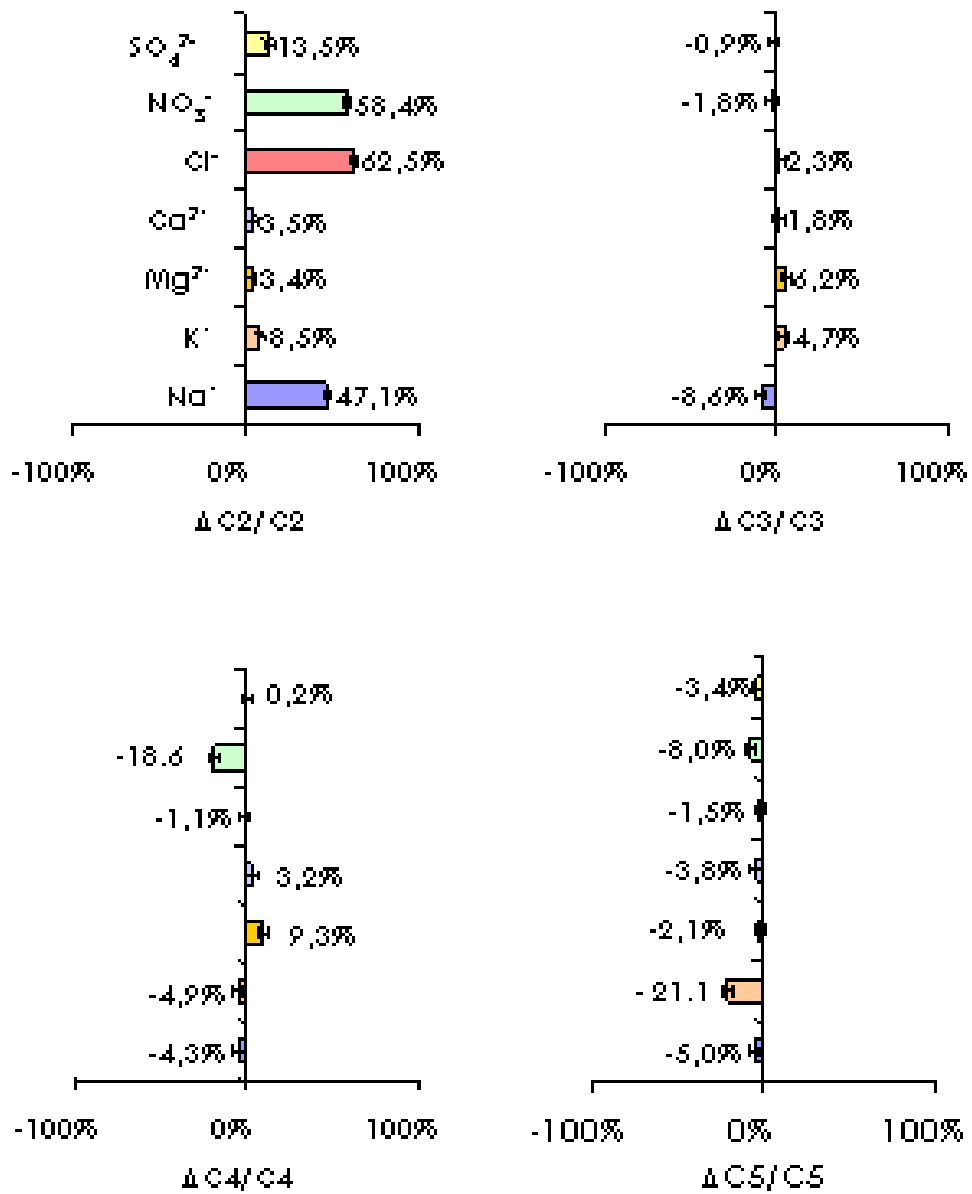


Figure IV 4 : Computed $\Delta C_i/C_i$ values in the G2, G3, G4, G5 Garonne main stream sampling points. 1997 campaign.

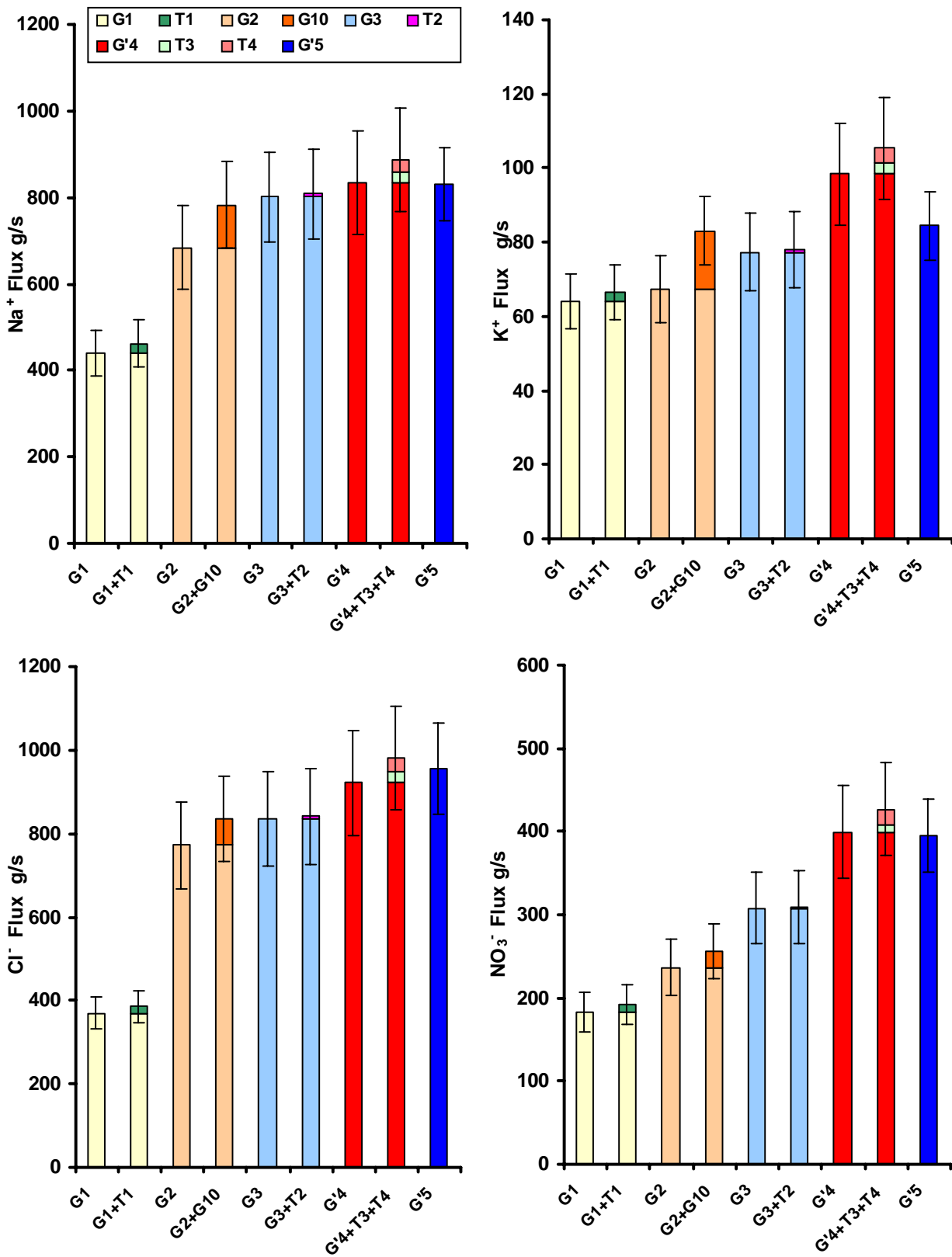


Figure IV 5 : Fluxes of Na⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ calculated for one mass water starting up from G1 the 26/07/99 18h-20h. 1999 campaign.

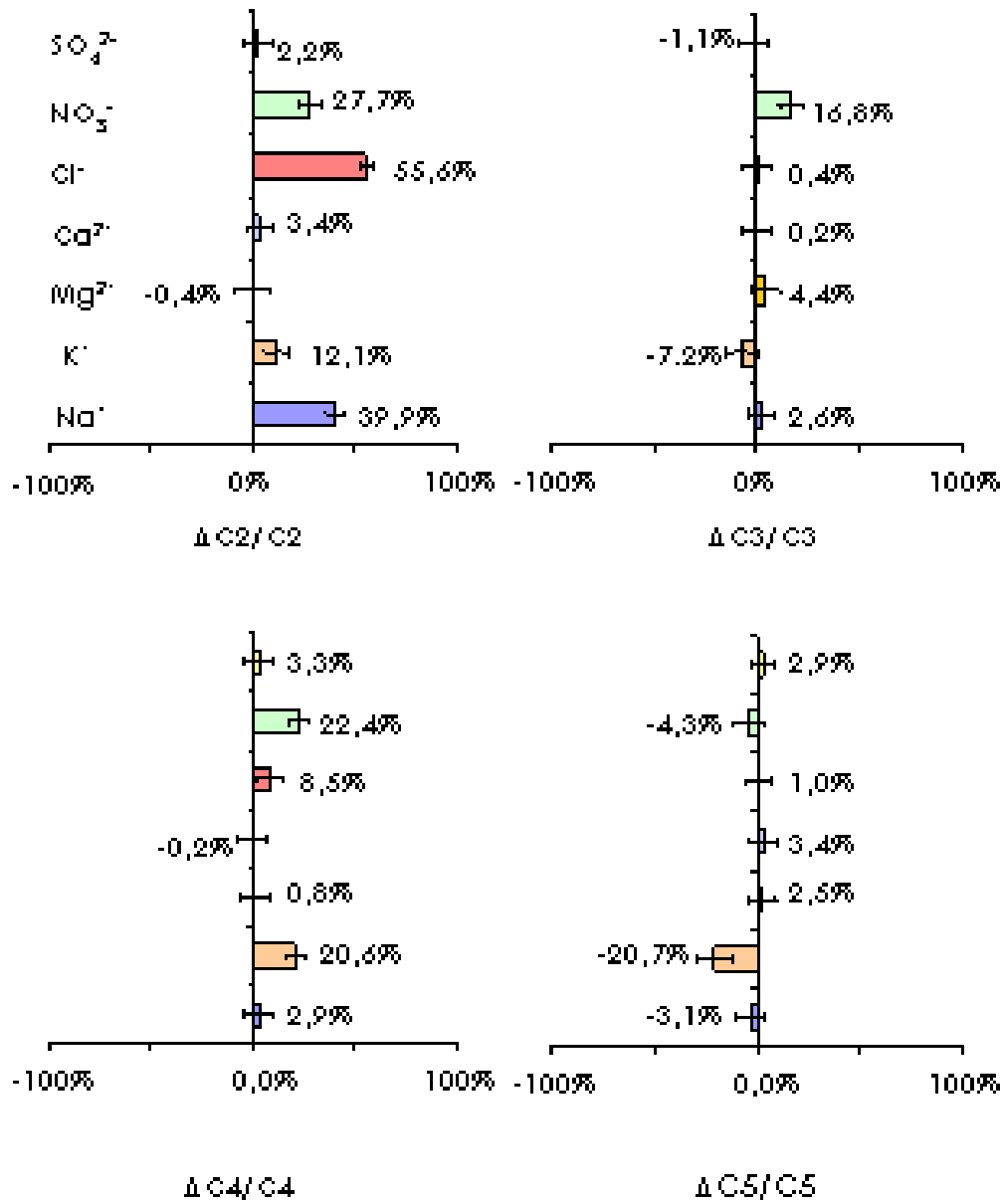


Figure IV 6 : Graphic of $\Delta C_i/C_i$ for G2, G4, G5 sampling point. 1999 campaign. AEG Agence de l'Eau Adour Garonne, Géoch Laboratoire de Géochimie (LMTG).

Table IV 1

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Station / Date / hour	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
G1 01/10/1997 08:00-16:00	8.06	0.07	0.80	2.50	33.03	7.12	1.89	21.03
02/10/1997 08:00-16:00	8.03	<	0.82	2.55	32.71	7.16	1.36	20.83
03/10/1997 08:00-16:00	7.61	<	0.83	2.65	32.49	7.29	2.24	21.19
04/10/1997 08:00-16:00	7.80	<	0.84	2.62	33.72	6.79	1.57	20.83
05/10/1997 08:00-16:00	8.17	<	0.87	2.83	34.78	7.37	1.71	22.19
06/10/1997 08:00-16:00	7.76	0.07	0.85	2.65	35.12	7.19	1.95	21.13
07/10/1997 08:00-16:00	7.93	0.06	0.96	2.56	33.69	7.65	2.83	21.61
Min.	7.61	0.07	0.80	2.50	32.49	6.79	1.36	20.83
Max.	8.17	0.07	0.87	2.83	35.12	7.37	2.24	22.19
Mean	7.91	0.07	0.83	2.63	33.64	7.15	1.79	21.20
σ/m	2.7%	0.0%	2.8%	4.3%	3.3%	2.8%	17.3%	2.4%
T1 01/10/1997 08:00-16:00	17.25	0.12	1.49	3.75	42.24	12.27	2.50	37.51
02/10/1997 08:00-16:00	16.37	0.10	1.80	3.87	42.25	12.00	2.06	35.46
03/10/1997 08:00-16:00	16.07	0.06	1.64	3.65	42.35	11.88	1.80	33.86
04/10/1997 08:00-16:00	15.24	0.10	1.59	3.62	41.80	11.34	1.40	32.77
05/10/1997 08:00-16:00	15.74	0.10	1.58	3.49	41.32	11.61	2.11	33.83
06/10/1997 08:00-16:00	16.55	0.10	1.68	3.57	41.69	11.80	1.97	34.70
07/10/1997 08:00-16:00	16.78	0.10	1.60	3.55	41.44	12.16	2.47	35.94
Min.	15.24	0.06	1.49	3.49	41.32	11.34	1.40	32.77
Max.	17.25	0.12	1.80	3.87	42.35	12.27	2.50	37.51
Mean	16.20	0.10	1.63	3.66	41.94	11.82	1.97	34.69
σ/m	4.3%	20.3%	6.5%	3.6%	1.0%	2.7%	18.5%	4.8%
G2 01/10/1997 16:00-00:00	15.50	0.25	0.89	2.55	34.06	22.06	4.73	24.44
02/10/1997 08:00-16:00	16.09	0.20	0.92	2.71	35.62	22.58	4.33	25.17
03/10/1997 08:00-16:00	14.65	0.20	0.96	2.74	34.39	19.38	4.11	24.67
04/10/1997 08:00-16:00	15.73	0.20	0.88	2.71	34.80	19.39	4.74	24.95
05/10/1997 08:00-16:00	15.80	0.10	0.98	2.91	36.04	17.41	4.00	25.91
06/10/1997 08:00-16:00	15.05	0.10	1.01	2.95	35.93	16.03	3.90	25.09
07/10/1997 08:00-16:00	14.06	0.10	0.98	2.80	34.81	14.54	3.80	25.50
Min.	14.65	0.10	0.88	2.55	34.06	16.03	3.90	24.44
Max.	16.09	0.25	1.01	2.95	36.04	22.58	4.74	25.91
Mean	15.47	0.18	0.94	2.76	35.14	19.47	4.30	25.04
σ/m	3.4%	35.0%	5.5%	5.2%	2.4%	13.1%	8.4%	2.0%
G10 01/10/1997 08:00-16:00	92.92	30.48	20.70	7.03	49.51	56.05	129.45	67.30
02/10/1997 08:00-16:00	89.23	24.62	18.69	6.44	45.44	60.43	150.91	67.83
03/10/1997 08:00-16:00	86.42	25.32	18.53	6.11	45.13	58.37	169.90	67.77
04/10/1997 08:00-16:00	92.89	22.51	18.37	6.16	49.98	59.79	143.88	69.52
05/10/1997 08:00-16:00	96.55	21.83	17.10	5.97	50.21	56.57	128.17	74.86
06/10/1997 08:00-16:00	90.21	26.67	16.53	6.01	46.88	53.12	146.95	73.14
07/10/1997 08:00-16:00	92.88	31.12	19.60	6.42	49.61	55.79	156.20	70.56
Min.	86.42	21.83	16.53	5.97	45.13	53.12	128.17	67.30
Max.	96.55	30.48	20.70	7.03	50.21	60.43	169.90	74.86
Mean	91.37	25.24	18.32	6.29	47.86	57.39	144.88	70.07
σ/m	3.9%	12.4%	7.9%	6.4%	4.9%	4.7%	10.6%	4.5%

Table IV 1

Station / Date / hour	Na ⁺ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Mg ⁺⁺ ppm	Ca ⁺⁺ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
G3 01/10/1997 08:00-16:00	17.14	1.30	1.55	2.67	34.62	22.49	8.97	24.43
02/10/1997 08:00-16:00	17.76	1.10	1.45	2.96	36.72	24.03	7.50	26.17
03/10/1997 16:00-00:00	14.97	1.60	1.50	3.18	35.73	20.67	8.27	25.95
04/10/1997 08:00-16:00	15.43	0.90	1.35	3.12	35.51	Pol.	Pol.	Pol.
04/10/1997 16:00-00:00	14.93	1.6	1.43	3.08	35.18	20.30	8.38	25.35
05/10/1997 08:00-16:00	15.03	0.50	1.27	3.15	37.05	19.61	5.27	26.60
06/10/1997 08:00-16:00	15.28	0.80	1.45	3.12	36.95	18.18	7.12	26.85
07/10/1997 08:00-16:00	14.55	0.90	1.37	3.06	35.67	15.50	6.56	28.50
Min.	14.93	0.50	1.27	2.67	34.62	18.18	5.27	24.43
Max.	17.76	1.60	1.55	3.18	37.05	24.03	8.97	26.85
Mean	15.79	1.11	1.43	3.04	35.96	20.88	7.59	25.89
σ/m	7.4%	37.2%	6.4%	5.9%	2.6%	10.0%	17.3%	3.4%
T2 01/10/1997 08:00-16:00	81.16	1.60	8.63	11.83	63.75	70.55	25.40	56.04
02/10/1997 08:00-16:00	83.07	1.40	9.43	12.23	64.27	69.61	27.16	58.81
03/10/1997 08:00-16:00	83.10	1.60	8.42	11.64	61.85	69.55	26.01	59.40
04/10/1997 08:00-16:00	82.74	1.40	8.51	11.53	61.92	70.38	26.78	60.53
05/10/1997 08:00-16:00	84.25	1.10	8.66	11.75	64.30	71.26	27.46	60.70
06/10/1997 08:00-16:00	85.82	1.40	9.16	12.05	66.15	69.63	27.38	61.38
07/10/1997 08:00-16:00	78.09	0.90	7.49	11.61	58.44	68.91	23.91	54.35
Min.	81.16	1.10	8.42	11.53	61.85	69.55	25.40	56.04
Max.	85.82	1.60	9.43	12.23	66.15	71.26	27.46	61.38
Mean	83.35	1.42	8.80	11.84	63.71	70.16	26.70	59.48
σ/m	1.9%	13.0%	4.6%	2.2%	2.6%	1.0%	3.1%	3.2%
T3 01/10/1997 08:00-16:00	22.28	0.20	2.93	7.44	63.96	26.03	11.64	32.39
02/10/1997 08:00-16:00	23.55	0.30	3.75	8.24	65.15	26.59	12.99	32.83
03/10/1997 08:00-16:00	23.69	0.30	3.74	7.19	61.34	28.98	16.56	33.57
04/10/1997 08:00-16:00	24.20	0.45	3.36	8.39	69.26	29.42	13.56	34.13
05/10/1997 08:00-16:00	23.44	0.40	3.02	7.44	63.28	26.89	11.27	31.88
06/10/1997 08:00-16:00	25.60	0.60	3.59	8.86	73.07	29.49	13.54	34.84
07/10/1997 08:00-16:00	13.52	0.20	5.44	5.59	74.14	20.21	3.28	24.40
Min.	22.28	0.20	2.93	7.19	61.34	26.03	11.27	31.88
Max.	25.60	0.60	3.75	8.86	73.07	29.49	16.56	34.84
Mean	23.79	0.38	3.40	7.93	66.01	27.90	13.26	33.27
σ/m	4.6%	37.5%	10.5%	8.4%	6.6%	5.6%	14.2%	3.3%
G4 01/10/1997 08:00-16:00	14.72	0.60	1.59	3.41	36.28	19.06	6.56	24.74
02/10/1997 08:00-16:00	15.24	0.60	1.44	3.47	37.96	20.26	5.91	25.82
03/10/1997 08:00-16:00	16.26	0.65	1.37	3.40	38.06	23.99	6.01	26.67
04/10/1997 08:00-16:00	14.99	0.60	1.37	3.47	38.63	19.86	6.77	25.03
05/10/1997 08:00-16:00	Pol.	0.40	Pol.	Pol.	Pol.	20.14	7.07	26.40
06/10/1997 08:00-16:00	17.14	0.50	1.39	3.81	39.90	22.51	7.08	28.68
07/10/1997 08:00-16:00	17.05	0.50	2.07	3.75	52.86	19.17	7.87	27.09
Min.	14.72	0.40	1.37	3.40	36.28	19.06	5.91	24.74
Max.	17.14	0.65	1.59	3.81	39.90	23.99	7.08	28.68
Mean	15.67	0.56	1.43	3.51	38.17	20.97	6.57	26.22
σ/m	6.4%	16.4%	6.4%	4.8%	3.4%	8.9%	7.8%	5.4%

Table IV 1 : Major element concentrations in the different sampling points of the 1997 campaign. Min. Max. Mean and s/m were calculated only for 01 to 06/10/97 sampling days (excluding Hers flood day). NH₄⁺ was measured by the "Laboratoire d'analyse des eaux de Toulouse" for G1, T1, G2, G3, T2, T3, G4 and G5. < : Lower than the detection limit, NM: Non-measured.

Station / Date / hour	Na ⁺ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Mg ⁺⁺ ppm	Ca ⁺⁺ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
T4 01/10/1997 14:00:00	14.08	NM	2.44	6.48	52.34	17.26	3.32	17.14
2/10/97 11:25	14.12	NM	2.32	6.38	51.84	17.87	5.32	16.93
3/10/97 12:00	15.51	NM	2.71	7.02	55.03	18.20	4.30	17.64
4/10/97 11:55	12.95	NM	2.38	6.56	51.75	16.54	4.34	16.36
5/10/97 11:30	12.10	NM	2.41	6.58	52.33	15.69	3.81	15.38
6/10/97 12:25	14.09	NM	2.52	7.00	54.15	17.22	3.59	17.13
7/10/97 11:20	14.99	NM	2.92	7.06	53.04	18.31	2.52	17.03
Min.	12.10	NM	2.32	6.38	51.75	15.69	3.32	15.38
Max.	15.51	NM	2.71	7.02	55.03	18.20	5.32	17.64
Mean	13.81	NM	2.46	6.67	52.90	17.13	4.11	16.76
σ/m	8.5%	NM	5.7%	4.1%	2.6%	5.3%	17.4%	4.7%
T5 01/10/1997 11:30:00	12.19	NM	2.66	8.44	63.71	21.10	4.68	18.64
2/10/97 10:30	12.65	NM	2.62	8.72	67.55	21.76	Pol.	19.70
3/10/97 10:30	13.03	NM	3.01	8.64	64.14	20.98	4.46	17.64
4/10/97 10:00	13.14	NM	2.83	8.56	63.49	21.30	4.56	18.00
5/10/97 9:30	12.80	NM	2.79	8.64	62.99	20.85	4.65	17.46
6/10/97 10:00	12.56	NM	2.75	8.78	64.34	20.75	4.47	17.32
7/10/97 9:45	11.50	NM	2.12	8.23	62.38	19.66	3.67	17.18
Min.	12.19	NM	2.62	8.44	62.99	20.75	4.46	17.32
Max.	13.14	NM	3.01	8.78	67.55	21.76	4.68	19.70
Mean	12.73	NM	2.78	8.63	64.37	21.12	4.56	18.13
σ/m	2.7%	NM	5.0%	1.4%	2.5%	1.7%	2.2%	5.0%
G5 01/10/1997 10:30:00	14.86	0.25	1.14	3.61	37.35	16.21	5.50	20.45
2/10/97 10:00	14.24	0.24	1.26	3.61	37.12	20.17	5.66	25.96
3/10/97 9:30	14.63	0.20	1.25	3.61	36.69	20.88	6.98	25.12
4/10/97 9:30	15.29	0.25	1.34	3.67	37.51	22.77	6.38	26.26
5/10/97 9:00	15.11	0.20	1.14	3.38	37.43	22.41	5.59	26.62
6/10/97 9:30	15.01	0.20	1.13	3.48	37.86	21.20	6.01	26.23
7/10/97 9:00	15.89	0.30	1.40	3.84	38.59	22.16	6.60	26.93
Min.	14.24	0.20	1.13	3.38	36.69	16.21	5.50	20.45
Max.	15.29	0.25	1.34	3.67	37.86	22.77	6.98	26.62
Mean	14.86	0.22	1.21	3.56	37.33	20.61	6.02	25.11
σ/m	2.5%	11.6%	7.1%	3.1%	1.1%	11.4%	9.5%	9.3%

Table IV 2 : Computed $\Delta C_i/C_i$ of seven major cations and anions on the respective G2, G3, G4 and G5 sampling points of the Garonne river. 1997 campaign. + or - : between 5% and 10%, ++ or -- : between 10% and 20%, +++ or --- : upper than 50%.

$\Delta C/C$	$\Delta C_2/C_2$	$\Delta C_3/C_3$	$\Delta C_4/C_4$	$\Delta C_5/C_5$
Na ⁺	+++	-	0	-
K ⁺	+	0	-	--
Mg ²⁺	0	+	+	0
Ca ²⁺	0	0	0	0
Cl ⁻	+++	0	0	0
NO ₃ ⁻	+++	0	--	-
SO ₄ ²⁻	++	0	0	0

Table IV 3 : Major element concentrations measured in the different sampling points during the 1999 campaign. < : Lower than the detection limit, NM: Non-measured, Pol.: Sample polluted.

Station / Date / hour	pH	Na ⁺ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Mg ⁺⁺ ppm	Ca ⁺⁺ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
G1 26/07/99 18:00-20:00	8.01	8.20	0.08	1.19	2.86	32.37	6.89	3.41	20.63
26/07/99 20:00-22:00	8.18	8.52	0.05	1.20	2.92	33.30	6.23	3.42	21.06
T1 26/07/99 22:00-02:00	8.03	22.50	1.25	2.82	4.49	39.05	16.36	Pol.	34.34
27/07/99 02:00-06:00	8.02	23.85	1.42	2.94	4.67	40.30	16.88	8.81	36.31
27/07/99 06:00-10:00	8.14	22.09	0.32	2.49	4.70	39.94	15.97	9.71	34.79
G2 27/07/99 01:00-03:00	7.92	14.77	0.10	1.34	2.90	34.29	17.91	4.98	21.87
27/07/99 03:00-05:00	7.90	14.29	0.12	1.30	2.87	33.70	16.14	4.78	21.45
27/07/99 05:00-07:00	7.83	14.07	0.19	1.38	2.88	33.66	15.88	4.87	21.37
G10 27/07/99 02:30-04:30	7.76	101.12	40.50	16.57	5.97	45.00	63.91	25.04	63.30
27/07/99 04:30-06:30	7.65	103.10	38.90	16.48	5.85	45.27	61.94	27.07	60.69
27/07/99 06:30-08:30	7.75	101.04	36.00	15.88	5.64	45.62	61.96	24.92	61.10
27/07/99 08:30-10:30	7.69	97.51	28.30	15.75	5.61	46.91	63.79	11.83	66.32
G3 27/07/99 08:00-10:00	NM	NM	0.65	NM	NM	NM	NM	5.10	NM
27/07/99 10:00-12:00	NM	NM	0.58	NM	NM	NM	NM	5.40	NM
27/07/99 12:00-14:00	NM	NM	0.95	NM	NM	NM	NM	7.80	NM
27/07/1999 09:00	7.68	16.52	NM	1.76	2.96	34.20	18.34	6.33	22.22
27/07/1999 09:15	7.63	15.82	NM	1.75	2.90	33.63	17.66	6.24	22.09
27/07/1999 09:30	7.75	15.62	NM	1.54	2.90	34.06	17.01	6.21	22.03
27/07/1999 09:45	7.68	15.77	NM	1.53	2.93	34.06	16.97	6.21	21.93
27/07/1999 10:00	7.76	15.66	NM	1.51	2.99	33.30	16.58	6.04	21.69
27/07/1999 10:15	7.65	16.25	NM	1.55	3.04	33.95	16.93	7.66	22.06
27/07/1999 10:30	7.69	16.21	NM	1.56	3.08	33.99	16.89	6.22	21.96
T2 27/07/99 10:00-14:00	8.18	68.67	0.54	7.34	12.57	68.27	61.16	18.26	50.05
G'4 27/07/99 15:30-17:30	7.77	17.48	0.30	2.08	3.19	34.81	20.66	8.47	23.26
27/07/99 17:30-19:30	7.90	16.78	0.20	1.98	3.11	34.28	19.22	7.83	22.58
27/07/99 19:30-21:30	8.14	16.40	0.22	1.82	3.21	34.49	18.17	7.83	22.82
27/07/99 21:30-23:30	8.01	16.79	0.33	1.98	3.12	33.97	18.55	8.04	22.76
27/07/1999 18:30	7.88	16.07	NM	1.85	3.09	34.14	19.61	7.85	22.71
27/07/2000 19:00	7.99	16.23	NM	1.74	3.14	34.31	19.38	7.64	22.76
27/07/2000 19:30	7.95	15.77	NM	1.74	3.10	33.91	18.71	7.50	22.63
27/07/2000 20:00	7.96	16.21	NM	1.83	3.30	33.95	18.98	6.57	22.58
27/07/2000 20:30	8.06	15.57	NM	1.71	3.09	33.76	17.84	6.40	22.01
27/07/2000 21:00	7.98	16.23	NM	1.90	3.24	35.62	18.95	7.56	22.70
T3 27/07/99 12:30-16:30	8.35	18.69	0.15	2.31	5.02	50.25	20.08	5.98	26.36
27/07/99 16:30-20:30	8.50	20.24	0.14	2.56	5.66	54.86	21.46	6.79	28.10
T4 27/07/99 16:00-20:00	8.13	18.30	0.18	2.55	7.80	57.81	22.06	12.56	19.80
27/07/99 20:00-00:00	8.21	17.15	0.18	2.43	7.78	57.80	20.49	11.96	18.92
G'5 28/07/99 01:00-03:00	8.10	16.95	0.12	1.70	3.41	36.31	Pol.	9.11	23.21
28/07/99 03:00-05:00	8.03	16.38	0.12	1.67	3.38	36.03	19.97	7.86	22.81
28/07/99 05:00-07:00	7.97	15.98	0.13	1.62	3.29	35.18	18.86	7.96	22.47
28/07/99 07:00-09:00	7.96	16.38	0.14	1.66	3.40	36.41	Pol.	Pol.	23.46

Table IV 4 : Computed $\Delta C_i/C_i$ of 7 major cations and anions, on the respective G2, G3, G4 and G5 sampling points of the Garonne river (1999 campaign). + or - : between 5% and 10%, ++ or -- : between 10% and 20%, +++ or --- : upper than 50%.

	$\Delta C_2/C_2$	$\Delta C_3/C_3$	$\Delta C_4/C_4$	$\Delta C_5/C_5$
Na⁺	+++	0	0	0
K⁺	++	-	++	--
Mg²⁺	0	0	0	0
Ca²⁺	0	0	0	0
Cl⁻	++++	0	+	0
NO₃⁻	+++	++	++	0
SO₄²⁻	0	0	0	0

CHAPITRE V
DEVENIR DES NITRATES ET FONCTIONNEMENT
BIOGEOCHIMIQUE DE LA ZONE HUMIDE DE
MONBEQUI

I / LE CYCLE GENERAL DE L'AZOTE

Dans ce paragraphe nous allons décrire le cycle général de l'azote, schématisé sur la Figure V 1, et les perturbations apportées par l'activité humaine. Pour terminer, afin de bien restituer notre travail dans ce contexte global, nous préciserons le rôle fondamental de la nitrification et de dénitrification dans le cycle de l'azote.

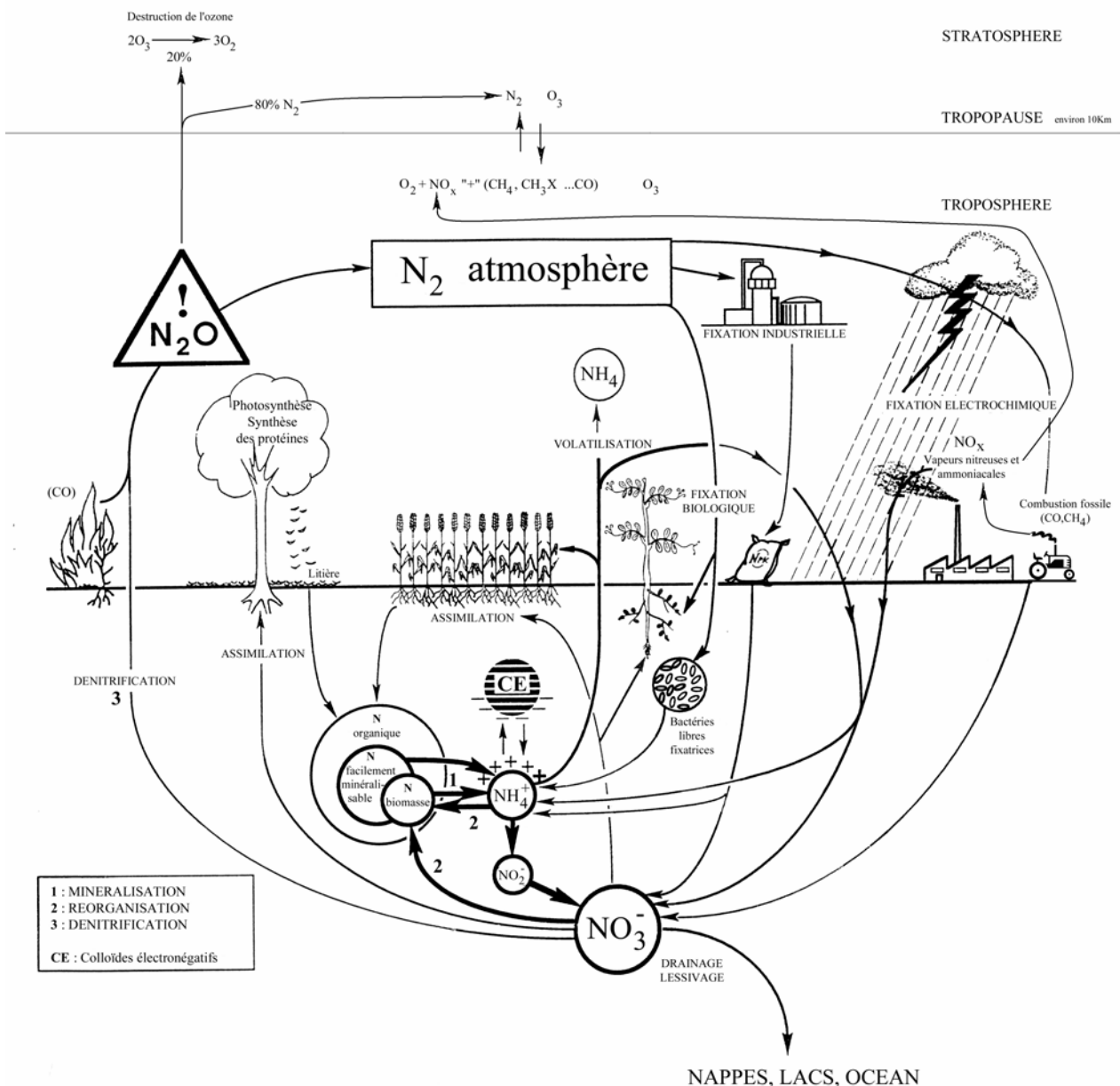


Figure V 1 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique de l'azote.

A. REACTIONS DANS LA TROPOSPHERE

Dans la troposphère les composés de types NO_x (NO , NO_2) après une série de réactions photochimiques avec l'oxygène (O_2), forment de l'ozone (O_3) ($\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$, pour NO voir suite du paragraphe). Une partie de l'ozone présent dans la troposphère provient de la stratosphère (principal réservoir où il se forme), par échange convectif entre les deux couches. L'ozone est une molécule très réactive qui, sous l'effet des rayons ultraviolets de la lumière ($<310 \text{ nm}$), réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{OH}$). Ces radicaux hydroxyles sont (avec l'ozone) les principaux agents oxydants présents dans la troposphère. Ils sont en outre capables d'oxyder un grand nombre de gaz carbonés réduits (CH_4 , CO , terpène..) en produit final le CO_2 . Ces gaz carbonés, même à l'état de trace dans l'atmosphère, jouent un rôle important dans l'effet de serre, contribuant par leur oxydation à l'augmentation de la concentration en CO_2 (en plus des émissions directes) et donc au réchauffement de la planète terre.

B. REACTIONS DANS LA STRATOSPHERE

L'ozone est produit dans la stratosphère par dissociation de l'oxygène sous l'effet des rayonnements ultraviolets du soleil (courtes longueurs d'ondes, 180-240 nm). Une partie de cet ozone est transféré vers le bas, dans la troposphère où la production d'ozone naturel est moins importante, l'efficacité des UV y étant moindre (Cicerone, 1987).

La part d'ozone demeurant dans la stratosphère est détruit par différentes réactions.

La première, destruction de l'ozone par absorption des ultraviolets compris entre 200 et 320 nm, permet de maintenir la vie dans la biosphère. En effet cette réaction réchauffe la stratosphère et protège la surface terrestre des rayonnements ultraviolets B les plus nocifs pour les tissus biologiques.

L'ozone stratosphérique est aussi détruit par réaction avec les radicaux OH et les réactions qui découlent de la présence d'oxyde nitreux (N_2O), OH et N_2O remontent de la troposphère par convection. L'oxyde nitreux troposphérique dont les sources terrestres sont diverses (nous en parlerons plus bas) est inerte dans la basse atmosphère, au contraire, il devient réactif dans la stratosphère par photolyse. Près de 80% de cet NO_2 est détruit dans une réaction qui produit du N_2 ($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$, (Warneck, 1988) et 20% dans une réaction avec le $\text{O}(^1\text{D})$ produit ($\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2\text{NO}$). L'acide nitrique (NO), produit par la destruction de N_2O , détruit l'ozone dans une série de réactions en cascade qui sont les suivantes : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$. Le produit net de ces réactions est : $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$.

OH et N_2O contribuent donc à la destruction du stock d'ozone nécessaire à la première réaction décrite ci-dessus, capitale pour le maintien du fragile équilibre de la vie terrestre.

C. PERTURBATIONS ANTHROPIQUES DU CYCLE DE L'AZOTE : EMISSIONS URBAINES, PRATIQUES AGRICOLES

C.1. EFFET DE SERRE

Une grande majorité des radicaux OH dans l'atmosphère est consommée par réaction avec le monoxyde de carbone (CO) et le méthane (CH_4). En atmosphère non polluée le CO réagit plus vite que le CH_4 avec les OH, ce qui explique leurs temps de résidence moyen dans l'atmosphère, respectivement de 60 jours et 9 ans. Une des hypothèses fortes sur l'augmentation actuelle des quantités de méthane atmosphérique est que les émissions anthropiques de CO consomment les radicaux OH initialement destinées à l'oxydation du CH_4 (Khalil et Rasmussen 1985, Lashof et Ahuja, 1990). Ce phénomène, cumulé à l'accroissement de la culture du riz (conditions anaérobies permettant à la méthanogenèse de se développer) et à l'intensification de l'élevage des ruminants (émission de méthane par flatulences) qui sont les deux sources anthropiques majeures (les sources naturelles les plus importantes étant les zones humides), seraient à l'origine de l'accroissement moyen de méthane atmosphérique de 1%/an observé ces 20 dernières années. De part ces propriétés physiques d'absorption des rayons infrarouges, une molécule de méthane contribue

potentiellement 25 fois plus au réchauffement de la terre par effet de serre qu'une molécule de dioxyde de carbone (Lashof et Ahuja, 1990 ; Albritton et al., 1995). Malgré des concentrations atmosphériques plus faibles que le CO₂ (1.75 ppm contre 360 ppm soit un facteur 20), un faible taux d'accroissement de méthane dans l'atmosphère peut avoir des conséquences non négligeables sur le changement global du climat pour le siècle prochain (Dickinson et Cicerone, 1986). Une partie des radicaux OH remontent vers la stratosphère et réagissent avec l'ozone, contribuant ainsi à l'accélération de la dégradation de l'O₃ stratosphérique qui protège la surface de la terre des rayonnements ultraviolets B, les plus nocifs pour les tissus biologiques.

C.2. PRODUCTION D'OZONE

Le NO₂ est appelé gaz précurseur d'ozone car il réagit à des concentrations plus faibles que le NO, pour produire de l'ozone puis des radicaux OH qui, à leur tour, vont induire une série de réactions avec NO. Lorsque les concentrations en NO sont suffisamment élevées (> 3 à 8 ppt), sous l'effet de la lumière, ce dernier est impliqué dans une série de réactions en chaîne débutant par l'oxydation du monoxyde de carbone ou du méthane par les radicaux OH pour aboutir à la production d'ozone (réactions nettes : $\text{CO} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$, $\text{CH}_4 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_3$). Ainsi les concentrations en ozone atmosphérique au dessus des villes où les NO_x sont abondants sont régulées par l'apport des gaz hydrogénéo-carbonés volatiles (CH₄, CH₃X, terpène ...). Des concentrations en NO supérieures à 3 à 8 ppt induites par les feux de forêts et les processus microbiologiques sont communément rencontrées à la surface de la terre (Chameides et al., 1992). Ainsi en présence de NO, l'oxydation des gaz hydrogénéo-carbonés volatiles émis par la végétation et du CO émis par la végétation et les feux de forêts peuvent expliquer les concentrations élevées en ozone parfois rencontrées au-dessus des zones rurales (Kleinman et al., 1994). Ce même phénomène explique les concentrations élevées en ozone mesurées au-dessus de l'Amérique du Sud et l'Afrique liées aux feux de forêts qui dégagent du CO (Crutzen et al., 1985 ; Zimmerman et al., 1988 ; Jacob and Wofsy, 1990 ; MO Andreae et al., 1994).

Le monoxyde de carbone par l'intermédiaire du NO, joue un rôle majeur dans le contrôle de la concentration en ozone troposphérique. Le CO a un pouvoir d'absorption des radiations infrarouges limité, de ce fait il ne contribue probablement qu'indirectement au réchauffement de la terre par effet de serre en ralentissant la destruction du CH₄.

C.3. ACIDIFICATION DES PLUIES

Les radicaux OH peuvent également réagir avec le NO₂ pour former HNO₃, gaz qui est également émis directement dans la troposphère sous forme de vapeurs par les usines chimiques. L'acide nitrique ainsi produit retombe sur la biosphère par voie humide suite à des interactions hétérogènes avec les gouttelettes d'eau des nuages (il constitue d'ailleurs un des principaux agents acidifiants des précipitations) et par voie sèche sous forme de dépôts. Les NO_x ont deux origines 1) les processus naturels tels que les feux de forêts, les décharges électriques atmosphériques, les processus microbiologiques tels que la dénitrification et la nitrification (NO voir suite du chapitre) une contribution majeure liée aux produits dérivés des émissions industrielles (chimie, fabrication de matériaux), centrales de productions énergétiques et automobile par combustion d'énergie fossiles.

Les retombées atmosphériques (sèches et humides) en NH₄⁺ proviennent essentiellement de la réaction entre l'ammonium gazeux (NH₃) atmosphérique et les gouttelettes d'eau des nuages ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). Par l'intermédiaire de cette relation, les émissions de NH₃ jouent un rôle important en tant que principale source alcaline (tout comme les particules de CaCO₃) capable de réduire l'acidité des pluies. Dans les sols, dans la première phase de la nitrification, l'ammonium (sous certaines conditions) peut être converti en gaz ammoniac ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}$) (Schlesinger and Hartley, 1992). NH₃ peut également être oxydé par les radicaux OH pour former des composés types NO_x et ainsi réinjectés dans le cycle précédemment décrit. Les principales sources de NH₃ sont par ordre décroissant les animaux domestiques (32.10⁹ kg de N/an), la surface des océans (13.10⁹ kg de N/an), les sols non perturbés (10.10⁹ kg de N/an), les sols fertilisés (9.10⁹ kg de N/an).

De grosses quantités de NH_3 volatile, provenant des bâtiments des grands élevages seraient à l'origine de l'accroissement des dépôts atmosphériques en NH_4^+ aux environs immédiats, sous influence des vents descendants (Draaijers et al., 1989).

Probst A. et al., (1990) ont montré que, sur le bassin versant de Strengbach (Vosges, 58 km sud-ouest de Strasbourg) subissant de fortes entrées atmosphériques anthropiques (villes, usines chimiques) venant des pays de l'est (notamment en hiver et au printemps par forts vents d'est), les concentrations en NO_3^- des précipitations sont gouvernées par les NO_x atmosphériques et que l'acidité des pluies est en majorité due au SO_2 atmosphérique. Dans beaucoup de régions balayées par la pollution, à l'est des USA par exemple, on trouve une forte corrélation entre les concentrations H^+ et SO_4^{2-} , c'est la conséquence de la dissolution de H_2SO_4 (formé par la photo-oxydation de SO_2) dans les eaux de pluies (Gorham et al., 1984 ; Irwin and Williams, 1988). Les nitrates (NO_3^-) contribuent aussi en temps qu'acide fort (HNO_3) à l'acidification des pluies. Ces deux constituants (SO_4^{2-} , NO_3^-) font baisser le pH en dessous de 5,6, qui est le pH normalement attendu pour une eau en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Galloway et al., 1976 ; Sigg et al., 1994), en dessous de cette limite la pluie est dite acide. L'ammonium est donc une source nette d'alcalinité dans les eaux de pluies car sa dissolution produit des ions OH^- ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). On peut écrire la réserve alcaline (R_B) d'une eau naturelle comme la somme des charges des espèces inactives c'est à dire qui ne sont pas affectées par les changements de pH :

$$R_B = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + \sum n[\text{Org}^{n-}] - [\text{H}^+].$$

Le pH de l'eau de pluie est régi par cette équation. Une augmentation de la concentration en SO_4^{2-} diminue la réserve alcaline et a pour conséquence un accroissement des concentrations en H^+ et donc une diminution du pH. Il faut remarquer que SO_4^{2-} acidifie deux fois plus que NO_3^- ou Cl^- . Le pH des pluies est essentiellement déterminé par les concentrations en acides forts qui ne sont pas compensés par NH_4^+ et Ca^{2+} (de CaCO_3). Globalement, environ 22% de l'acidité atmosphérique est neutralisée par NH_3 , dont une grande proportion dans l'hémisphère sud où la pollution industrielle est plus faible (Savoie et al., 1993). Dans l'est des USA, malgré de grandes concentrations en SO_4^{2-} dérivées de l'industrie, les pluies sont moins acides du fait de la réaction des formes anioniques des acides avec les particules des aérosols renfermant du CaCO_3 (Young et al., 1988 ; Reheis and Kihl, 1995). Une étude de 6 mois, portant sur la chimie des précipitations et des aérosols de la ville de Toulouse (60 km de Montbèqui) a été menée par Ferrier en 1998. Quarante huit épisodes pluvieux ont été prélevés à hauteur des toits (8 à 10 m) dans Toulouse intra-muros (proche du centre ville) entre novembre 1997 et avril 1998. Ce qui représente 35% de la pluviosité annuelle de cette ville. Pendant cette période d'échantillonnages la moyenne des pH pondérée des hauteurs d'eau était de 5,04, 90% des échantillons présentaient un pH inférieur à 5,6, 40% un pH compris entre 4,5 et 5. Ces valeurs traduisent le caractère acide des eaux pluviales en milieu urbain et industriel déjà mis en évidence dans des études menées dans des villes et des régions sous influence anthropique (Jaffrezo, 1988 Paris pH=4,57 ; Belillas et al., 1989 Espagne pH=4,79 ; Sanusi et al., 1996 Est de la France pH=5,0 ; Reimann et al., 1996 Europe du Nord entre 4,0 < pH < 5,1 ; Munger et al., 1990 Riverside Californie pH=4,3). Cette étude montre que les pluies sont plus acides pendant la période hivernale (novembre à février) avec des pH fréquemment inférieurs à 5, traduisant ainsi une augmentation des émissions en SO_2 et en NO_x liées à une hausse du trafic automobile et à l'utilisation du chauffage domestique. D'autre part, il semblerait que les échantillons montrent une tendance à devenir plus acides lors des périodes d'activités pluvieuses prolongées et inversement, lors d'événements pluvieux et isolés leur pH est plus élevé. Casado et al., 1989 interprétaient ce comportement par un lessivage et par conséquent un appauvrissement des particules responsables de la neutralisation des acides (essentiellement Ca^{2+} et NH_4^+) au détriment des ions acides (NO_3^- et SO_4^{2-}), lors des épisodes pluvieux prolongés. Dans le Tableau V 1 on a reporté la moyenne des concentrations en NO_3^- et NH_4^+ mesurées dans les pluies de cette campagne et pondérées de leurs hauteurs. Le Tableau V 2 représente la moyenne arithmétique sur 7 jours des concentrations de ces mêmes éléments dans les aérosols prélevés durant 24h au-dessus de la ville de Toulouse (même point de prélèvement) entre le 19 et le 26 janvier

1997. Enfin le Tableau V 3 contient les valeurs des rejets atmosphériques par branche d'activités pour la région Midi-Pyrénées (DRIRE, 1995).

Tableau V 1 : Concentrations moyennes pondérées de la hauteur d'eau des pluies de Toulouse entre novembre 1997 et avril 1998 (ppm) d'après Ferrier, 1998.

Elément	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum
Na ⁺	0.766	0.585	0.501	2.646
Mg ²⁺	0.081	0.0517	0.0161	0.275
K ⁺	0.116	0.108	0.0255	0.337
Ca ²⁺	0.285	0.193	0.081	1.061
H ⁺	0.0111	0.0085	0.00055	0.0282
NH ₄ ⁺	0.983	0.980	0.258	2.994
Cl ⁻	1.518	1.171	0.179	5.024
NO ₃ ⁻	1.036	0.776	0.205	2.909
SO ₄ ²⁻	1.723	1.503	0.758	4.207

Tableau V 2 : Concentrations moyennes entre le 21 et le 26 janvier 1998 des aérosols de la ville de Toulouse (ppm).

Elément	Moyenne	Ec. type
Na ⁺	0.599	0.483
Mg ²⁺	0.109	0.082
K ⁺	0.308	0.177
Ca ²⁺	0.486	0.358
NH ₄ ⁺	1.725	1.995
Cl ⁻	0.995	0.700
NO ₃ ⁻	0.255	0.175
SO ₄ ²⁻	2.370	1.630

Tableau V 3 : Rejet atmosphérique par branche d'activités en région Midi-Pyrénées (kg.jours⁻¹) d'après DRIRE 1995.

Secteurs	Poussière	SO ₂	NO _x	HCl	Autre
Industries chimiques (Grande Paroisse, SNPE, Tolochimie)	710	175	1800	470	
Industrie du bois et du papier (Job Parilux, PYRENECEL,)	340	115	500	40	
Métallurgie, sidérurgie (TAM.STCM, Muretaine de fonderie)	370	4900	270	15	975 (Pb, Fe)
Installation de combustion (centrale électrique, chaufferie, ...)	3600	41000	20000	1200	
Fabrication de matériaux	1900	1600	4800		
Traitement de déchets, Incinération (SETMI,)	60	265		20	500 (Cd, Pb)

D. ROLE DE LA NITRIFICATION ET DE LA DENITRIFICATION

Nitrification et dénitrification, lorsqu'elles ont lieu, émettent respectivement NH_3 pour le premier processus, NO , N_2O et N_2 pour le second. Nitrification et dénitrification, comme on le verra plus loin, sont intimement liées, l'une fournissant les nitrates nécessaires à l'autre ; il est donc difficile de quantifier séparément l'impact de chacun de ces mécanismes sur le cycle global de l'azote. De ce fait, dans ce paragraphe, nous traiterons simultanément (et de façon assez succincte) ces deux phénomènes. Les rôles de NH_3 et du NO dans le cycle atmosphérique de l'azote ont déjà été abordés, nous nous focaliserons dans cette partie essentiellement sur le devenir de l'oxyde nitrique (N_2O) et de l'azote gazeux (N_2).

Lors de la nitrification (transformation de l'ammonium en nitrates) le premier processus mis en jeu est la conversion de l'ammonium en gaz ammoniac ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}$). Cette réaction a lieu dans les sols sous certaines conditions (Schlesinger and Hartley, 1992). Les faibles capacités d'échange cationique de certains sols, combinées avec des vitesses de nitrifications lentes maximisent la production de NH_3 (Nelson, 1982 ; Fleisher et al., 1987). Les émissions en NH_3 sont particulièrement élevées au-dessus des zones de grandes cultures à cause de la fertilisation des sols et des zones à forte densité d'élevage de bétail par décomposition de l'urée et des matières fécales (Terman, 1979). Cet ammoniac comme on l'a vu plus haut est responsable en partie de l'acidification des pluies.

La dénitrification est le processus majeur qui permet le retour du N_2 dans l'atmosphère permettant ainsi de boucler le cycle biogéochimique global de l'azote (Bowden, 1986). En l'absence de dénitrification, la plupart de l'azote à la surface de la terre se retrouverait dans les mers sous la forme NO_3^- , ce qui rendrait les océans très acides (Sillén, 1966). N_2 tout comme N_2O sont des gaz inertes dans la troposphère, ils réagissent très peu dans la basse atmosphère sous l'effet de la lumière pour former des composées du type NO_x . Il semblerait que la plus importante source de fixation de l'azote dans la biosphère provienne des bactéries et des micro-algues bleues-vertes qui fixent le N_2 pour le convertir en NH_3 .

N_2O , inerte dans la troposphère, remonte dans la stratosphère où il réagit par photolyse. Dans la stratosphère, 80% de ce N_2O est détruit pour produire du N_2 (Warneck, 1988) et 20% du NO . Cet oxyde nitrique, après une série de réactions, réagit avec l'ozone stratosphérique pour le détruire. Les émissions en NO et N_2O s'accroissent simultanément avec les facteurs responsables de l'augmentation des taux de nitrification dans les sols comme :

- la déforestation tropicale (Luizão et al., 1989 ; Sanhueza et al., 1994 ; Keller and Reiners, 1994 ; Matson and Vitousek, 1990 ; Keller and Reiners, 1994),
- la mise en culture,
- l'entretien et la fertilisation (Sheperd et al., 1991 ; Castro et al., 1994b ; Bouwman et al., 1995 ; Nevison et al., 1996) des terres agricoles et des forêts (Mosier et al., 1991 ; Bronson and Mosier, 1993 ; Clayton et al., 1994).

Les flux d'oxyde nitrique augmentent avec la fertilisation et la culture, l'entretien (Mosier et al., 1991). L'accroissement présumé des flux de N_2O provenant des sols cultivés (fertilisation, labours ...) résulterait des taux élevés de nitrification produisant des nitrates potentiellement consommables par les bactéries dénitrifiantes. D'autre part le lessivage des terres fertilisées aurait un potentiel pour stimuler la dénitrification dans les eaux souterraines et donc celles-ci seraient une source importante de N_2O ($> 1.10^9$ kg de N/an).

La concentration en N_2O atmosphérique s'accroît actuellement avec un taux de 0,3% par an (Prinn et al., 1990 ; Khalil and Rasmussen, 1992a) et son temps de résidence moyen dans l'atmosphère est de 120 ans. Une molécule de N_2O contribue potentiellement 300 fois plus qu'une molécule de CO_2 à l'effet de serre. Le N_2O joue donc un rôle important en tant que gaz à effet de serre et gaz destructeur de la couche d'ozone stratosphérique. Le taux de croissance de la concentration atmosphérique en N_2O de 0,3% par an observé ces dernières années, pourrait avoir un impact potentiel sur le changement global du climat au cours du siècle prochain (Lashof et Ahuja, 1990 ; Albritton et al. 1995). Les principales sources naturelles de N_2O sont par ordre croissant les océans (4.10^9 kg de N/an), les sols tropicaux (4.10^9 kg de N/an), les sols tempérés (2.10^9 kg de N/an). Les sources anthropiques majeures de N_2O sont les sols cultivés ($3,5.10^9$ kg de N/an) et les industries ($1,3.10^9$ kg de N/an). Actuellement l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde à dire que les sources globales les plus importantes d'émissions de N_2O proviennent des mécanismes de nitrification et de dénitrification. Des émissions de N_2O particulièrement importantes ont été mesurées au dessus des sols tropicaux (Matson and Vitousek, 1990 ; Bouwman et al., 1993). L'intensification de certaines pratiques agricoles telles que la fertilisation et la déforestation des sols pourraient être responsable de la concentration croissante de N_2O atmosphérique.

II / LE CYCLE DES NITRATES DANS UNE ZONE HUMIDE

C, H, O, N, P et S sont les constituants majeurs des tissus biologiques et représentent à eux seul 95% de la biosphère. L'azote (N), nutriment essentiel de la biomasse végétale, est, comme le carbone, un élément dont le cycle naturel est fortement perturbé par les activités humaines. Ces perturbations ont pour principales origines, sur un bassin versant anthropisé tel que celui de la Garonne, la fertilisation liée à sa forte vocation agricole et les rejets provenant des grandes agglomérations. Elles se traduisent notamment par la pollution des eaux souterraines ou de surfaces par les nitrates. La majorité des grands réservoirs souterrains répondent aux critères de qualité chimique et bactériologique exigés pour l'utilisation domestique. Parmi ces critères, seules les teneurs en nitrates (NO_3^-) dépassent très fréquemment la norme de potabilité autorisée de 50 ppm (jusqu'à 100 ppm dans la nappe d'accompagnement de la Garonne). L'élévation de ces concentrations a débuté dans les années 50, 60 et se poursuit encore, en relation avec le développement de l'agriculture intensive et des grandes agglomérations.

Au cœur du très complexe cycle de l'azote (N), se trouve le nitrate (NO_3^-) (Figure V 3). De ce point de vue, l'étude des nitrates présente plusieurs intérêts :

- ✓ C'est le composé azoté thermodynamiquement le plus stable dans les conditions aérobies de surface donc majoritaire dans les rivières, les sols aérés et les nappes.
- ✓ C'est un anion non retenu (adsorbé) au niveau des sols et donc très facilement lessivable via les nappes et les rivières.
- ✓ Il est la forme la plus facilement assimilable par les organismes vivants via la synthèse de matière organique.

Une des propriétés principales attribuées aux zones humides est leur fort pouvoir dénitrifiant. Connaissant la superficie que les zones humides peuvent recouvrir dans certaines zones du globe (de l'ordre du millier de m^2) et les conséquences, évoquées précédemment, des processus de nitrification et de dénitrification sur l'effet de serre, on comprend naturellement l'intérêt que les scientifiques peuvent porter à l'étude de ces zones humides. Elles constituent un compartiment stratégique dans la compréhension du cycle général de l'azote et dans l'évaluation des bilans en azote.

La zone humide constitue un biotope privilégié pour l'étude du devenir des nitrates.
Le cycle général de l'azote dans une zone humide est représenté sur la Figure V 2.

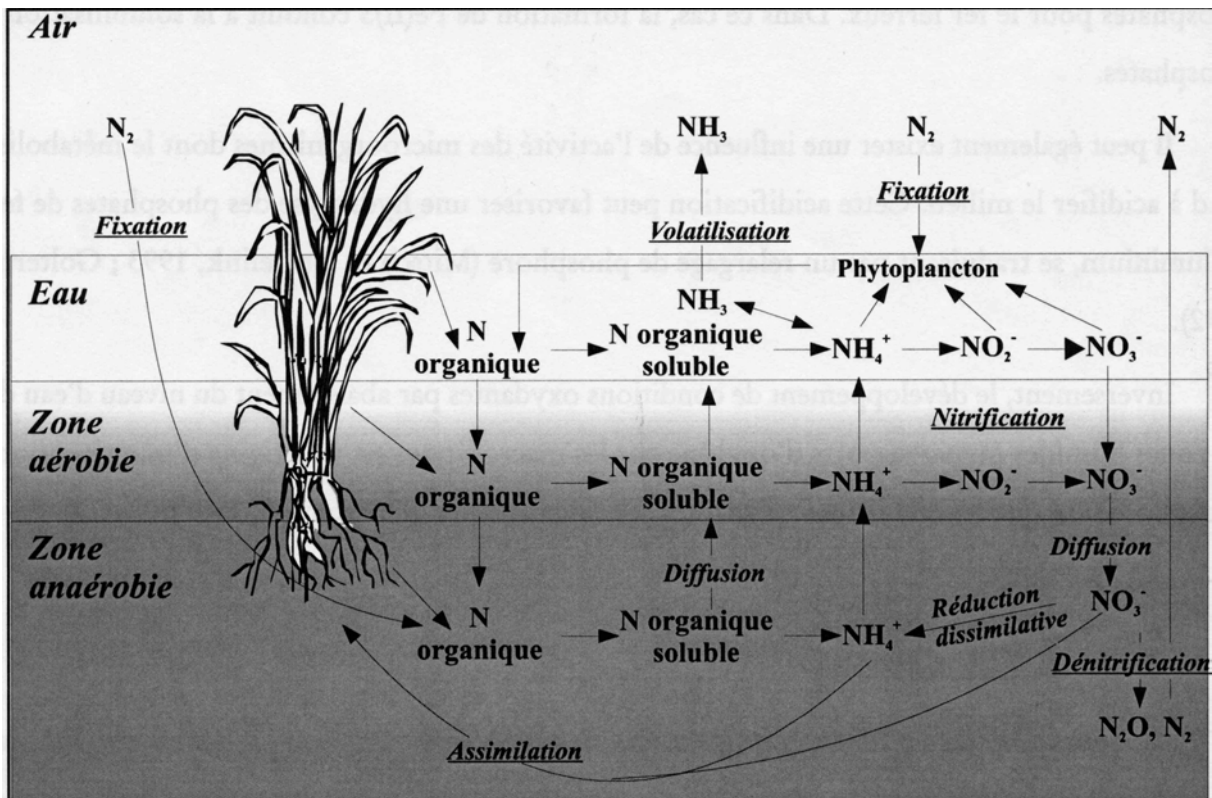


Figure V 2 : Cycle de l'azote dans une zone humide d'après Misch et Gosselink, 1993.

A partir de ce cycle nous avons établi un schéma conceptuel des flux de nitrates qui circulent au sein d'une zone humide (Figure V 3). Ces flux peuvent se décomposer de la façon suivante :

- ⇒ Φ_S : flux de nitrate sortant de la zone humide vers la Garonne.
- ⇒ Φ_E : flux de nitrate entrant dans la zone humide (atmosphériques, nappe, agricoles...).
- ⇒ Φ_{Nit} : flux de production de nitrate par nitrification.
- ⇒ $\Phi_{N/G}$: flux de mélange entre les nitrates de la nappe et de la Garonne, non affecté par les processus biogéochimiques («dilution pure»).
- ⇒ $\Phi_{Dénit}$: flux de nitrate consommé par dénitrification.
- ⇒ Φ_{Diss} : flux de nitrate consommé par la réduction dissimilative.
- ⇒ Φ_{Ass} : flux de nitrate assimilé par les organismes végétaux.

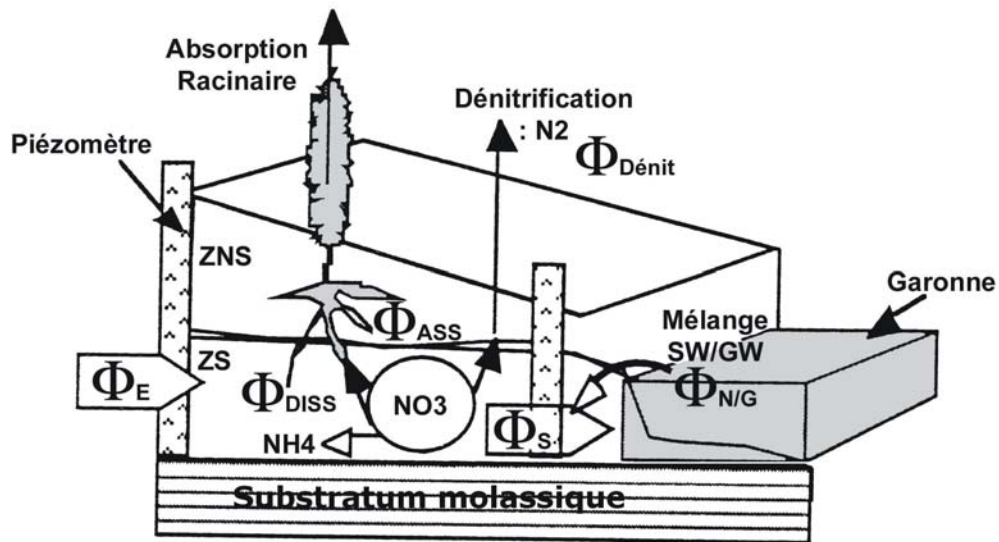


Figure V 3 : Représentation schématique des flux de nitrates au sein d'une zone humide.

On se propose dans ce paragraphe de passer en revue les processus physico-chimiques et biologiques (Figure V 2) à l'origine de ces différents flux de nitrates circulant dans une zone humide (Figure V 3).

A. FLUX DE NITRATES ENTRANT DANS LA ZONE HUMIDE :

Φ_E

A.1. FLUX ATMOSPHERIQUES

L'azote peut provenir de l'atmosphère par retombées humides et sèches directes sous forme ammoniacale (NH_4^+) et nitrique (NO_3^-).

L'azote atmosphérique peut également être restitué indirectement par l'intermédiaire des organismes végétaux présents au sein de la zone humide. Il existe deux formes de fixation de cet azote gazeux (N_2) atmosphérique :

- ⇒ D'une part, une fixation non symbiotique de l'azote atmosphérique est accomplie par les micro-organismes (algues, bactéries). L'azote moléculaire est fixé par le phytoplancton et le périphyton, lesquels disposent d'adaptateurs permettant l'inhibition du complexe nitrogénasique par l'oxygène (transformation du N_2 en NH_3) qui se produit généralement dans de telles conditions anaérobies (Eckardt et Biesboer, 1988). De Laune et Patrick, 1990 rapportent qu'ils contribuent à 5% des apports dans les zones humides riveraines.
- ⇒ D'autre part, une fixation symbiotique est réalisée par les rhizomes des légumineuses. Une partie des besoins en nutriments et notamment en azote, est directement prélevée par les plantes elles-mêmes. Cet azote atmosphérique contribue donc à l'enrichissement du stock d'azote organique dans les zones humides (Probst, 1983).

Les introductions de produits azotés extérieurs cités ci-dessus contribuent à une injection de nitrates dans la zone humide selon le cycle : mort des populations microbiennes et

végétales, dégradation de cette matière organique, transformation de l'azote organique en ammonium et enfin nitrification de ce dernier.

A.2. FLUX D'ORIGINE AGRICOLE

Le lessivage des sols agricoles, fertilisés par les engrais (azote, phosphate, potassium) constitue l'autre entrée de nitrates dans la zone humide. Les zones humides sont généralement situées en fond de vallée alluviale et recueillent de ce fait une bonne partie des eaux drainant l'ensemble du bassin. Le bassin de la Garonne ayant une forte vocation agricole ces apports d'origine agricole sont à prendre en considération. Les nitrates provenant de l'activité agricole, arrivent dans la zone humide par deux voies : par écoulement de subsurface provenant du lessivage latéral des sols et/ou par remontée verticale de la nappe chargée en nitrates. Ce dernier terme sera englobé dans le flux. Lors de la fertilisation une partie de l'azote est directement minéralisé sous forme de nitrates (facilement assimilable par les plantes), l'autre partie est réorganisée sous forme de matière organique azotée. Cette matière organique du sol, plus spécifiquement celle possédant un fort taux de renouvellement, peut être minéralisée en nitrates. Ces nitrates, une fois synthétisés, sont facilement lessivables car ce sont des anions peu adsorbés dans les sols. Cette lixiviation des nitrates vers les rivières et les nappes peut se produire à n'importe quelle époque de l'année sous certaines conditions ; pendant une période pluvieuse, combinée à une remontée des températures qui provoque un regain d'activité des bactéries (l'effet étant amplifié s'il n'y a pas de plante en période de forte croissance pour absorber les nitrates).

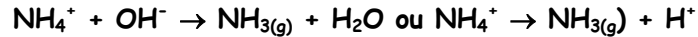
Afin d'établir les capacités de stockage et d'exportation en azote d'un sol cultivé, de Denys et Mariotti, 1995 ont réalisé un apport de 150 Kg N. ha⁻¹ d'engrais marqué (¹⁵N) sur une seule saison. Puis ils ont continué le cycle saisonnier normal de fertilisation de 150 Kg N. ha⁻¹ en azote non marqué. Ils montrent que les pertes annuelles d'azote ¹⁵N par lessivage sont faibles, elles n'excèdent pas 1,5% de l'apport initial. Cependant ces pertes sont encore observables 15 années après l'apport et devrait perdurer d'après les auteurs. A titre de comparaison, un élément tel que le chlorure (non susceptible d'être incorporé dans la matière organique comme l'azote) est éliminé en 3 ou 4 ans dans les mêmes conditions expérimentales. Cette expérience met en évidence la fonction stockage de l'azote dans les sols par l'intermédiaire de leur matière organique. Chaque apport annuel va donc induire une petite perte annuelle les années suivantes et ce pendant de très nombreuses années. Après une quarantaine d'années de fertilisation régulière (depuis la dernière guerre mondiale), ces pertes se cumulent expliquant ainsi les grandes quantités de nitrates perdues actuellement. Les matières organiques labiles du sol, celles qui ont un taux de renouvellement rapide, sont la principale source des nitrates lessivés et elles constituent un système qui travaille avec une grande inertie. L'agriculture moderne dite «raisonnée» est capable d'optimiser sa fertilisation azotée entraînant des pertes en nitrates n'excédant pas les 12% de la quantité totale mise en jeu. Ceci est remarquable étant donné la complexité du cycle de l'azote. Ce taux de 12% de «pollution agricole minimale inévitable» suffirait à lui seul pour que les eaux atteignent le seuil de potabilité de 50 ppm. Ceci, additionné au lessivage des nitrates dans les sols provenant du cumul des années de fertilisation, explique aisément des concentrations de 100 ppm fréquemment mesurées dans la nappe de la plaine alluviale de la Garonne. Malheureusement l'agriculture raisonnée n'a fait son apparition qu'au début des années 90, elle n'est sûrement pas à l'heure actuelle adoptée et optimisée sur l'ensemble des exploitations agricoles. La pratique d'une fertilisation azotée trop abondante, à fort taux de pertes en nitrates, a été un des principaux facteurs déclenchant la pollution des réservoirs naturels dans les années 60.

En dehors des apports souvent mal optimisés, certaines pratiques agricoles peuvent accentuer le lessivage des nitrates comme le labour des prairies ou bien le labour trop profond des cultures. La destruction des premières couches de matières organiques riches en azote provoque l'oxydation de celui-ci en nitrates, lessivés en grande partie vers les aquifères souterrains («Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes» Mariotti com. perso.). Certains agriculteurs l'ont très bien compris, ils utilisent de préférence des longs outils à griffes pour cultiver les champs, d'autres

expérimentent le maintien du couvert végétal hivernal entre deux productions, tout ceci dans le but de protéger les premières couches du sol riches en matière organique fixatrice d'azote.

B. FLUX DE PRODUCTION DE NITRATES PAR NITRIFICATION : Φ_{NIT}

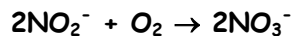
La nitrification est en fait la transformation de l'ammonium (NH_4^+) en nitrates (NO_3^-). Les équations suivantes traduisent les diverses réactions mises en jeu lors de ce processus :



(1) Oxydation de l'ammonium



(2) Nitritation



(3) Nitratation



(4 résultante de 1, 2 et 3)

Equation V 1 : Schématisation du processus de nitrification.

Les nitrates sont produits à partir de l'oxydation de l'ammonium (Equation V 1 (1)) en présence d'oxygène sous l'action de bactéries autotrophes (Figure V 2). La cinétique de réaction de la nitritation (Equation V 1 (2)) étant plus lente que celle de la nitratation (Equation V 1 (3)), les nitrites (NO_2^-) sont présents en faible quantité dans le milieu. La réaction de nitrification peut donc se modéliser par l'Equation V 1 (4) résultante de (1), (2) et (3). En l'absence de tout rejet directement du type station d'épuration, l'ammonium présent dans la zone humide peut provenir de la minéralisation de l'azote organique et des apports par les eaux de la Garonne et de la nappe profonde stable.

Comme les zones humides sont des milieux fortement hétérogènes, les variations spatiales et temporelles du processus de nitrification sont importantes (Gee et al., 1990). Ce processus est plus intense en été car favorisé par des températures plus élevées et un apport accru en oxygène par photosynthèse (Cowan et Boynton, 1996).

La nitrification se produit essentiellement dans la zone interface aérobie eau-sédiments ainsi que dans la colonne d'eau (Lensi et Lescure, 1991 ; Ambus et al., 1992) mais peut également opérer dans les micro-niches aérobies présentes à proximité des racines des végétaux supérieurs (Davido et Conway, 1989 ; Bodelie et Libochant, 1996).

Le processus de nitrification est également lié à des propriétés physiques spécifiques du sol ou des sédiments. En effet, il est anticorrélé à la granulométrie des sédiments (Wyer, 1988) et aux vitesses d'écoulement des fluides (Admiraal et Bothermans, 1989). Ainsi les annexes hydrauliques (bras morts, connexions...) ou les écoulements sont plus lents, les parties moins drainées d'une zone humide où la granulométrie est plus fine (sous réserve d'une diffusion d'ammonium et d'oxygène) sont des sites privilégiés pour la nitrification.

C. FLUX DE NITRATE ASSIMILE PAR LES ORGANISMES VEGETAUX : Φ_{ASS}

Les processus de réduction assimilative des nitrates (NO_3^-) et d'assimilation de l'ammonium (NH_4^+) permettent la transformation de l'azote minéral en azote organique par l'intermédiaire des organismes végétaux. Ces deux mécanismes ne constituent pas une entrée d'azote dans le système. En revanche, ils peuvent être à l'origine de sorties d'azote dans le cas de l'exploitation de la zone humide (fauchages, coupes forestières, récoltes) et de l'évacuation de la biomasse détritique (feuilles, plantes et bois morts) par la montée des eaux de surface (ou de la rivière). La réduction assimilative des nitrates appelée

protéosynthèse est la voie d'assimilation préférentielle de la plus part des plantes et de ce fait constitue le terme principal de Φ_{Ass} .

C.1. ASSIMILATION DE L'AMMONIUM

Les phytoplanctons et les micro-organismes autotrophes assimilent de façon préférentielle l'ammonium et n'utilisent les nitrates qu'en dernier recours (absence totale d'ammonium dans le milieu, Smith et al, 1980). En effet, pour ces organismes et contrairement aux végétaux supérieurs, l'activité de la nitrate réductase (réduction des nitrates en nitrites) est bloquée par la présence d'oxygène.

C.2. REDUCTION ASSIMILATIVE DES NITRATES

La réduction assimilative de nitrates par les plantes est une réaction consommatrice d'énergie dont le produit final est l'ammonium nécessaire à la biosynthèse cellulaire (Smith et al, 1980). Chaque étape du processus d'assimilation (Equation V 2) est catalysée par une enzyme spécifique. La nitrate réductase permet de réduire les nitrates en nitrites. La nitrite réductase réduit les nitrites en oxyde d'azote, puis en azote moléculaire.



Equation V 2 : Schématisation de la transformation assimilative des nitrates en protéine azotée.

Pour les végétaux supérieurs, la synthèse et l'activité de la nitrate réductase est inhibée par la présence d'ammonium (Moneron, 1999), mais n'est pas sensible à de faibles pressions partielles en oxygène. Il peut donc y avoir compétition entre ce processus et la dénitrification. Les organismes végétaux peuplant les zones humides, disposent de moyens d'adaptations leur permettant de générer des conditions aérobies dans ces milieux réducteurs. Ainsi, l'ammonium présent est nitrifié en nitrates, qui à leur tour, sont assimilés par les plantes.

La quantité d'azote prélevée annuellement par les plantes est très variable (Tableau V 4), allant de 3 à plus de 100 gN/m²/an. Ruffinoni, 1994 montre que les capacités d'assimilation d'azote par les plantes sont très variables en fonction du type de végétation. Ainsi elle est de 140 gN/m²/an pour une ripisylve alors qu'elle n'est que de 80 gN/m²/an pour une peupleraie.

Cependant, ces variations sont également tributaires de la concentration en nutriments de la colonne d'eau et du substrat (Mitsch et Gosselink, 1993 ; Shardedu Ambrascht, 1990). De plus, il est important de prendre en considération les variations saisonnières de cette assimilation, induites par une évolution du métabolisme végétal au cours d'un cycle saisonnier ou les conditions de température et d'ensoleillement qui varient. Le printemps, correspondant à la période de croissance végétale, est caractérisé par une forte demande d'azote. Cette demande tend à se stabiliser en été. En revanche, l'automne correspond à une période de restitution de l'azote au système lors de la sénescence du matériel végétal (Seitzinger, 1994 ; Mitsch et Gosselink, 1993 ; Haycock et Pinay, 1993). Ainsi, Peterjohn et Correll, 1984 ont établi que, pour une forêt riveraine, l'assimilation réelle ne représente que 20% de la quantité prélevée.

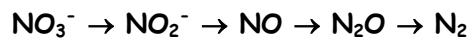
Les quantités d'azote présentes dans le sol, et leur degré de disponibilité pour la végétation sont des paramètres prépondérants de l'assimilation. Si l'azote présent dans le sol n'est pas sous une forme utilisable par la végétation, bien qu'abondant, il peut être insuffisant par rapport aux besoins des plantes. Ceci est notamment le cas des sols très riches en éléments organiques mais présentant une teneur en azote minéral très faible. La disponibilité de l'azote, est également fonction de l'intensité des processus de minéralisation du cycle de l'azote permettant le passage de formes organiques à des formes minérales. Enfin, il semble que l'âge des peuplements végétaux agisse également sur les prélèvements et stockages d'azote, les populations les plus âgées absorbant moins que les jeunes (Stevens et al., 1994).

Tableau V 4 : Quantités d'azotes prélevées par la végétation.

Végétation	Quantité d'azote	Auteurs
Tourbière à Sphaignes	3 gN/m ² /an	Hemond, 1983
Marais à Typha	94 gN/m ² /an	Davis et Van des Valk, 1983
Ripisylve de la Garonne	139 gN-NO ₃ /m ² /an	Ruffinoni, 1994
Prairie de la Garonne	3.65 gN-NO ₃ /m ² /an	Ruffinoni, 1994
Peupleraies	80.3 gN-NO ₃ /m ² /an	Ruffinoni, 1994

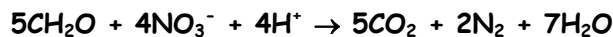
D. FLUX DE NITRATE CONSOMME PAR DENITRIFICATION :

Φ_{DENIT}



Equation V1 - 1 : Schématisation du mécanisme de dénitrification.

Le processus de dénitrification (Figure V 4), lorsqu'il est complet, consiste en une réduction dissimilative des nitrates conduisant à un transfert d'azote hors hydrosystème (vers l'atmosphère) sous la forme N₂ gazeux. La dénitrification est considérée comme le processus le plus important de la réduction dissimilative des nitrates. Ces capacités naturelles de dépollution sont dues à des processus résultant de l'activité de nombreuses bactéries : soit des bactéries aérobies hétérotrophes agissant en présence d'oxygène ou bien des bactéries facultatives anaérobies lorsque la teneur en oxygène est faible (Garcia, 1975). Ces bactéries sont capables de respirer l'oxygène de l'ion nitrate dissociant celui-ci en N₂, après une chaîne de réactions de réduction. La matière organique joue un rôle déterminant car il y a un couplage entre l'oxydation du carbone organique en CO₂ (en milieu anaérobie, par l'intermédiaire du cycle de Krebs) et la réduction de l'azote (couplage entre réaction accepteur et donneur d'électrons).



Equation V 3 : Couplage oxydation de la matière organique/dénitrification.

La matière organique du sol et en particulier son carbone joue le rôle de donneur d'électrons. Ce processus de dépollution biologique en nitrates peut se produire naturellement, in situ, par exemple dans les eaux souterraines profondes, sous les terres cultivées ou bien en bordure de rivières dans les premiers mètres des zones humides. Ainsi, en quelques centaines de mètres, on passe de teneurs supérieures à 100 ppm de NO₃⁻ dans la nappe libre de craie du nord de la France (entre Lille et Douai), à des teneurs quasiment nulles lorsqu'elle devient captive (Mariotti et al., 1988 ; Mariotti, 1994). Ce processus de dépollution naturelle en nitrates a lieu à l'interface nappe libre-nappe captive par l'intermédiaire de l'écoulement latéral en provenance de la nappe libre. Dans la plaine de l'Allemagne du Nord, près de Hanovre, les nappes présentent souvent des teneurs en nitrates proche de zéro, en dépit d'une agriculture intense. C'est le résultat de l'activité de bactéries dénitrifiantes chimiolithotrophes qui réduisent les nitrates. Dans ce cas le donneur d'électrons n'est pas la matière organique du sol, mais le soufre réduit sous forme de pyrite qui s'oxyde en libérant des sulfures (Equation V 4)(Kölle et al., 1985)



Equation V 4 : Couplage oxydation de la pyrite/dénitrification.

La dénitrification peut se produire également en surface des zones humides, par exemple dans les sols engorgés des bordures boisées des grands fleuves, que les écologistes appellent ripisylves. Là, en quelques dizaines de centimètres de profondeur dans le sol et en quelques dizaines de mètres latéralement, les eaux chargées de nitrate dans les zones de grandes cultures, lessivées latéralement (taux de pertes d'environ 30 kg de N.ha⁻¹jour⁻¹), peuvent être dénitrifiées avec des taux potentiels élevés (3kg de N.ha⁻¹jour⁻¹, Fustec, Mariotti et al., 1991). Cette propriété de dénitrification généralement attribuée aux zones

humides, est susceptible de résoudre en partie les problèmes de pollution ou de les réduire avant que ces eaux n'atteignent les eaux libres de surface.

E. FLUX DE NITRATES CONSOMME PAR LA REDUCTION DISSIMILATIVE DES NITRATES EN AMMONIUM : Φ_{DISS}

Il s'agit de la réduction dissimilative des nitrates en ammonium, un des sous-produits des réactions étant le N_2O . Les bactéries productrices d'ammonium par dissimilation produisent leur énergie à partir de substrat carboné par voie mixte, fermentation et respiration, alors que les bactéries dénitrifiantes n'utilisent que la respiration (Moneron, 1999). Contrairement à la dénitrification, la réduction dissimilative est toujours liée à des processus de fermentation et n'aboutit donc jamais à une oxydation complète du substrat carboné. En plus d'un produit final différent, la réduction dissimilative se distingue de la dénitrification essentiellement par le fait qu'elle est totalement inhibée en présence d'oxygène et insensible à l'accumulation d'ammonium dans le milieu (ce qui n'est pas le cas de la dénitrification).

F. FLUX DE DILUTION «PUR» DES NITRATES ENTRE NAPPE ET GARONNE : $\Phi_{N/G}$

Il s'agit de l'effet de mélange entre les eaux de la Garonne et les eaux de nappes adjacentes à la zone humide n'ayant subi aucune transformation biogéochimique.

Les concentrations en nitrates de la Garonne (jusqu'à 15 ppm) et surtout celles de sa nappe phréatique (100 ppm voire plus) en zone de plaine alluviale, s'expliquent essentiellement par l'injection des lessivages des terres agricoles en période pluvieuse. Ce mécanisme est largement explicité dans le paragraphe A. intitulé flux de nitrates entrant dans la zone humide. La différence de concentration entre ces deux réservoirs peut s'expliquer en première approximation par le simple fait que les eaux de la Garonne sont alimentées par les eaux pyrénéennes moins chargées en nitrates. Les eaux de nappe ont une dynamique plus lente et recueillent les lessivages verticaux des terres agricoles, provoquant une forte augmentation de leur teneur en nitrates. L'étude menée dans la station INRA de Châlon-sur-Marne, montre la lenteur de la migration du profil de teneurs en nitrates dans la zone non saturée en eau du sous-sol, au-dessus de la nappe de la craie de champagne (1.5 m en 2 ans et 9 mois, tiré de «Quelques réflexions sur le cycle biogéochimique de l'azote dans les agrosystèmes » A. Mariotti). Si nous faisons l'analogie avec notre système, une telle inertie explique la stabilité saisonnière des concentrations en nitrates mesurées dans les nappes ne subissant pas l'influence de la Garonne (ou suffisamment éloignées du lit de la Garonne). Les fluctuations saisonnières des concentrations en nitrates de la Garonne en plaine peuvent s'expliquer par un lessivage latéral plus superficiel des terres agricoles soumises aux aléas des précipitations et des températures.

Les rejets provenant des grandes agglomérations comme Toulouse (usines chimiques, stations d'épurations ...), malgré une amélioration constatée ces dix dernières années, contribuent également à la pollution en nitrates de la Garonne. L'influence de l'agglomération Toulousaine sur la concentration en nitrates de la Garonne en aval de celle-ci, est particulièrement importante en période de basses eaux (50 à 60 m^3/s) car les rejets sont moins dilués. Dans le Tableau V 5, sont reportées les valeurs moyennes des concentrations (pas de temps de 4h et 2h respectivement pour octobre 1997 et juillet 1999) sur une semaine de deux campagnes effectuées lors des étiages d'octobre 1997 (50 m^3/s) et de juillet 1999 (65 m^3/s). Le passage de la ville de Toulouse en incluant les rejets de sa station d'épuration des eaux usées située à Ginestous, se traduit respectivement pour octobre 1997 et juillet 1999 par une multiplication de la concentration en nitrates par 4 et par 2. La différence entre ces deux facteurs s'explique par l'amélioration du fonctionnement de la station de Ginestous et la différence du régime hydrologique lors des deux campagnes (Tableau V 5). La campagne d'octobre 1997 fait suite à une longue période d'étiage d'environ 1 mois où le débit était stabilisé aux alentours de 50 m^3/s (figure de la publication sur les étiages, paragraphe IV). Au contraire la campagne de juillet 1999 s'est déroulée en période de décrue où le débit n'a cessé de fluctuer entre 55 et 70 m^3/s . En 1997 le débit

moyen est plus faible et les concentrations des rejets de Ginestous sont plus élevées comparées à 1999, l'effet de dilution est de ce fait plus faible en 1997. En amont de Toulouse, les concentrations en nitrates sont plus faibles en 1997 qu'en 1999, attestant ainsi que les contributions agricoles par lessivages sont plus faibles et/ou que la consommation des nitrates par activité biologique est plus forte en étiage. En terme d'amélioration de la qualité de l'eau on notera, d'après les biologistes du CESAC, que les concentrations en nitrates du bras supérieur de la Garonne à hauteur du pont d'Empalot de Toulouse ont été divisées par 8 en 10 ans. Ce bras autrefois déserté, du fait de sa pollution par une usine de production d'engrais chimiques, a vu son repeuplement piscicole redémarrer ces dernières années.

Tableau V 5 : Concentrations moyennes en NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- lors des campagnes d'étiages des étés 97 (6 jours) et 99 (4 jours).

Prélèvement	Date	Débit m^3/s	NH_4^+ ppm	NO_3^- ppm	NO_3^- total ppm	Cl^- ppm
Station d'épuration de Ginestous	Oct. 1997	1.2	28.7	157	255.7	57.21
	Juill. 1999	1	33.7	25.7	141.63	62.90
Amont Toulouse	Oct. 1997	51.75	0.08	1.83	2.1	7.15
	Juill. 1999	57.1	0.1	3.4	3.74	6.56
Aval Toulouse	Oct. 1997	48.70	0.18	4.21	4.83	19.47
	Juill. 1999	54.44	0.14	4.90	5.24	16.64
Aval Ginestous	Oct. 1997	49.91	1.2	8.05	12.2	20.88
	Juill. 1999	55.44	0.78	6.42	9.1	17.07
Onde	Oct. 1997	49.58	0.5	6.57	8.29	20.97
Verdun	Juill. 1999	57.6	0.1	7.1	7.44	20.06

L'influence pyrénéenne est l'autre facteur pouvant provoquer de fortes variations de concentrations en nitrates de la Garonne. La fonte printanière des neiges, des précipitations localisées sur le massif dont les eaux sont moins chargées en nitrates, sont responsables de la dilution des eaux de la Garonne. Cette influence se fait surtout ressentir dans les eaux de Garonne du piedmont pyrénéen. On assiste au même phénomène de dilution lorsque EDF procède à des lâchés d'eau de ses barrages situés en haute altitude dans les Pyrénées. Ainsi lors de la situation de crise entre EDF et le comité de bassin de l'été 1998 à propos du soutien du débit minimum d'étiage, nous avons observé un pic de concentrations en nitrates de 7,2 ppm le 29/07/98 en aval de Toulouse (pont de Gagnac) lié à la pollution toulousaine et aux très faibles débits ($33 \text{ m}^3/\text{s}$). EDF a bien voulu débloquent la situation en concédant un peu de ces stocks d'eau afin de soutenir le débit de la Garonne. Nous avons observé alors des concentrations en nitrates de 4,92 ppm, 5,43 ppm et 3,08 ppm respectivement pour les mois d'août, septembre et octobre (où l'étiage est réputé le plus sévère) (annexe du chapitre IV anthropisation du bassin de la Garonne).

Qualitativement, du point de vue des concentrations en nitrates, sur l'ensemble des campagnes de prélèvements de la Garonne voici les trois groupes que l'on peut définir :

- (A) LE GROUPE PIEDMONT PYRENEEN (DE ROQUEFORT SUR GARONNE JUSQU'A L'AMONT DE TOULOUSE) A FORTE INFLUENCE PYRENEENNE AVEC UNE INFLUENCE AGRICOLE MOINS MARQUEE,**
- (B) L'AVAL A PROXIMITE DE TOULOUSE (PONT DE GAGNAC AU PONT DE VERDUN) SUBISSANT LES TROIS INFLUENCES, PYRENEENNES, URBAINE ET AGRICOLE,**
- (C) L'AVAL ELOIGNE DE TOULOUSE (60 KM ET PLUS, PONT DE TRECASSES JUSQU'AU PONT DE PORT SAINTE MARIE) A TRES FORTE INFLUENCE AGRICOLE.**

G. CONCURRENCE DES DIFFERENTS PROCESSUS METTANT EN JEU LES NITRATES

G.1. DENITRIFICATION/NITRIFICATION/REDUCTION ASSIMILATIVE PAR LES VEGETAUX

Les taux de nitrification dans les zones humides varient de 0,1 à 56 mg.m⁻².h⁻¹ de N-NO₃⁻ (Howard-William et Downes, 1993). Ils sont du même ordre de grandeur que ceux de la dénitrification. Cela confirme l'existence d'un couplage actif et important nitrification-dénitrification, l'un étant le facteur limitant de l'autre (Klingensmith et Van cleve, 1993 ; Helmer de Almeida, 1994 ; Sjodin et Lewis, 1997) (Figure V 4).

Certaines plantes typiques de ces zones humides sont capables de créer des conditions aérobies à proximité de leur système racinaire. L'ammonium est alors oxydé en nitrates qui à son tour peut être assimilé par les plantes ou dénitrifié. Il y a donc, au niveau de certains couverts végétaux, concurrence entre dénitrification et réduction assimilative des nitrates. En présence de faibles concentrations en nitrates, l'assimilation végétale est plus compétitive que la dénitrification.

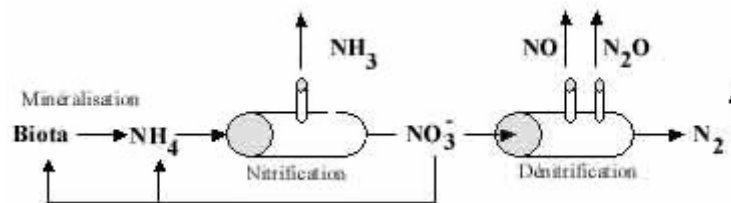


Figure V 4 : Emission des gaz azotes au cours des processus microbiologiques de la nitrification et de la dénitrification.

G.2. DENITRIFICATION ET DISSIMILATION DES NITRATES EN AMMONIUM

G.2.1. ENERGETIQUE

D'un point de vue thermodynamique théorique (Delwiche, 1978 ; Tiedje, 1984), le processus de dissimilation en ammonium semble être la voie préférentielle de réduction des nitrates. En réalité, la diversité des réactions impliquées dans ce processus (respiration et fermentation) (Fazzolari Correa, 1989) est un facteur limitatif à sa réalisation. En particulier, ces différentes étapes nécessitent plus d'électrons et par conséquent une consommation supérieure en matière organique par rapport à la dissimilation en azote gazeux. Ainsi il apparaît que la dénitrification est la réaction dominante dans les milieux pauvres en carbone organique et riche en nitrates.

G.2.2. PRODUCTION DE N₂O

La production d'oxyde nitreux (N₂O) au cours de la réduction dissimilative est beaucoup plus faible que lors de la dénitrification (Smith, 1983). La formation de N₂O lors de la dénitrification provient d'un dysfonctionnement dans la dernière étape de la chaîne de réduction. Ce blocage au stade d'oxyde nitreux peut trouver son origine dans un épuisement du stock de carbone organique ou bien dans une perte d'aptitude des bactéries à réduire N₂O en N₂ suite à une modification du milieu. Ce gaz, dont la concentration atmosphérique s'accroît de 0,3% par an, est considéré comme indésirable pour plusieurs raisons : d'une part c'est un gaz à effet de serre (il est responsable de 6% de l'effet de serre additionnel) et d'autre part, il contribue à la destruction de la couche d'ozone. Ces deux effets sur notre environnement sont amplifiés par un temps de résidence relativement long (120 ans). Tout se passe donc comme si une dénitrification incomplète pouvait potentiellement être une source de pollution du sol vers l'atmosphère.

G.2.3. EFFET DU POTENTIEL REDOX

Certains auteurs (Fazzolari Correa, 1989) pensent que la formation dissimilative d'ammonium est favorisée dans les milieux plus réducteurs (-300 mV/ENH) par manque d'accepteurs d'électrons. En revanche, les milieux moins réducteurs (0 mV/ENH) où les phases d'anaérobiose et d'aérobiose se succèdent, favorisent l'établissement de populations bactériennes anaérobies facultatives, dont les dénitrifiantes.

G.2.4. IMPORTANCE DES SOURCES DE CARBONE ET DU RAPPORT CARBONE / AZOTE

Du fait d'un mode de production énergétique différent, des substrats peu ou pas fermentescible (méthanol, acétate) favorisent la dénitrification alors que le glucose et le glycérol activent la réduction dissimilative en ammonium (Seitzinger, 1993). Cependant étant donné que les bactéries dénitrifiantes sont capables d'oxyder un plus grand nombre de substrats carbonés, la dénitrification est de ce point de vue plus efficace.

Après avoir tenu compte du carbone dégradé lors de la respiration aérobie, si, le rapport C/N de la matière organique varie entre 0,7 et 2,5 (selon la source de carbone utilisée), alors on considère ces conditions comme favorables à la dénitrification (Fustec et Frochot, 1996). Pour des valeurs supérieures à 4, la réduction dissimilative en ammonium est favorisée (Smith, 1983). Pour des rapports C/N inférieurs à 4, les bactéries responsables de la réduction dissimilative en ammonium s'arrêteraient au stade de nitrites. Ceux-ci seraient ensuite repris par les bactéries dénitrifiantes pour être transformés en azote gazeux.

G.2.5. ROLE DE LA MICROFLORE

Plusieurs raisons permettent d'expliquer la prépondérance de la dénitrification au dépend de la production dissimilative d'ammonium (Fazzolarie et Correa, 1989) :

- ⇒ La population des bactéries dénitrifiantes est plus diversifiée et robuste. En effet, ces bactéries sont aérobies ou bien anaérobies facultatives, (Francis et al., 1989 ; Nielsen et al., 1990 ; Jorgensen et Tedge, 1993 ; Sotomayor et Rice, 1996). D'autre part, elles sont capables de subsister alors que les conditions environnementales ne permettent pas leur croissance (manque de nutriments ou de nitrates par exemple).
- ⇒ Elles ont une compétitivité supérieure à l'égard des nitrates (active même à de faibles concentrations en nitrates), du potentiel redox (nécessite un milieu moins réducteur), des sources de carbone disponible (moins consommatrice et moins sélective vis à vis des substrats carbonés).

III / PROBLEMATIQUES SCIENTIFIQUES ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

A. CADRE SCIENTIFIQUE GENERAL

Le travail présenté dans ce chapitre a été réalisé dans le cadre du projet 14 Garonne, du Programme National de Recherche sur les Zones Humides (PNRZH) initié en 1996. Ce programme, adopté par le conseil des ministres en mars 1995, a été financé par les Ministères de l'Environnement, de l'Agriculture et de l'Equipement. Il vise à comprendre le fonctionnement géomorphologique, hydrologique et biogéochimique des zones humides afin de lutter contre leur régression et ainsi faire face aux conséquences que cela peut induire. Concernant le projet 14 Garonne, il a également reçu l'appui financier du GIS-ECOBAG et de la région Midi-Pyrénées.

Ce projet s'intitule : « Fonctionnalités de zones humides de vallées fluviales anthropisées et système d'actions et de décisions : la Garonne entre Toulouse et la confluence avec le Tarn ».

Son objectif est de définir les ressources et les contraintes à prendre en compte pour une gestion adaptée de ces zones humides, à partir d'une confrontation de leurs fonctionnalités naturelles et sociales. Cet objectif repose sur l'identification des zones humides associées à un fleuve, sur la connaissance de leurs fonctionnements hydrologique, biogéochimique et biologique, et sur la prise en compte de leurs usages et représentations sociales.

Le projet 14 Garonne du PNRZH se décline selon 5 axes de recherches pluridisciplinaires :

- ✓ Axe A : Typologie actuelle et évolution historique impliquant des géomorphologues du CESAC et des historiens de l'université du Mirail.
- ✓ Axe B : Fonctionnements hydrologique et biogéochimique impliquant des hydrologues de l'IMFT et du BRGM, des hydrobiologistes du ²CESAC, et des géochimistes du LMTG.
- ✓ Axe C : Importance des annexes fluviales pour le peuplement piscicole impliquant des biologistes du CESAC.
- ✓ Axe D : Usages sociaux et représentations sociales des zones humides impliquant des sociologues du CERTOP de l'université du Mirail.
- ✓ Axe E : Confrontation des fonctionnalités « naturelles » et sociales des zones humides, transfert des connaissances en temps réel vers les gestionnaires : groupe de contact constitué par des scientifiques des équipes citées ci-dessus et les gestionnaires/utilisateurs de la zone humide tels que l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), la Direction Régionale de l'environnement (DIREN) Midi-Pyrénées, le Syndicat Mixte d'Etude et d'Aménagement de la Garonne (SMEAG), les Directions Départementales de l'Equipement (DDE) de la Haute Garonne et du Tarn et Garonne, la Direction Départementale de l'Agriculture et de la Forêt (DDAF) de la Haute Garonne et du Tarn et Garonne, le Centre d'Etudes Techniques Forestières (CETEF), Centre Régional pour la Propriété Forestière (CRPF), la Chambre d'Agriculture de la Haute Garonne, le Conseil Général de la Haute Garonne, le Conseil Supérieur de la Pêche (CSP), l'Association Nature Midi-Pyrénées (NMP).

Mises à part les nombreuses collaborations interdisciplinaires entre scientifiques ; ce sont les axes D et E qui confèrent à ce projet 14 du PNRZH un côté original et novateur par rapport aux autres projets français. En effet, à travers ces deux axes, les scientifiques affichent clairement leur volonté « d'aller-retour d'informations vers les citoyens » : être à l'écoute des demandes et préoccupations des gestionnaires et utilisateurs, réorienter la recherche en fonction, rediffuser l'information et ainsi de suite. La finalité de ce programme est de construire un système d'aide à la décision pour une gestion intégrée et équilibrée des zones humides de la Garonne. Facilement utilisable, il devra être en adéquation avec les demandes des utilisateurs.

¹**GIS-ECOBAG** : Groupement d'Internet Scientifique Economie et Ecologie du Bassin Adour Garonne.

²**CESAC** : Centre d'Etude des Systèmes Aquatiques Continentaux (CNRS, UPS).

B. PROBLEMATIQUE DE L'ETUDE

Le travail présenté dans ce chapitre se situe au cœur de l'axe B, « fonctionnements hydrologique et biogéochimique des zones humides ».

La question centrale sur laquelle se focalise cette étude est de déterminer le rôle des zones humides vis à vis des flux de nitrates échangés entre nappe et rivière. Il s'agit également de connaître le devenir des nitrates au sein de ces zones.

Cette question résulte d'une observation. Comparées aux eaux de nappe de la plaine alluviale, dont les teneurs en nitrate se situent autour de 100 à 120 ppm, les eaux de la Garonne se maintiennent, tout au long de son cours, à des teneurs qui restent faibles (aux environs de 15 ppm).

Le maintien de teneurs aussi faibles peut indiquer :

- (a) de faibles flux d'eaux de nappes vers la rivière ou
- (b) l'existence de processus de ¹dénitratation au niveau de zones humides en bordure de Garonne ou encore dans le propre lit de la rivière
- (c) ou bien encore, une conjugaison de l'ensemble de ces deux processus.

Afin d'essayer d'identifier et de quantifier ces éventuels processus, une étude à deux échelles a été envisagée : celle d'un tronçon de rivière et celle d'un site spécifique d'une zone humide propre à la plaine alluviale de la Garonne.

C. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Pour répondre à la problématique exposée ci-dessus, voici les deux échelles envisagées dans notre étude :

(A) ECHELLE D'UN TRONÇON DE GARONNE DE 60 KM ENTRE TOULOUSE ET LA CONFLUENCE AVEC LE TARN.

L'objectif de ce premier travail est d'effectuer des bilans de flux d'éléments dissous (seuil de filtration inférieur à 0,22 µm) le long du tronçon en prenant en compte les contributions des différents affluents. Les résultats attendus de tels bilans sont :

- (a) obtenir un bilan des nitrates sur le tronçon,
- (b) tenter d'identifier l'origine des différentes masses d'eau non échantillonnées et contribuant à l'écoulement du tronçon, et en particulier d'estimer la contribution d'arrivées anthropiques ou encore celles des nappes phréatiques.

Afin de réaliser cet objectif, trois campagnes ont été menées le long de ce tronçon. La caractérisation des flux hydriques a été effectuée par l'analyse des concentrations en éléments majeurs (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) et d'un certain nombre d'éléments traces dans la phase dissoute (<0,22 µm).

Les modalités d'échantillonnage, ainsi que les résultats traitant du tronçon dans sa globalité, figurent dans le chapitre IV précédent celui-ci.

(B) ECHELLE DU SITE DE LA ZONE HUMIDE EXPERIMENTALE DE MONBEQUI DONT LA SUPERFICIE EST DE QUELQUES HECTARES (25 HA).

(1) L'IDENTIFICATION DU SITE

La zone humide de Monbéqui, localisée dans la concavité d'un méandre de Garonne en aval de Verdun-sur-Garonne, a été choisie (Figure V1 - 1) comme site naturel expérimental. Cette zone humide n'est peut être pas la plus représentative de toutes celles que l'on peut rencontrer sur ce tronçon Toulouse-confluence Tarn, mais elle a été retenue comme site pilote du PNRZH, car elle offrait l'avantage d'être déjà en partie équipée et étudiée (Ruffinoni, 1994 ; Lambs, 2000).

Voulant bénéficier d'un équipement supplémentaire en piézomètre achevé en février 2000, les résultats d'une seule campagne d'échantillonnage seront présentés dans ce chapitre, celle du 29 et 30 mars 2000.

(2) OBJECTIFS DE L'ETUDE DE CE SITE

Les objectifs de cette campagne de prélèvement peuvent se résumer en trois points :

⇒ **Identifier et essayer de quantifier les échanges rivière/zone humide/nappe à l'aide de ²traceurs géochimiques naturels conservatifs.**

⇒ **Essayer d'identifier et quantifier le pouvoir de ³dénitratation que l'on attribue généralement à ces zones humides.**

⇒ **Identifier les processus biogéochimiques responsables de cette dénitratisation.**

(3) EQUIPEMENT ADAPTE AUX OBJECTIFS

Afin d'étudier les flux et les processus biogéochimiques ayant lieu dans cette zone tampon entre le fleuve et sa nappe d'accompagnement, la zone humide de Monbéqui est équipée d'un réseau de piézomètres répartis de façon homogène. Nous avons ainsi prélevé les eaux de la zone saturée à l'aide de ces piézomètres, puis mesuré leurs différents paramètres physico-chimiques (conductivité, potentiel redox, concentration en oxygène dissous, en carbone organique dissous et en certains éléments majeurs et traces de la fraction dissoute etc...).

¹**Dénitratation** : On entend par dénitratisation l'ensemble des processus «consommateurs» de nitrates (NO_3^-), comme l'absorption racinaire, la dénitrification microbologique (NO_3^- vers N_2) et la réduction dissimilative (NO_3^- vers NH_4^+).

²**Traceurs conservatifs** : non affectés par les processus biologiques ou géochimiques.

IV / ZONE HUMIDE DE MONBEQUI : EQUIPEMENT ET ECHANTILLONNAGE

B. PRESENTATION DE LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI

La zone humide (ZH) de Monbéqui est située à 40 km en aval de Toulouse (10 km de Verdun-sur-Garonne) dans un méandre de Garonne (Figure V1 - 1). La superficie du site expérimental étudié (Figure V1 - 2) est d'environ 25 ha, rive droite de la Garonne, délimité à l'ouest par la Garonne et à l'est par le ruisseau du Tauris.

Cette zone, située dans le lit majeur de la Garonne, sous forte influence du fleuve, est soumise à des crues annuelles à décennales (Figure V1 - 1). Elle se décompose en trois

domaines étagés les uns par rapport aux autres, présentant chacun des couverts végétaux caractéristiques :

- ✓ La peupleraie, située dans la partie haute, est recouverte par un boisement artificiel de peupliers exploités (élagage, coupes, fauchages..) ou des entretiens réguliers des sols sont surtout effectués au printemps (fertilisation, labour ...). Située dans la pleine d'inondation, elle est soumise à des crues décennales.
- ✓ La ripisylve (RI), située sur la partie basse, est peuplée par une forêt spontanée mêlant saules et frênes dans des sous-bois couverts d'orties.
- ✓ Le banc de galet (BG) est situé dans la partie la plus basse. Il est recouvert de galets grossiers (3 à 12 cm en surface, 15 à 20 cm en profondeur ou plus vers l'intérieur des terres) à travers lesquels la végétation est en voie de développement (végétalisation).

Ripisylve et banc de galets, situés dans une zone proche du lit mineur sont soumis à de fréquentes inondations. De ce fait ces compartiments ont une géométrie variable selon la période hydrologique, leur conférant ainsi la propriété d'être très mobile.

C. EQUIPEMENTS DE LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI

Les premières études ont été menées au CESAC, tout d'abord par C. Ruffinoni, 1994 sur la peupleraie artificielle et la ripisylve équipées de 18 piézomètres en PVC de 5 à 6 mètres de longs et de 63 à 100 mm de diamètre puis par L. Lambs entre 1997 et 1998. Pour cette dernière étude afin de collecter les eaux de subsurface, une série de 30 piézomètres de plus petites taille (1,5 à 2,5 m de longueur, 20 mm de diamètre, en PVC et PE) ont été implantés sur la zone du banc de galets selon trois transects passant respectivement par bg14t, bg9 et bg1 et pratiquement perpendiculaires au paléo-canal de la Garonne (Figure V1 - 1). Les résultats de ce travail (Lambs, 2000), basés sur l'étude des traceurs conductivité et $\delta^{18}\text{O}$ dans les eaux des trois compartiments précités, ont permis de mieux comprendre l'hydrologie locale à l'interface fleuve - zone humide. Ils ont servi de base pour définir les emplacements d'un nouveau réseau de piézomètres permettant un meilleur échantillonnage des flux traversant la ZH, en vue du développement de modèles hydrologiques (CESAC, BRGM) à l'échelle de la zone étudiée. Pour cela trente deux nouveaux forages ont été effectués (Figure V1 - 2, pastilles jaunes et rouges) fin décembre 1999 et janvier 2000.

Sur ces trente-deux forages, vingt-sept sont équipés de piézomètres en PVC d'un diamètre de 5,2 à 6 cm munis de têtes de protections en acier. Les forages 12, 21, 24, 25, 31 ont été réalisés dans un simple but géomorphologique, les eaux sur ces sites étant prélevées depuis les puits fermiers (Figure V1 - 2, pastilles bleues). Ces nouveaux piézomètres sont répartis de façon stratégique autour des anciens équipements (ripisylve et banc de galets) :

- D'amont en aval du méandre (de 28 à 16, Figure V1 - 2) il y a un gradient de densité piézométrique croissant (28, 32, 19, 20, 18, 17), qui passe par un maximum juste en amont proche de la ripisylve (1 à 10) pour décroître jusqu'à 16. Cette implantation en forme de musaraigne vise à bien cibler les flux entrants et sortant dans la zone stratégique d'échange proche du lit mineur constituée par la ripisylve et le banc de galets. En périphérie proche de ce secteur, les piézomètres 9, et en s'éloignant de la berge, 19, 22 et 15, disposés en arc de cercle, sont équipés d'enregistreurs de niveau permettant de surveiller la zone sous influence de la Garonne.
- D'autres piézomètres ont été installés (29, 30, 26, 27, 23) dans une zone plus lointaine afin d'étudier la stabilité de la nappe, éloignée de l'influence de la Garonne et des processus biogéochimiques ayant lieu au sein de la ZH riveraine.

D. ECHANTILLONNAGE DES EAUX : SITES ET MODALITES

Lors de la campagne du 29 et du 30 mars 2000, qui n'est qu'une image biogéochimique et hydrologique ponctuelle de la ZH à cette date, 52 prélèvements d'eaux naturelles ont été réalisés sur la zone humide. Ils sont répartis de la façon suivante :

- ✓ 3 dans la Garonne : en amont, au centre et en aval de la zone humide,
- ✓ 2 dans le ruisseau du Tauris : en amont et en aval de la zone humide,
- ✓ 27 dans les piézomètres dernièrement implantés : notés Pi,
- ✓ 3 dans les puits fermiers : notés PUi,
- ✓ 9 dans les piézomètres de la ripisylve anciennement implantés : notés RIi,
- ✓ 7 dans les piézomètres du banc de galets anciennement implantés : notés BGi,
- ✓ 1 dans un chenal d'eau stagnante le long du banc de galets : noté BG chenal.

Les 46 piézomètres et puits ont servi à l'élaboration de modèles géochimiques numériques de terrain. Il n'a pas été possible de prélever tous les piézomètres en raisons de leur colmatage, consécutif aux crues précédant notre campagne.

Le principe du piézomètre est simple, un tube est enfoncé jusqu'à la molasse et l'eau remonte de la zone saturée par capillarité. L'eau est prélevée à l'aide d'une mini-pompe électrique. Le puits est vidé une première fois, puis il est échantillonné lorsqu'il est rechargé. Ce protocole assure 1/ le prélèvement d'une eau fraîche, représentative de la zone saturée au point d'étude 2/ un rinçage suffisant de l'ensemble du système de prélèvement pour assurer la mesure d'éléments en traces.

E. MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

Les mesures physiques réalisées sur les carottes des nouveaux forages sont les suivantes (Annexe V1 - 1 à Annexe V1 - 4) :

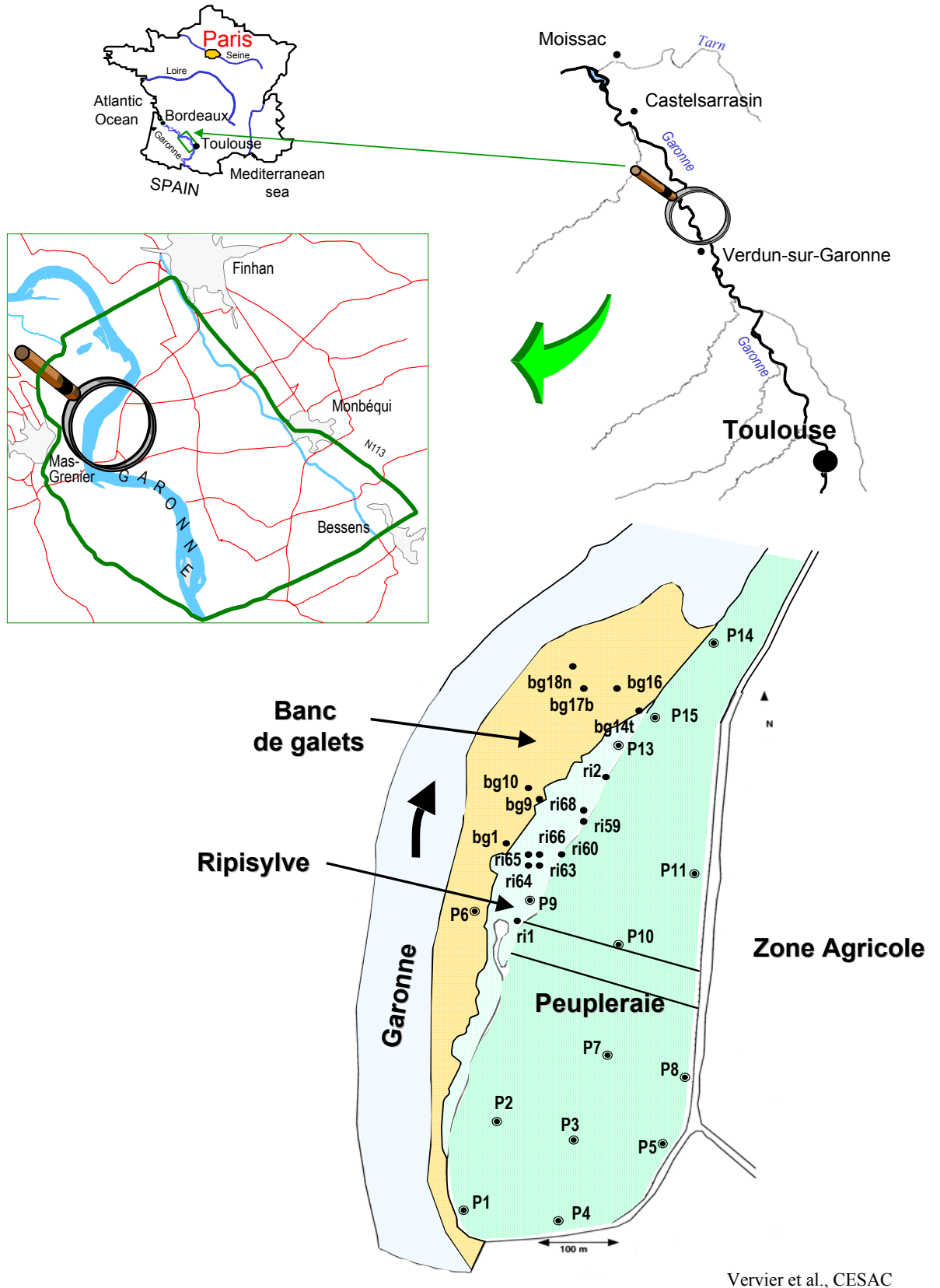
- granulométrie succincte : séparation en deux classes limons et sables-graviers, perméabilité et porosité de ces couches,
- campagne topographique : repérage des forages en coordonnées Lamber, de l'altitude des forages (côte NGF), de la molasse, de la couche sables-graviers, de la couche de sédiments.

Ces données ont servi à l'établissement de modèles numériques de terrain géomorphologiques, ainsi qu'à l'initialisation des modèles hydrologiques du BRGM.

Concernant les eaux les paramètres physiques et chimiques ayant été mesurés sont les suivants :

- Sur l'eau brute in-situ : hauteur piézométrique, température, pH, conductivité, potentiel redox, concentration et saturation en oxygène dissous (Annexe V1 - 1 à Annexe V1 - 4).
- Sur la fraction dissoute (<0,22 µm) en laboratoire (Annexe V1 - 5 à Annexe V1 - 10), concentrations en : ³anions majeurs (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, alcalinité carbonatée HCO₃⁻, F⁻, Br⁻ et PO₄³⁻, acides organiques légers (lactate, acetate, propionate, formiate, butyrate), ³cations majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), ³silice, carbone organique dissous, δ¹⁸O, ³une séries d'éléments traces (seules les terres rares sont présentées dans ce travail).

³Mesures prises en charge par le LMTG, les autres ayant été réalisées par le CESAC.



Vervier et al., CESAC

Figure V1 - 1 : Répartition géographique des piézomètres plus anciens de la zone humide de Monbéqui (RI ripisylve, BG banc de galets).

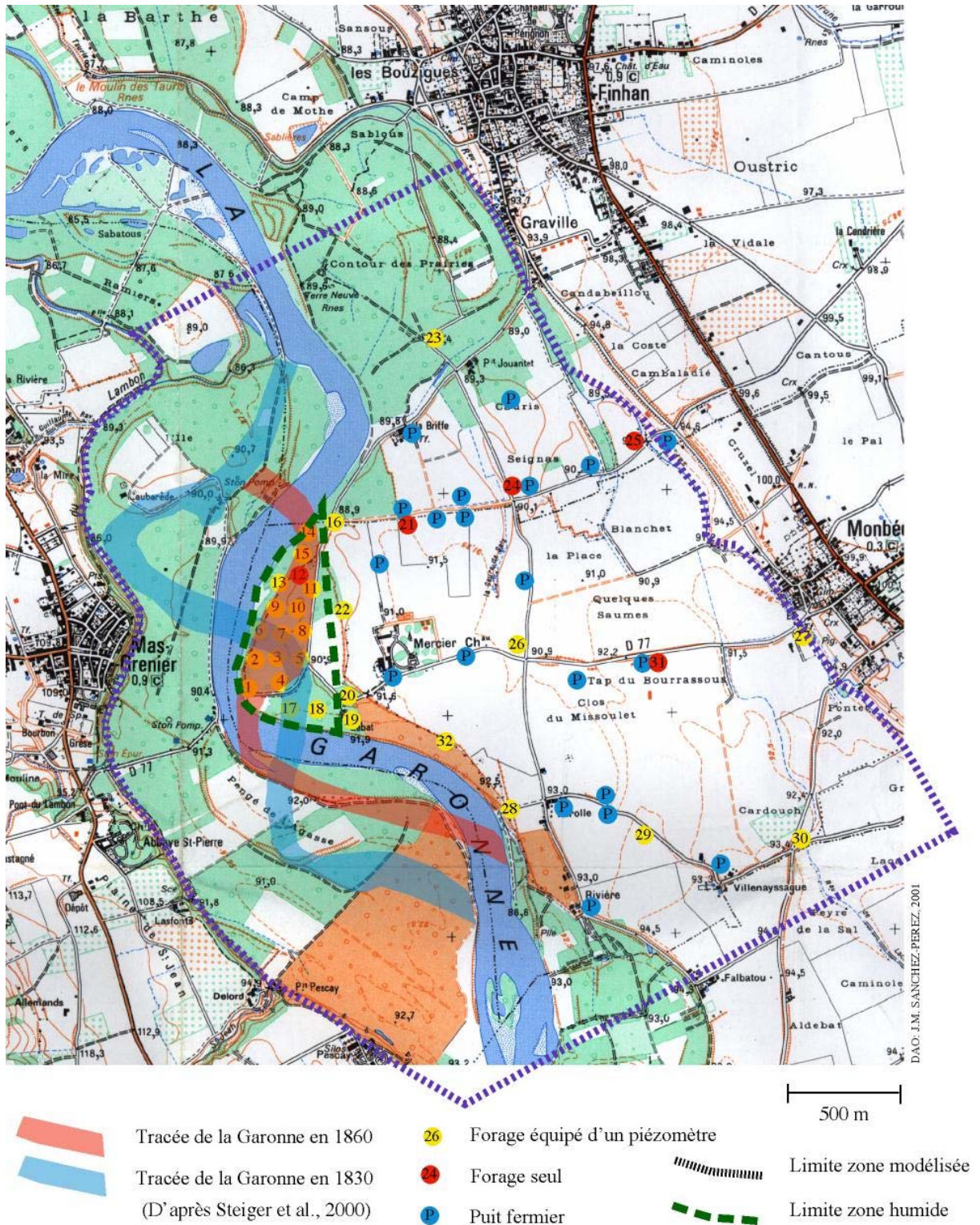


Figure V1 - 2 : Répartition géographique de la zone humide de Monbéli et de ces nouveaux équipements implantés en décembre 1999, janvier 2000.

V / FLUX DE NITRATES DANS LA ZONE HUMIDE DE MONTBEQUI

A. TENEURS EN NITRATES DANS LA ZONE HUMIDE ET LA GARONNE : ORIGINE DES VARIATIONS DE TENEURS ?

Les concentrations en nitrates des 52 sites échantillonnés sur la zone humide sont reportées en projection spatiale à deux dimensions (X, Y coordonnées Lambert). Ce modèle numérique de terrain à été réalisé à partir d'un logiciel d'interpolation de données (Figure V2 - 1).

On constate que les concentrations les plus faibles se trouvent en amont du méandre (10 à 20 ppm), et sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans la Garonne (12 à 14 ppm).

Au contraire, les concentrations les plus fortes (70 à 100 ppm) se trouvent dans la partie aval du méandre de la zone humide (piézomètres 14, 15, 16, face au banc de galets) et au centre (P26, PU21).

Les gradients de concentrations en nitrates les plus forts sont observés en bordure de Garonne en particulier en amont du méandre, mais aussi sur la partie supérieure du Tauris.

On peut alors se poser légitimement la question de l'origine de cette chute des concentrations en nitrates en quelques mètres juste en bordure de Garonne :

- ⇒ ***Simple mélange entre les eaux de la Garonne (12 à 14 ppm) et les eaux de la nappe éloignées de la rive (70 à 100 ppm) ?***

- ⇒ ***Ou ce gradient est-il la résultante de processus biologiques consommateurs de nitrates ?***

Le fait que certaines teneurs dans cette zone de bordure soient même inférieures à celles de la Garonne peut faire penser à l'action de tels processus (P4 : 7,4 ppm, P6 et P17 : 3,7 ppm, P18 : 5,15 ppm).

Plusieurs approches peuvent être envisagées pour déterminer l'origine de ces variations : la méthode des bilans de flux de nitrates, l'utilisation de traceurs injectés, enfin l'utilisation de traceurs naturels interprétés à l'aide des diagrammes de concentrations (méthode des diagrammes de mélanges). Après avoir passé en revue chacune des méthodes, nous adopterons finalement la dernière.

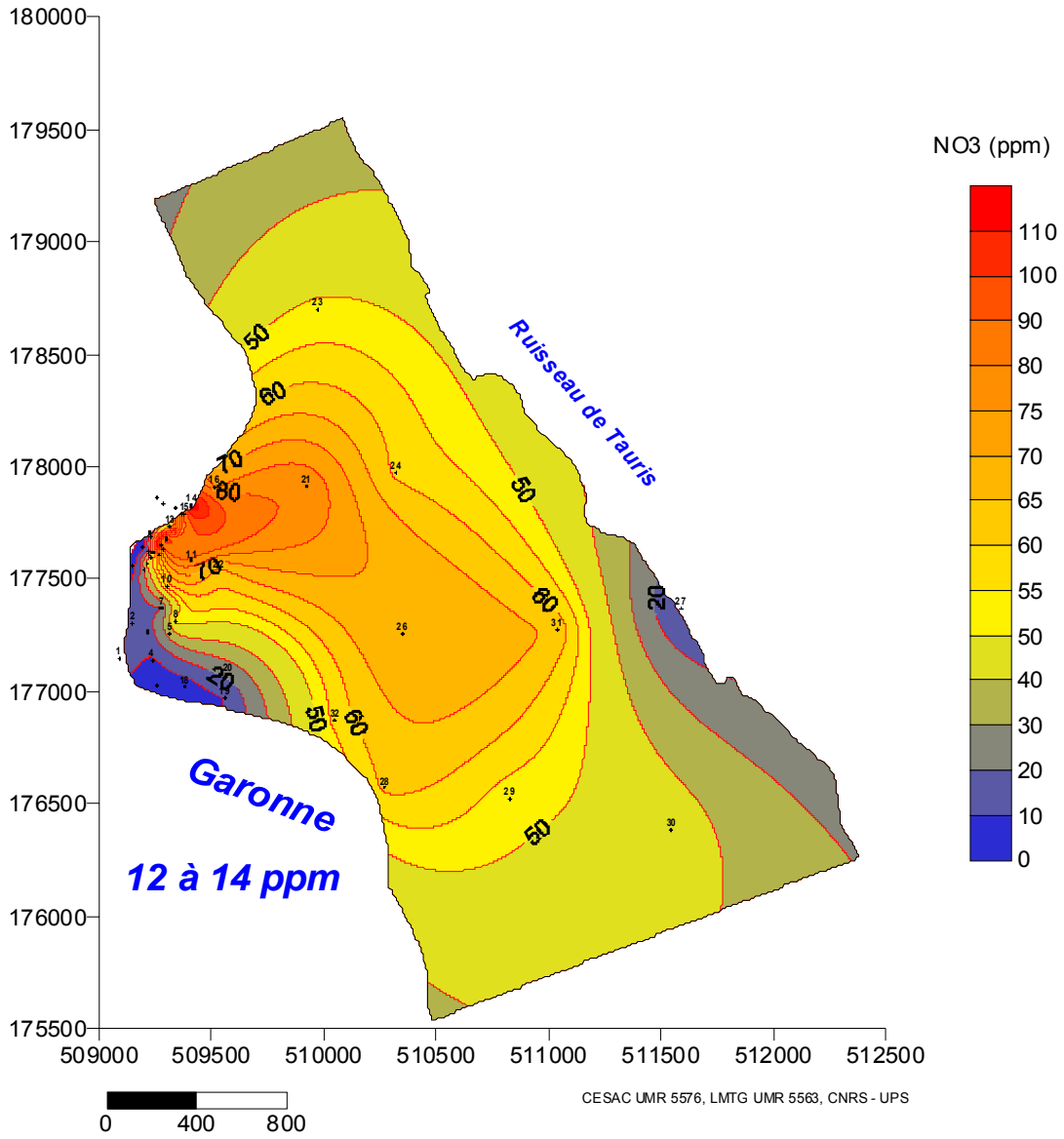


Figure V2 - 1 : Répartition des concentrations en nitrates.

B. EVALUATION DES FLUX DE NITRATES : METHODE DES BILANS DE FLUX DE NITRATES

B.1. RAPPEL DU PRINCIPE DE LA METHODE DES BILANS

La méthode que l'on se propose de mettre en œuvre, consiste à établir un bilan entrées - sorties des flux de nitrates sur le système zone humide (Figure V 1) comme décrit par l'Equation V2 - 1. Chaque terme de cette équation a été explicité dans le paragraphe II, précédent celui-ci (Figure V 2).

$$\Phi_S = \Phi_E + \Phi_{Nit} + \Phi_{Np/Grn} - \Phi_{Dénit} - \Phi_{Diss} - \Phi_{Ass}$$

Equation V2 - 1 : Bilan des entrées-sorties en nitrates au sein de la zone humide.

Φ_S : flux de nitrate sortant de la zone humide vers la Garonne.

Φ_E : flux de nitrate entrant dans la zone humide.

Φ_{Nit} : flux de production de nitrate par nitrification.

$\Phi_{Np/Grn}$: flux de mélange entre les nitrates de la nappe et de la Garonne, non affecté par les processus biogéochimiques («dilutions pure»).

$\Phi_{Dénit}$: flux de nitrate consommé par dénitrification.

Φ_{Diss} : flux de nitrate consommé par la réduction dissimilative.

Φ_{Ass} : flux de nitrate assimilé par les organismes végétaux.

B.2. PROBLEMES LIES A L'UTILISATION DE LA METHODE DES BILANS

Ce type d'approche suppose l'identification et la connaissance précise des flux d'eau attachés aux différents processus biogéochimiques et leur composition chimique associée (Sjodin et Lewis, 1997 ; Seitzinger, 1988). Elle nécessite des études préalables bien spécifiques permettant d'identifier et quantifier les différents processus d'élimination ou de production des nitrates mis en jeu, l'évaluation des flux existant entre les différents stocks d'azote. Aussi en pratique, de part le grand nombre de paramètres à déterminer, ces études sont difficiles (voire impossibles) à mettre en œuvre de façon concomitante.

La zone humide étant une zone tampon, siège des principaux échanges entre Garonne et nappe, un des problèmes majeurs, pouvant amener une grande imprécision à cette méthode, est le phénomène de « dilution » des eaux de la nappe souterraine (évaluation de $\Phi_{Np/Grn}$). Si l'on veut pouvoir mettre en exergue les processus biologiques de production ou d'élimination des nitrates, il est important de pouvoir quantifier ce phénomène.

B.3. ALTERNATIVES A LA METHODE DES BILANS

Plusieurs méthodes peuvent être proposées comme alternative à la méthode des bilans :

INJECTION DE TRACEURS ARTIFICIELS

Un des moyens pour tracer des masses d'eau et, dans notre cas, essayer d'évaluer l'effet de dilution des eaux de nappe par les eaux de rivières est l'injection dans le milieu étudié de traceurs artificiels comme le fluore (cas de la campagne de juillet 1999 le long du tronçon) ou le brome (Starr et Sadeghi, 1996). Ce dernier, de par ses caractéristiques physico-chimiques, présente des propriétés de lessivage et de diffusion proches de celles des

nitrate. L'injection de brome dans le milieu permet donc de modéliser (par analogie) une dilution idéale des nitrates entre les eaux de nappe et les eaux de la rivière.

UTILISATION DE TRACEURS NATURELS : DIAGRAMMES DE MELANGE

Une autre méthode pour évaluer l'effet de dilution consiste à analyser l'évolution des compositions de traceurs naturels dans des diagrammes Cⁱ versus C^j (concentrations des éléments i et j) également nommés diagrammes de mélange.

C'est une méthode intéressante qui a le mérite de ne pas perturber le milieu naturel. Une des conditions de son application est cependant que les pôles de mélange soient peu nombreux et clairement identifiables.

Pour l'évaluation des mélanges de flux hydriques, l'utilisation de traceurs conservatifs, c'est à dire, non affectés par des processus physico-chimiques tels que précipitation/dissolution, adsorption/désorption sur les minéraux du sol ou par des processus biologiques est requise.

Après s'être affranchi des effets de la dilution, on s'attachera à distinguer les zones où les bilans en nitrates sont déficitaires, de celles où ils sont excédentaires.

Il s'agira alors de discuter de l'origine biogéochimique de ces bilans en nitrates.

VI / METHODE DES DIAGRAMMES DE MELANGE

A. PRINCIPE DU MODELE DE MELANGE

Il s'agit de tester si, au regard des données, un modèle de mélange peut être appliqué. Si celles-ci définissent des droites de mélange dans des représentations, concentrations de la phase dissoute d'un élément j (C^j), en fonction de celle d'un élément i (Cⁱ) avec des pôles bien distincts, ce type d'approche peut être envisagé (Figure V2 - 2).

Comme expliqué sur la Figure V 3, la zone humide est une zone de rencontre entre deux masses d'eau de type différent, l'eau de nappe et l'eau de rivière mais également un lieu où se déroulent de nombreux processus biogéochimiques modifiant les concentrations des éléments non conservatifs au sein de ce mélange. Ainsi, la concentration d'un élément donné en un point de prélèvement de la zone humide peut se décomposer en deux termes (Equation V2 - 2) : un terme (A) conservatif reflétant le processus de mélange entre les eaux de Garonne et de la nappe stable (éloignée de l'influence de la Garonne et de la zone humide), un terme (B) non conservatif reflétant la modification de cette concentration sous l'effet de l'ensemble des processus biogéochimiques (Φ_{Nit}, Φ_{Dénit}, Φ_{Diss}, Φ_{Ass}) et éventuellement l'effet d'autres entrées ou sorties (Φ_E, Φ_S).

$$C_j^i = \overbrace{G_j \times C_g^i + P_j \times C_p^i}^A + \overbrace{\Delta C_j^i}^B$$

Equation V2 - 2 : Concept de modèle géochimique de mélange.

$$\Phi_{Np/Grn} = f(G \times C_g^i + P \times C_p^i) \text{ et } \Delta C_j^i = f(\Phi_s, \Phi_E, \Phi_{Nit}, \Phi_{Dénit}, \Phi_{Diss}, \Phi_{Ass})$$

- i : élément étudié.
- j : point de prélèvement.
- G_j : proportion d'eau de Garonne.
- P_j : proportion d'eau de nappe stable.
- g : Garonne.
- p : nappe stable.
- C_jⁱ : concentration.
- Φ_k : flux de nitrates définis tels que dans l'Equation V2 - 1.

Cette équation qui découle du bilan des entrées et sorties (Equation V2 - 1), permet d'estimer l'effet global des processus physico-chimiques ayant lieu au sein de la zone humide. Après avoir fait certaines hypothèses, on pourra retirer des informations plus précises comme par exemple, dégager parmi l'ensemble des processus celui qui domine le terme B non conservatif.

L'application d'un tel modèle repose sur le choix de certains paramètres qui s'avèrent déterminant dans l'interprétation des données, ces paramètres sont :

- le choix d'au moins deux éléments conservatifs, pour évaluer la partie A de Equation V2 - 2 ; nous reviendrons plus en détail sur ce choix dans la suite de ce chapitre,
- l'estimation de C_g^i et C_p^i , respectivement concentrations en un élément i du pôle Garonne G et du pôle nappe P (nappe éloignée de l'influence Garonne).

Afin de résoudre l'Equation V2 - 2 on utilisera une méthode graphique, conceptualisée par la Figure V2 - 2. Cette méthode permet d'avoir une représentation globale des eaux prélevées dans la zone humide sur des graphes où sont exprimées les concentrations d'un élément j (ou k) en fonction des concentrations d'un élément i. Couplée avec la localisation géographique des points de prélèvements, elle doit nous guider dans le choix des points servant de pôles de mélange et donc à la résolution de l'Equation V2 - 2.

(A) DETERMINATION DES POLES DE MELANGE

CHOIX DES POLES :

Un des problèmes fondamentaux dans cette méthode réside dans la détermination des pôles Garonne et nappe c'est à dire respectivement G (C_g^j, C_g^i) et P (C_p^j, C_p^i) (Figure V2 - 2):

⇒ Pôle Garonne

En ce qui concerne le pôle Garonne on prendra la valeur moyenne des concentrations mesurées en trois points de la Garonne (en amont, en face et en aval de la zone humide) et ce quel que soit l'élément étudié. Comme on le verra plus loin sur les graphiques, ces valeurs ne varient pas beaucoup, ce qui justifie le choix de la prise en compte d'une valeur moyenne. Cette première observation suggère que localement les zones humides n'aient pas une influence mesurable sur la physico-chimie des eaux de la Garonne. Cependant, il est probable que l'intégration des contributions de l'ensemble des zones humides le long du tronçon ne soit pas négligeable.

⇒ Pôle nappe

La détermination du pôle nappe s'avère beaucoup plus délicate surtout pour les éléments non conservatifs. Il s'agit pour ces derniers de trouver un ensemble de piézomètres dont les concentrations sont représentatives de la nappe non influencée par les eaux de la Garonne et les processus biogéochimiques ayant lieu au sein de la zone humide. Les puits éloignés de la zone humide riveraine et dont les profondeurs (niveau de la molasse) sont parmi les plus élevées devraient remplir ces critères. La moyenne des concentrations mesurées dans ces piézomètres ainsi sélectionnés sera considérée comme le pôle représentatif de la nappe stable.

ESTIMATION DE LA COMPOSITION DES POLES :

L'autre point important réside dans le fait que le maximum de points choisis entrant dans la moyenne du calcul des concentrations des pôles doivent être, dans la mesure du possible, communs aux éléments i étudiés. On pourra ainsi inter-comparer les différents phénomènes physico-chimiques agissant sur ΔC_j^i et établir d'éventuelles relations entre eux.

(B) APPLICATION A DES ELEMENTS CONSERVATIFS : GRAPHE (C^j, C^i)

Un élément est considéré conservatif lorsqu'il n'est pas affecté par des processus physico-chimiques tels que précipitation/dissolution, adsorption/désorption sur les minéraux du sol ou par des processus biologiques. Pour un élément conservatif, le terme B de l'Equation V2 - 2 est donc nul. L'utilisation d'éléments supposés conservatifs, doit permettre de calculer les proportions de mélange d'eau Garonne et de nappe (G_j et P_j) en chaque point de prélèvement de la zone humide. Ces points sont alors répartis sur la droite de mélange « idéal » entre G et P, selon leur proportions (%) plus abondante en G ou en P (Figure V2 - 2). Un des moyens de contrôler que ces éléments sont bien conservatifs, est de vérifier que la somme de G_j et de P_j est égale à un. Connaissant maintenant ces proportions G_j et P_j , on appliquera l'Equation V2 - 2 à des éléments non conservatifs.

(C) APPLICATION A DES ELEMENTS NON CONSERVATIFS : GRAPHES (C^k, Cⁱ)

Ce modèle sera appliqué à des éléments non conservatifs susceptibles d’être impliqués directement dans le cycle des nitrates, ou alors d’être indirectement affectés par les processus physico-chimique (oxydoréduction.....) et biologiques intervenant dans ce cycle. Cela implique de connaître les réactifs, les produits et éventuels sous-produits mis en jeu au cours des réactions biologiques et physico-chimiques affectant les nitrates ainsi que les conséquences de ces réactions sur le cycle des autres éléments.

Dans ce second temps, on tracera, la concentration d’un élément k non conservatif en fonction d’un des deux éléments conservatifs précédemment utilisés(i ou j). Afin de pouvoir comparer aisément les deux graphes on portera de préférence le même élément i en abscisse. Après avoir défini graphiquement, les coordonnées des pôles Garonne G (C^{k_g}, C^{i_g}) et nappe P(C^{k_p}, C^{i_p}), G_j et P_j ayant été calculés à partir des éléments conservatifs, il sera facile de recalculer ΔC^j en inversant l’Equation V2 - 2 (i et k indice des éléments chimiques, j indice du piézomètre, g pôle Garonne, p pôle nappe profonde stable). Graphiquement ceci se traduit par un écart ΔC^k par rapport à la droite de mélange « idéal » (si l’éléments k était conservatifs) positif si l’élément k est « produit » ou négatif lorsqu’il est « consommé » (Figure V2 - 2).

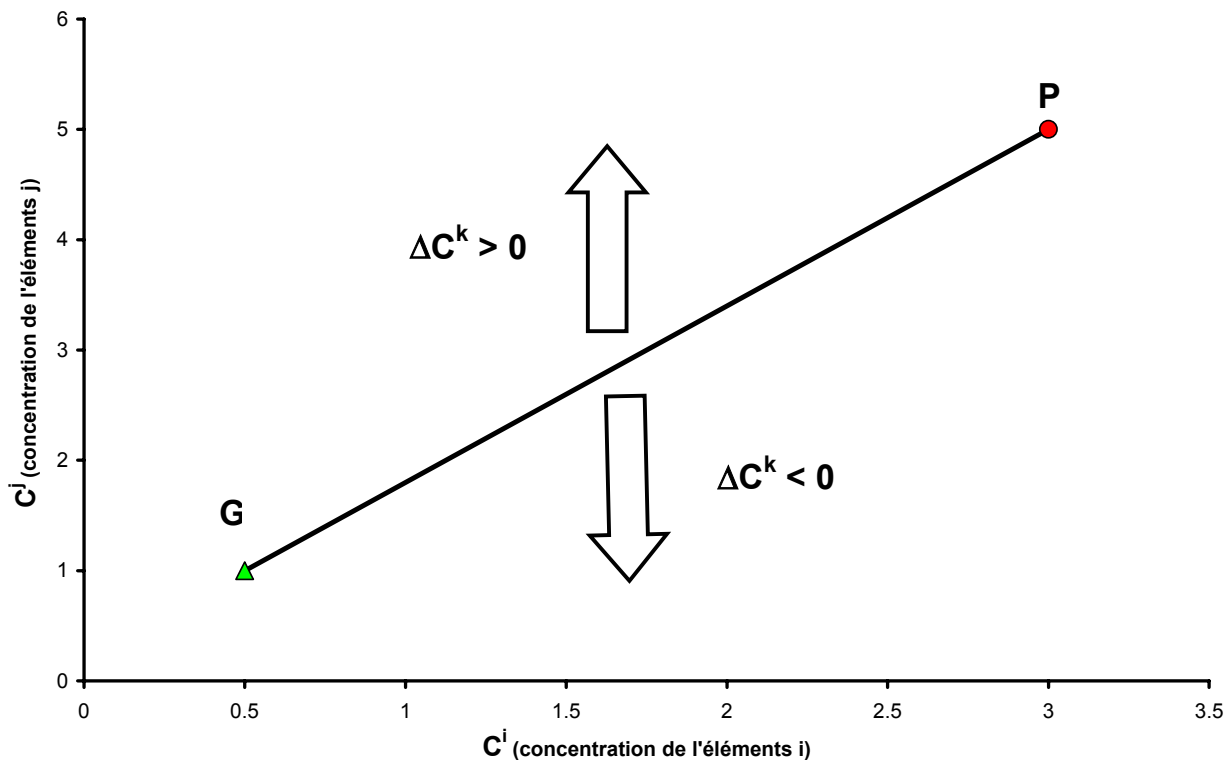


Figure V2 - 2 : Formalisation graphique du modèle de mélange, diagramme de mélange (Cⁱ, C^j).

B. APPLICATION DU MODELE DE MELANGE A DES ELEMENTS CONSERVATIFS

B.1. CHOIX DES TRACEURS CONSERVATIFS

L’analyse de diverses représentations de type concentration – concentration concernant des éléments (ou compositions isotopiques) supposés conservatifs, montre que des

évolutions relativement linéaires s'observent pour des couples tels que $\delta^{18}\text{O}$ versus Cl (Figure V2 - 3) ou encore Na versus Cl.

Le chlore comme la composition isotopique en oxygène de l'eau paraissent effectivement pouvoir servir de référence comme éléments conservatifs. Dans la suite nous discutons plus en avant de l'intérêt de ces paramètres, leur origine et devenir respectifs.

B.1.1. LE CHLORE

Au cours des processus d'altération et de transfert des éléments en milieu supergène, le transport du chlore dans les eaux naturelles est considéré comme s'effectuant essentiellement en phase dissoute, ne s'adsorbant pas de manière significative sur la surface des particules minérales (Hem, 1970). De plus, aux concentrations généralement rencontrées dans les eaux continentales le chlore ne se complexe que très peu avec les ligands potentiels (organiques et minéraux). Il n'est pas non plus un constituant majeur des organismes végétaux. Ainsi, en climat tempéré, dans les eaux continentales de surface et de subsurface le chlore est considéré comme un élément conservatif. En revanche, ceci n'est pas toujours le cas en climat semi-arides ou arides par exemple du fait d'importants phénomènes d'évaporation (Coudrain-Ribstein et al., 1998a ; Coudrain-Ribstein et al., 2001).

Les différentes sources de chlore au niveau des compartiments étudiés (zone humide, Garonne) sont les retombées atmosphériques d'origines océaniques et industrielles, les rejets industriels et domestiques des zones urbaines, les lessivâts de zones agricoles (fertilisants, pesticides organochlorés). Les deux principaux rejets en chlore de l'agglomération toulousaine ont été mesurés au niveau de la sortie d'une usine de production d'engrais chimiques (7000 ppm ; Quilici, communication personnelle) et à la sortie de l'usine de traitement des eaux usées de la ville (60 ppm). Le passage de la ville de Toulouse se traduit en période d'étiage par une augmentation de la concentration en chlore dans la Garonne de plus de 200% (7 ppm en amont - 21 ppm en aval). Les chlorures d'origine agricole proviennent du lessivât des produits agricoles comme les engrais chimiques NPK dans lesquels ils peuvent être sous forme KCl ou les pesticides organochlorés. Ces entrées agricoles en chlore varient selon la saison et les pratiques culturales. Cependant, étant donné le type de sols et de cultures pratiquées sur le bassin, les entrées agricoles en chlore sont beaucoup plus faibles que celles en azote. Les engrais NPK sont en général plus fortement dosés en N et P qu'en K. Ce chlore, en raison de son comportement conservatif, a un temps de résidence dans les sols beaucoup plus faible que celui des nitrates et se retrouve très rapidement en intégralité dans les nappes et rivières. La principale source des chlorures, loin devant la pollution d'origine industrielle, est l'océan par l'intermédiaire des retombées atmosphériques (dépôts secs et humides). Plusieurs études (Ogden, 1980 ; Stallard and Edmond, 1983) ont montré que les concentrations en chlore et en sodium dans les eaux de pluies diminuent quand on s'éloigne de la côte, alors que le rapport Cl/Na reste inchangé. Chlore et sodium sont de ce fait souvent utilisés comme traceur des contributions marines (Meybeck, 1983 ; Berner E.K. and Berner R.A., 1987 ; Négrel et al., 1993 ; White and Blum, 1995). Ulrich et ses collaborateurs en 1994, ont établi la relation suivante entre les concentrations en chlore [Cl] mesurées dans les précipitations de différentes stations françaises et la distance à l'Océan (d) :

$$[\text{Cl}] = 0.179 - 1.382 \times \text{Log}(\text{Log}(d))$$

Equation V2 - 3 : Concentrations en chlore en fonction de la distance à l'océan (Ulrich et al. 1994).

Avec [Cl] en $\mu\text{eq/L}$ et d en km.

B.1.2. LE $\delta^{18}\text{O}$

Le $\delta^{18}\text{O}$ est le deuxième paramètre que nous considérons comme globalement conservatif dans les eaux prélevées au sein de la zone humide. Cette grandeur reflète le rapport entre les isotopes 18 et 16 de l'oxygène dans les fluides échantillonnés. Il mesure en réalité la différence entre les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de nos eaux et celle d'un standard, l'eau océanique moyenne (SMOW), selon une expression dont nous rappelons la définition :

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 \times \left(\frac{R_{\text{Ech}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \right)$$

Equation V2 - 4 : Définition de la grandeur $\delta^{18}\text{O}$ exprimé en ‰.

avec : $R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$; Ech : échantillon ; SMOW : standard mean ocean water.

Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ sont la traduction de fractionnements isotopiques entre les deux isotopes de l'oxygène ayant lieu principalement au cours :

- (1) **D'ÉCHANGES ISOTOPIQUES ENTRE PHASES LORS D'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE**
(EXEMPLE : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{L})}$ - $\text{CaCO}_{3(\text{S})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{L})}$ - $\text{CO}_{2(\text{G})}$),
- (2) **DE PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES D'ORDRE CINÉTIQUE COMME LA DIFFUSION, LE CHANGEMENT D'ÉTAT ET LES REACTIONS DE DISSOCIATION (ÉVAPORATION - CONDENSATION, FUSION - CRISTALLISATION, ADSORPTION - DESORPTION).**

Le $\delta^{18}\text{O}$ est couramment utilisé en hydrologie comme traceur des différents réservoirs en présence sur un bassin versant. Les compositions isotopiques des eaux de surface d'origine météorique sont réglées par le processus d'évapo-condensation. C'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique lors de la condensation (ou distillation) de Rayleigh. Les molécules d'oxygène 16, plus légères, possèdent des vitesses de translation moléculaire plus élevées que les molécules d'oxygène 18 (lourdes). Cette propriété leur permet de vaincre plus facilement les forces de tension superficielles de la phase liquide et donc de s'évaporer plus rapidement que les lourdes. Ainsi lors de l'évaporation au dessus des océans, la vapeur d'eau possède un $\delta^{18}\text{O}$ négatif (environ -13) car elle est préférentiellement enrichie en isotope 16 (ou appauvrie en 18), les océans étant pris comme référence ($\delta^{18}\text{O} = 0$). Le même phénomène physique explique le fait que (quelque soit la latitude et l'altitude) lors de la condensation, le $\delta^{18}\text{O}$ des pluies est plus élevé que celui du nuage vapeur (facteur d'environ 10‰ en moins). L'équation de Rayleigh s'écrit dans le cas de l'évaporation (on peut appliquer le même principe pour la condensation) :

$$\frac{R_v}{R_{v_0}} = f^{\alpha-1} \quad \text{soit} \quad \delta^{18}\text{O}_v = 10^3 \times (f^{\alpha-1} - 1)$$

Equation V2 - 5 : Equation de Rayleigh.

Avec $\alpha = \frac{R_v}{R_l} = 0.9822 \times e^{15.788/RT}$

v : vapeur ; **l** : liquide ; **f** : fraction de vapeur résiduelle originelle. Pour **R_{v0}** l'océan est pris comme état de référence (principale source où se forment les nuages de vapeur).

Cette équation montre bien que $\delta^{18}\text{O}$ dépend fortement de la température. $\delta^{18}\text{O}$ est principalement fonction de trois paramètres 1) la latitude 2) la topographie 3) la distance à l'océan principale source de la vapeur d'eau. 1) Plus on s'éloigne de l'équateur, où les températures moyennes annuelles sont élevées, plus les $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations sont

négatifs. Dans les glaces de l'Antarctique on mesure des $\delta^{18}\text{O}$ de -55‰ alors que dans les pays tempérés les $\delta^{18}\text{O}$ oscillent entre -5 et -10‰ . 2) L'ascension des masses d'air sur les massifs montagneux continentaux provoque leur refroidissement et donc une condensation de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau résiduelle des masses d'air ayant traversé des montagnes est plus enrichie en isotopes légers que celles des masses d'air étant restées sur les versants océaniques du massif. En conséquence les précipitations en altitudes ont des $\delta^{18}\text{O}$ plus faibles comparées aux précipitations proches du niveau de l'océan. Ainsi L. Daneville en période d'étiage 1995, a mesuré un gradient d'altitude dans les eaux de Garonne entre le pont du Roi (proche de la source Pyrénéenne) et le pont de Trescasses (Castelsarrasin) de $-0,24\text{‰}$ pour 100 m (Daneville L., 1995) équivalent à celui calculé par M. Krimissa en 1993 dans les eaux de précipitations des Pyrénées orientales (Krimissa M., 1993). Ces résultats sont en accord avec le $-0,3\text{‰}$ par 100 m (Bakalowicz M., Blavoux B., Mangin A., 1974), pour les eaux issues de trois systèmes karstiques Pyrénéens (le Baget, Aliou et Fontestorbes) ; le $-0,29\text{‰}$ pour 100 m (Eberentz P., 1975) trouvé à partir des teneurs pondérées des pluies de l'été 1974 ; $-0,20\text{‰}$ pour 100 m (Puyoo S., 1976), calculé à partir des pluies sur le bassin karstique de l'Arbas. 3). Plus les masses d'air chaud et humide formées par évaporation au dessus des océans s'éloignent de leur lieu de naissance pour aller vers les terres, plus elles ont des chances de se condenser sous forme de précipitations par contact avec les masses d'air froid continental, provoquant une diminution de f . Si f diminue d'après l'Equation V2 - 5 alors le $\delta^{18}\text{O}$ des précipitations diminue lorsque les masses d'air s'enfoncent dans les continents.

Les eaux souterraines et surtout hydrothermales sont marquées par les roches à travers lesquelles elles percolent, leurs $\delta^{18}\text{O}$ ont donc tendance à être plus élevés par rapport à celui des eaux météoriques.

Dans le modèle présenté (Equation V2 - 6) on considérera que le processus de Rayleigh est le processus majeur donnant la signature géochimique en $\delta^{18}\text{O}$ des eaux prélevées. Les autres processus comme l'équilibre des eaux avec la calcite, avec le CO_2 atmosphérique, la diffusion de l'oxygène dans les sols pouvant provoquer aussi des fractionnements isotopiques de l'oxygène sont négligeables du fait de leurs cinétiques trop lentes. Le bassin étudié est un bassin sous forte influence océanique, ainsi les eaux de surface sont essentiellement rechargées par les eaux météoriques. On négligera également le fractionnement isotopique pouvant avoir lieu par évapotranspiration de la végétation car le couvert forestier n'est pas assez dense et la zone humide n'est pas assez confinée, elle est pleinement ouverte aux entrées océaniques. La linéarité de l'ensemble des points prélevés dans la zone humide sur le graphe $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la concentration en chlore confirme bien ces hypothèses (Figure V2 - 3).

B.2. ESTIMATION DES POLES DE MELANGE

L'analyse de la Figure V2 - 3 (diagramme ($\delta^{18}\text{O}$ vs Cl)), permet de définir deux pôles de mélange :

⇒ **Pôle Garonne G**

La composition de ce pôle a été estimée en faisant la moyenne des concentrations des points prélevés sur la Garonne et des piézomètres en bordure de lit (P1, P2, P4, P6, P17, P18). Une telle estimation permet d'avoir une image plus réaliste des eaux de la Garonne intruse dans la zone humide. En effet, nous sommes en période de décrue et cette moyenne tient compte de l'eau de crue résiduelle ($\delta^{18}\text{O}$ légèrement inférieur à celui de la Garonne) dans les piézomètres proches de la Garonne. Les valeurs des concentrations en chlore et du $\delta^{18}\text{O}$ ainsi estimées sont respectivement de $15,8 \pm 3$ ppm et de $8,24 \pm 0,17\text{‰}$ (\pm représente la dispersion avec un intervalle de confiance à 95% ($2\sigma/m$)). Elles sont en accord avec la concentration en chlore de 15 ppm mesuré le 06/03/1993 (période hydrologique similaire) au pont de Verdun (juste en amont de la zone humide) et la moyenne annuelle $-9,12 \pm 0,35\text{‰}$ mesurée au niveau du site par Lambs L. du CESAC (Lambs L., 2000) ainsi qu'avec les valeurs de $-8,48\text{‰}$ et $-8,14\text{‰}$ mesurées lors de l'étiage 1993 respectivement à Grenade en amont de la zone humide et en aval au pont de Trescasse (Daneville L., 1995).

⇒ **Pôle nappe P**

Il s'agit de la nappe, située loin de la zone humide propre et de l'influence des processus physico-chimiques ayant lieu en son sein, mais également éloignée de l'influence directe de la Garonne. Au vu du graphique $\delta^{18}\text{O} = f([\text{Cl}^-])$ (Equation V2 - 6) et de la répartition géographique des points prélevés sur la zone humide (Figure V1 - 1 et Figure V1 - 2) nous avons choisi les piézomètres 11, 26 et 21 pour estimer ce pôle. Ce choix est également guidé par le fait qu'en ces trois points, la nappe et la molasse ont des profondeurs parmi les plus élevées de la zone humide (Figure V2 - 6 et Figure V2 - 7). Le calcul de la moyenne donne les coordonnées P suivantes (75,16 +/- 6 ppm, -6,77 +/- 0,39‰) ce qui est en accord avec la mesure de chlore de 75,3 ppm mesuré le 17/04/97 dans un puits encore plus éloigné (Château du village de Monbéqui) et la moyenne annuelle de -6,55‰ sur des puits éloignés (Lams L., communication personnelle).

Les pôles **G** et **P** ainsi définis ont pour coordonnées respectives dans le graphique $\delta^{18}\text{O} = f([\text{Cl}^-])$, (15,8 ppm, -8,24‰) et (75,2 ppm, -6,77‰). Le pôle G est caractérisé par une influence majeure des eaux d'origine montagnaise, éloignées de l'océan ($\delta^{18}\text{O}$ et $[\text{Cl}^-]$ plus faible que P). Toutefois les apports urbains en chlore, comme précisé ci-dessus sont directement répercutés sur celui-ci et ne sont pas négligeables. Le pôle P, lui, est caractérisé par une influence d'eaux météoriques plus proches de l'océan ($\delta^{18}\text{O}$ et $[\text{Cl}^-]$ plus élevés), la nappe éloignée du cours de la Garonne devant se recharger à l'aide des eaux de pluies captées dans le bassin. Drainant les superficies cultivées, le pôle nappe est beaucoup plus influencé par le chlore d'origine agricole. Les eaux de nappes étant plus stagnantes, le chlore s'y accumule davantage que dans la Garonne. De plus dans la Garonne l'effet de dilution par les eaux pyrénéennes fait chuter les concentrations en chlore.

En résumé :

La bonne répartition linéaire de l'ensemble des échantillons d'eau de la zone étudiée entre les pôles G et P ainsi définis dans la représentation $\delta^{18}\text{O}$ versus $[\text{Cl}^-]$, justifie pleinement l'utilisation d'un modèle de mélange pour décrire l'évolution des compositions des eaux de cette zone humide.

Au delà de cette constatation, cette évolution linéaire dans la représentation $\delta^{18}\text{O} = f([\text{Cl}^-])$ montre qu'il n'y pas de fractionnement brutal de l'oxygène ou d'injections intempestives de chlore visibles.

Une évaluation des erreurs commises sur l'estimation des concentrations de G et P selon la méthode de Monté - Carlo a été réalisée. Elle permet de répercuter de façon aléatoire l'erreur liée à la dispersion des points mais aussi celle de la mesure des concentrations de chaque point. Le descriptif de cette méthode et les valeurs des erreurs commises sont exposées dans l'Annexe V2 - 2 et l'Annexe V2 - 3. Elles ne dépassent pas l'ordre du pourcent en général et sont dans tous les cas inférieures à 5%.

B.3. EVALUATION DES CONTRIBUTIONS DES EAUX DE «NAPPE» ET DE LA «GARONNE»

Les compositions préalablement définies des pôles **G** « Garonne » et **P** « nappe stable » permettent de calculer les contributions des deux types d'eau dans chaque échantillon d'eau prélevée. Pour cela nous avons injecté ces valeurs dans Equation V2 - 2, ce qui donne un système de deux équations (Equation V2 - 6) à deux inconnues à résoudre pour chaque point de prélèvement j de la zone humide. En considérant, d'après les arguments développés dans le paragraphe précédent, que le chlore et le $\delta^{18}\text{O}$ sont conservatifs, alors la partie B de l'Equation V2 - 2 est nulle. **C'est ce que l'on appellera le modèle de mélange «idéal».** Cela donne pour un point j le système d'équations suivant:

$$\begin{cases} G_j \times 15.79 + P_j \times 75.16 = C_j^{Cl} \\ -(G_j \times 8.24 + P_j \times 6.77) = C_j^{\delta^{18}O} \end{cases}$$

Equation V2 - 6 : Modèle de mélange appliqué à deux éléments conservatifs le Cl et $\delta^{18}O$.

Sachant que P_j et G_j sont positif les solutions à ce système d'équations sont les suivantes:

$$\begin{cases} G_j = \frac{C_j^{Cl} \times (-6.77) - 75.16 \times C_j^{\delta^{18}O}}{15.79 \times (-6.77) - 75.16 \times (-8.24)} \\ P_j = \frac{15.79 \times C_j^{\delta^{18}O} - C_j^{Cl} \times (-8.24)}{15.79 \times (-6.77) - 75.16 \times (-8.24)} \end{cases}$$

Equation V2 - 7 : Proportions d'eau de Garonne et d'eau de nappe (%) pour un point j de prélèvement de la zone humide.

Les proportions G_j « d'eau de Garonne » et « d'eau de nappe » P_j ont ainsi été calculées en chaque point j d'échantillonnage et sont reportées dans l'Annexe V2 - 1. Un des moyens de vérifier le comportement conservatif de ces éléments et au-delà de valider le modèle proposé est de calculer la somme de G_j et de P_j qui doit être égale à 100%. La moyenne de cette somme sur les 52 points étudiés donne 100% avec un intervalle de confiance à 95% de 6%, ce qui est remarquable étant donné les erreurs de mesure sur les concentrations et l'imprécision sur l'évaluation des pôles.

L'erreur commise sur G_j et P_j a été évaluée toujours par la même méthode de Monté - Carlo (Annexe V2 - 2). Evaluer l'erreur par cette méthode, pour les 52 prélèvements aurait été lourd et fastidieux. Nous nous sommes donc cantonnés en plus des deux pôles de mélange, à trois autres points choisis à environ 25% (P9), 50% (P27) et 75% (RI59) d'eau de Garonne. Ces 5 points répartis de façon régulière entre 0% et 100% donnent une bonne représentativité de l'évolution des incertitudes en fonction de la quantité d'eau de Garonne participative au piézomètre échantillonné. Les incertitudes ainsi calculées (Annexe V2 - 3) sont de l'ordre de 5%.

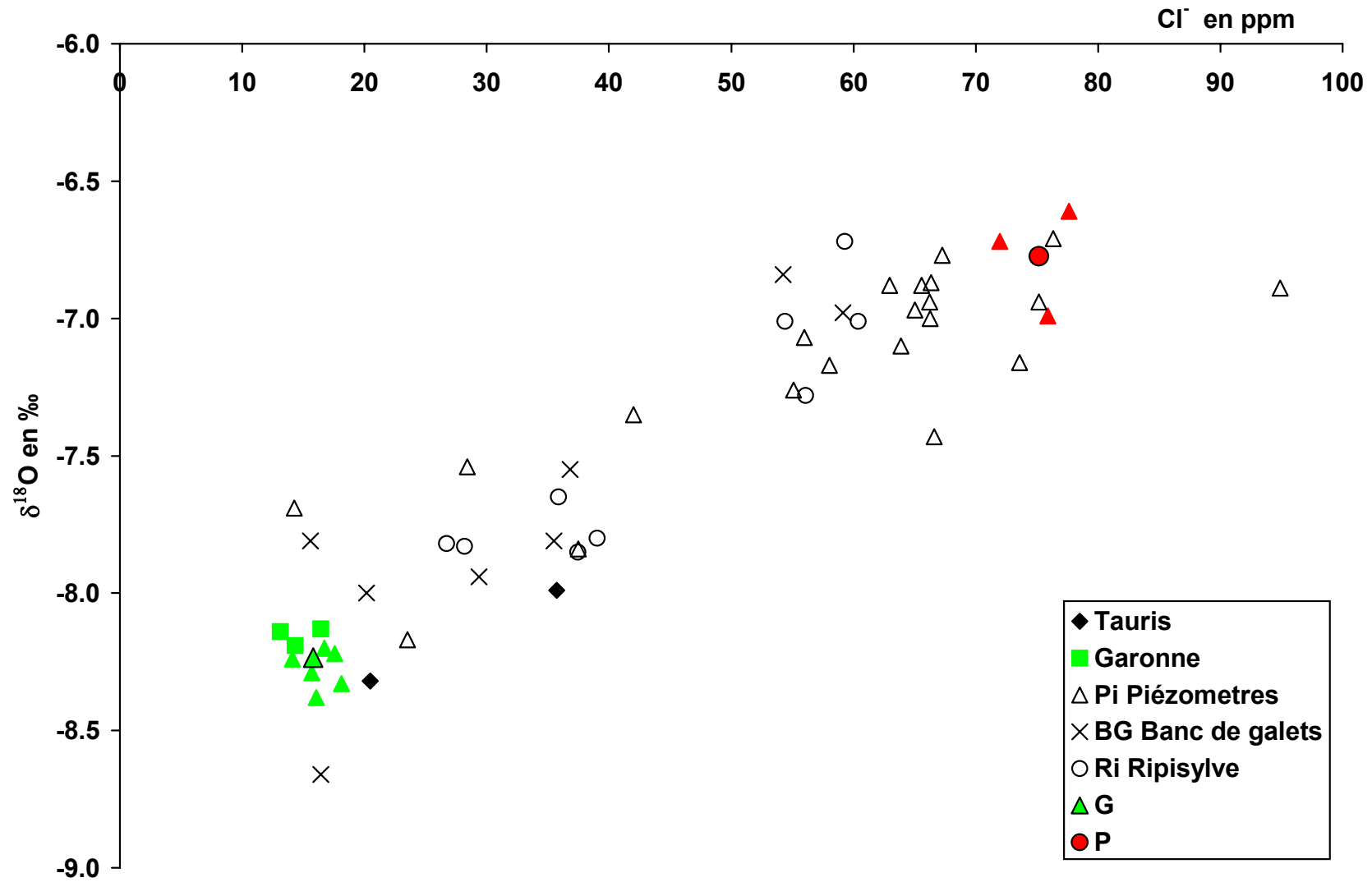


Figure V2 - 3 : Modèle de mélange idéal, utilisation de deux éléments conservatifs $\delta^{18}\text{O}$ et Cl^-

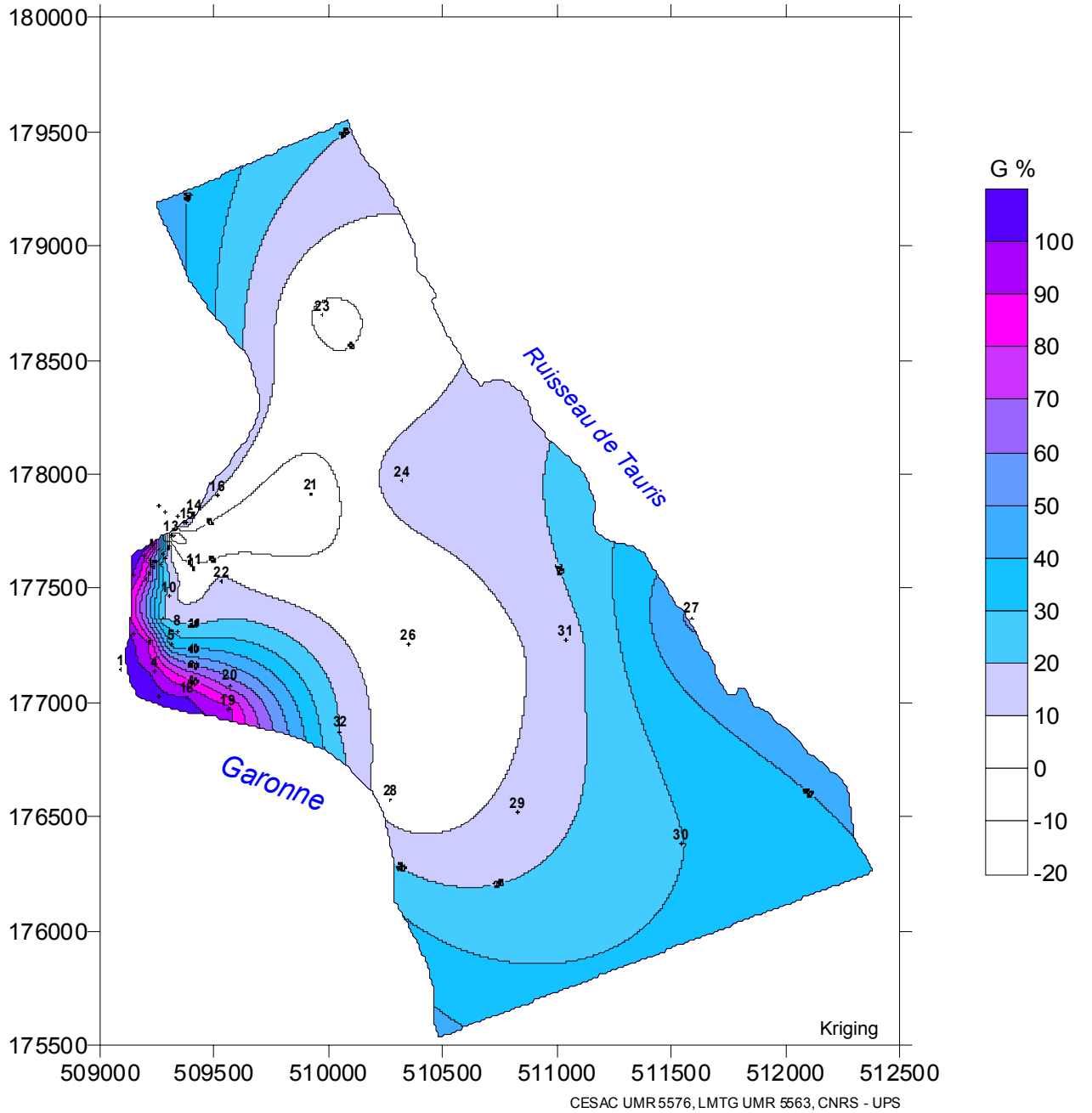


Figure V2 - 4 : Répartition spatiale des pourcentages d'eau de Garonne dans la zone humide

B.4. INTERPRETATION DU MODELE DE MELANGE «GARONNE», «NAPPE»

Les valeurs du pourcentage de participation d'eau de Garonne pour chaque site d'étude de la zone humide ont été introduites dans un logiciel d'interpolation. Nous ne rentrerons pas dans les détails du choix de la méthode d'interpolation (car ce n'est pas le but de ce travail) mais nous avons choisi une interpolation du type «Kriging» permettant d'avoir une vue plus globale («moyennée») des données par un effet de lissage d'éventuelles anomalies. Les données ainsi mises en forme sont représentées sur le graphe à deux dimensions de la Figure V2 - 4. L'incertitude totale commise sur G_j et P_j cumulant erreur du modèle de mélange et celle d'interpolation numérique est de l'ordre de 15%.

Cette représentation n'est qu'une image ponctuelle au temps t des eaux en présence au cœur de la zone humide. Cette image est en fait fonction des régimes hydrologiques (crue, décrue, changement d'orientation de l'écoulement de la nappe) précédant la campagne de prélèvement et du régime hydrologique le jour de celle-ci. D'après la Figure V2 - 4 la zone sous forte influence de la Garonne (50 à 100% d'eau de Garonne) débute en amont de la zone humide en bordure de rivière entre les points 19 et 32, pour atteindre une bande maximale d'environ 300 m entre le point 20 et la rive, pour se rétrécir de moitié au niveau du point 5 enfin pour se terminer juste en aval du point 13. La zone sous forte influence de la nappe (0 à 10% d'eau de Garonne) forme un large plateau en forme d'oreille, au centre de la zone étudiée entre les puits 28 et 32 pour finir par se déverser en amont de la zone humide. Si le modèle «hydro-géochimique» ainsi décrit dépend de l'état antérieur de la zone humide, il est possible à partir de la répartition spatiale de différents paramètres (niveau de la nappe, profondeur de la nappe, profondeur de la molasse) de reconstituer le scénario menant à cet état de fait.

D'après la Figure V2 - 5 l'écoulement général de la nappe est orienté sud-est, nord-ouest. On constate également qu'il y a une bonne corrélation entre répartition spatiale de la profondeur de la nappe (Figure V2 - 6) et celle de la profondeur de la molasse (Figure V2 - 7). En amont du méandre de la zone humide (en 28) l'absence de contribution d'eau de Garonne (Figure V2 - 4) peut s'expliquer par deux effets : la chute brutale de la profondeur de la nappe et de la molasse favorise un flux de la nappe vers la Garonne, conjugué à un possible effondrement du plancher de la Garonne et/ou des lignes de courant qui ne « mordent » pas dans la rive défavorisant ainsi les entrées de Garonne dans la zone humide. Après le point 28, la Garonne percute de plein fouet le méandre de la zone humide, l'effondrement du niveau de la nappe facilitant sa pénétration dans cette partie de la zone humide. Dans ce méandre, la Garonne «rabat» le flux principal de nappe orienté sud-est nord-ouest (Figure V2 - 5), expliquant ainsi les taux de mélange allant de 30% à 100% d'eau de Garonne (Figure V2 - 4). A la sortie de la zone humide, c'est l'écoulement sud-est nord-ouest de la nappe qui domine (forte baisse du niveau de la nappe Figure V2 - 5, résurgence de la nappe en 13) car la Garonne a dissipé une grande partie de son énergie cinétique dans le méandre de la zone humide. Ceci explique les faibles % de Garonne observés autour du point 13 (Figure V2 - 4). C'est une interprétation possible mais pour la confirmer, il faudrait avoir la topographie du lit de la Garonne mais également un suivi postérieur du niveau de la Garonne et de la nappe.

Une dernière remarque peu à propos du point 13, $G\%$ et $P\%$ sont de -24% et +130%, ce qui rentre dans la fourchette d'erreur que l'on s'est fixée. Cependant on observe que ce point, du fait d'une concentration élevée en chlore, sort largement de la droite de mélange (Figure V2 - 3). La mesure en chlore ne peut être incriminée car un doublon a été réalisé au CESAC, les deux mesures diffèrent seulement de 2%. La balance ionique de cet échantillon est équilibrée. Reste la possibilité d'une contamination fortuite en chlore, sur le terrain lors du prélèvement ou d'une pollution anthropique intrinsèque à la zone humide, peu probable.

Il s'agit très probablement d'un phénomène de fractionnement isotopique lorsque l'eau de nappe remonte à la surface rapidement. Nous sommes ici à la résurgence de la nappe vers l'atmosphère, l'équilibre avec l'oxygène de l'air et le milieu (bactéries ..) n'est pas instantané.

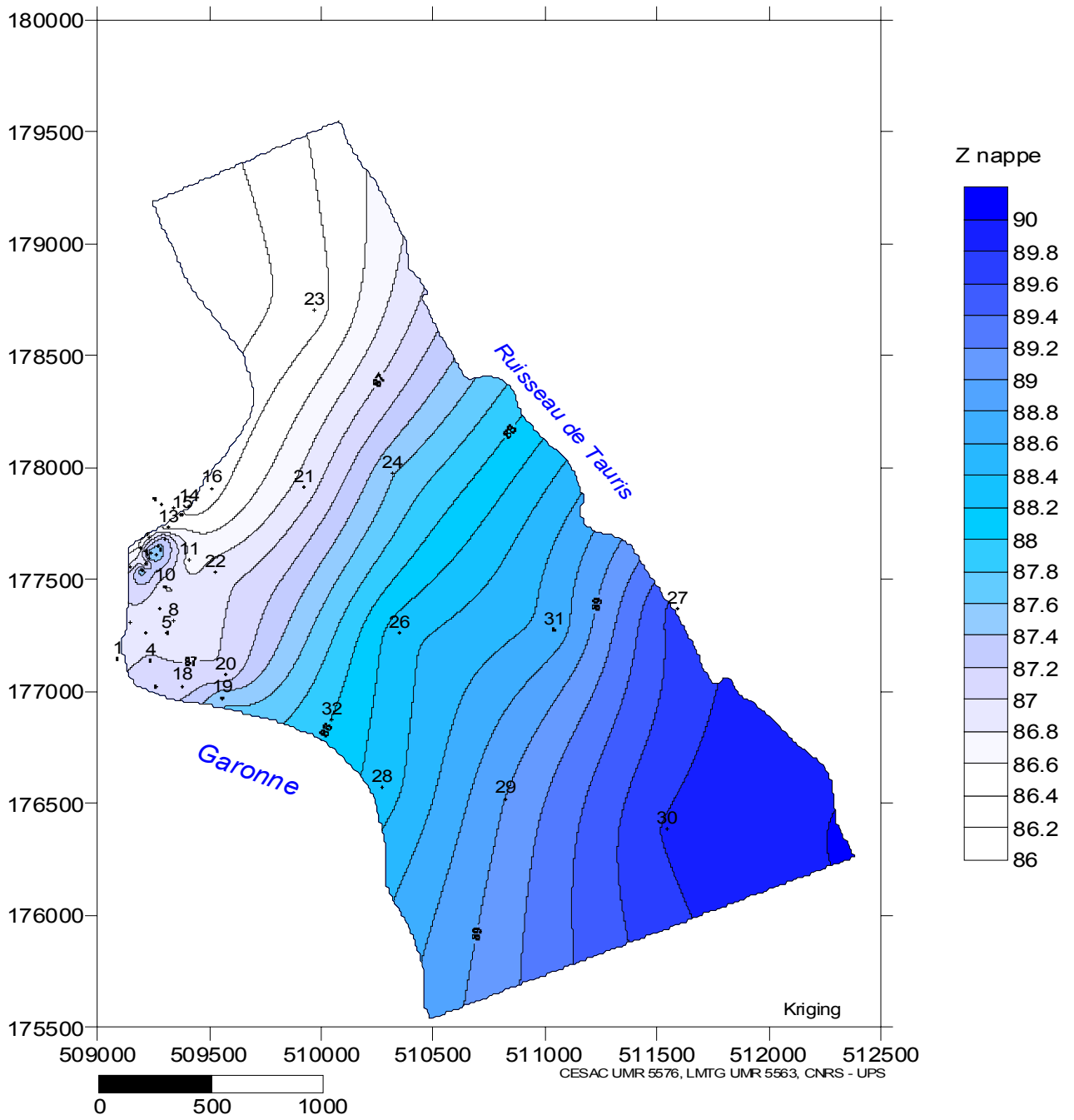


Figure V2 - 5: Répartition spatiale (après interpolation) du niveau de la nappe (côte IGN).

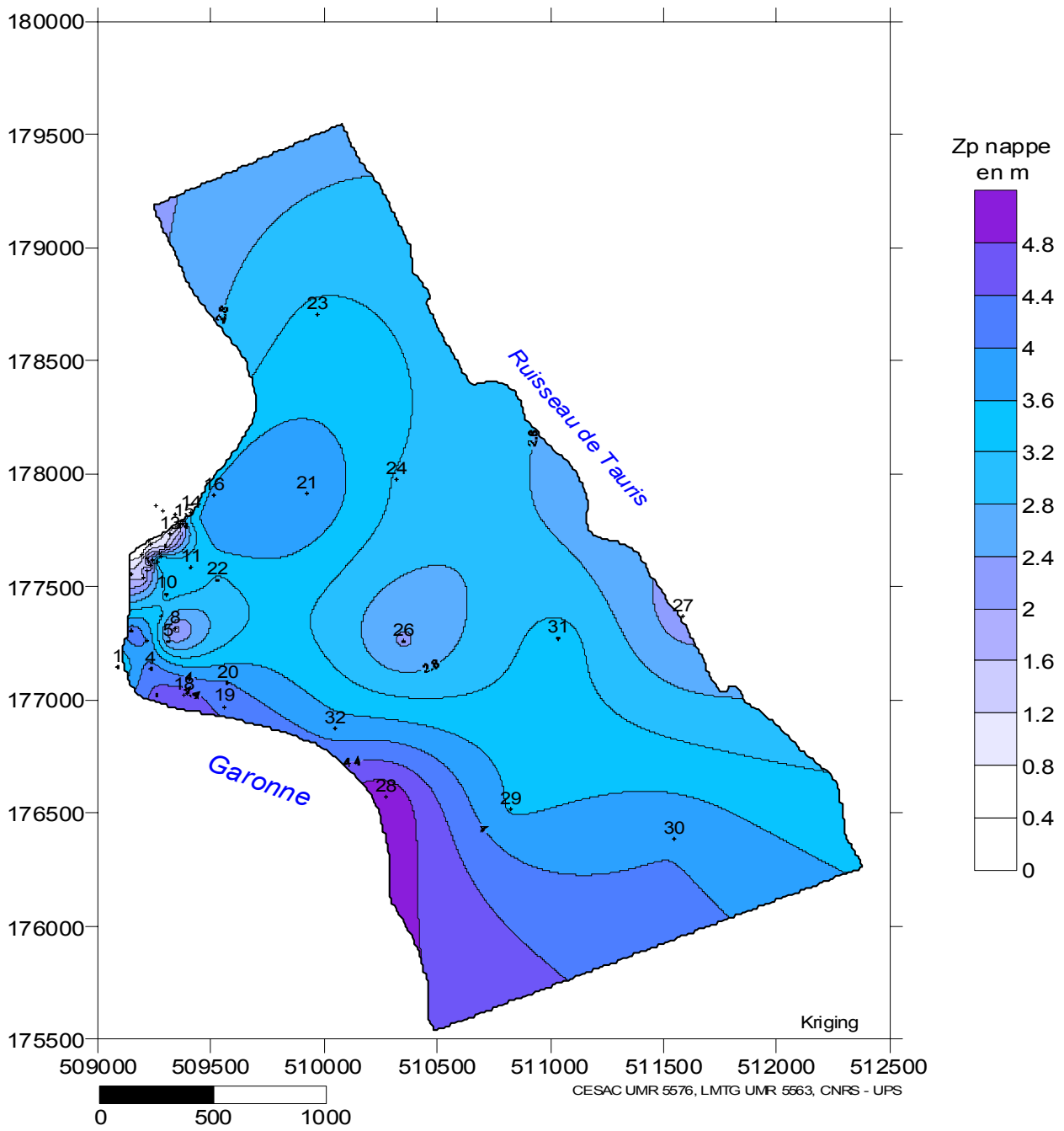


Figure V2 - 6: Répartition spatiale de la profondeur de la nappe.

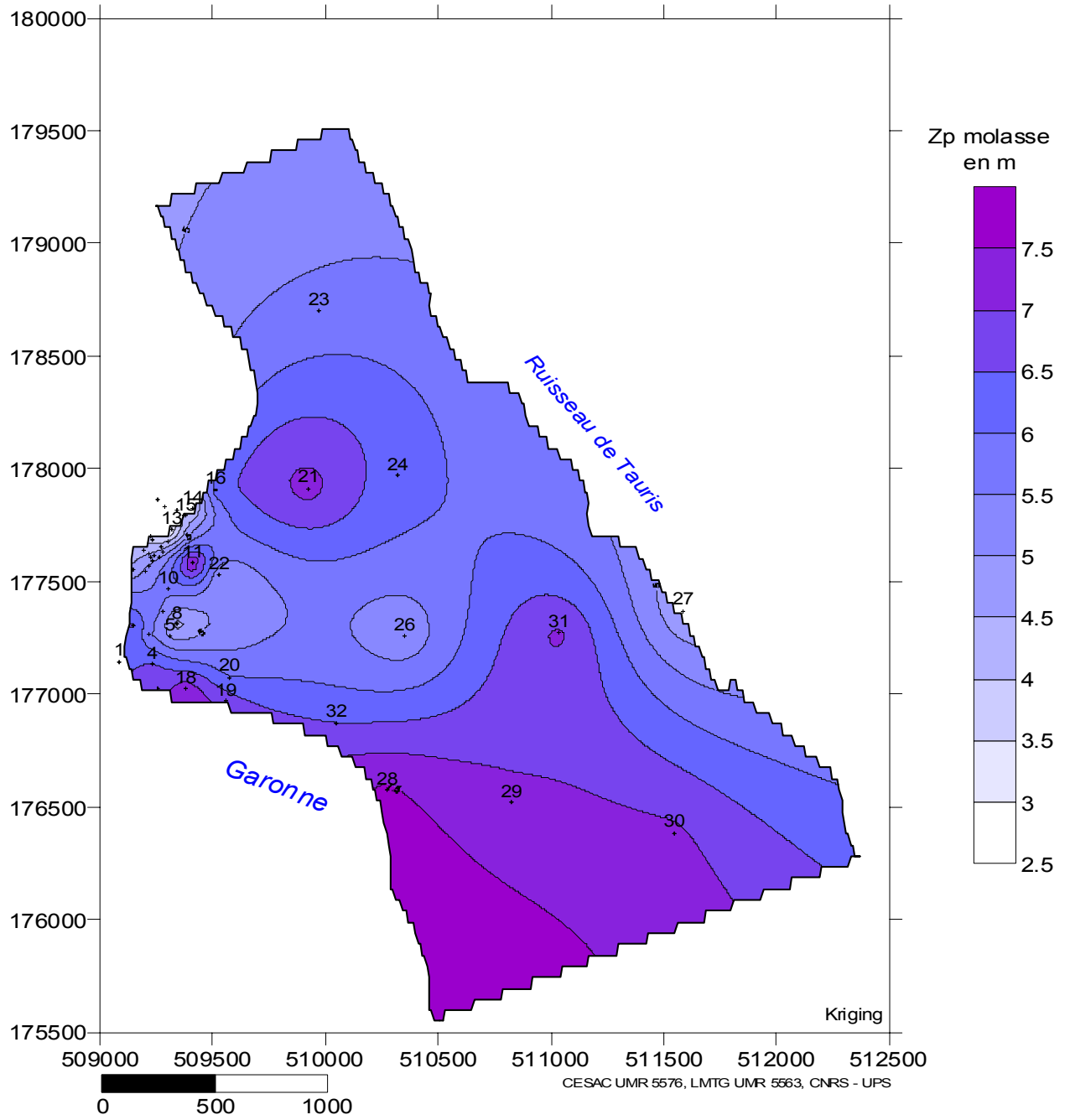


Figure V2 - 7: Répartition spatiale de la profondeur de la molasse.

C. CAS DES ELEMENTS NON CONSERVATIFS

Dans cette section C, est présenté l'application du modèle de mélange, décrit dans le paragraphe A. par l'Equation V2 - 2, à des éléments non conservatifs.

C.1. APPLICATIONS DU MODELE DE MELANGE A DES ELEMENTS NON CONSERVATIFS

C.1.1. ELEMENTS NON CONSERVATIFS CONSIDERES

Notre choix d'éléments non conservatifs s'est naturellement tourné vers les nitrates qui sont l'objet de cette étude. Puis, dans un second temps, vers des composés pouvant être impliqués dans les processus respiratoires tels que la respiration aérobie et la dénitrification (le premier pouvant induire le second). Il s'agit en l'occurrence, du carbone organique dissous en tant que traceur de dégradation de la matière organique, de l'oxygène dissous comme premier oxydant de cette dernière, du manganèse et du fer pouvant également faire partie de cette chaîne des oxydants pris en compte dans le processus d'hydrolyse de la matière organique.

Une deuxième série d'éléments considérés concerne des composés associés à l'équilibre des carbonates que sont les ions hydrogénocarbonate et calcium. Ces composés sont intéressants en tant qu'indicateurs de conditions distinctes des deux milieux Garonne / Nappe et des déséquilibres thermodynamiques induits par les processus biologiques. Les eaux de la zone humide s'avèrent en effet être plus acides que celles de la Garonne. Elles ont un pH compris entre 7,2 et 6,6 alors que celles de la Garonne sont entre 7,8 et 8,2. La plaine sédimentaire du bassin de la Garonne est dominée par des roches carbonatées calciques. HCO_3^- et Ca^{2+} sont les éléments majeurs des eaux de rivières du bassin. En général on trouve une corrélation linéaire quasiment parfaite (coefficient de corrélation proche de 1) entre la concentration en HCO_3^- et celle en Ca^{2+} pour l'ensemble des eaux du bassin (qui devient parfaite en fonction de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^+$). On peut alors soupçonner une érosion préférentielle dans les zones humides sous l'effet d'un surcroît de protons (pH plus acides) ou de pression de CO_2 qui résultent des réactions biogéochimiques.

C.1.2. ESTIMATION DES POLES DE MELANGE

L'ensemble des points de mesures sur la zone humide a été reporté dans des graphes concentration d'un élément i non conservatif (NO_3^- , O_2 , COD, Mn, Fe) en fonction d'un élément conservatif. L'élément conservatif retenu est le chlore afin de rester homogène avec le modèle $\delta^{18}\text{O} = f([\text{Cl}^-])$. Ces graphes du type $C_j^i = f([\text{Cl}^-])$ sont représentés de la Figure V2 - 8 à la Figure V2 - 16. Après examen de ces graphiques et en s'inspirant du modèle précédent ($\delta^{18}\text{O}$, Cl^-), les pôles Garonne et Nappe ont été définis de la façon suivante :

⇒ Pôles G

C_g^i (concentration du pôle Garonne) est calculé à partir de la moyenne des trois points de prélèvement sur la Garonne situés respectivement en amont, en position centrale en face au banc de galets et en aval de la zone humide. Ces concentrations sont en général très proches les une des autres (écart-type faible). Ceci nous amène une première remarque, il est difficile de quantifier localement l'impact de la zone humide sur la géochimie des eaux de la Garonne. Cela provient sûrement du fait que les eaux de la Garonne soient courantes et l'influence de la zone humide diffuse, le mélange se réalise rapidement puis est évacué. On peut supposer que c'est plutôt la succession de plusieurs zones humides qui pourrait avoir un impact mesurable dans les eaux de la Garonne.

⇒ **Pôles P**

C_p^i (concentration du pôle nappe) défini à partir de la moyenne des puits 11, 26 et 21 comme le pôle nappe stable non influencé par la Garonne et les processus biogéochimiques de la zone humide. Ils correspondent à des sites de la zone humide ou 1) la proportion d'eau de nappe est égale à 100% (Figure V2 - 4), 2) les profondeurs de la nappe et de la molasse sont parmi les plus fortes (Figure V2 - 6, Figure V2 - 7) 3) leur éloignement du lit de la Garonne et du Tauris est suffisant (Figure V1 - 1 et Figure V1 - 2) pour ne pas subir l'influence de ces derniers.

En ce qui concerne le Mn et le Fe, le point 21 est en réalité un puit fermier ouvert à l'air libre (PU21) de ce fait il est à exclure du pôle nappe car les conditions y sont trop oxydantes. Elles ne reflètent donc pas celles de la nappe profonde. Ceci se traduit logiquement par une concentration en manganèse la plus faible de la zone humide avec 0,15 ppb sous l'effet des précipitations d'oxydes. Celle en Fe de 394 ppb compte également parmi les plus faibles du site d'étude.

Les concentrations en Mn et Fe des sites 11 et 26 sont significativement différentes, respectivement 10,1 ppb et 29,3 ppb pour le Mn et 1486,7 et 525,4 pour le Fe. Dans ce cas, du fait de ces fortes dispersions, il n'est pas possible de travailler avec une moyenne de ces deux points comme pôle significatif de la nappe profonde. Nous avons choisi dans les deux cas le piézomètre dont la concentration est la plus élevée comme pôle nappe profonde, c'est à dire les conditions les plus réductrices.

Pour le Mn, c'est le site 26 qui a été choisi. Même si sa concentration en Mn n'est pas la plus élevée de la zone humide, ce site présente malgré tout le maximum de conditions requises pour le pôle P (voir choix de P ci-dessus). Les autres candidats potentiels sont, P6 (91,6 ppb) trop proche de la Garonne, P27 (168,1 ppb) trop proche de l'influence du Tauris enfin la concentration la plus élevée en Mn se trouve à la résurgence de la nappe en P13 (357,3 ppm). Il serait tentant de prendre ce dernier point comme pôle mais comme on l'a vu plus haut, les conditions d'équilibre vis à vis de l'oxygène n'ont pas l'air d'être respectées.

Concernant le Fe c'est le point 11 qui a été retenu car il possède la concentration la plus élevée en fer de la zone humide.

Les pôles Garonne (G) et nappe (P) sont représentés par un triangle vert et un rond rouge sur les Figure V2 - 8 à Figure V2 - 20 avec, en même couleur les points qui ont servi à leur calcul. Les incertitudes sur les concentrations de G et P sont reportées dans l'Annexe V2 - 3, elles sont au maximum égales à 10% (modèle (COD, Cl⁻)).

C.1.3. EVALUATION DES ECARTS DE CONCENTRATIONS RELATIVEMENT A UN MODELE DE MELANGE « IDEAL »

Les écarts de concentration d'un élément i relativement à une concentration théorique de cet élément si sa distribution répondait à un pur modèle de mélange se visualisent très bien graphiquement, sur les graphiques $C_j^i = f([Cl^-])$. La droite du mélange idéal est définie entre G et P, les écarts par rapport à celle ci sont interprétés comme une perte (ΔC_j^i négatif) si les points sont en dessous de cette dernière ou une production (ΔC_j^i positif) s'ils sont au dessus (Figure V2 - 2).

On peut estimer ces pertes ou gains (ΔC_j^i) en inversant l'équation l'Equation V2 - 2 : les G_j et P_j dans cette équation ont été calculés à l'aide des éléments $\delta^{18}O$ et Cl^- considérés comme conservatifs, les C_g^i et C_p^i (concentrations de G et P) ont été définis ci-dessus, les C_j^i sont mesurés.

Si l'on pose la concentration théorique d'un élément i n'ayant subit aucune transformation biogéochimique égale à l'expression suivante :

$$C_j^{Th,i} = G_j \times C_g^i + P_j \times C_p^i$$

Alors ΔC_j^i exprimé en pourcent (%) de cette concentration théorique s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta C_j^i (\%) = \frac{\Delta C_j^i}{C_j^{Th,i}} = \frac{(C_j^{Th,i} - C_j^i)}{C_j^{Th,i}}$$

Equation V2 - 8 : Calcul des taux de perte ou de production par les processus biogéochimiques d'un élément i en un point j de prélèvement.

Les résultats du calcul de $\Delta C_j^i(\%)$ sont reportés dans l'Annexe V2 - 1, l'incertitude sur cette grandeur est de l'ordre de 10% dans le cas le plus défavorable (Annexe V2 - 3).

C.2. PRESENTATION DES RESULTATS : REPARTITION SPATIALE DES $\Delta C_j^i(\%)$

Ces taux de production ou de consommation par les processus biogéochimiques ont fait l'objet d'une projection spatiale sur la zone humide. Cette projection à deux dimensions a été réalisée à l'aide du modèle numérique d'interpolation utilisé précédemment. Les incertitudes cumulées entre le modèle conceptuel de mélange et le logiciel d'interpolation numérique sont de l'ordre de 20% (Annexe V2 - 3).

Nous allons maintenant nous attacher à décrire les variations de la grandeur $\Delta C_j^i(\%)$ et plus spécifiquement au sein du méandre de la zone humide. En effet, cette partie de la zone humide est le théâtre de forts échanges entre le fleuve et la nappe, en particulier en bordure de Garonne : les gradients de pourcentages d'eau de Garonne et de nitrates y sont élevés en quelques mètres. C'est probablement dans cette zone que l'activité biologique est la plus intense. Les variations spatiales de la variable $\Delta C_j^i(\%)$ focalisées sur cette partie spécifique de la zone humide sont représentées sur les Figure V2 - 9 à Figure V2 - 21.

C.2.1. LES NITRATES

Trois zones distinctes se dégagent (Figure V2 - 9) :

⇒ La première où les pertes en nitrates sont les plus intenses, cette surface de la zone humide est constituée par une bande limitée par les deux courbes -20% (orange) avec au centre un maximum -70% (rouge). Elle débute au sud de la zone humide avec une largeur d'environ 400 m centrée sur le puits 17 et 18, pour passer par son maximum de largeur de 600 m au niveau du point 4 en se rétrécissant au point 7 (250 m de large) et se prolonge en un étroit boyau à l'est de la ripisylve (50 m à l'est de 6 puis 100 m centré sur BG1) pour se termine au point BG9.

⇒ La deuxième où les taux de pertes nitrates sont compris entre -20% et +20%, cette zone est située au centre et au nord est. Du fait de l'incertitude liée au modèle, on peut considérer que dans cette zone (jaune foncé) les processus physico-chimiques et biologiques de production et de consommation des nitrates s'équilibrent (nitrification, dénitrification...).

⇒ La troisième zone concerne la ripisylve entre les points RI1 et RI2, en passant par 9, dans laquelle il y a une production de nitrates supérieure à 20% pouvant atteindre 60%, 70% par endroits (9, RI64, RI68, RI2). Bien que les points au sud soient plus riches en eau de Garonne (70% à 60%, RI1) que ceux au nord (20%, RI2), la ripisylve se caractérise toujours par une production de nitrates avec un gradient croissant de RI1 (10%) à RI2 (70%).

Enfin en dehors (ou au sein) de ces trois grosses tendances, il existe des variations locales comme :

- En bordure de la première tendance entre 1 et 2, il y a une légère production de nitrates (1 à 10%). Au sein toujours cette même tendance, les pertes en nitrates au point 8 sont moins fortes (-10% à -20%).
- Aux points 13 et 14 où respectivement, il y a une forte perte (-50%) et une forte production de nitrates (+60%) bien que l'on soit en sortie de nappe pour ces deux points.
- Enfin, au sein de la ripisylve, RI65 est un point singulier par rapport aux autres car il se caractérise par un taux de pertes de l'ordre de -30% à -40%, aussi doit il faire parti de la première tendance plutôt que de celle de la ripisylve.

Ces anomalies locales du taux de perte ou de production en nitrates correspondent à des changements locaux des conditions physico-chimiques et/ou biologiques.

Concernant le banc de galet, BG1 et BG9 au sud du banc accusent des déficits en nitrates conséquents (-60%, -70%, Annexe V2 - 1). Au contraire, pour la partie nord, la tendance semble être à la production (20% à 40%) de nitrate ou à l'équilibre (0% en BG17b, BG18n les plus au nord). Ce comportement des ΔCNO_3^- nord sud n'est pas sans rappeler celui de la ripisylve.

C.2.2. L'OXYGENE

Le premier constat que l'on peut faire est le suivant, mis à part les points 11 et BG1 (0% à 10%), l'ensemble de la zone humide présente des déficits significatifs en oxygène, c'est à dire inférieurs à 20% (Figure V2 - 11).

On peut distinguer deux tendances dominantes :

⇒ La première où les consommations en oxygène sont les plus fortes et comprises entre -40% et -70%. Cette surface délimitée par deux courbes à -40%, débute au sud de la zone humide sur une largeur d'environ 500 m centrée sur le puits 4, 17 et 18 (-60 à -70%) puis se rétrécit (120 m) entre des points 2 et 8. Elle prend alors une forme de lobe allongé d'une largeur maximale de 200 m au niveau du point 7 (-40% à -50%), minimale (130 m) au niveau des points 6 et du sud de la ripisylve RI1 et 9 (-70%). Elle se termine alors en prenant une forme de bande fine (50 m) qui englobe le centre de la ripisylve (RI63, RI64, RI65). Cette bande semble se poursuivre en s'élargissant progressivement de BG9 en passant par 13 pour se terminer en 14 (150 m, -70%). Toutefois, sur cette portion, ces fortes consommations semblent liées à la singularité de ces points (effet local ?).

⇒ La deuxième est constituée par la zone centrale (11, 22) et nord. Ces zones présentent des consommations en oxygène moins fortes comparées à celles de la zone précédente et de l'ordre de -20% (-40% à 0%).

Indépendamment de ces tendances majoritaires, on peut distinguer des variations plus locales et brutales, par exemple : aux points 2 et 8 où les consommations en oxygène sont moins faibles (-30% à -20%), aux points 11, 16 et BG1 pour lesquels les consommations sont encore moins faibles voire nulles (-20% à 0%), ou bien au contraire des points dont la consommation en oxygène est localement plus élevée comme en 13 et 14 (-60% et -80%).

Du point de vue des compartiments fonctionnels, le sud (RI1, 9) et le centre (RI63, RI64, RI65, RI66) de la ripisylve sont plus déficitaires en oxygène (-60% à -40%) que le nord (-30% à -10%). Par manque de mesures, il n'est pas possible de tirer de tendance concernant les sites du banc de galets.

C.2.3. LE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)

La zone humide peut se partager en deux régions délimitées par la courbe 0% passant par le point 11 : une petite moitié nord où il y a « production » de COD et à l'opposé la partie sud, déficitaire en COD (Figure V2 - 13).

⇒ Dans la partie sud les « consommations » en COD sont significatives au sud de la courbe -20% qui débute en BG9 pour passer au centre de la ripisylve entre RI60 et RI66 et finir au sud de 22. Dans cette partie sud, c'est encore plus au sud que les plus fortes pertes en COD sont enregistrées (inférieures à -50%) et en particulier autour d'un axe orienté sud est passant par 2, 3, 4, 18 et 19 où elles s'élèvent à -70%.

⇒ Dans la partie nord, c'est aux environs des points RI2, BG14t, 15 et 14 que l'on trouve les taux de production de COD les plus forts.

Au sein de la zone sud quelques points diffèrent localement de la tendance générale comme les pertes moindres en 7 et 9 (-10% à -20%) et au contraire le point RI63 où les pertes sont plus fortes (-70%).

La ripisylve est caractérisée par un gradient croissant de production allant de -40% (RI1) au sud pour atteindre 40% au nord (RI2), avec en son centre des taux compris entre -/+20%. Le banc de galet semble également suivre la tendance générale, pertes au sud production au nord.

Remarque : Lors de la représentation des ΔCOD (%), nous avons retiré la valeur du point 13 qui nous a paru aberrante à +1446% (Annexe V2 - 1). Cela provient sûrement, comme expliqué antérieurement, du fait que nous sommes juste en sortie de la nappe et donc pas en situation d'équilibre physico-chimiques.

C.2.4. LE MANGANESE

Six valeurs de ΔMn (%), comprises entre 500% et 2000% paraissent élevées (P6, P13, P27, BG-17b, RI65), mais à priori aucune raison notable ne nous permet de les exclure (Annexe V2 - 1).

La zone humide peut se découper en deux influences délimitées par la courbe où les bilans en manganèse sont nuls (Figure V2 - 15).

La partie de la zone humide où les ΔMn (%) sont positifs est constituée par un tiers sud où les taux de production peuvent atteindre 100% à 200% en 4, 20 et 19. Cette zone de production se prolonge le long de la rive ouest, pour former un lobe qui englobe les points 6 où les taux de production sont les plus forts (2391%) et RI65 (697%).

La partie centrale et nord de la zone humide se caractérise par les taux de Mn négatifs, pertes pouvant atteindre 300% par secteur.

Les points 13 et RI2 forment une enclave singulière où la production de manganèse est de l'ordre de 100% à 800%.

Dans la ripisylve, mis à part RI2 (78%), RI65 (697%), les déficits en manganèse sont de l'ordre de -80% à 100%. Toutefois RI1 avec -28% accuse un déficit moindre.

Le banc de galet présente d'une façon générale, mis à part BG - 17b (1792%), des taux de pertes en Mn proches de -100%.

C.2.5. LE FER

On peut définir deux régions distinctes au sein de la zone humide (Figure V2 - 17) :

Au sud une zone de forts excès en fer, délimitée par la bande 0%, -20% (jaune foncé), au sud de cette bande les ΔFe (%) peuvent atteindre 40% (20) à 120% (17). Cette région excédentaire en fer se prolonge le long de la côte ouest pour englober à la fin 6 (60%), BG1 (159%), RI65 (334%) et RI1 et RI64 où les taux sont proches de 0%.

A l'opposé, une large région centrale et nord présente autour des points 10, 11 et 22 présente des déficits en fer allant de -20% jusqu'à -80%.

Dans la ripisylve mis à part RI1 et RI64 (0%) et RI65 (159%), les pertes en fer sont de -30% à -60%.

Le sud du banc de galets se caractérise par des taux de production allant de 0% à 60% (Annexe V2 - 1) à l'opposé du nord où les ΔFe sont négatifs (-30% à -60%).

C.2.6. LES IONS HYDROGENOCARBONATES (HCO_3^-) ET CALCIUM (Ca^{2+})

On définit deux zones de fortes productions (25% à 95%, Figure V2 - 19) en ions hydrogénocarbonates. Une première au sud-ouest de la zone humide centrée sur le point 4 (pic à 95%) incluant le point 20 (pic à 45%) d'une largeur maximale de 650 m par rapport à la rive. La deuxième, un peu plus au nord-ouest de la première, est centrée sur les points RI1 et GI1 (pics à 95%), d'une largeur maximale de 180 m depuis la rive au niveau de RI1 ; elle inclut l'ensemble des points de la ripisylve ainsi que BG9 et BG10. Ces deux zones sont jointes par une bande d'une largeur de 150 m (niveau du point 7) où la production est moindre (+25%).

Au centre et au nord-est de la zone humide, subsiste un large plateau centré sur les points 11 et 16 où la production en ions hydrogénocarbonates est nulle (0% à 15%).

La zone de forte production en calcium (20% à 90%, Figure V2 - 21) s'étend tout le long de la rive ouest du site d'étude. Au sud-est elle débute par une zone centrée sur le point 4 où la production en calcium culmine à plus de 80 % ; sa largeur à ce niveau là est d'environ 600 m (par rapport à la rive). Puis tout en longeant la rive, elle passe par une bande plus étroite (130 m) où la production en calcium est comprise entre 20% et 50%. Enfin elle se termine au nord-ouest, par une zone centrée sur les points RI1 et BG1 (pics à 90%) d'une largeur de 200 m, incluant BG9 et BG10 et la ripisylve. A noter que dans ce dernier compartiment les gradients de production en calcium sont très forts (lignes iso-taux de production très resserrées).

Dans la partie nord-est et au centre de la zone humide les taux de production en calcium très faibles (0% à 20%) et forment un arc de cercle passant par les points 16, 11 et 22.

Ces deux répartitions ΔHCO_3^- et ΔCa^{2+} montrent de fortes similitudes.

La ripisylve présente de forts gradients de production de ces deux ions du nord au sud et de l'est à l'ouest (30% à 90%). Pour le banc de galet il n'est pas possible de tirer une tendance.

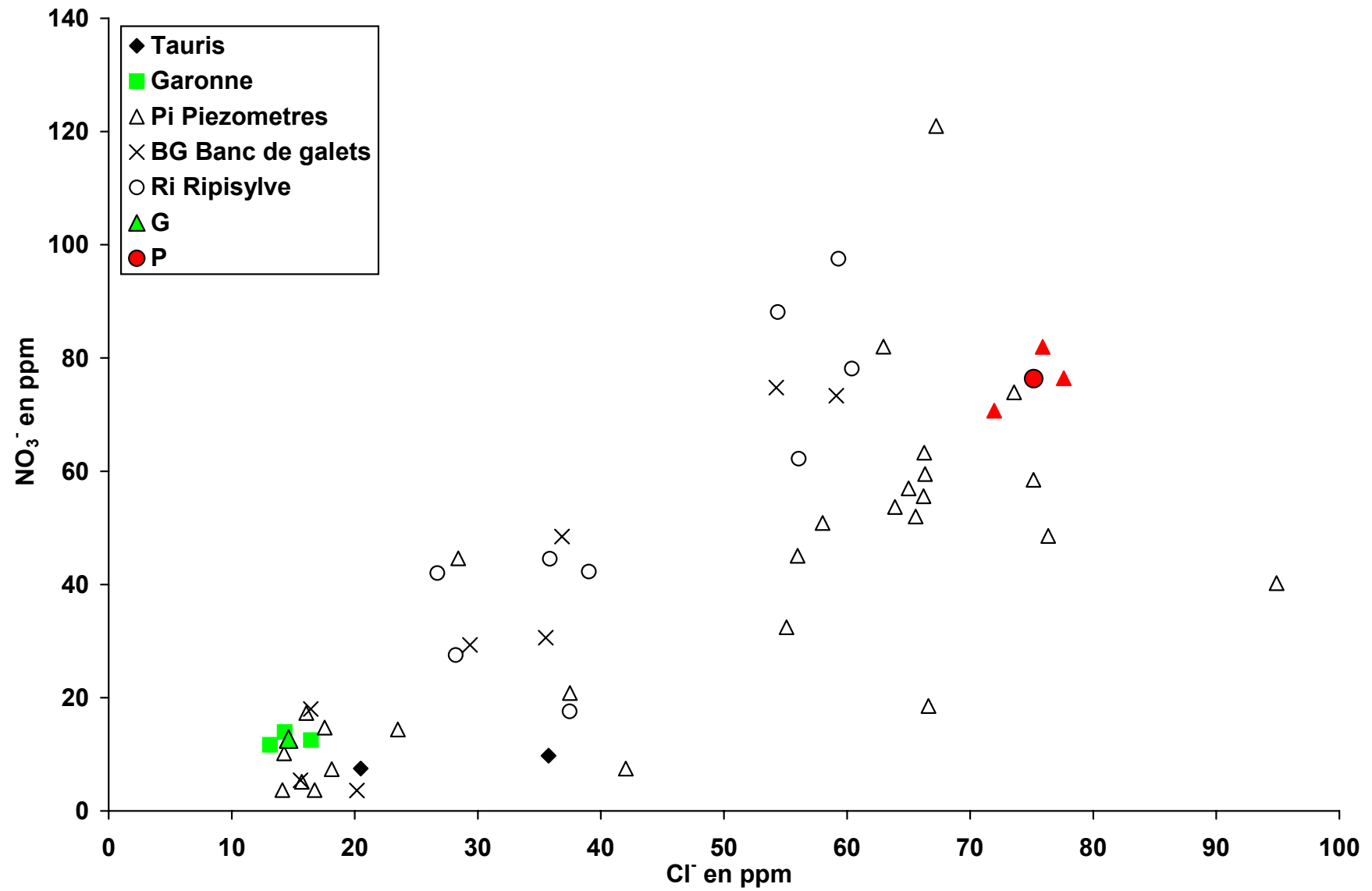


Figure V2 - 8 : Concentrations en nitrates en fonction des concentrations en chlore

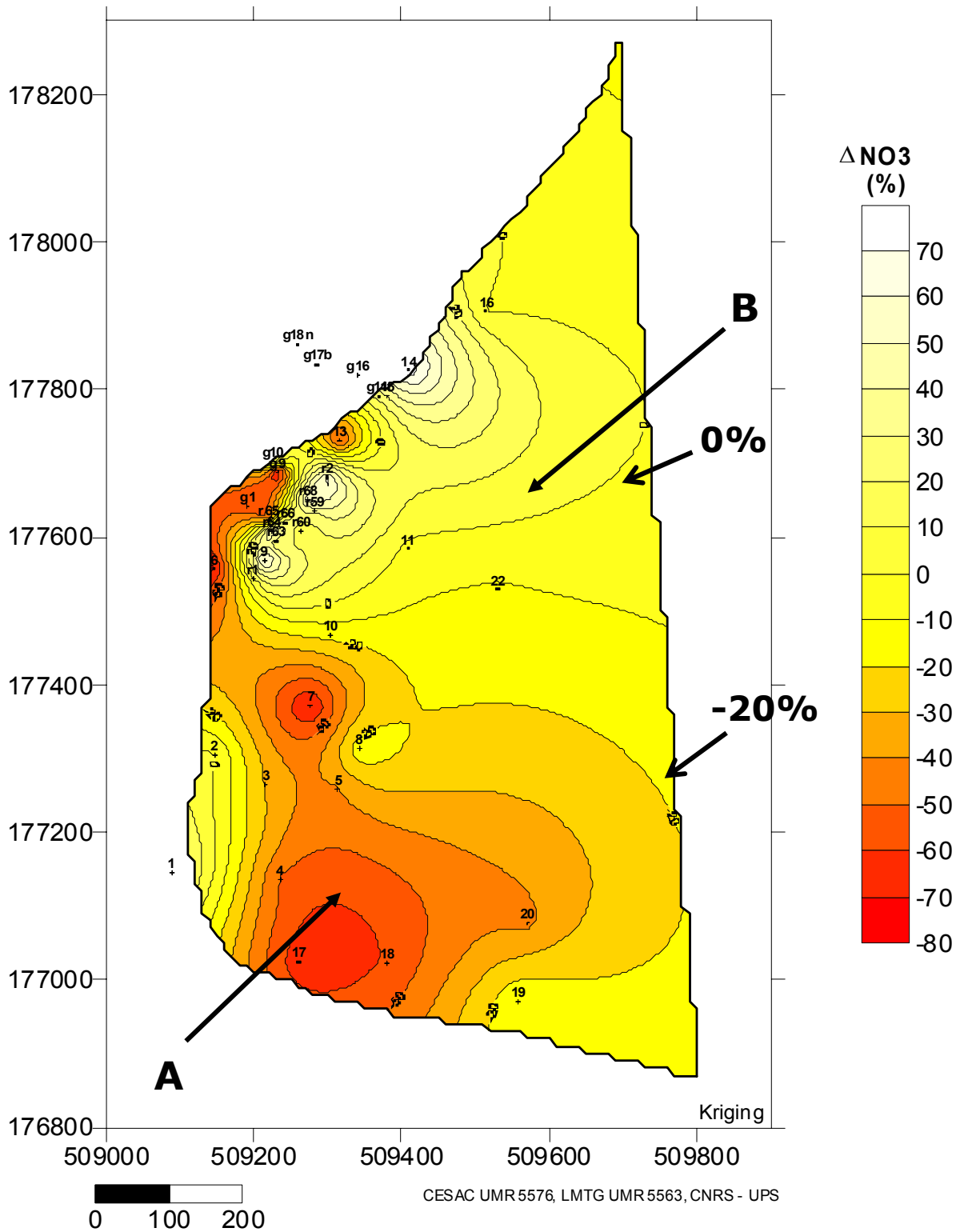


Figure V2 - 9 : Répartition spatiale des taux de production ou de consommation en nitrates.

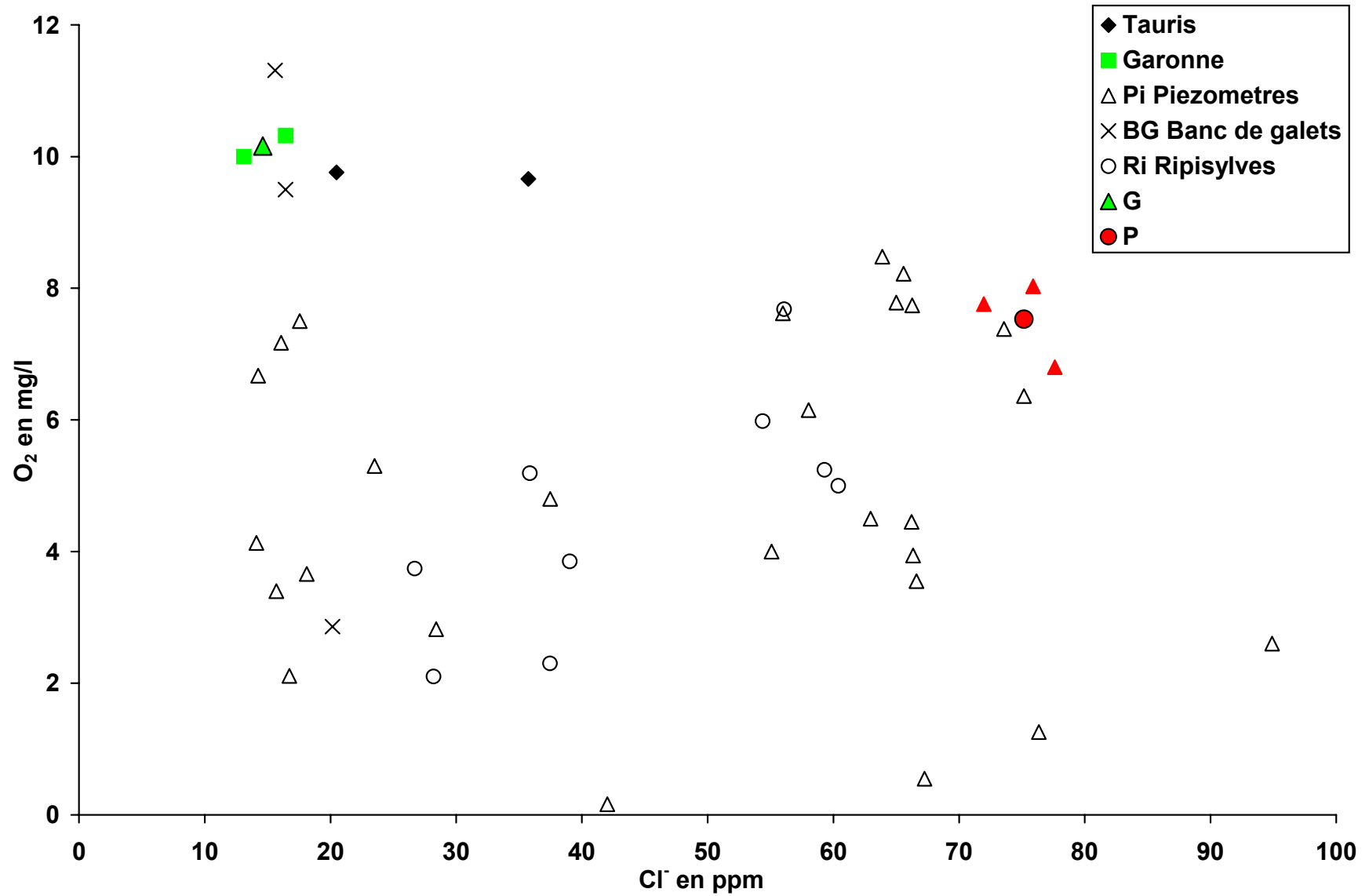


Figure V2 - 10 : Concentrations en oxygène en fonction des concentrations en chlore.

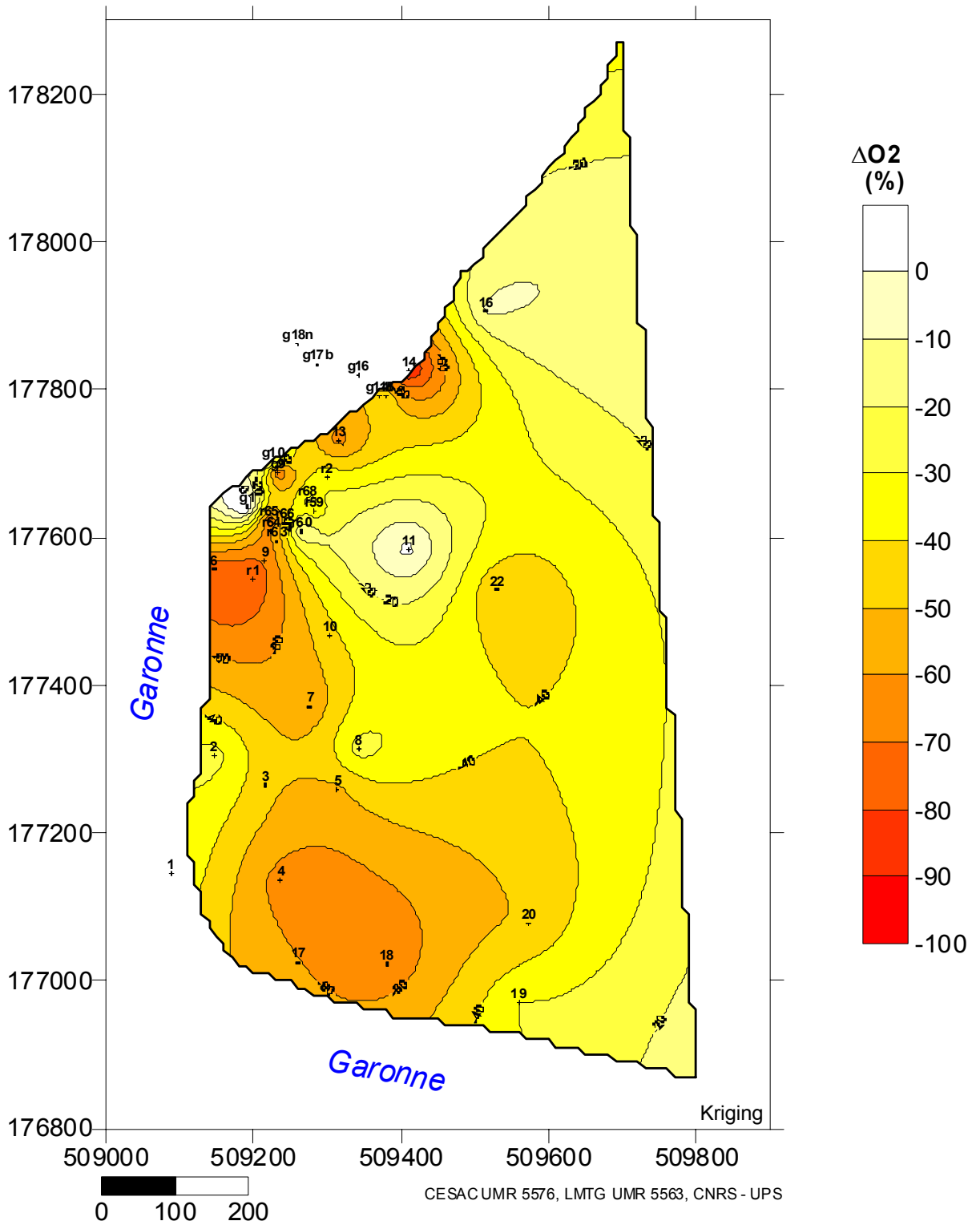


Figure V2 - 11 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production en oxygène.

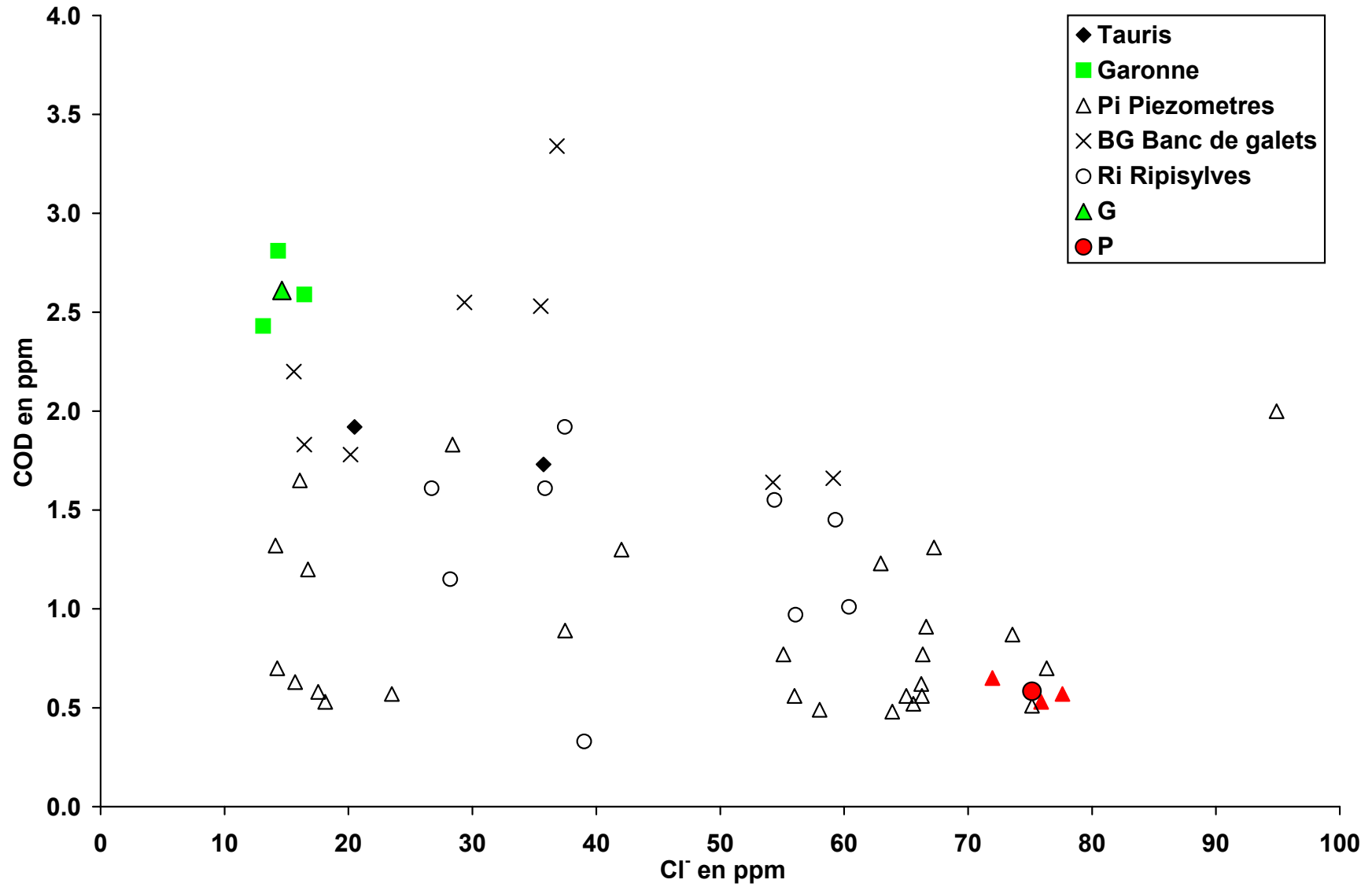


Figure V2 - 12 : Concentrations en COD en fonction des concentrations en chlore.

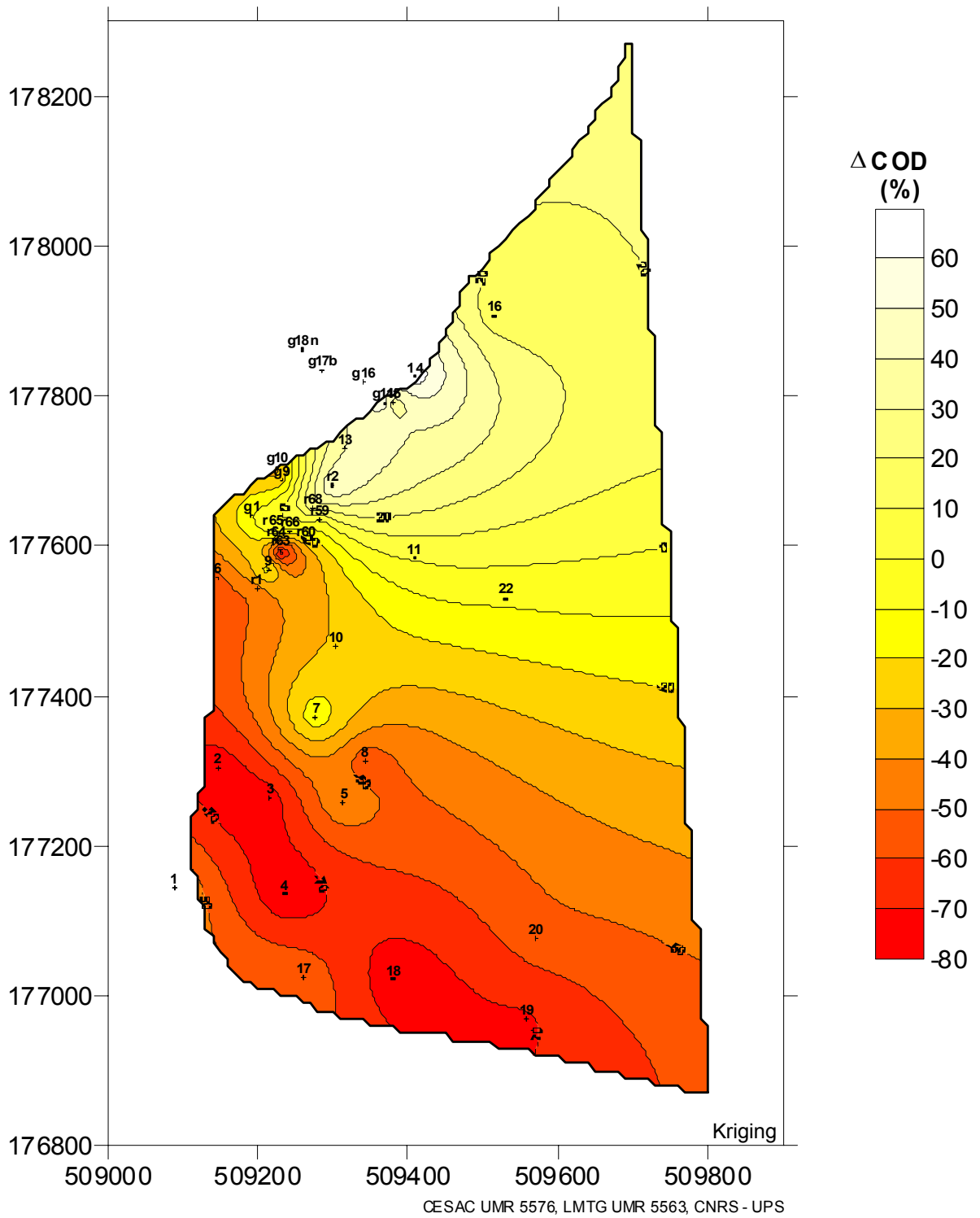


Figure V2 - 13 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production de COD.

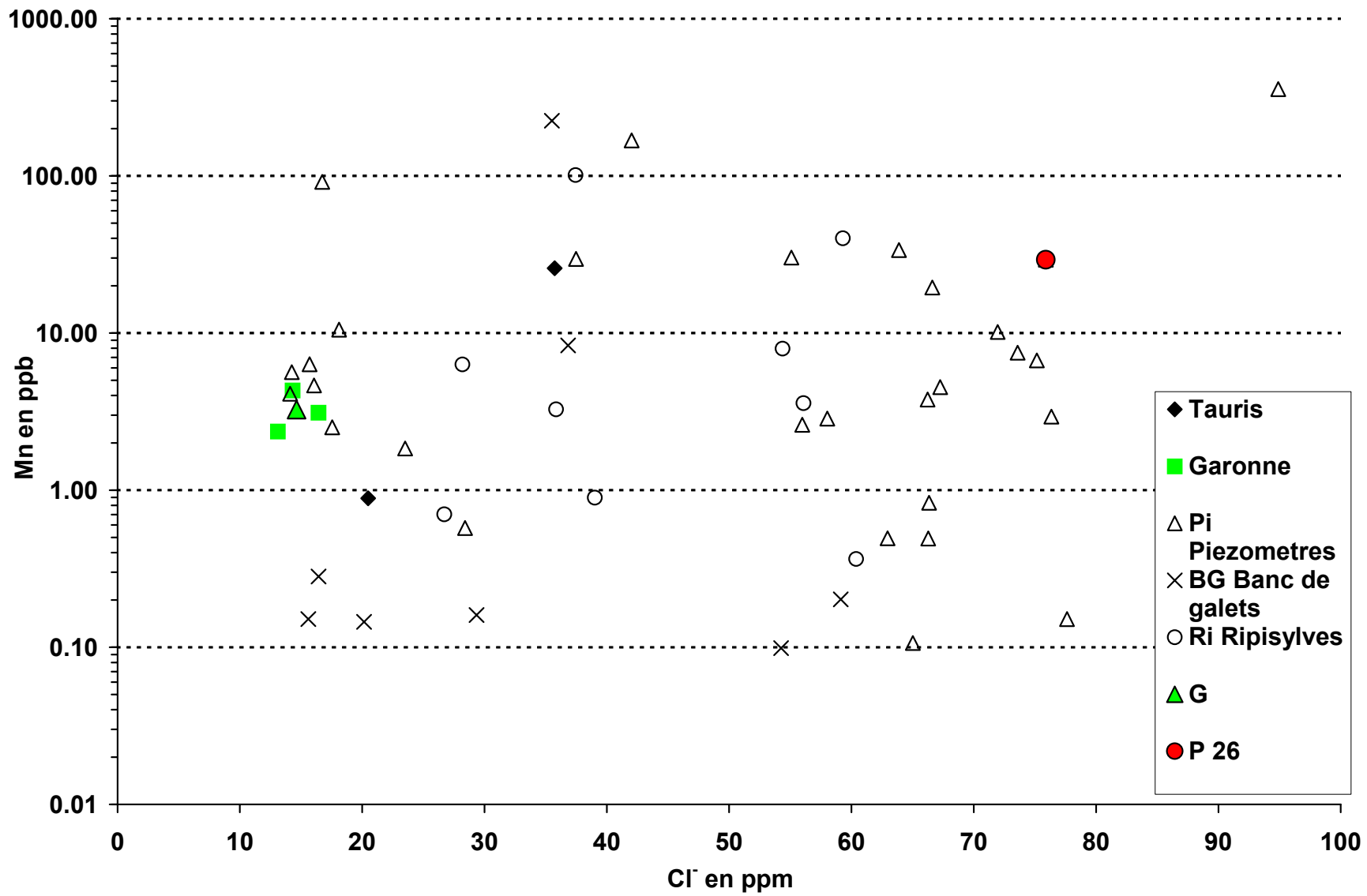


Figure V2 - 14 : Concentrations en manganèse en fonction des concentrations en chlore.

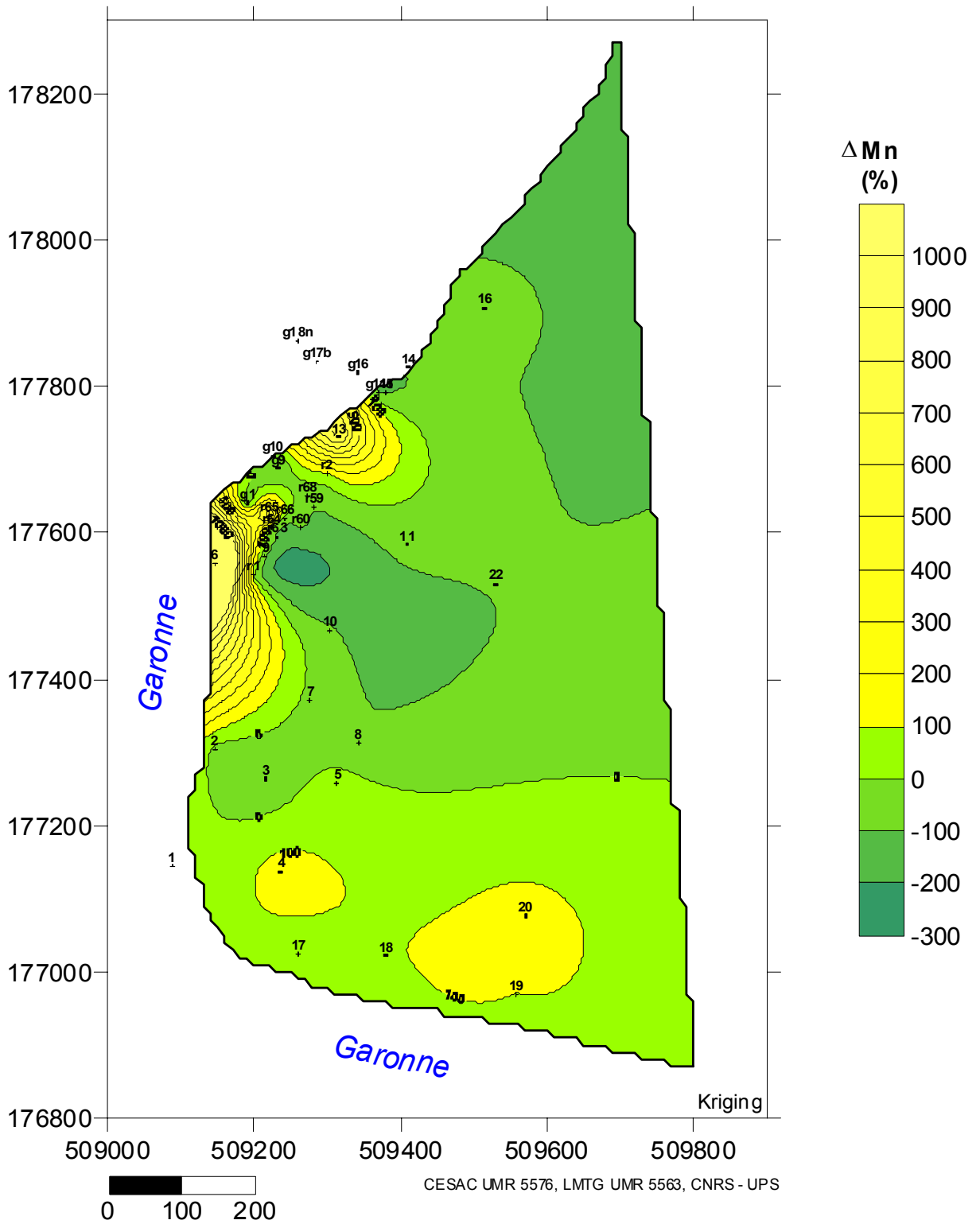


Figure V2 - 15 : Répartition spatiale des taux de production ou de perte en manganèse.

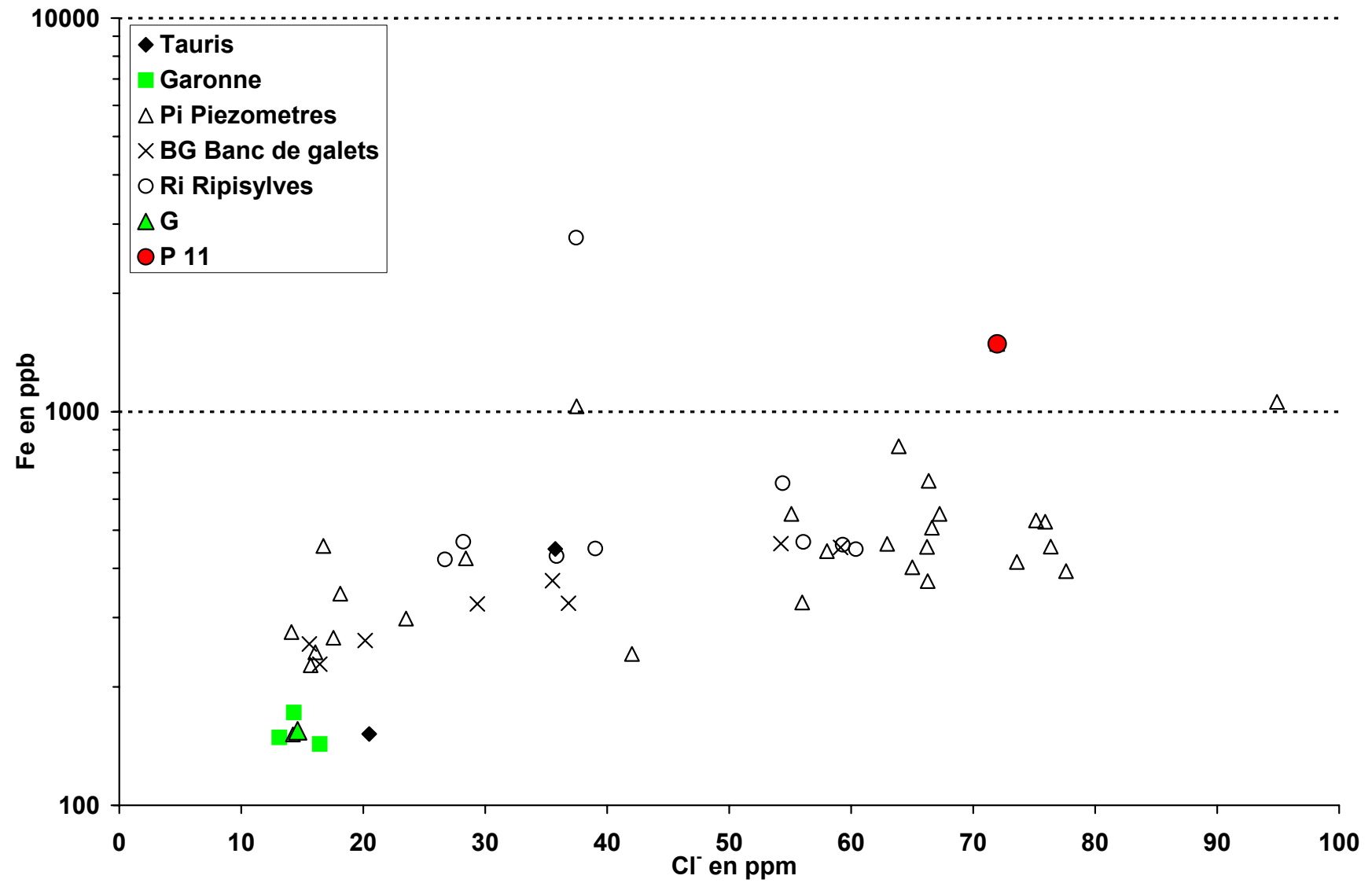


Figure V2 - 16 : Concentrations en fer en fonction des concentrations en chlore.

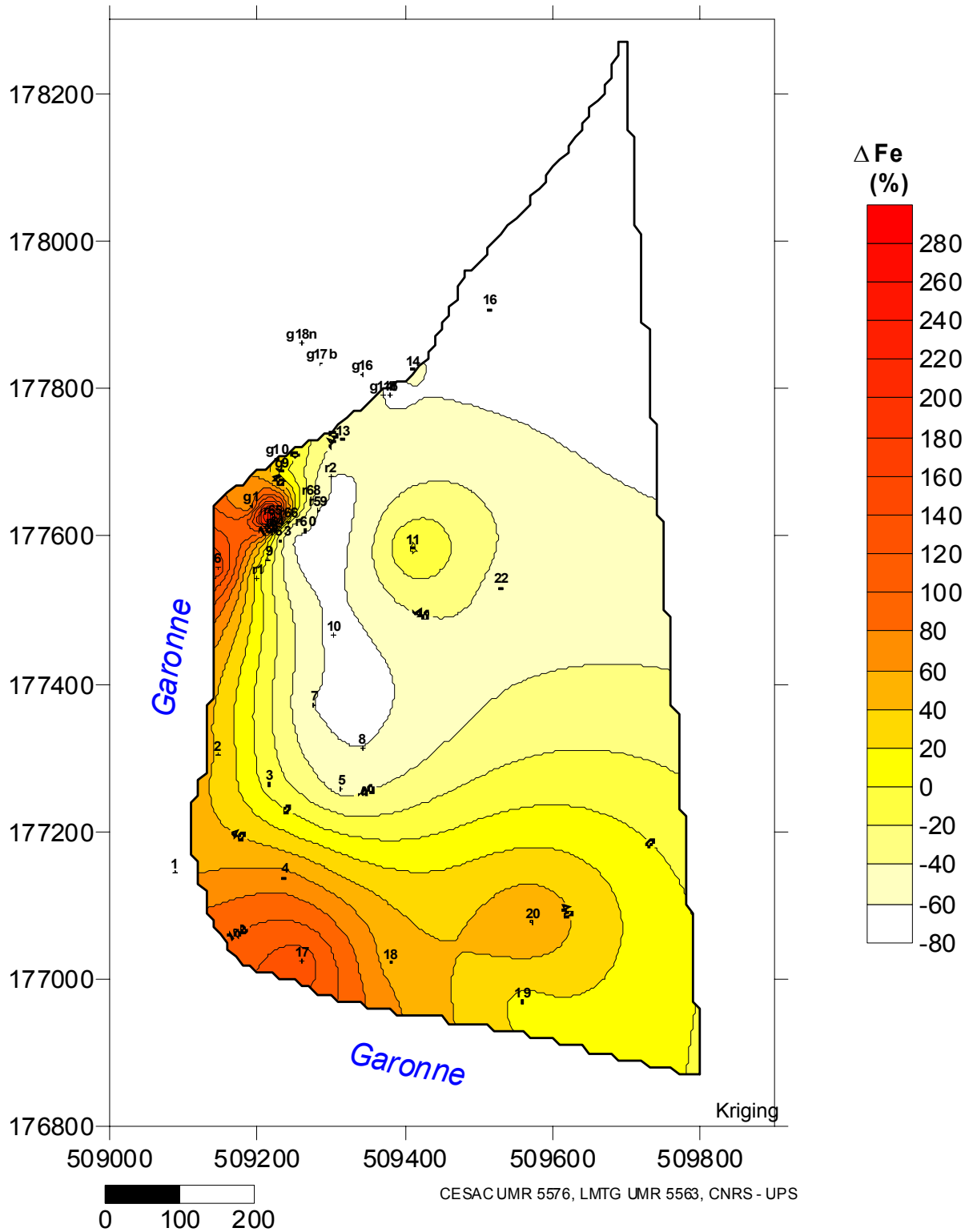


Figure V2 - 17 : Répartition spatiale en taux de production ou de perte de fer.

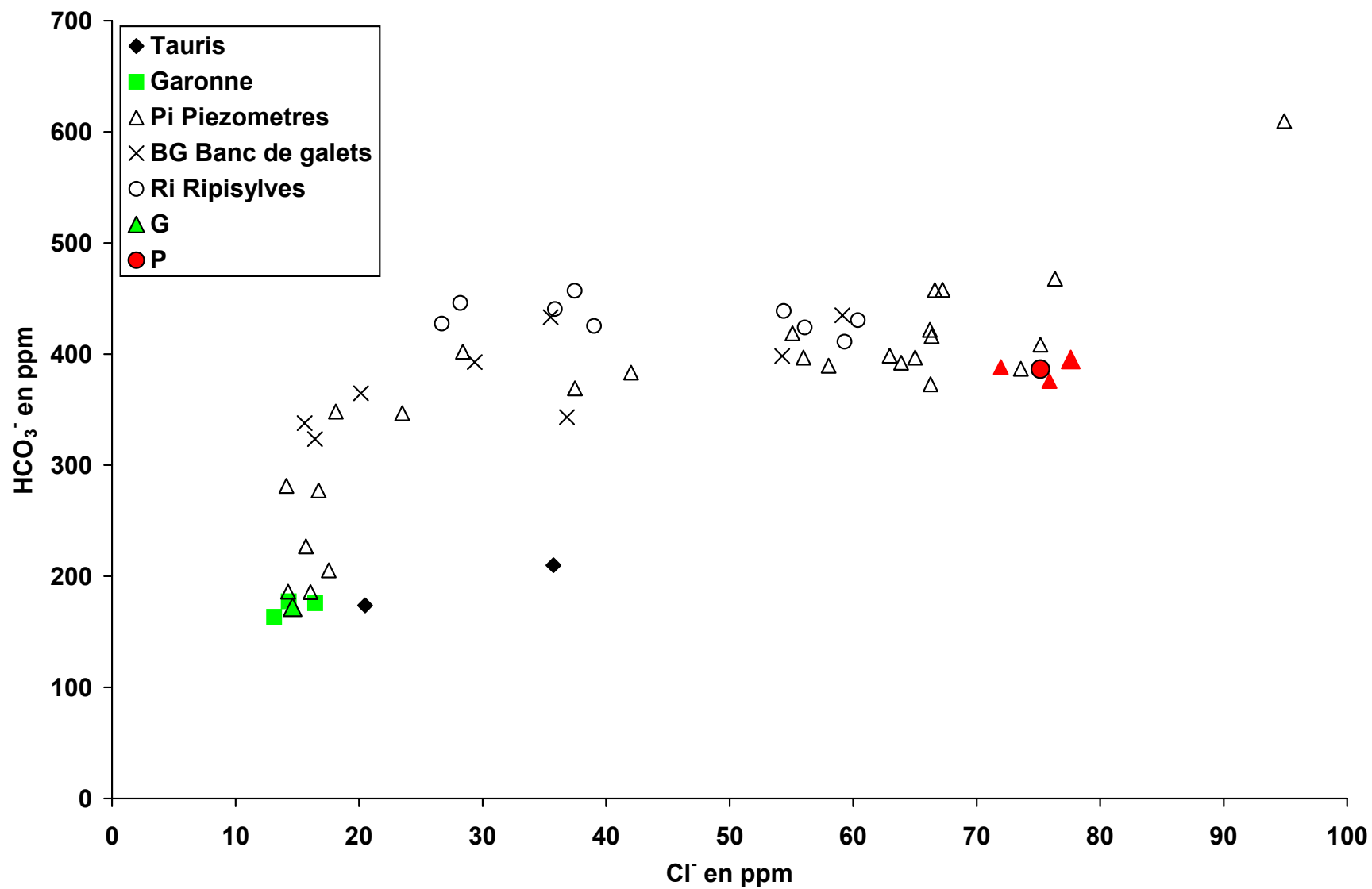


Figure V2 - 18 : Concentrations en ions hydrogénocarbonates en fonction des concentrations en chlore.

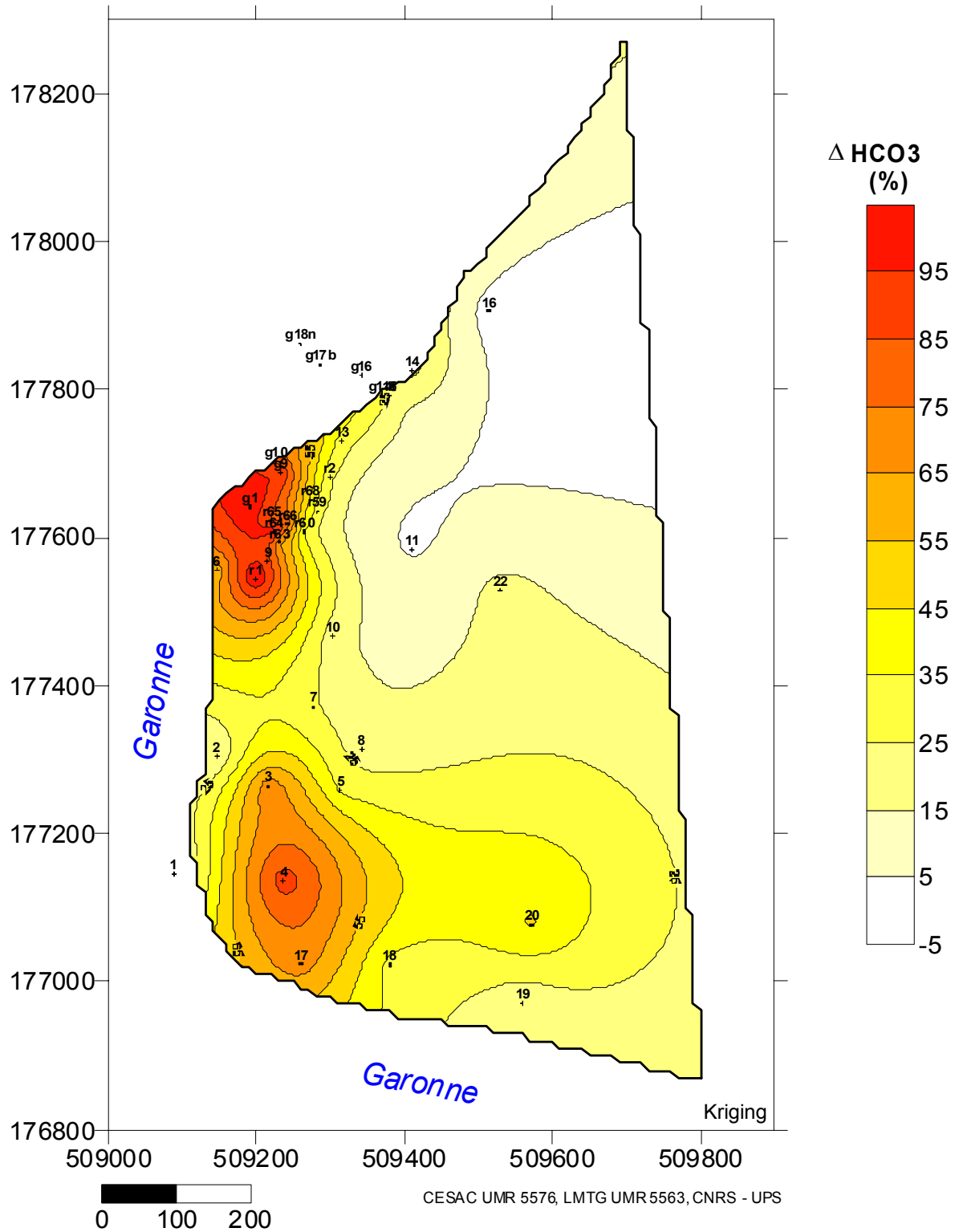


Figure V2 - 19 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production d'ions hydrogénocarbonates.

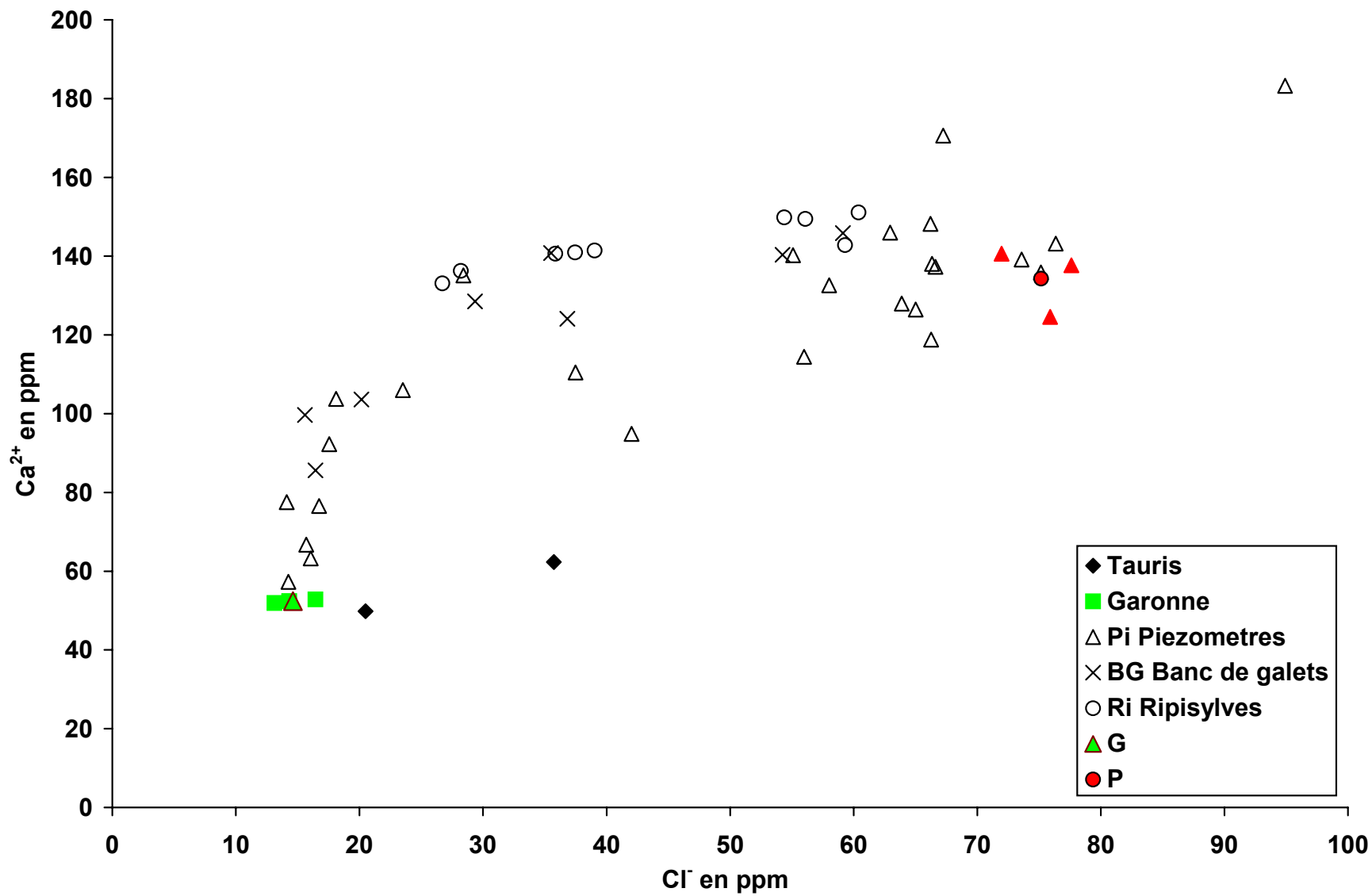


Figure V2 - 20 : Concentrations en calcium en fonction des concentrations en chlore.

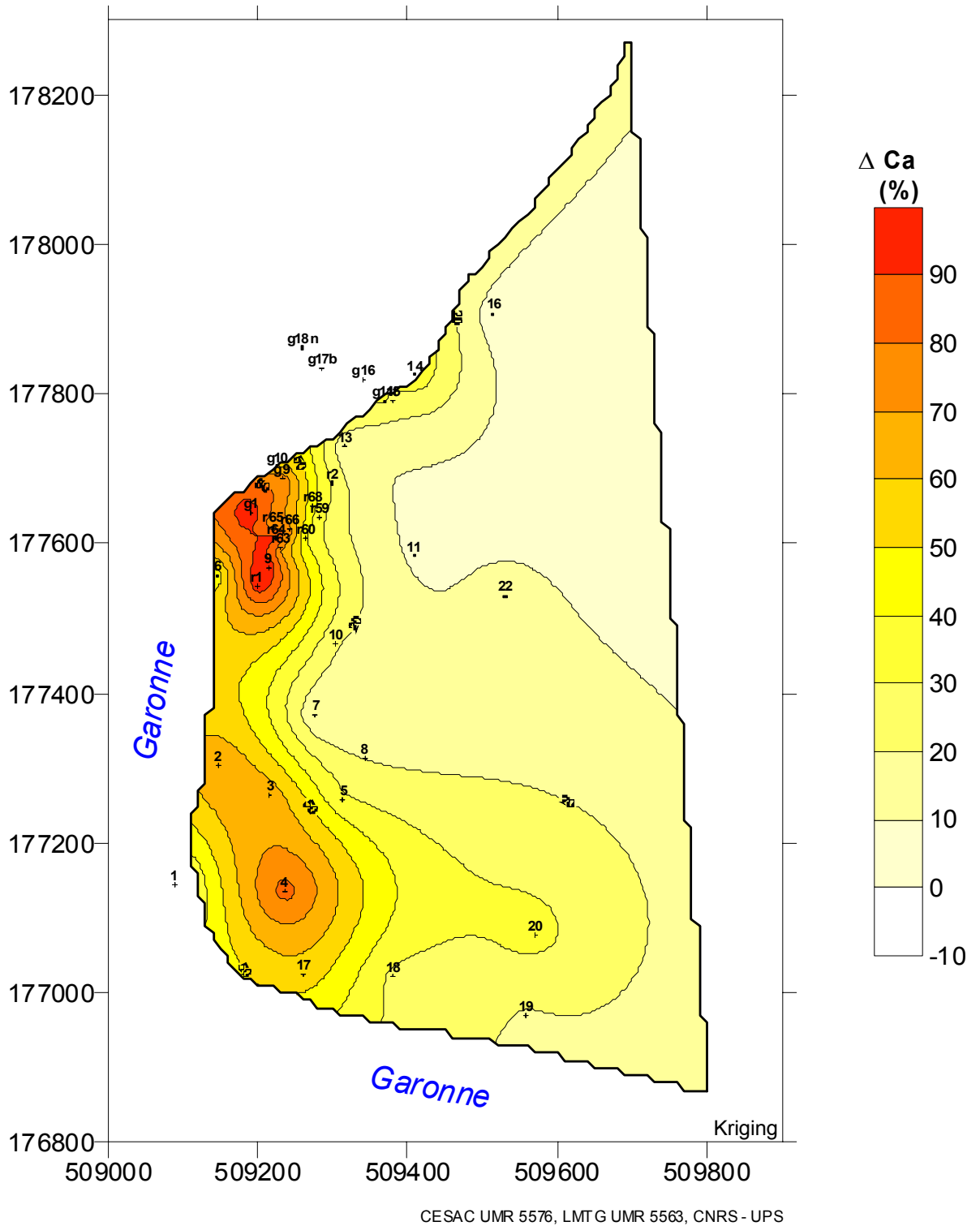


Figure V2 - 21 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production en calcium.

C.3. IDENTIFICATION DE ZONES AUX CARACTERISTIQUES DIFFERENTES (SUR LA BASE DE LEURS $\Delta C_j^i(\%)$) DANS LA ZONE HUMIDE :

L'analyse globale des répartitions spatiales des $\Delta C_j^i(\%)$ sur l'ensemble de la zone humide pour les divers éléments et composés retenus a permis d'identifier deux zones principales aux caractéristiques différentes. Si l'on se base sur les variations des taux de nitrates (Figure V2 - 9) on peut définir ces deux zones globalement dans une opposition nord sud séparée par la ligne 0% : au sud des pertes en nitrates dans la zone A de l'ordre de $-70\% < \Delta \text{NO}_3^- < -20\%$, à l'opposé des gains dans la zone B s'échelonnant de $0\% < \Delta \text{NO}_3^- < 70\%$. On retrouve cette même opposition concernant le carbone organique dissous (COD).

Les caractéristiques de ces deux zones diffèrent tout d'abord de celles de la Garonne et de la nappe, identifiées comme les deux pôles de mélange, et se singularisent par une large gamme de variations de ΔC_j^i . Dans la mesure où l'on peut attribuer ces différentes caractéristiques à des fonctionnements biogéochimiques et/ou physico-chimiques différents on peut parler de zones fonctionnelles distinctes.

Ces zones sont respectivement (Figure V2 - 9) :

- 1) **Zone A** : Cette zone s'étend de la partie Sud Ouest de la zone humide (17, 18, 19, 20) pour se prolonger au Nord Ouest (3, 4, 5, 7), dans la partie sud du banc de Galets entre la ripisylve et la Garonne (6, BG1, RI65, BG9). Elle recouvre globalement une zone de contact entre les eaux de Garonne entrant dans la zone humide et les eaux de nappe.
Cette zone présente les caractéristiques suivantes $\Delta \text{COD} \ll 0$, $\Delta \text{O}_2 \ll 0$, $\Delta \text{NO}_3^- \ll 0$, $\Delta \text{Mn} \gg 0$, $\Delta \text{Fe} > 0$, $\Delta \text{HCO}_3^- \gg 0$, $\Delta \text{Ca}^{2+} \gg 0$.
- 2) **Zone B** : Ce secteur englobe, la partie centrale (10, 11, 22), la ripisylve à l'exclusion de RI65 et le Nord de la zone humide (BG14t, 15, 14, 16) et correspond globalement à une zone de sortie de nappe vers le fleuve.
Les caractéristiques de cette zone sont les suivantes : $\Delta \text{COD} > 0$, $\Delta \text{O}_2 < 0$, $\Delta \text{NO}_3^- > 0$, $\Delta \text{Mn} < 0$, $\Delta \text{Fe} < 0$, $\Delta \text{HCO}_3^- \approx 0$, $\Delta \text{Ca}^{2+} \approx 0$.

Les caractéristiques décrivant chaque zone sont majoritaires dans la zone en question, mais cela n'exclut pas des variations locales, ponctuelles différentes de cette tendance globale. Dans la zone B, c'est par exemple le cas de la ripisylve dans laquelle les pertes en HCO_3^- , ΔCa^{2+} sont fortes ($\Delta \text{HCO}_3^- \gg 0$, $\Delta \text{Ca}^{2+} \gg 0$), toutes les autres caractéristiques étant vérifiées par ailleurs. Le point 13 semble se comporter vis-à-vis de certains éléments comme la zone A (ΔO_2 , ΔNO_3^- , ΔMn), où au contraire comme la B (ΔCOD , ΔFe , ΔHCO_3^- , ΔCa^{2+}), mais nous ne traiterons pas ce genre de variations très locales dans cette étude.

Nous allons maintenant tenter d'identifier et de discuter les processus biogéochimiques et/ou physico-chimiques pouvant être à l'origine des caractéristiques distinctes de ces zones. Dans le but de simplifier ces interprétations nous allons tout d'abord nous intéresser à un premier ensemble de variables (ΔCOD , ΔO_2 , ΔNO_3^- , ΔMn , ΔFe) puis, à un deuxième ensemble de variables (ΔHCO_3^- , ΔCa^{2+} , ΔCOD , ΔNO_3^- , pH).

C.4. INTERPRETATION DES MECANISMES BIOGEOCHIMIQUES A L'ORIGINE DES CARACTERISTIQUES DISTINCTES DE CES ZONES

C.4.1. PREMIERE INTERPRETATION : CAS DES VARIABLES ΔCOD , ΔO_2 , ΔNO_3^- , ΔMn , ΔFe

Il est tout d'abord pertinent de constater que, sur la totalité de cette portion de zone humide en bordure de Garonne (zone A et B réunies), on observe uniquement des déficits en oxygène. Ils sont répartis entre -20% et -100%. Ceci tend à démontrer l'existence d'une activité aérobie sur l'ensemble de cette superficie.

1) Zone A

a) Précisions concernant les caractéristiques de la zone A

Dans cette zone A, comme on peut le voir sur les Figure V2 - 9, Figure V2 - 11 et Figure V2 - 13, on assiste conjointement à des pertes en nitrates, en oxygène ainsi qu'en carbone organique dissous. Au cœur de cette zone, le long d'une dorsale constituée par les points 17, 18 (les plus au sud), 7, 6 et BG1, RI65, BG9 (plus au nord), les taux de pertes peuvent atteindre respectivement pour ces trois éléments -70%, -70% et -80%. Ces 3 variables varient de façon identique, avec des pertes moins fortes en périphérie de cette dorsale et des maximums au centre, c'est en particulier le cas pour les nitrates et l'oxygène.

En effet, au voisinage de cet axe 18 et 6, on peut superposer la zone où les taux de perte en nitrates augmentent de -30% à -60% au niveau de l'axe, avec celle de l'oxygène ou respectivement les taux varient de -40% à -70%.

La grandeur ΔCO_2 se comporte de façon très similaire, mais avec un léger décalage dans l'espace vers la côte ouest, les pics de consommation en COD se situent alors plutôt autour des points 2 et 3 au lieu de 6 et 7 pour les deux autres éléments.

C'est également dans ce secteur sud, sud-ouest que le manganèse (Figure V2 - 15) et le fer (Figure V2 - 17) possèdent leur taux de production parmi les plus élevés de la zone humide. On constate cependant que la zone où les taux de production en fer sont significatifs (> 20%) est moins étalée que celle du Mn car davantage regroupée autour des points 17 et 20.

b) Interprétation

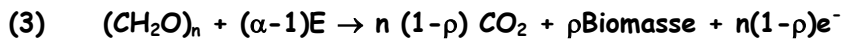
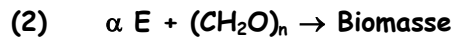
Les diverses caractéristiques de cette zone ainsi décrites, (a) pertes de carbone organique dissous, (b) consommation d'oxygène, (c) pertes en nitrates, (d) augmentation des teneurs en Mn puis fer dissous, ainsi que leurs évolutions spatiales avec des décalages significatifs d'un processus à l'autre en suivant les lignes de courant des flux hydriques, sont celles attendues dans une zone humide dans laquelle divers processus métaboliques opèrent (Figure V2 - 22, Reddy et D'Angelo, 1994). Ces caractéristiques peuvent s'apparenter aux processus de : **(a) dégradation de la matière organique, (b) respiration aérobie, (c) dénitrification, (d) réduction du manganèse puis du fer.**

Dans la suite de ce paragraphe, les mécanismes mis en jeu lors de tels processus sont explicités, puis discutés.

OXYDATION DE LA MATIERE ORGANIQUE ET UTILISATION PAR DIVERS MICROORGANISMES D'UNE CHAINE D'OXYDANTS INCLUANT LES NITRATES :

La dégradation de la matière organique se fait grâce à l'intervention de nombreux micro-organismes. Leur métabolisme leur permet d'oxyder la matière organique présente dans le milieu afin de synthétiser l'énergie nécessaire à leur fonctionnement ainsi qu'à leur

croissance cellulaire. Les enzymes de ces micro-organismes réalisent une série d'hydrolyse du substrat organique (Daumas, 1990). Au cours de ces hydrolyses, les molécules organiques complexes sont dépolymérisées, il en résulte une production d'énergie (E), stockée par les micro-organismes (Equation V2 - 9 (1)). Une partie de ce stock d'énergie (αE) est par la suite utilisée à des fins de croissance cellulaire (Equation V2 - 9 (2)) avec un rendement (ρ) compris entre 10% et 70% selon la complexité du substrat utilisé (Billen et Servais, 1989 ; Barillier et Garnier, 1993). L'Equation V2 - 9 (3) représente l'hydrolyse de la matière organique de façon simplifiée en tenant compte des mécanismes précédemment décrits.



Equation V2 - 9 : Schéma de la dégradation de la matière organique par les microorganismes.

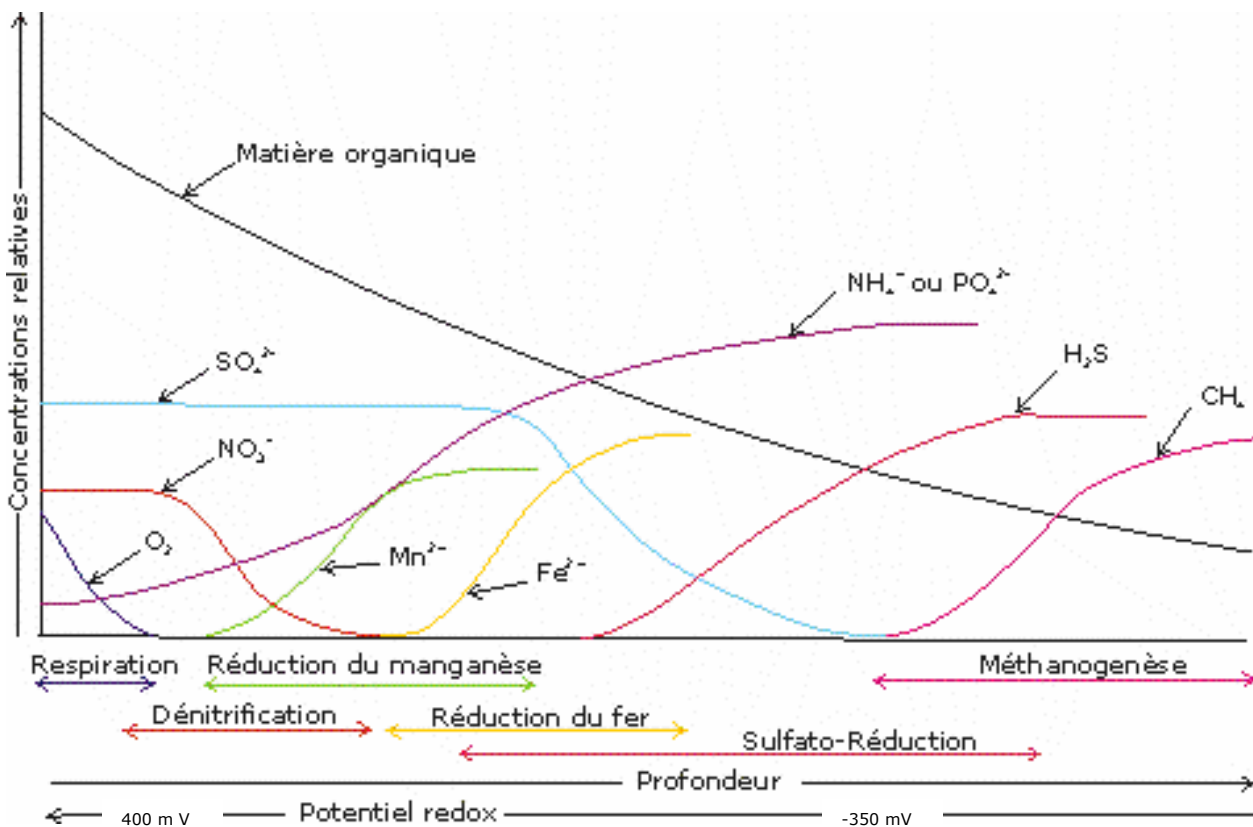
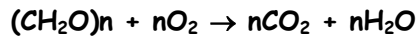


Figure V2 - 22 : Séquence de réduction des accepteurs d'électrons dans une zone humide (Reddy et D'Angelo, 1994).

Afin de réaliser l'oxydation de la matière organique, les micro-organismes réduisent les espèces oxydées présentes dans le milieu. Ces espèces jouent alors le rôle d'accepteurs d'électrons. L'apport énergétique engendré par ces réductions varie selon les composés utilisés. D'après la Figure V2 - 22, l'utilisation des différentes espèces oxydées en présence dans le milieu en tant qu'accepteurs terminaux d'électrons pour l'oxydation de la matière organique s'inscrit dans une séquence de réduction prévisible, allant du plus énergétique au moins énergétique. Les éléments ou composés les plus énergétiques utilisés par les micro-organismes pour oxyder la matière organique peuvent être classés par ordre de priorité

croissante : l'oxygène, les nitrates, les oxydes de manganèse, puis les oxyde de fer, enfin les sulfates et en dernier le dioxyde de carbone (Moore et al., 1992).

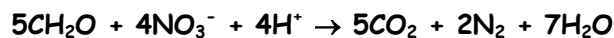
La première réaction permettant d'accepter les électrons produits par l'hydrolyse de la matière organique est donc la respiration aérobie (Equation V2 - 10). Cette réaction concerne l'ensemble de l'activité biologique hétérotrophe. Elle est thermodynamiquement possible en l'absence de tout apport énergétique extérieur. La lenteur de cette réaction (Equation V2 - 10) est fondamentale car la survie des organismes biologiques est basée sur la lenteur des processus redox. L'oxygène est le dernier accepteur d'électrons d'un mécanisme respiratoire bactérien permettant, à partir d'un substrat organique, de produire de l'énergie et de synthétiser de la biomasse (Equation V2 - 10(2)).



Equation V2 - 10 : Couplage oxydation de la matière organique et respiration aérobie.

Deux mécanismes assurent les apports en oxygène : l'oxygénation du sol par les systèmes racinaires et la diffusion de l'oxygène à travers celui-ci. Dans ce dernier mécanisme la diffusion de l'oxygène serait assurée par une couche aérobie située en surface (ou à l'interface eau-sédiments). L'épaisseur de cette couche aérobie (quelques centimètres) dépend du taux de diffusion de l'oxygène à travers le sol, de l'intensité de la respiration dans celle-ci et de l'intensité de la photosynthèse réalisée par les algues et végétaux aquatiques (Mitsch et Gosselink, 1993).

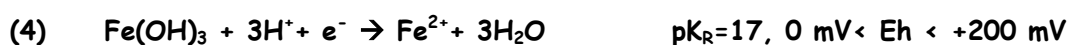
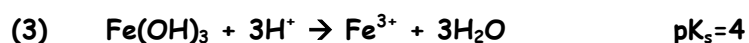
Une fois l'oxygène en partie épuisé dans le milieu, c'est le processus de dénitrification qui prend le relais. Les bactéries dénitrifiantes, suite à une série de réductions, sont capables de respirer l'oxygène de l'ion nitrate pour aboutir à l'émission de N_2 si la réaction est totale. Il y a un couplage entre l'oxydation du carbone organique (donneur d'électrons) en CO_2 et la réduction de l'azote (accepteur d'électrons) (Equation V2 - 11).



Equation V2 - 11 : Couplage oxydation de la matière organique et réduction des nitrates.

Le couplage oxydation de la matière organique / mécanismes respiratoires (respiration aérobie et dénitrification) par son efficacité énergétique, aboutit en théorie à une minéralisation totale en dioxyde de carbone, ammonium et orthophosphate. Le couplage de ces trois phénomènes explique les fortes consommations de COD que l'on observe simultanément avec des pertes élevées en nitrates et oxygène.

Après avoir épuisé le milieu en oxygène et en nitrates, les bactéries utilisent le manganèse puis le fer comme accepteurs terminaux d'électrons afin de satisfaire le mécanisme d'oxydation de la matière organique (Garcia et al. 1994) ((1) et (2)). Le manganèse et le fer sont présents dans la zone humide sous deux états d'oxydation. Dans des conditions oxydantes, en milieu aérobie, manganèse et fer se trouvent respectivement à l'état d'oxydation (Mn^{4+}) et (Fe^{3+}) sous la forme solide MnO_2 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et précipitent. Dans des conditions réductrices, plus anaérobies, ils passent facilement sous forme soluble Fe^{2+} et Mn^{2+} .



Equation V2 - 12 : Demi-réactions de réduction du manganèse (1) et du fer (4).

Théoriquement, si l'on considère seulement le couple du fer en solution, pour une concentration de 10^{-5} mol/l de Fe^{2+} la réaction Equation V2 - 12 (4) a lieu à des pH compris entre 3,3 et 9 (Michard, 1989). Théoriquement, le manganèse se réduit dans des conditions

plus oxydantes (potentiels d'oxydo-réduction plus élevés) que le fer, cependant en milieu naturel il est fréquent que ces processus coexistent simultanément. Des concentrations élevées en fer et en manganèse sous forme réduite sont toxiques pour la plus part des organismes vivants. Cette toxicité à l'état dissous est entre autre une des causes pouvant expliquer le développement de mécanismes d'adaptation à la pénurie d'oxygène chez certaines plantes endémiques aux milieux anoxiques (Hamilton-Taylor et al., 1996 ; Hongve, 1997). Ces éléments sous formes réduites quand ils atteignent des zones aérobies telles que la rhizosphère sont oxydés sous l'action de bactéries spécifiques et précipitent. Suite à cette oxydation, le phosphore dissous s'adsorbe sur les oxydes de manganèse et hydroxyde de fer. Ce phosphore n'est de ce fait, plus disponible pour l'assimilation et donc la croissance végétale. Manganèse et fer, dans les zones humides, peuvent donc être impliqués dans les mécanismes de minéralisation de la matière organique (Joye et al. 1996) mais également dans les processus de nutrition des végétaux.

Les fortes concordances spatiales des répartitions des ΔO_2 et ΔNO_3 ou au contraire le décalage avec celles des ΔMn et ΔFe et de ces deux derniers éléments entre eux, s'expliquent aisément à partir du déroulement de la séquence de réduction des accepteurs d'électrons dans une zone humide (Reddy et D'Angelo, 1994). La répartition spatiale des taux de pertes en COD (ΔCOD) peut alors être interprétée comme la convolution des 4 autres répartitions puisque ces éléments participent tous à la dégradation de la matière organique. La zone de forte consommation en COD ($\Delta COD < -20\%$), recouvre alors près de 2/3 de la superficie du site d'étude (Figure V2 - 13). On constate également que mis à part quelques sites (11, BG1 et 16) la respiration aérobie opère pratiquement sur l'ensemble de la ZH ($\Delta O_2 < -20\%$).



Figure V2 - 23 : Photographie aérienne de la zone humide de Monbéqui lors de la crue du 18/02/2000.

c) Discussion : la dénitrification, processus responsable des pertes en nitrates de la zone A ?

Dans ce paragraphe, nous tenterons de démontrer que la dénitrification est bien, dans ce secteur de la zone humide, le processus dominant responsable des pertes en nitrates observées.

⇒ **Dans un premier temps, nous le ferons en éliminant successivement les autres processus consommateurs de nitrates.**

Il s'agit en particulier de la réduction dissimilative des nitrates en ammonium et la réduction assimilative des nitrates par les plantes dont nous avons fait cas précédemment.

⇒ **Dans un second temps, nous nous attacherons à démontrer qu'un grand nombre de conditions sont satisfaites pour que la dénitrification ait lieu et se développe.**

Nous montrerons en particulier l'importance du couplage dégradation de la matière organique, respiration aérobie et dénitrification et l'influence des conditions physico-chimiques sur ces processus.

Nous tenterons également d'identifier l'origine des sources en nitrates nécessaires au développement de la dénitrification.

DENITRIFICATION, PROCESSUS DOMINANT LA « CONSOMMATION » DE NITRATES ?

Mise à part la dénitrification, les autres processus pouvant être responsables d'une consommation en nitrates sont la réduction assimilative des nitrates par les plantes ($\Phi_{\text{Ass.}}$, paragraphe II. D) et la réduction dissimilative des nitrates en ammonium ($\Phi_{\text{Diss.}}$, paragraphe II. E).

REDUCTION ASSIMILATIVE DES NITRATES PAR LES PLANTES :

Cette zone où nous observons de forts bilans négatifs en nitrates n'est pas boisée (voir photographie de la Figure V2 - 23) ; elle est donc dépourvue de gros organismes végétaux consommateurs de nitrates. D'autre part comme la campagne a été effectuée au début du printemps (29 et 30 mars 2000), la végétation propre à ce milieu (prairie marécageuse, buissons) redémarre à peine son cycle végétatif, ce qui suppose qu'elle soit encore peu consommatrice de nitrates pour sa croissance végétale. On en conclut que dans cette partie de la zone humide, la réduction assimilative des nitrates par la végétation doit être faible par rapport aux autres processus d'assimilation des nitrates.

REDUCTION DISSIMILATIVE DES NITRATES EN AMMONIUM :

Bien que nous n'ayons pas mesuré les concentrations en ammonium (NH_4^+), si l'on se réfère aux paragraphes II. C et G.2, différents arguments nous permettent d'affirmer que le processus de dissimilation des nitrates en ammonium n'a pas lieu :

– Les bactéries responsables de ce mécanisme sont anaérobies strictes.

Or, les pourcentages de saturation en oxygène mesurés dans les eaux de l'ensemble des points prélevés (Annexe V1 - 3 et Annexe V1 - 4) varient entre 100% et 15% (mis à part P14 et P27 respectivement 5,5% et 1,4%), avec une valeur moyenne de 52% ce qui a pour effet d'inhiber ce processus. L'absence totale d'oxygène explique également les potentiels très réducteurs (-300 mV) généralement mesurés lorsque la réduction dissimilative officie (Fazzolari Correa, 1989). Ce n'est pas le cas de notre étude où tous les potentiels sont supérieurs à 160 mV (Annexe V1 - 1 et Annexe V1 - 2) et donc trop oxydants.

– Nous sommes dans un milieu riche en nitrates et pauvre en carbone organique ce qui favorise la domination de la dénitrification par rapport à la dissimilation des nitrates en ammonium (Fazzolari Correa, 1989).

En effet dans la nappe on observe des concentrations en nitrates allant jusqu'à 120 ppm en P14, Ce qui est élevé comparé à la Garonne (10 ppm). On observe au maximum une concentration en COD de 2,8 ppm dans les eaux de la Garonne contre 5 ppm en

moyenne pour des fleuves mondiaux, pouvant aller jusqu'à 30 ppm pour les plus riches. Ces deux conditions favorisent les bactéries dénitrifiantes au détriment des dissimilatives.

– Les bactéries qui officient dans la réduction dissimilative des nitrates, afin de satisfaire leurs besoins énergétiques, optent pour un système mixte respiration/fermentation à partir des substrats organiques (Moneron, 1999).

Ce mode de fonctionnement couplant dégradation de la matière organique avec des processus fermentaires se traduit toujours par une minéralisation incomplète du substrat organique avec au final une production de composés carbonés simples, en plus de l'ammonium et des orthophosphates. Si cette réaction dominait la consommation en nitrates (par exemple par une hydrolyse lente de la litière), nous assisterions conjointement, sur cette zone, à une production de carbone organique dissous dans nos eaux, ce qui va à l'encontre de nos observations.

CONDITIONS FAVORABLES AU DEVELOPPEMENT DE LA DENITRIFICATION :

Comme rapporté par Willems et Roteli, 1997 et conformément à certaines de nos premières observations, l'existence et la croissance du mécanisme de dénitrification est une combinaison :

- Des teneurs en nitrates et en carbone : qualité (origine), quantité.
- Des vitesses d'infiltration qui résultent de la combinaison entre l'hydrologie du fleuve et la géomorphologie de la zone humide, qui fixent le temps de résidence et l'apport des réactifs (oxygène, carbone, nitrates).
- De la température.

Chacun de ces facteurs peut être limitatif au développement de la dénitrification. Dans la suite du paragraphe, nous ne passerons pas en revue chaque facteur car ils interagissent les uns avec les autres, mais nous essaierons de développer une argumentation la plus logique possible plaidant en faveur de l'existence et la croissance de la dénitrification dans ce secteur sud-ouest de la zone humide.

Afin de mieux comprendre les interactions entre ces différents facteurs nous avons tracé, en complément les répartitions spatiales, des pourcentages d'eau de Garonne dans les sites prélevés (zoom sur le méandre) (Figure V2 - 25), de la couche de sédiments constituée d'une couche sable-graviers (Figure V2 - 26), la profondeur de la nappe (Figure V2 - 27) et enfin des températures (Figure V2 - 28). Les trois premières répartitions spatiales doivent nous permettre de mieux comprendre les phénomènes d'infiltrations latérales (de la Garonne) et de diffusions verticales depuis la surface (exemple : oxygène) au sein de la zone humide.

Ainsi un ensemble de facteur plaide pour l'existence, le développement et la domination de la dénitrification par rapport aux autres processus consommateurs de nitrates :

(1) COUPLAGE DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE / RESPIRATION AEROBIE / DENITRIFICATION

L'observation concomitante de fortes pertes en nitrates, en carbone organique dissous ainsi qu'en oxygène le long de cet axe nord-ouest 18, 6, conforte l'hypothèse de la dénitrification. En effet, ces observations est en accord avec les résultats trouvés par Davidson et Léonardson, 1996. Selon ces auteurs, il y a un couplage entre dégradation de la matière organique / respiration aérobie / dénitrification. Le rôle de la matière organique est double. Elle est le substrat de la respiration et de la dénitrification. Sa présence accélère la respiration et donc la chute des concentrations en oxygène dissous. Ces conditions plus anaérobies favorisent à leur tour la dénitrification.

D'autre part, Pfenning et Mc Mahon, 1997 ont montré que la dénitrification est plus efficace lorsqu'elle utilise du carbone organique dissous provenant de la colonne d'eau. Ceci est en accord avec les pics de consommation en carbone organique dissous observés conjointement aux pics de perte en nitrates sur les sites sud, sud-ouest de la zone humide. D'autres auteurs font également état de cette dégradation du carbone organique dissous simultanément avec une dénitrification très active (Jorgenson et Richter, 1992 ; Ingersoll et Baker, 1998).

(2) SORTIE DE PERIODE HIVERNALE : SUCCESSION DE PHASES D'IMMERSION

La zone répartie autour de cet axe « dénitrifiant » est une zone très sensible aux inondations du fait de sa situation géographique en bordure de Garonne et en amont de la zone humide, elle est donc fréquemment inondée. Les prélèvements ont été effectués le 29 et 30 mars 2000 au cours d'une amorce de décrue (pic de crue à 400 m³/s) et faisant suite à une série de 2 crues / décrues en deux mois (Figure V2 - 24), dont une spectaculaire le 18 février 2000 (près de 1700 m³/s). Une telle situation hydrologique favorise :

L'ACTIVATION DES BACTERIES DENITRIFIANTES SOUS L'EFFET DE LA REMONTEE DES TEMPERATURES :

Après une période de dormance hivernale (températures trop basses), la succession de conditions aérobies, anaérobies et la remontée des températures initient et stimulent le développement de la dénitrification. Certains auteurs (Weller et Al., 1994 ; Brunet, 1996 ; Pavel et al., 1996 ; Maag et Malinovsky, 1997), affirment que la température est à l'origine des fortes variations saisonnières de la dénitrification. Pfenning et Mc Mahon, 1997 ont montré qu'il y avait une diminution d'environ 75% de la dénitrification lorsque la température passe de 22° C à 4° C (Sjodin et Lewis, 1997). Il est généralement admis que la dénitrification est optimale entre 10° C et 25° C (Ventullo et Rowe, 1982) et que le taux de dénitrification est multiplié par un facteur 1,5 à 3 pour une augmentation de température de 10° C (Reddy et al., 1989 ; Ingersoll et Back, 1998). Sur l'ensemble de la zone humide les variations spatiales des températures sont comprises entre 10° et 15° C (Figure V2 - 28), la température n'est donc pas dans notre cas un facteur limitatif majeur au développement de la dénitrification. Ces variations de température ne peuvent cependant pas expliquer les taux de perte de -70% ou de production de +70% qui officient au sud et au nord de la zone humide alors que les températures ne diffèrent que de 5° C au maximum. Par contre on constate que les températures les plus basses se trouvent en sortie de nappe (13 et 14, Figure V2 - 25).

DES APPORTS REGULIERS, EN QUALITE ET EN QUANTITE SUFFISANTE EN CARBONE :

Dans les zones humides la disponibilité en carbone organique assimilable peut être un facteur limitant à la dénitrification (Brodrick et cullen, 1988 ; Delaune et Boar, 1996 ; Groffman et al. 1996). La dénitrification est beaucoup plus sensible à la qualité qu'à la quantité de carbone organique disponible dans les sédiments (Groffman et Axelrod, 1991). Les taux de dénitrification sont fortement dépendants du type de carbone assimilable (Carrucci et Ramadori, 1996). La dénitrification est d'autant plus efficace que le carbone organique est d'origine phytoplanctonique et plus généralement photosynthétique (Hill, 1985 Christensen et al., 1990 ; Harvey et Peterson, 1997). Ces épisodes d'inondations successifs ont favorisé l'apport de carbone en quantité suffisante autant dans les sédiments par dépôt de limon que dans la colonne d'eau. Nous l'avons vu lors de l'établissement du modèle de mélange à partir des éléments conservatifs, le pôle Garonne n'est pas uniquement constitué par la Garonne mais également par des piézomètres (proche de cette dernière) ayant gardé la « mémoire » des anciennes inondations. Toute fois, dans notre cas nous ne pouvons nous prononcer sur la qualité et l'origine du carbone utilisé par la dénitrification. On ne peut que constater qu'il s'agit apparemment du COD dont l'assimilation est sûrement plus aisée.

LA SATURATION DES SOLS :

La saturation en eau des sols avec la diffusion de l'oxygène sont les deux principaux facteurs qui agissent sur les conditions d'oxydoréduction et par conséquent sur la dénitrification dans les zones humides. Plusieurs auteurs (Christensen et al., 1990 a, b ;

Groffman et al., 1992) ont démontré que la dénitrification est positivement corrélée à la saturation en eau des sols, en particulier dans les zones concaves (« cuvettes ») des bassins versants (Pennock et al., 1992). A ce titre les pluies (Figure V2 - 24) qui sont tombées les jours précédant cette étude ont contribué à la saturation en eau des sols, ce qui a pour conséquence de diminuer la diffusion de l'oxygène et donc d'accroître le taux de dénitrification (Rudaz et al., 1991 ; Peterjohn and Schlesinger, 1991). Notre mode de prélèvement à l'aide de piézomètres enfoncés jusque dans la partie la plus profonde de la zone saturée (soubassement molassique) nous permet, (après vidange totale du puits et la ponction d'eau ainsi renouvelée), de recueillir une eau reflétant celle présente dans la zone saturée au point étudié. La dénitrification ayant lieu préférentiellement en zone saturée, un tel mode de prélèvement nous permet de détecter efficacement si elle a lieu ou non.

L'ACTIVATION DES BACTERIES SOUS L'EFFET DE LA SATURATION DES SOLS :

La réponse de l'activité dénitrifiante aux variations de saturation en eau des sols n'est pas linéaire mais plutôt du type hystérésis (Groffman et Tiedje, 1988). Elle dépend du mode de fonctionnement métabolique des bactéries, aérobies hétérotrophes en présence d'oxygène ou bien facultatives anaérobies pour des teneurs plus faibles (Garcia, 1975). Au cours des périodes d'assèchement, la dénitrification diminue petit à petit pour repartir dès que le sol est à nouveau humidifié. Pendant les périodes d'humidification, ce qui est le cas dans notre étude, la dénitrification est fortement corrélée avec les poussées de minéralisation de l'azote. Ces pics de minéralisation ont pour origine le stress de la biomasse microbienne lors des phases successives d'assèchement et d'humidification (Groffman et Tiedje, 1988). Ainsi, la dénitrification serait plutôt favorisée par des pics d'inondation que par une inondation permanente (Kern et Darwitsch, 1996).

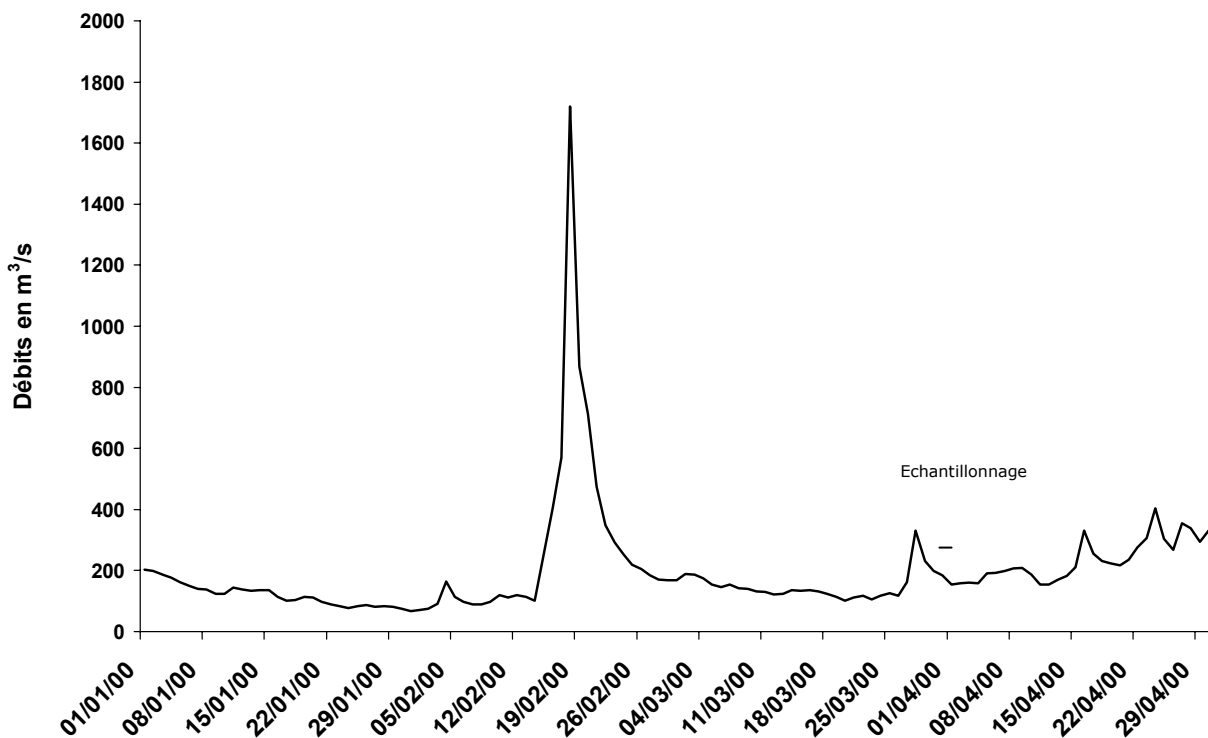


Figure V2 - 24 : Hydrographe de la Garonne à Verdun du 01/01/2000 au 01/05/2000.

(3) ZONE TAMPON GARONNE / NAPPE PROPICE A L'APPORT DES REACTIFS ET AU DEROULEMENT DES PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES

La zone que nous étudions actuellement est une zone tampon entre la Garonne et la nappe d'accompagnement. Avec des pourcentages d'eaux de Garonne compris entre 50% et 100% (Figure V2 - 25), c'est une zone où ont lieu les principaux échanges entre ces deux compartiments. Cette zone est stratégique car :

L'ALIMENTATION EN EAUX DE NAPPE EST SUFFISANTE :

L'alimentation en eau de nappe est suffisamment riche en nitrates (100 ppm) pour assurer un apport conséquent et nécessaire au fonctionnement du mécanisme de dénitrification. Cette alimentation en nitrates est supérieure à celle que peut apporter la Garonne (seulement 10 ppm).

LE DRAINAGE PAR LES EAUX DE LA GARONNE ASSURE :

- un apport en oxygène suffisant pour que la respiration aérobie ait lieu aidant ainsi à l'amorce de la dénitrification par une première dégradation du substrat carboné (voir début du paragraphe couplage respiration/dénitrification),
- un apport régulier en carbone organique dissous facilement assimilable (Pfenning et Mc Mahon, 1997) qui est le substrat préférentiel de la dénitrification,
- des vitesses d'écoulement suffisantes pour que la dénitrification ait lieu.

La vitesse d'écoulement de l'eau interstitielle à travers les sédiments est un paramètre capital pour la réalisation de la dénitrification. Elle assure le mélange des eaux de la Garonne avec celles de la nappe, donc l'apport de leurs réactifs respectifs : le carbone organique dissous et les nitrates (voire l'ammonium).

Des vitesses d'écoulements trop lentes nuisent à la dénitrification par pénurie de réactifs (Duff et Triska, 1990 ; Russel et Van Oosron, 1994 ; Duff et al., 1996 ; Biggs et Stokseth, 1996 ; Ingersoll et Baker, 1998).

Des vitesses d'écoulement trop élevées privilégient la dilution des nitrates de la nappe par les eaux de la Garonne, qui sont alors rapidement entraînés. En effet même si le carbone organique est présent en quantité suffisante, le temps de séjour des éléments n'est pas suffisant pour que la dénitrification s'opère.

L'épaisseur de la couche de sédiments (Figure V2 - 26) plus drainante et de la couche de limon ainsi que leur granulométrie respective (en particulier la proportion sable/graviers au sein de la couche de sédiments) sont des facteurs influençant le temps de séjour des réactifs. On observe effectivement que les pertes en nitrates et en COD suivent le corridor où l'épaisseur de la couche de sédiments est conséquente (Figure V2 - 26). Les pertes en COD sont, elles, significativement plus conséquentes lorsque la nappe est profonde (points 2, 3, 4, 18, 19, Figure V2 - 27). Un drainage trop important de la zone saturée augmente la diffusion de l'oxygène et réduit l'humidité, ce qui est néfaste pour la dénitrification. Ambus et al., 1991 ont mesuré des taux de dénitrification trois fois plus importants sur des sols non drainés comparé à ceux des sols drainés. Pinay et al., 1995 ont montré que la dénitrification est d'autant plus importante que la granulométrie des sédiments est de petite taille. Ainsi les sites de fixation destinés à la microbiologie, les micro-environnements anaérobies et le temps de résidence de l'eau seraient optimisés sur des substrats à granulométrie fine.

L'oxygénation de la zone saturée est également fonction des phénomènes de diffusion de l'oxygène par rapport à la surface. Les conditions régnant dans une nappe plus profonde sont plus anérobies, elle est donc plus apte à dénitrifier, dans la mesure où les autres conditions sont réunies (bactéries, nitrates, carbone organique, température). C'est ce que nous observons pour les points 17, 18, 19, 20, 3, 7, 5 où les profondeurs de la nappe (Figure V2 - 27) ainsi que les pertes en nitrates (Figure V2 - 9) sont parmi les plus fortes de la zone humide. Au contraire, aux environs des points 8 et 1, on assiste à une remontée de la nappe, donc des conditions plus oxygénées, conjointement à des pertes en nitrates beaucoup moins fortes.

ORIGINES DES NITRATES CONSOMMÉS PAR LA DÉNITRIFICATION ?

Nous avons passé en revue les processus responsables d'une éventuelle consommation en nitrates ; l'absorption biologique et la dissimilation en ammonium ont été écartées, seule la dénitrification a été retenue dans cette zone spécifique du site d'étude. Nous avons également montré quels étaient les principaux facteurs favorisant la dénitrification. Des bilans négatifs en nitrates signifient que les processus de consommation en nitrates sont supérieurs aux processus d'alimentation en nitrates de la zone humide.

SOURCES NITRATES SOUS FORME DE NO_3^- :

Notre modèle de mélange prend pour sources principales en nitrates la nappe et la Garonne pour lesquels les lessivages verticaux et latéraux (provoqués par les pluies) des nitrates des terres agricoles sont inclus. Ces nitrates sont eux-même originaires de la nitrification de l'ammonium issu des fertilisants azotés agricoles (Khadija, 1999). De ce fait ces deux pôles du modèle ne sont pas des «end members» au sens strict du terme. En effet, dans ces pôles sont inclus, en plus de leurs origines géologiques naturelles, les contributions atmosphériques directes (voir paragraphe II. A.1) et anthropiques (agricoles et urbaines). Même s'il ne pleuvait pas lors des journées de prélèvement, les eaux échantillonnées renferment de toute évidence une contribution météorique directe (pluies, dépôts secs) liée aux épisodes pluvieux des jours précédents. Si l'on compare les concentrations des retombées atmosphériques au-dessus de la ville de Toulouse (Tableau V 1 et Tableau V 2, 80 km de Monbéqui, atmosphère urbaine plus polluée) et celles mesurées dans les différents compartiments étudiés (Annexe V1-5 et Annexe V1-6), on trouve pour NO_3^- et Cl^- un facteur 10 avec la Garonne, un facteur 100 avec la nappe profonde, un facteur allant de 5 à 100 pour les eaux de la zone humide en défaveur des retombées atmosphériques. On peut donc considérer que les retombées atmosphériques directes sur la zone humide ne sont en aucun cas les sources principales en nitrates susceptibles d'alimenter la dénitrification.

SOURCES DE NITRATES SOUS FORME D'AMMONIUM : NITRIFICATION

L'autre source de nitrates dont notre modèle ne tient pas compte est la nitrification, c'est à dire la transformation de l'ammonium (NH_4^+) en nitrates (NO_3^-). Les concentrations en NH_4^+ n'ont malheureusement pas été mesurées lors de cette campagne que ce soit dans la Garonne ou dans les piézomètres.

Cependant, différentes sources en ammonium peuvent être envisagées et éliminées après avoir fait certaines hypothèses.

Les sources en ammonium possibles sont les suivantes : la Garonne, la matière organique des sols, la nappe profonde et enfin les retombées atmosphériques directes.

La Garonne est en équilibre permanent avec l'oxygène de l'air et de ce fait l'azote y est surtout présent sous forme nitrique (NO_3^-) plutôt qu'ammoniacale (NH_4^+). L'été lorsque l'étiage est sévère (50 m³/s), on rencontre les conditions les plus anoxiques de l'année et donc les plus favorables à l'existence de fortes concentrations en ions ammonium. Lors d'un tel épisode, à Verdun juste en amont de Monbéqui en octobre 1997, la concentration moyenne mesurée sur une semaine a été de 0,5 ppm de NH_4^+ pour des concentrations en NO_3^- de 6,6 ppm. Cette valeur reste faible, malgré des conditions très favorables. Au printemps, lors de notre campagne, les eaux sont beaucoup plus oxygénées, ce qui implique que la concentration en NH_4^+ devait être bien inférieure à ce seuil maximal que l'on peut rencontrer à Verdun en été. De ce fait les eaux de la Garonne n'alimentent que très faiblement la zone humide en ammonium (source négligeable en NH_4^+). Il reste donc trois origines potentielles en ion ammonium. Il est possible que la nappe profonde dans laquelle des conditions réductrices subsistent renferme une quantité non négligeable de NH_4^+ . L'ion ammonium est également au centre du cycle de l'azote dans les sols (Figure V 3) et à ce titre y joue un rôle clef. Enfin, d'après Ferrier, 1998 l'ammonium au-dessus de la ville de Toulouse est davantage présent dans les aérosols (1,7 ppm) que dans les pluies (0,9 ppm). Toutefois ces entrées atmosphériques de part leur teneur et la superficie réduite de la zone humide paraissent de moindre importance que les deux autres.

d) Résumé du scénario proposé expliquant les caractéristiques de la zone A

La zone A se caractérise comme une zone de rencontre entre les eaux de Garonne d'une part au niveau du méandre et les eaux de nappe

⇒ Les bactéries dénitrifiantes sont activées à la sortie de l'hiver par une remontée des températures et une succession phases de crue et de décrues favorisant la saturation en eau des sols.

⇒ Les eaux de la Garonne pénètrent préférentiellement par l'ancien canal de la Garonne en 1830 (Figure V1 - 2, axe 18, 7 englobent 3, 4, 5, 6, et), amenant oxygène et carbone organique facilement assimilable. D'autre part, des limons organiques ont sûrement été accumulés dans ce secteur facilement inondable. Elles rencontrent alors les eaux de nappes riches en nitrates. Comme l'atteste nos répartitions spatiales de ΔO_2 (Figure V2 - 11) et ΔNO_3^- (Figure V2 - 9) très similaires, en accord avec les résultats de Reddy et D'Angelo, 1994, les bactéries réduisent presque simultanément ces deux espèces afin de satisfaire leurs besoins énergétiques en oxydant la matière organique. Cependant, le décalage de consommation de ces espèces décrit par ces mêmes auteurs se traduit dans notre travail par une répartition spatiale des ΔNO_3^- plus restreinte et centrée sur les pics de consommation d'oxygène (4, 17, 18, 6 et RI65). La respiration favorise la mise en route de la dénitrification en créant des conditions plus anaérobies.

⇒ L'oxyde de manganèse lui, avec un décalage spatial plus grand (Figure V2 - 15), est utilisé lorsque les eaux ont pénétré plus amplement dans les terres et perdue davantage d'oxygène et de nitrates. Cela se traduit en particulier par des pics de « productions » en manganèse légèrement décalés par rapport aux pics de pertes en nitrates (4, 20 et 19) ou communs (6 et RI65). Ceci est en accord avec la Figure V2 - 22, dénitrification et réduction du manganèse se recroisent mais cette dernière est plus efficace lorsque la dénitrification est terminée.

⇒ Enfin la réduction du fer ne se produit qu'en dernier lieu, localisée uniquement aux endroits où les pertes en nitrates et les production en manganèse sont les plus fortes s'est à dire autour des points 20, 17, 6 et RI65 (Figure V2 - 17).

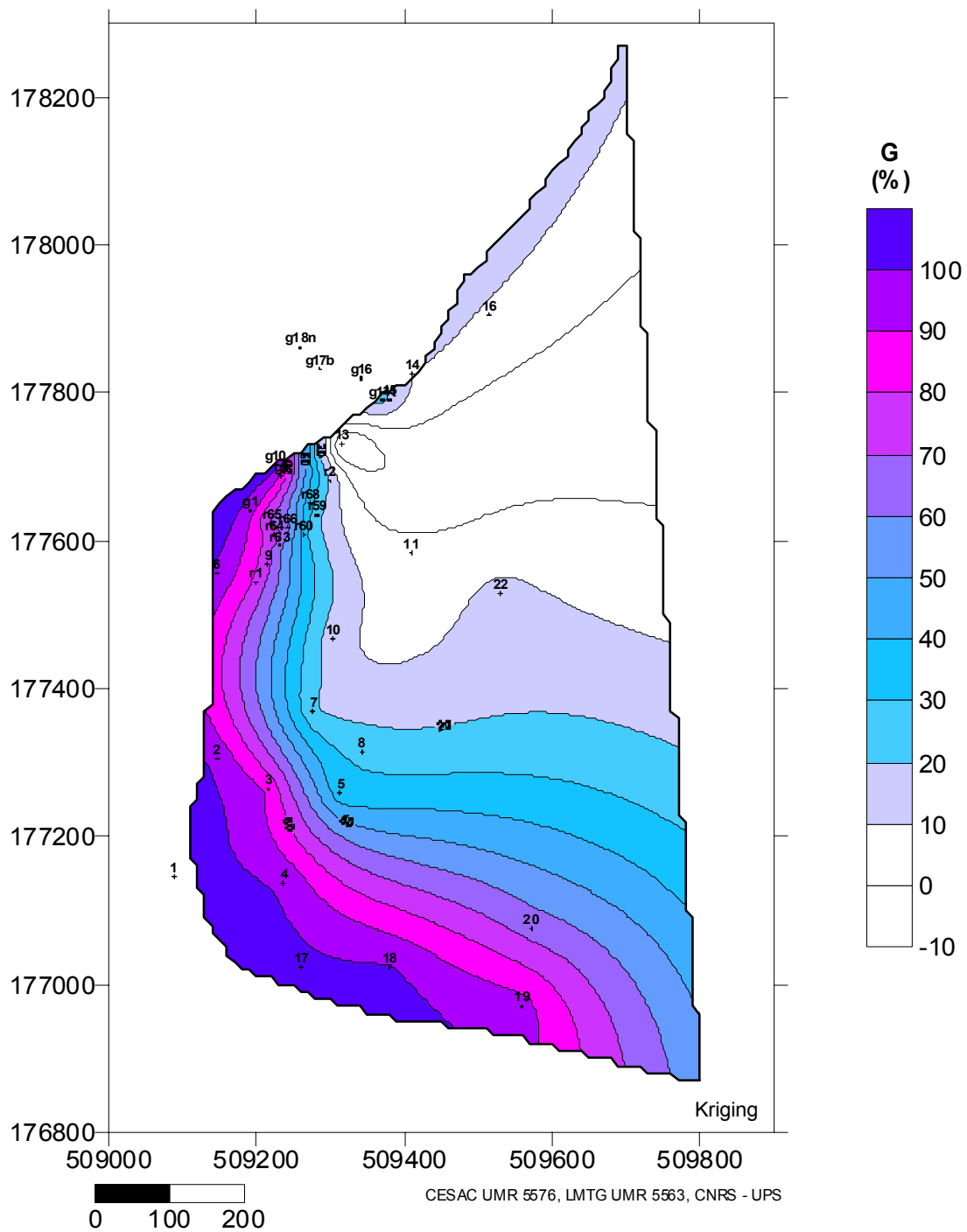


Figure V2 - 25 : Répartition spatiale des pourcentages d'eau de Garonne (zoom).

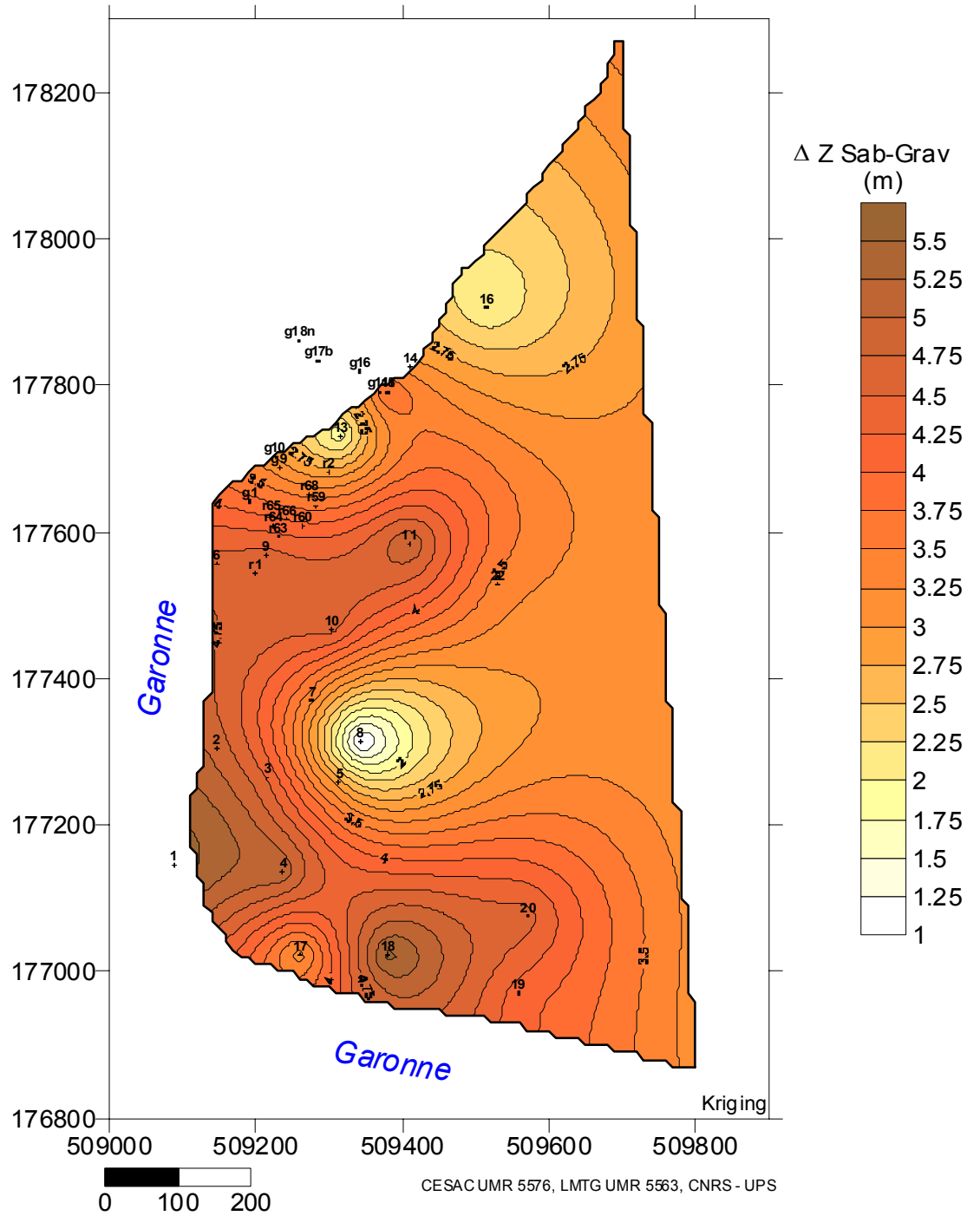


Figure V2 - 26 : Répartition spatiale de l'épaisseur de la couche de sédiment constituée de sable et de gravier.

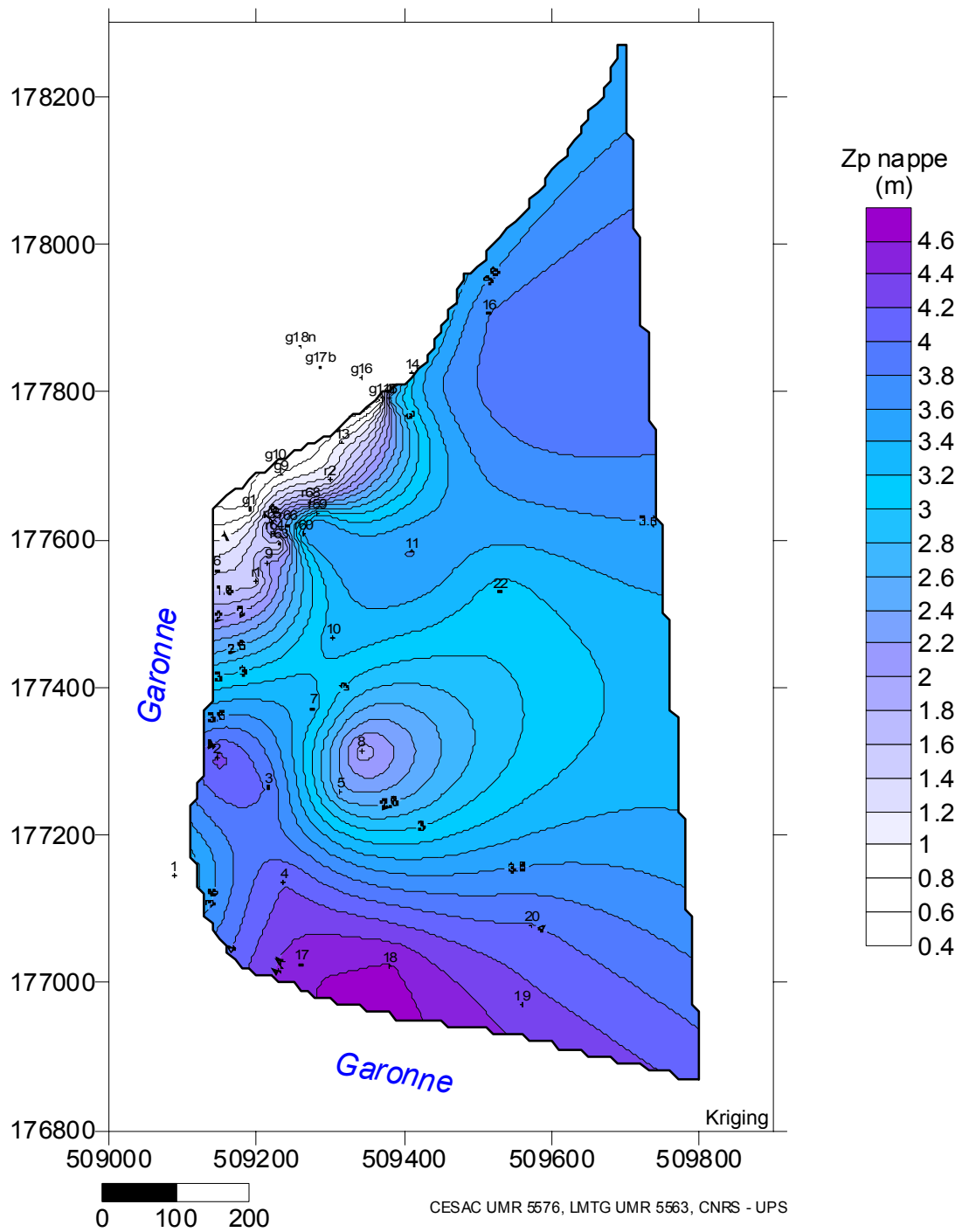


Figure V2 - 27 : Répartition spatiale de la profondeur de la nappe.

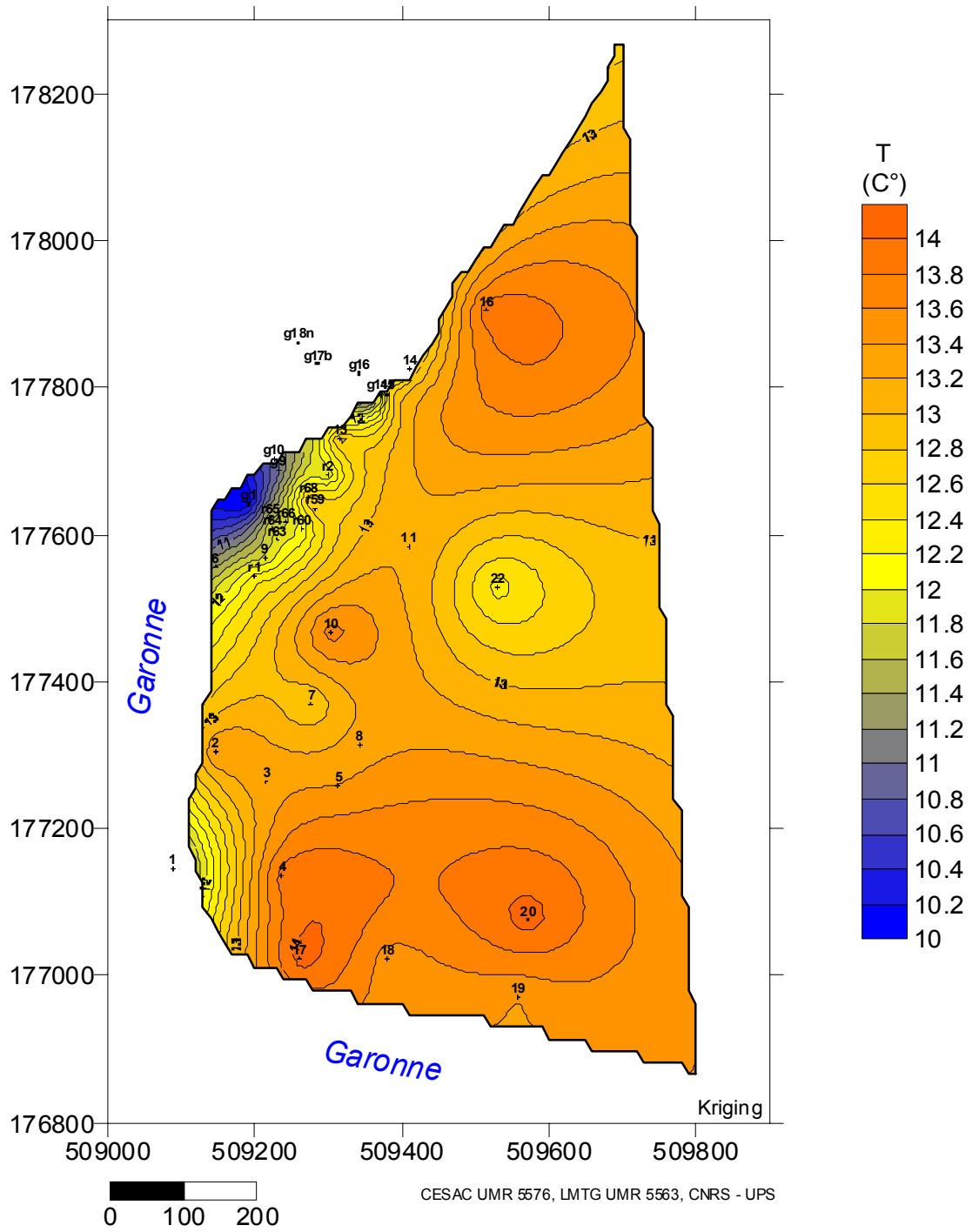


Figure V2 - 28 : Répartition spatiale de la température.

2) Zone B :

a) Précisions concernant les caractéristiques de la zone B

Dans cette zone incluant le centre et la partie nord-ouest de la zone humide (excepté le point 13) on observe conjointement une production en nitrates ainsi qu'en carbone organique dissous. Ces excès s'accroissent lorsqu'on se dirige vers le nord, nord-est, ils passent de 0% au centre pour atteindre 50% à 70% plus au nord (BG14t, 15, 14 et nord). Les taux de consommation en oxygène (0% à -30%) sont moindres comparés à ceux de la zone A précédemment décrite (-40% contre -80%). Enfin, toujours en opposition à cette zone sud, l'ensemble de ce secteur de la zone humide présente des pertes en manganèse et en fer, particulièrement significatives pour le premier élément (-100% à -200%) et moindres pour le deuxième (-20% à -80%).

b) Interprétation

Les variations ainsi parallèlement décrites de ces 4 variables, ΔCOD , ΔO_2 , ΔNO_3^- , ΔMn et ΔFe , attestent qu'il n'y a pas (ou peu), dans cette région, de couplage entre les processus d'oxydation de la matière, respiration aérobie, dénitrification et réduction des oxydes et hydroxydes. On observe en particulier qu'au sein de cette zone B, le flux de nappe est majoritaire (Figure V2 - 25) signifiant des apports en oxygène moindres et donc des conditions plus réductrices qu'en zone A où le flux de Garonne est majoritaire. A l'opposé de la zone A on assiste à une production de carbone organique dissous et en nitrates dans les eaux prélevées avec des pertes en oxygène moindres mais toujours présentes.

Les excès en COD peuvent s'expliquer par un mécanisme du type couplage de la respiration aérobie avec des processus fermentaires. Les pertes en oxygène plus faibles qu'en zone A, sont indicatrices d'une activité respiratoire aérobie encore maintenue mais moindre par manque d'apport en oxygène (flux de nappe moins oxygéné). La production en nitrates peut s'interpréter comme une domination du processus de nitrification par rapport aux mécanismes consommateurs de nitrates que sont la dénitrification et l'absorption racinaire. Enfin, les pertes en manganèse et fer, dans cette région où le flux de nappe est prépondérant, s'opèrent vraisemblablement par précipitation des oxydes et hydroxydes lorsque la nappe remonte vers la surface.

Nous allons maintenant discuter les interprétations que nous venons d'avancer en développant un ensemble d'argument qui tendent à démontrer que le processus nitrification domine le comportement des nitrates dans cette zone B.

c) Discussion : nitrification dominante dans la zone B ?

ORIGINE DES SUBSTRATS ORGANIQUES DEGRADÉS PAR LES MICROORGANISMES ?

La production de COD observée dans cette zone peut avoir pour origine des changements de conditions d'oxydoréduction et de type de matière organique induisant des processus de dégradation de la matière organique différents de ceux de la zone A. Par exemple, il est possible qu'il y ait un couplage respiration aérobie avec des processus fermentaires qui conduit à une minéralisation incomplète des substrats carbonés. Ces derniers sont décomplexés en des molécules organiques plus simples qui passent alors plus facilement dans la phase dissoute et «forment» du COD.

Ainsi ces deux grandes zones A et B, aux comportements différents, une zone sud consommatrice de COD, l'autre au nord génératrice de COD, semblent bien être associées à des zones au fonctionnement distinct. La première zone consommatrice de COD correspond à une zone mieux irriguée par le flux de Garonne riche en COD et plus fréquemment inondée par cette dernière qui vient alors y déposer des limons chargés de matière organique. Au contraire la deuxième zone située dans la partie nord de la zone humide, partie nord de la

ripisylve incluse, est sous influence du flux de nappe moins riche en COD, elle est également moins inondable que la précédente. Moins inondée, ce qui favorise le dépôt des parties sénescentes des populations végétales, population arboricole plus dense, moins irriguée par la Garonne et donc moins d'apport en COD, ce secteur apparaît comme une zone de production végétale où le dépôt de matière organique d'origine végétale est

favorisé au détriment du COD moins présent. Ces deux zones pourraient ainsi être associées des substrats organiques disponibles pour les microorganismes d'origine distincte: au nord de la matière organique majoritairement d'origine végétale plus complexe et moins facilement assimilable et donc se dégradant plus lentement, au sud de la matière organique amenée par la Garonne facilement biodégradable (COD, matière organique d'origine photoplanctonique, particules fines des sols...etc). Elles présentent également des conditions oxydo-réductrices distinctes, plus oxydantes pour la première car associées aux flux de Garonne riche en oxygène, plus réductrices pour la seconde.

L'origine différente de la matière organique dans ces deux zones ainsi que les différences de conditions d'oxydoréduction peuvent expliquer le comportement différent du COD dans ces deux zones.

DOMINATION DE LA NITRIFICATION PAR RAPPORT AUX PROCESSUS D'ABSORPTION DES NITRATES ?

De nombreux arguments s'accordent avec la production en nitrates observée et donc vont en faveur d'une domination du processus de nitrification par rapport à la dénitrification et à l'absorption racinaire dans cette zone B :

CONDITIONS DEFAVORABLES A LA DENITRIFICATION :

Différentes conditions sont défavorables au développement de l'activité dénitrifiante :

- Les substrats organiques végétaux plus complexes ayant un état de décomposition moins avancé (zone moins souvent saturée) sont moins facilement assimilables par les bactéries dénitrifiantes. En effet, les bactéries dénitrifiantes utilisent préférentiellement du COD facilement hydrolysable (Pfenning et Mc Mahon, 1997) or comme on vient de le démontrer ce type de carbone n'est pas majoritaire dans cette zone (apports de Garonne minoritaire).
- L'activité respiratoire, habituellement inductrice de la dénitrification notamment par une première hydrolyse du substrat organique, est moindre (pertes en oxygène plus faibles qu'en zone A, apports en oxygène faible par le flux de nappe).

ABSORPTION RACINAIRE FAIBLE :

En début de printemps (29 et 30 mars 2000) la population végétale n'étant pas encore en pleine croissance végétale et donc demandeuse en nutriments, l'absorption racinaire des nitrates est encore faible.

APPORTS EN AMMONIUM FAVORABLE AU DEVELOPPEMENT DE LA NITRIFICATION :

En effet, il est fort probable que la nitrification se développe par des apports réguliers en ammonium originaire des sols se formant notamment par la lente dégradation des matières végétales et / ou de la nappe profonde. La nappe profonde aux conditions plus réductrices renferme sûrement des quantités non négligeables en ammonium qui est alors nitrifié lorsque celle-ci remonte vers la surface au contact de l'atmosphère. Ce scénario s'accorde également bien avec une précipitation des oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer lors de cette remontée de nappe qui renferme très probablement en profondeur les teneurs significatives en Mn et Fe sous forme réduite.

3) Conclusion partielle

Le but de cette conclusion partielle, est d'essayer de généraliser les enseignements tirés de l'étude des deux grandes zones A et B. Ceci nous aidera par la suite pour traiter des cas plus locaux et complexes que constituent les compartiments fonctionnels de la Ripisylve et du banc de galet.

(A) MODELE DE MELANGE :

Dans le cadre du modèle de mélange Garonne/Nappe profonde que nous avons établi, un écart négatif des concentrations en nitrates par rapport à une dilution idéale entre ces deux pôles signifie pertes de nitrates, consommation de nitrates. **Ces pertes, lorsqu'elles sont significatives ($\Delta\text{NO}_3^- < -20\%$), sont interprétées comme une domination des processus d'absorption des nitrates par rapport à la nitrification.** Au contraire on parlera de production de nitrates pour des écarts ΔNO_3^- positifs supérieurs à 20%. Ce modèle a également été appliqué à d'autres éléments au comportement non conservatif comme le COD, l'oxygène, manganèse, fer, l'ion hydrogénocarbonate et le calcium.

(B) RESULTATS :

(1) LES DEUX PRINCIPAUX MECANISMES RESPONSABLES DE LA CONSOMMATION DES NITRATES SONT L'ABSORPTION RACINAIRE ET LA DENITRIFICATION.

La dissimilation des nitrates en ammonium a été écartée car les conditions dans la zone humide ne sont pas assez réductrices et anoxiques.

(2) LES ZONES OU LES PERTES EN CARBONE ORGANIQUE DISSOUS SONT SIGNIFICATIVES ($\Delta\text{COD} < -20\%$, TYPE ZONE A) SONT DES ZONES DANS LESQUELLES LE PROCESSUS DE DENITRIFICATION PEUT POTENTIELLEMENT AVOIR LIEU CAR :

- La dénitrification utilise préférentiellement du carbone organique facilement assimilable donc sous forme dissoute,
- Le mécanisme de dénitrification couplé à la respiration aérobie mène à une dégradation totale du substrat carboné (ΔDOC atteindre -80%). La respiration favorise la dénitrification de deux manières : 1) elle décomplexe la matière organique qui est alors plus facilement assimilable par les micro-organismes dénitrifiants, 2) elle favorise des conditions anaérobies propices à la dénitrification.

⇒ Ces zones sont souvent rattachées à des zones de rencontre Garonne, nappe avec **des proportions de Garonne majoritaire (60% à 90%)**. Ces deux réservoirs amènent les réactifs nécessaires au fonctionnement de la dénitrification : l'oxygène qui amorce l'activité respiratoire, le carbone organique facilement assimilable côté Garonne et les nitrates côté nappe.

⇒ L'observation de forts gradients de pertes en nitrates (-30% à -70%) conjointement à des gradients de consommations en carbone organique dissous (-50% à -80%) ainsi qu'en oxygène (-40% à -70%) conséquents et à des taux de production de Mn et de Fe significatifs (100% à 300%) atteste :

- d'un couplage hydrolyse de la MO / respiration aérobie / dénitrification / réduction des oxydes et hydroxydes de Mn et de Fe aboutissant à une dégradation presque totale du substrat organique par les bactéries.
- d'une domination de la dénitrification par rapport à l'absorption racinaire.

⇒ Lorsque les consommations en COD sont moins fortes (-10% à -30%), mais que les pertes en nitrates sont maintenues, avec une tendance à des pertes en Mn et Fe, c'est qu'il y a un couplage mixte dénitrification, consommation par absorption racinaire. Les racines favorisent la diffusion de l'oxygène et donc des conditions aérobies plus défavorables à la dénitrification et propices à la précipitation d'oxydes.

(3) AU CONTRAIRE DANS LES ZONES OU IL Y A UNE PRODUCTION CONSEQUENTE DE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS ($\Delta\text{COD} > 20\%$, TYPE ZONE B), LA DENITRIFICATION N'A PAS LIEU.

Dans ces zones, s'il y a perte en nitrates elles ne peuvent alors être attribuées qu'à de l'absorption racinaire.

Au contraire, en général, ces zones sont souvent rattachées à des zones de faible profondeur de nappe avec une production de nitrates, de COD et des pertes en Mn et Fe.

⇒ La production de COD peut s'expliquer par un mécanisme du type couplage de la respiration aérobie avec des processus fermentaires. Ce processus conduit à une consommation partielle des substrats carbonés en les décomplexant en des molécules organiques plus simples. Ces dernières passent alors plus facilement dans la phase dissoute et « forment » du COD.

⇒ La production de nitrates peut s'expliquer par une domination de la nitrification par rapport aux mécanismes d'absorption des nitrates (dénitrification et absorption racinaire). Elle est favorisée probablement par une alimentation régulière en ammonium originaire de la nappe profonde et/ou de la minéralisation de la matière organique des sédiments qui se trouve nitrifié lorsque la nappe remonte.

(4) ENFIN LA PROFONDEUR DE LA NAPPE PAR RAPPORT A LA SURFACE CONDITIONNE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE.

Cette diffusion conditionne la balance entre nitrification et processus de consommateurs de nitrates. Ainsi, lorsque l'absorption végétale est faible, une remontée du niveau de la nappe se traduit par une remontée des ΔNO_3^- et donc une domination de la nitrification car les conditions sont plus oxydantes.

4) Cas particulier de la ripisylve

En s'appuyant sur les résultats et raisonnements développés dans les deux grandes zones A et B définies précédemment et résumés dans la conclusion partielle (ci-dessus), nous allons tenter de décrire les différents processus pouvant potentiellement avoir lieu au sein de la ripisylve. Avant de débiter cette analyse détaillée, il est bon de faire deux remarques préliminaires :

⇒ ***L'ensemble de la ripisylve présente des déficits en oxygène (-70% au sud à -20% au nord)***

Ceci atteste du développement de processus respiratoires aérobie sur la totalité de la ripisylve, toutefois ces derniers sont plus intenses au sud (-70% à -40%) qu'au nord (-30% à -20%).

⇒ ***L'ensemble de la ripisylve se caractérise par des pertes en Mn et Fe***

Mis à part les piézomètres RI2 (78%), RI65 (700%) pour le Mn et RI1 (7%), RI64 (5%) et RI65 (330%) pour le fer, la ripisylve présente dans son ensemble des taux de perte de l'ordre de -30% à -100% en manganèse et de -30% à -60% pour le fer. Ceci démontre de conditions singulièrement plus oxydantes dans la ripisylve avec probablement des précipitations d'oxydes et d'hydroxydes de ces éléments.

Le fer présente des taux de perte pratiquement ordonnés selon un gradient décroissant entre RI1 (+7%) au sud et RI2 (-60%) au nord, de façon concomitante avec la chute de proportion d'eau de Garonne (80% au sud, 20% au nord) et une remontée sud nord de la profondeur de la nappe. L'ensemble de ces arguments tend à démontrer que les pertes en fer dans la ripisylve sont gouvernées par des processus de précipitation d'oxy-hydroxydes de fer lors de la remontée de la nappe en surface plutôt que liées à l'activité biologique.

Pour le manganèse on ne trouve pas cette même variation cohérente du sud au nord. Ces pertes sont probablement gouvernées par la double influence précipitation / consommation biologique.

On peut distinguer deux secteurs au sein de la ripisylve :

SECTEUR SUD DE LA RIPISYLVE : $-40\% < \Delta\text{COD} < -10\%$ ET $50\% < \%G < 80\%$

Ce secteur regroupe les piézomètres suivants RI1, 9, RI60, RI63, RI64, RI65, RI66. Les pertes en COD y sont significatives -10% à -40% , la participation en eau de Garonne (80% à 50% sauf pour RI60, 35%) ainsi que les pertes en oxygène (-40% à -70%) y sont également plus élevées qu'au nord. Bien qu'alimentée par les eaux de la Garonne, les pertes en COD sont plus faibles que dans la zone A (-80%). Ceci atteste d'une activité de dénitrification moindre par rapport à la zone A où, à pourcentage d'eau de Garonne similaire, nous avons observé de forte perte en COD lié au couplage oxydation de la matière organique/respiration aérobie/dénitrification. L'ensemble de ce secteur se caractérise par une production en nitrates (10% à 70%) en particulier en son cœur (9 et RI64 60% à 70%). Cependant ces taux de productions sont moindres en bordure de cette zone en RI60 (11%), RI63 (13%), RI1 (6%) atteignant des taux de perte de -51% en bordure de Garonne en RI65. Ces taux pour RI60 (11%), RI63 (13%), RI1 (6%) avec une incertitude de $\pm 20\%$ peuvent être interprétés de façon équivoque comme des pertes. Il est donc fort probable que dans cette zone sud coexiste oxydation de la matière organique, respiration aérobie, dénitrification et absorption racinaire. On a vu dans le paragraphe II de ce chapitre que dénitrification / nitrification / réduction assimilative par les végétaux pouvaient coexister notamment car certains végétaux sont capables de créer des conditions anaérobies au niveau de leur système racinaire. Lorsque les concentrations en nitrates sont faibles, ce qui n'est pas notre cas, l'absorption racinaire est plus efficace que la dénitrification.

Toutefois différents facteurs peuvent expliquer ces taux de production en nitrates, en particulier au centre de ce secteur :

- l'oxygénation trop abondante liée conjointement aux apports de Garonne et à la diffusion de l'oxygène facilité par le système racinaire de la population arboricole allant à l'encontre d'une dénitrification efficace,
- une absorption racinaire encore peu gourmande en nitrates à la sortie de l'hiver,
- ainsi que probablement des phénomènes de nitrification de l'ammonium en provenant de la minéralisation des sols (et/ou en moindre mesure de la nappe profonde).

Dans cette zone sud de la ripisylve, RI65 représente un point dont le comportement est bien singulier. Avec des pertes en nitrates de -51% , en oxygène de -75% , en COD de 0% et de taux de production en Mn et Fe respectivement de 700% et 330% son comportement s'apparente à celui de la partie sud, sud-ouest de la zone humide (zone A) : oxydation de la matière organique avec comme dernier oxydant le fer. Les pertes nulles en COD peuvent s'expliquer par des substrats organiques probablement moins facilement dégradables par les bactéries.

SECTEUR NORD DE LA RIPISYLVE : $0\% < \Delta\text{COD} < 40\%$ ET $20\% < \%G < 30\%$.

Il regroupe les points RI59, RI68, RI2 associés au contraire à des productions de COD de l'ordre de 0% à 40% . Cette zone par ces caractéristiques (production de nitrates et de COD, perte en oxygène moindre, perte en fer et en Mn) s'apparente en tout point à celle décrite précédemment dans le secteur centre et nord-est de la zone humide (zone B). La production en nitrates de 50% à 70% (contre 0% à 20%), y est en revanche beaucoup plus élevée. On peut conclure à un couplage entre la dégradation de la matière organique et des processus fermentaires conduisant à une production de COD. L'absence de dénitrification et d'absorption racinaire conséquente, voire une nitrification de l'ammonium présent dans les sédiments et/ou apporté par la remontée de nappe, peuvent expliquer la production en nitrates. Les déficits en Mn et Fe vont également dans le sens d'une remontée de nappe brutale. Ces deux éléments, probablement présents au sein de la nappe profonde sous forme

réduite dans la phase dissoute, précipitent lors de la remontée de celle-ci vers la surface, au contact de l'atmosphère.

5) Cas particulier du banc de galets

L'interprétation de nos résultats au sein du banc de galets semble très délicate tant les conditions sont très hétérogènes dans ce compartiment : au sud (BG1, BG9 et BG10) sont en bordure du lit de la Garonne, au nord c'est également le cas de BG14t, alors que BG16, BG17B et BG18n sont plus dans le lit de la Garonne avec un îlot végétatif en voie de formation. De plus, les mesures en oxygène n'ont pas été réalisées en BG14t, BG16, BG17B et BG18n. Si l'on se rapporte à l'Annexe V2 - 1 on peut définir trois secteurs au sein du banc de galets :

LE SECTEUR SUD : $-10\% < \Delta\text{COD} < -33\%$ ET $50\% < \%G < 80\%$

Cette zone regroupe les points BG-1, BG-9 et BG-10, des pertes en COD de -10% à -33% , ainsi qu'en oxygène de -10% à -70% (sauf BG-1, $+17\%$) et en nitrates de -60% à -80% (BG-10 exclu, $+37\%$) atteste d'un couplage oxydation de la MO, respiration aérobie, dénitrification. Toutefois ce processus de dégradation de la matière organique, avec au minimum un ΔCOD de -33% , semble moins efficace que dans le secteur sud, sud-est de la zone humide (zone A), du fait qu'il n'utilise pas les oxydes de manganèse comme dernier oxydant. On tombe ici devant une incohérence dans l'ordre de la séquence des oxydants généralement attendu pour l'hydrolyse de la matière organique. En effet les pertes en manganèse sont de l'ordre de -95% alors qu'on assiste d'autre part à une production de fer (5% à 60%), deux phénomènes qui paraissent contradictoires. D'un côté tout laisse à penser à des conditions très oxydantes avec des précipitation d'oxydes de Mn et de l'autre, on assiste à des remises en solution des hydroxydes de Fe par des processus biogéochimiques ??!

LE SECTEUR CENTRAL : $45\% < \Delta\text{COD} < 55\%$ ET $25\% < \%G < 35\%$

Il s'agit de points BG14t, BG16 situés dans une zone plus axiale du banc de galets et pratiquement en sortie de nappe (proche de 13). On assiste à une production de COD (50%) probablement (pas de mesures d'oxygène) liée à un couplage respiration aérobie, processus fermentaires. La production de nitrates y est conséquente (25% à 40%), au même titre que les pertes en Mn (-100%) et en fer (-57%). Ce comportement s'apparente très fortement à celui du secteur nord de la ripisylve (zone B) : passage du carbone en solution sous le double effet de la respiration aérobie et de la fermentation, nitrification de l'ammonium sous l'effet de la remontée de nappe et précipitation des oxydes et hydroxydes.

LE SECTEUR NORD : $20\% < \Delta\text{COD} < 30\%$ ET $70\% < \%G < 80\%$

Il regroupe les deux points BG17b et BG18n. L'interprétation des phénomènes dans cette zone s'avère plus hasardeuse, par manque de point de mesures, de l'absence de données en oxygène et de l'incohérence des variations de ΔMn (1800% et -100% en BG17b et BG18n). Toutefois des taux de production en COD de l'ordre de 25% augurent un couplage respiration aérobie / processus fermentaires et donc pas de dénitrification. Et des pertes en nitrates nulles ou faibles (-10%) suggèrent, sachant que le banc de galets est en voie de colonisation, une coexistence nitrification, absorption racinaire.

C.4.2. DEUXIEME INTERPRETATION : CAS DES VARIABLES ΔHCO_3^- , ΔCa^{2+} , ΔCOD , ΔNO_3^- ET PH.

1) Interprétations des variables ΔHCO_3^- et ΔCa^{2+}

D'après la Figure V2 - 19 et la Figure V2 - 21 on constate qu'il y a une parfaite adéquation entre les taux de productions d'ions hydrogénocarbonates et ceux en calcium. Les zones de forte production en ions carbonates (+ 90%) comme en 4 au sud-ouest de la zone humide et en RI1 et BG1 en marge nord-ouest de la ripisylve sont associées à des zones de fortes productions en calcium (+ 90%). Au nord-est de la zone humide autour des points 11 et 16 on observe une large zone de faible production en carbonates conjointement avec une zone de faible production de calcium. Ces corrélations, typiques d'eaux en équilibre avec des roches carbonatées (calcite, dolomite), sont parfaitement illustrées par la Figure V2 - 29 où l'on a reporté pour l'ensemble des eaux prélevées dans la zone humide, les concentrations en HCO_3^- en fonction de la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} .

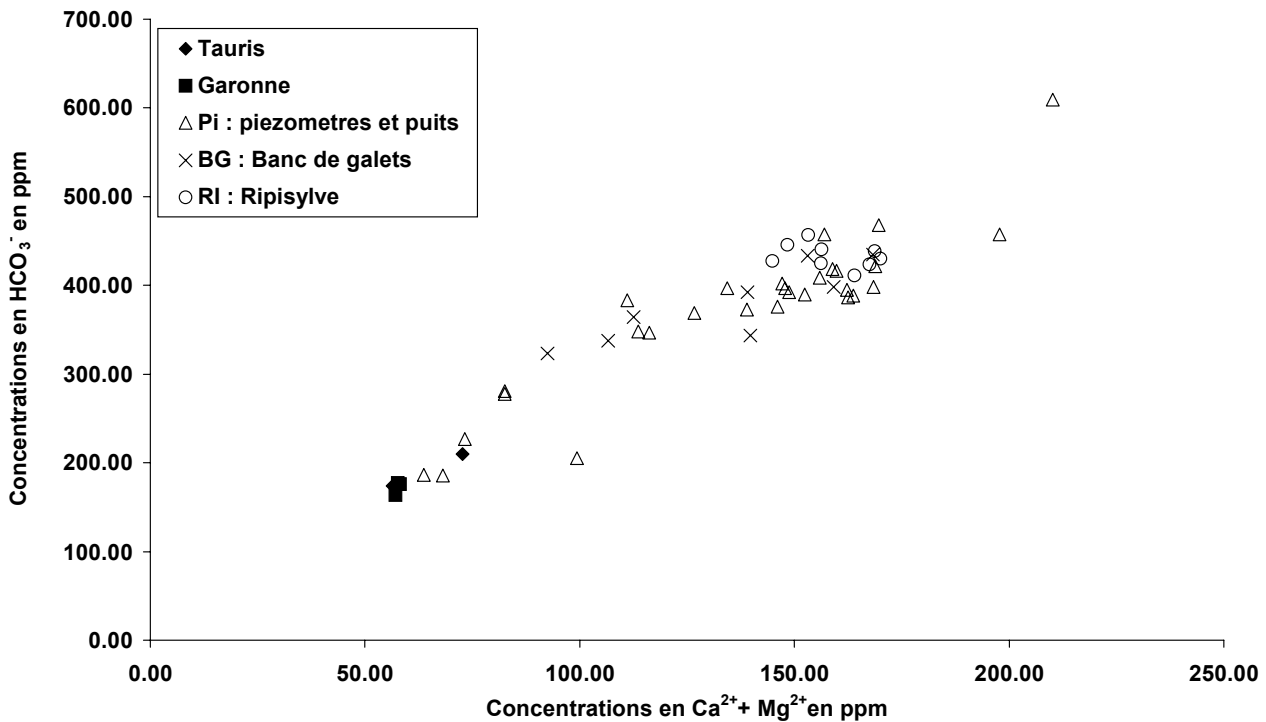


Figure V2 - 29 : Concentrations en HCO_3^- en fonction des concentrations $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

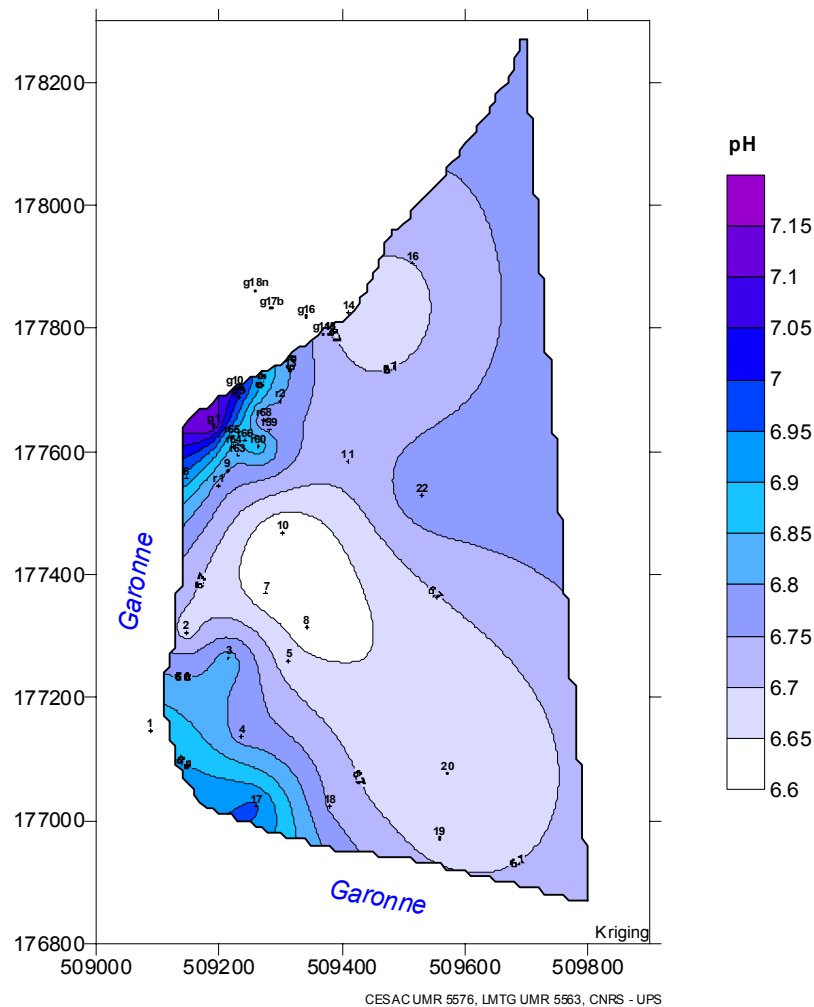


Figure V2 - 30 : Répartition spatiale des pH.

2) Discussion des ΔHCO_3^- et ΔCa^{2+} tenant compte des premières interprétations concernant les ΔCOD et ΔNO_3^-

Pour cette discussion, nous allons uniquement nous intéresser à la partie de la zone humide où les taux de production en HCO_3^- et Ca^{2+} sont significatifs, c'est à dire de l'ordre de 20% à 90%. Cette zone recouvre la zone A (constituée d'une large partie sud, sud-ouest et une partie plus nord-est incluant le point 6 et le sud du banc de galets) et la ripisylve (Figure V2 - 19, Figure V2 - 21).

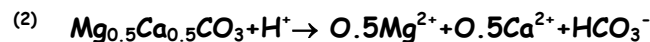
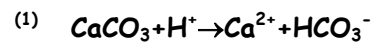
Dans cette partie de la zone humide, si l'on se focalise uniquement sur l'axe 18-6, on observe conjointement une forte perte en nitrates (Figure V2 - 9) et une production en ions hydrogencarbonate et calcium. Nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe II, nitrification et dénitrification sont intimement liées, dès lors plusieurs scénarios peuvent être envisagés pour expliquer cette « anticorrélation » $\Delta\text{NO}_3^- / \Delta\text{HCO}_3^-$ ou ΔCa^{2+} .

Khadija S. et al., 1999 dans leur étude sur le bassin de la Garonne entre Portet et La Réole, ont démontré que la fertilisation agricole avait un impact sur l'érosion du socle carbonaté du bassin. En effet, comme le montre l'Equation V2 - 13 la nitrification produit des ions hydrogène qui amplifient la dissolution de la calcite et de la dolomite (Equation V2 - 14). La nitrification favorise donc la dissolution des carbonates.

Si l'on se place du point de vue de la dénitrification celle-ci consomme également des protons (Equation V2 - 18). Du point de vue des ions H^+ , il y a concurrence entre dissolution des carbonates et dénitrification. Ces deux phénomènes consommant des ions hydrogène, on devrait observer des pH plus basiques dans cette zone, ce qui n'est pas le cas (Figure V2 - 30). Au contraire, dans ces zones sud-ouest et nord-ouest, proches de la Garonne, lorsqu'on se déplace de la rive vers l'intérieur des terres, on observe une décroissance des pH (augmentation des concentrations d'ions H^+) conjointement à une production croissante d'ions calcium (dissolution du calcium). On peut noter que ces pH plus acides au sein de la zone humide, sont en accord avec un milieu où la décomposition de la matière organique est avancée (comme observée précédemment dans nos résultats). D'autre part, les observations, pertes en nitrates conjointement à une production de carbonates dans les eaux ($\Delta HCO_3^- > 60\%$), ne sont pas en accord avec le phénomène décrit par Khadija S. et al., 1999 (nitrification donc production de nitrates qui augmente la dissolution des carbonates et donc production de carbonates dans les eaux).

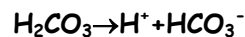
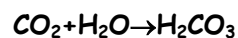


Equation V2 - 13 : Nitrification

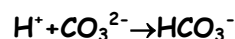
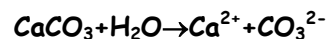


Equation V2 - 14: Dissolution de la calcite (1) et de la dolomite (2) par les protons.

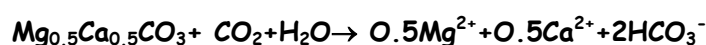
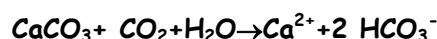
Si l'on se place maintenant dans un équilibre atmosphère / eau / roches carbonatées (Equation V2 - 17), en surface de la zone humides les eaux sont en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Equation V2 - 15) alors qu'en profondeur il y a dissolution du socle carbonaté (Equation V2 - 16). Le tout s'équilibre à travers les interstices des sédiments plus ou moins homogènes. D'autre part, en même temps, les réactions de décomposition de la matière organique concomitante avec la dénitrification se déroulent à des profondeurs plus ou moins élevées selon le degré d'oxygénation du milieu (Equation V2 - 18). Comme on peut le voir dans l'Equation V2 - 18, la dégradation de la matière organique couplée à la dénitrification produit du dioxyde de carbone. Ce CO_2 se cumule au CO_2 atmosphérique par diffusion à travers les sédiments des premières couches. Il en résulte un accroissement de la dissolution des carbonates par rapport à un simple équilibre CO_2 atmosphérique / eau / roches carbonatées. L'hydrolyse de la matière organique couplée à la dénitrification favorise donc la dissolution des carbonates en augmentant la pression de dioxyde de carbone.



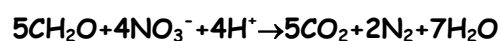
Equation V2 - 15 : Dissolution du CO_2 atmosphérique dans l'eau.



Equation V2 - 16 : Dissolution des carbonates dans l'eau.



Equation V2 - 17 : Equations bilan équilibre CO_2 atmosphérique / eau / roches carbonatées.



Equation V2 - 18 : Dénitrification couplée à l'oxydation de la matière organique.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons calculé les coefficients de saturation Ω , de nos eaux vis à vis de la calcite. La formule et les modalités de calcul ainsi que les valeurs de Ω , sont reportées dans l'Annexe V2 - 1 et Annexe V2 - 4. Ces coefficients de saturation ont été cartographiés selon la méthode appliquée aux grandeurs précédentes (Figure V2 - 31).

- Un coefficient de saturation inférieur à 1, signifie que l'on peut dissoudre de la calcite. C'est le cas d'une large moitié sud où les Ω sont inférieurs à 0,6. Dans cette région on peut dissoudre de la calcite.
- Au contraire, un coefficient de saturation supérieur à 1 signifie que la solution est sursaturée par rapport à la calcite et donc que cette dernière peut précipiter. C'est le cas d'une grande partie nord de la zone humide où les valeurs de Ω oscillent autour de 1 (0,6 à 1,15). Au niveau du cœur de la ripisylve, de BG1 et de 13 on est clairement en sursaturation ($1 < \Omega < 1,15$), attestant d'une précipitation de calcite.

Ainsi décrite, la répartition spatiale de Ω (Figure V2 - 31) présente de fortes similitudes avec celle des pertes en COD (Figure V2 - 13). La zone humide peut ainsi se partager en deux régions :

- Au sud, la région où les coefficients de saturation sont inférieurs à 0,5, 0,6 est complètement superposable avec celle où les consommations en COD sont inférieures à -20%. Cette similitude se vérifie particulièrement très au sud autour des points 4, 17 et surtout 18, 19 où les Ω sont inférieurs à 0,4 (voire 0,2 pour 18, 19) conjointement à des pertes en COD très fortes (-80%). Ainsi, dans ce secteur, l'activité biologique de dégradation de la matière organique semble conditionner la saturation des eaux en calcite. Bien qu'en désaccord avec les travaux de Coudrain-Ribstein et al. (1998b) portants sur 30 aquifères confinées, dans cette partie sud, la dégradation de la matière organique semble jouer un rôle capital dans le contrôle de la pression partielle de dioxyde de carbone.
- Au nord, au contraire, région où Ω est supérieur à 0,6 correspond à une région de production de COD ($\Delta\text{COD} > 0\% \pm 20\%$). Dans la région du point 13 et de la ripisylve, incluant le sud du banc de galets, les Ω sont supérieurs à 0,7 et se rapprochent donc des conditions de saturation. Ceci est particulièrement vrai en 13 : $\Delta\text{COD} = 1446\%$, $\Omega = 1,24$ et en revanche l'est un peu moins pour la zone centrale de la zone humide (BG1, RI64, RI65, RI66, RI60) : $-20\% < \Delta\text{COD} < 0\%$, $0,75 < \Omega < 0,9$. Dans ce dernier secteur par analogie au point 13 et à la zone sud on s'attendrait à une production de COD. Aussi dans cette région (13 et centre de la ripisylve) Ω semble beaucoup moins dépendant de l'activité bactérienne de dégradation de la MO.

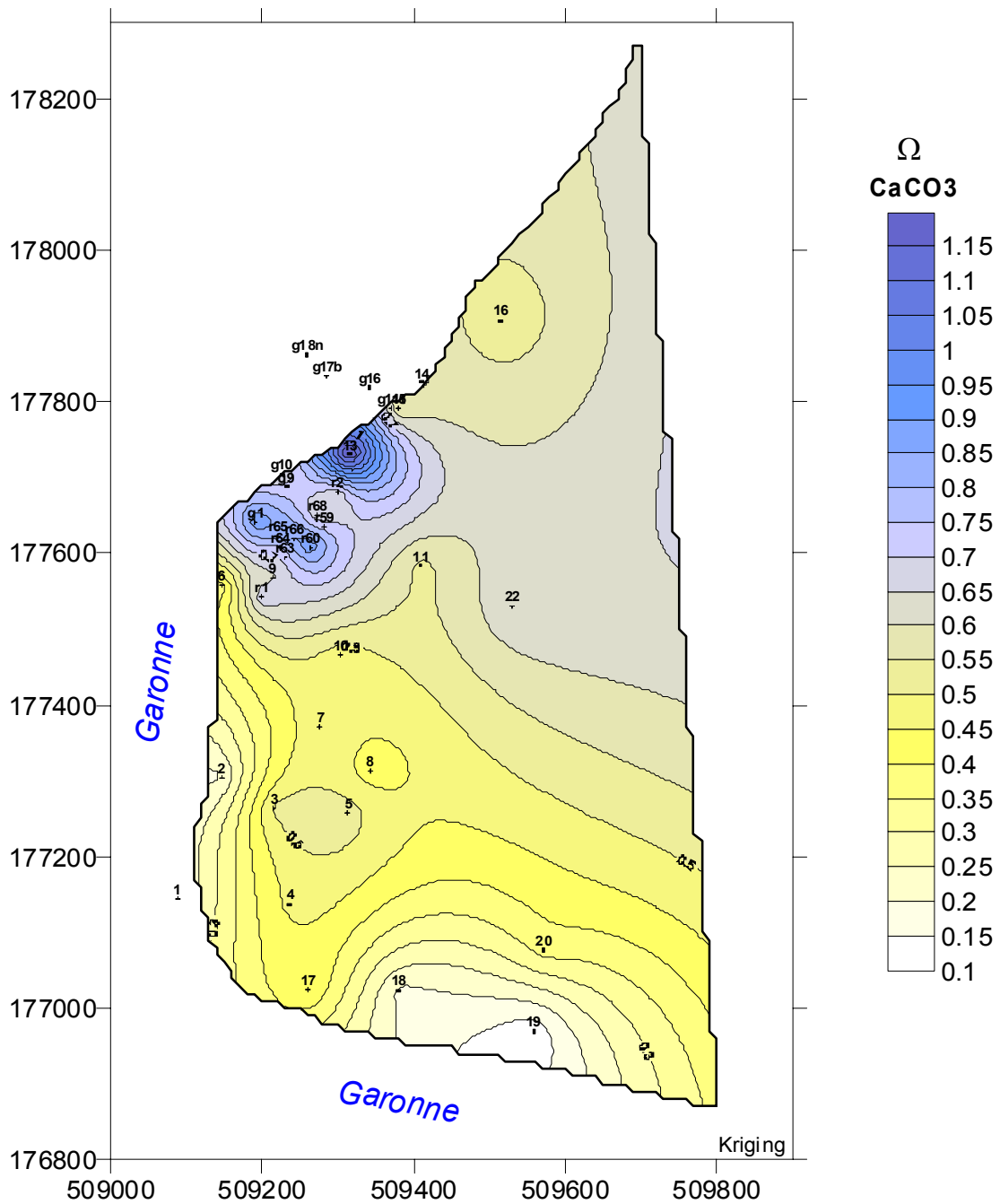


Figure V2 - 31 : Indice de saturation Ω des eaux de la zone humide par rapport à la calcite.

3) Scénario proposé concernant la dissolution des roches carbonatées

Faisant suite à cette discussion et en tenant compte de la cartographie du niveau de la nappe (Figure V2 - 27) voici ce que nous pouvons conclure :

ZONE NORD OUEST (RIPISYLVE, SUD DU BANC DE GALET ET POINT 13) : $\Omega > 0,7$

Cette zone, qui comprend une partie de la zone A (sud du banc de galets compris entre Garonne et ripisylve) et la totalité de la ripisylve correspond à une sortie de nappe (Figure V2 - 27). Les coefficients de saturation voisins de 1, voir supérieurs, s'interprètent alors de la façon suivante : l'eau de nappe qui remonte brutalement vers la surface est maintenue à saturation permanente sous l'effet de la pression de CO₂ atmosphérique. On assiste alors à une « production » d'ions calciums et hydrogénocarbonates par « sursaturation ». On doit probablement observer des phénomènes de précipitation dans ce secteur. Contrairement à BG1 et 13 où la saturation est maintenue par une remontée brutale de la nappe vers l'atmosphère, le centre de la ripisylve (BG1, RI64, RI65, RI66, RI60) semble soumis à un régime légèrement différent. La nappe y est légèrement moins profonde mais la diffusion du CO₂ atmosphérique dans le sol est assurée par un système racinaire plus dense, et d'autre part comme vue précédemment, une première dégradation du substrat carboné s'y déroule, ces deux facteurs favorisent alors le maintien de la saturation vis à vis de la calcite ($\Omega = 0,9$).

ZONE SUD, SUD-OUEST : $\Omega < 0,6$

Dans cette zone qui comprend la partie sud de la zone A, et en particulier au niveau des points 2, 4, 17, 18, 19 et 20 les coefficients de saturation par rapport à la calcite, Ω sont inférieurs à 0,4 (voir 0,2). C'est dans ce secteur que la nappe est la plus profonde (4 mètres et plus). La saturation des eaux est alors davantage reliée à l'activité bactérienne responsable de l'oxydation de la MO qu'à la diffusion du CO₂ atmosphérique à travers la couche de sédiment. Dans ce secteur la forte dégradation de la matière organique ($\Delta\text{COD} < -60\%$) liée à un couplage de la dénitrification ($\Delta\text{NO}_3^- < -40\%$) avec les autres processus dégradateur (respiration aérobie, réduction des oxydes), provoque un dégagement de gaz carbonique favorisant le passage en solution des carbonates ($\Delta\text{HCO}_3^- > 60\%$) et donc la dissolution ($\Omega < 0,4$) de carbonates (sédiments, socle molassique). Ces réactions ont généralement lieu en zone saturée, à l'interface eau/sédiment c'est à dire ici vers 4 mètres. Toutefois, l'activité bactérienne ne dégage pas suffisamment de CO₂ pour saturer nos solutions en calcite ($\Omega < 1$).

C.4.3. CONCLUSION : TABLEAU DE SYNTHÈSE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES AYANT LIEU DANS LA ZONE HUMIDE

Le tableau ci-dessous (Tableau V2 - 1) récapitule de la façon la plus synthétique possible l'ensemble des processus que nous avons pu identifier et pouvant potentiellement se dérouler au sein des différents secteurs de la zone humide (se référer à la Figure V2 - 9). Bien sur pour les zones A et B il s'agit de caractéristiques moyennes. Ne figure pas dans ce tableau l'interprétation des données du banc de galets, car trop incertaines par manque de points de mesures.

	%G	ΔCOD	ΔO_2	ΔNO_3^-	ΔMn	ΔFe	$\frac{\Delta\text{Ca}^{2+}}{\Delta\text{HCO}_3^-}$	Ω	Processus pouvant advenir
Zone A	50% à 100%	---	---	---	+++	++	+++	0.2 à 0.5	Ox. MO (forte), Resp., Dénit., Red. Mn, Fe, Diss. Calc.
Zone B	0% à 30%	++	-	++	--	-	++	0.6 à 1.1	Ferm., Resp., Nit., Précip. Mn, Fe, Calc.
Ripsisylve	S 50% à 80%	-	--	++	-	-	+	> 0.7	Red. MO, Resp., Nit., Dénit., Abs. Rac., Précip. Mn, Fe, Calc.
	N 20% à 30%	+	-	+++	---	--	+++	0.8 à 1.1	Ferm., Resp., Nit., Précip. Mn, Fe, Calc. (forte)

Calc. : Calcite

Dénit. : Dénitrification

Diss. : Dissolution

Ferm. : Fermentations

MO : Matière Organique

Nit. : Nitrification

Ox. : Oxydation

Resp. : Respiration

Red. : Réduction

+ : « Production »

- : « Pertes »

Tableau V2 - 1 : Tableau récapitulatif des processus pouvant potentiellement se dérouler dans les différents secteurs de la zone humide (tels que définis sur la Figure V2 - 9) d'après les différentes grandeurs examinées dans cette étude.

VII / ETUDE DE L'ANOMALIE EN CERIUM : LE COUPLE $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ TRACEUR DES CONDITIONS D'OXYDO-REDUCTION ?

De notables variations de conditions d'oxydo-réduction existent au sein d'une zone humide. Ainsi, au sommet de la zone non saturée, au contact de l'air, les conditions sont plus oxydantes ; au contraire à sa base, au niveau de la zone saturée, séparée de l'atmosphère, ces dernières y sont plus réductrices. La limite entre ces deux zones n'est pas fixe mais évolue en fonction des battements de la nappe. Les réactions biologiques peuvent également induire des variations significatives des conditions oxydo-réductrices dans le milieu. Par exemple, les processus de respiration (respiration aérobie, dénitrification) consommateurs d'oxydants (respectivement oxygène et oxygène lié au nitrate) rendent le milieu plus réducteur. Certains couples redox particulièrement sensibles à ces variations peuvent être utilisés pour identifier ces variations. Nous avons ainsi précédemment utilisé les couples $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ comme marqueurs des différents mécanismes responsables de l'oxydation de la matière organique. Dans ce chapitre, après quelques rappels concernant les caractéristiques oxydo-réductrices d'un milieu et les difficultés d'une mesure in-situ des potentiels redox (Eh), nous nous poserons la question de l'utilisation de ces couples pour identifier ces conditions redox. De ce point de vue, nous nous intéresserons plus précisément à la mesure de l'anomalie en Ce des Terres Rares dans les eaux.

A. PROBLEMES DE LA MESURE IN SITU DE COUPLES REDOX ET UTILISATION DE TRACEURS NATURELS

Une solution naturelle contient plusieurs couples redox qui ne sont pas nécessairement à l'équilibre, car les processus redox (contrairement aux réactions acido-basiques) sont souvent très lents. La valeur du potentiel d'oxydoréduction mesurée in situ n'est ainsi qu'indicative car reflétant celle du couple dont la cinétique de réaction avec l'électrode utilisée est la plus rapide.

Un autre problème résulte des perturbations engendrées dans le milieu par la mesure elle-même. L'ouverture des piézomètres, plongeant dans l'eau de nappe, peut perturber le milieu en apportant de l'oxygène et donc une instabilité du potentiel d'oxydoréduction lors de la mesure, rendant alors celle-ci difficile.

Une approche différente consiste dès lors à utiliser des couples naturels en mesurant les variations de teneurs dans le milieu des différents composants du couple ou d'au moins un d'entre eux. Dans le chapitre précédent, une approche de ce type a été effectuée, pour les couples $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par la mesure des espèces aqueuse en solution sous forme réduite, respectivement Mn^{2+} et Fe^{2+} (les formes solides étant MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dans ce chapitre nous investiguons les potentialités du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en nous intéressant aux anomalies en Ce des Terres Rares.

A.1. MESURE IN SITU DU POTENTIEL D'OXYDOREDUCTION (EH)

Les mesures de potentiel redox (Eh) ont été effectuées à l'aide d'un système composé d'une électrode de métal inattaquable en platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Comme nous l'avons précisé plus haut les valeurs du potentiel redox mesurées sur le terrain ne sont qu'indicatives car elles résultent de la superposition de nombreux phénomènes physico-chimiques. Tout d'abord, le potentiel mesuré est fortement perturbé par les impuretés présentes dans la solution étudiée ou à la surface de l'électrode. D'autre part le potentiel mesuré, par le simple fait que nous travaillons sur des solutions naturelles, résulte de la superposition de plusieurs couples redox, de différentes natures, plus ou moins rapides, à des concentrations plus ou moins élevées. Quand une électrode inattaquable est plongée dans une solution contenant un (seul) couple redox, des électrons sont échangés

entre solution et métal ce qui se traduit par la naissance d'un courant électrique dans l'électrode. L'équilibre correspond à un courant total nul (expérimentalement inférieur à 10^{-7} A), qui traduit la compensation des courants d'oxydation et de réduction. Si le couple redox en solution est rapide le potentiel à courant nul est bien défini (chute brutale de l'intensité dans un diagramme $i=f(E)$). Par contre si le couple est lent, ou si les concentrations du couple rapide sont très faibles, le potentiel à courant nul est mal défini (point d'inflexion dans le diagramme $i=f(E)$). De plus, en situation de non-équilibre, on pourra avoir des potentiels « mixtes » où la compensation du courant d'oxydation d'un ion peut se faire par le courant de réduction d'une espèce appartenant à un autre couple. C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les eaux naturelles. Les potentiels mesurés sur le terrain en vue d'étudier l'équilibre redox d'eaux naturelles doivent être utilisés en prenant certaines précautions. Le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} est un couple rapide. De ce fait, si les concentrations des deux espèces sont suffisamment élevées ($> 10^{-5}$ mol/kg pour la moins abondante) le potentiel mesuré dans une eau naturelle correspond à celui que l'on peut calculer théoriquement à partir des activités de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Cela n'implique en aucun cas que les différents couples présents dans la solution soient en équilibre entre eux. Dans la littérature, les potentiels d'oxydo-réduction (Eh en mV) sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (Eh/ENH en mV) à 25°C. Les mesures de potentiel redox de terrain ont été corrigées à l'aide de l'Equation V3 - 1 reportée ci-dessous afin d'utiliser comme référence l'électrode à hydrogène (Stolzy et Flühler, 1978).

$$Eh/ENH = Eh + 230 - 0.76(T^{\circ}C - 25) + 60(pH - 7)$$

Equation V3 - 1: Correction du potentiel redox pour se ramener à l'électrode normale à hydrogène.

Une zone humide est une zone où se côtoient des milieux aux caractéristiques très différentes, eaux de rivières oxygénées d'une part, nappe aquifère peu oxygénée de l'autre, et de plus des réactions biologiques entraînant de fortes réductions. Aussi les potentiels d'oxydo-réduction s'étalent-ils sur un large domaine -400 à +400 mV/ENH.

Le Tableau V3 - 1 donne les valeurs critiques relevées dans la littérature pour quelques couples redox fréquemment rencontrés dans les milieux naturels.

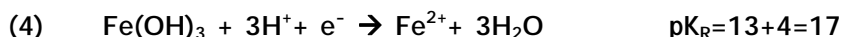
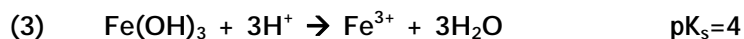
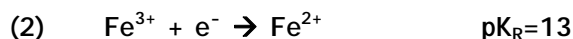
Tableau V3 - 1 : Ordre de grandeur des potentiels redox de quelques couples rencontrés dans le milieu naturel.

Processus	Couple redox	Eh/ENH	Auteurs
Respiration	$O_{2(g)}/H_2O$	> 400 mV	
Dénitrification	NO_2^-/NO_3^-	+100 à +400 mV	Reddy et d'Angelo, 1994
Nitrification	NH_4^+/NO_3^-	$Eh_{critique}$ 325 mV	Trolard et al. 1995
	Mn^{2+}/MnO_2	+150 à +300 mV	Mitsh et Gosselink, 1993
	Ce^{3+}/CeO_2	$Eh_{critique}$	
	$Fe^{2+}/Fe(OH)_3$	0 à +200 mV	Mitsh et Gosselink, 1993
Sulfato-réduction	H_2S/SO_4^{2-}	-75 à -150 mV	
Méthanogénèse	CO_2/CH_4	-350 mV	

A.2. UTILISATION DES COUPLES Mn^{4+}/Mn^{2+} ET Fe^{3+}/Fe^{2+}

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le manganèse et le fer sont sensibles aux changements de conditions d'oxydation. Ceci nous a permis de nous situer dans la séquence des accepteurs terminaux d'électrons nécessaires à la dégradation de la matière organique. Le manganèse et le fer sont présents dans la zone humide sous deux états d'oxydation. Dans des conditions oxydantes, en milieu aérobie, manganèse et fer se trouvent respectivement à l'état d'oxydation (Mn^{4+}) et (Fe^{3+}) sous la forme solide MnO_2 et $Fe(OH)_3$ et précipitent. Dans des conditions réductrices, plus anaérobies, ils passent

facilement sous forme soluble Fe^{2+} et Mn^{2+} . Après avoir épuisé le milieu en oxygène et en nitrates, les bactéries utilisent le manganèse puis le fer comme accepteurs terminaux d'électrons afin de satisfaire le mécanisme d'oxydation de la matière organique (Garcia et al., 1994) (Equation V3 - 2 (1) et (2)).



Equation V3 - 2 : Demi-réactions de réduction du manganèse (1) et du fer (4).

Théoriquement, si l'on considère seulement le couple du fer en solution, pour une concentration de 10^{-5} mol/l de Fe^{2+} la réaction (4) a lieu à des pH compris entre 3,3 et 9 (Michard, 1989), Théoriquement, le manganèse se réduit dans des conditions plus oxydantes (potentiels d'oxydo-réduction plus élevés) que le fer, cependant en milieu naturel il est fréquent que ces processus coexistent simultanément.

A.3. CONDITIONS D'OXYDOREDUCTION ET COUPLES $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ET $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ DANS LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI

Afin de mieux comprendre quels sont les paramètres et les processus qui régissent les conditions d'oxydoréduction au sein de la zone, leurs dépendances mutuelles, les paramètres pertinents, les processus dominants, nous avons tracé une série de graphes :

- Répartition spatiale des potentiels redox mesurés et références à l'électrode normale à hydrogène (Eh/ENH, Figure V3 - 1),
- Ces mêmes potentiels en fonction des pH (Figure V3 - 2),
- Puis les concentrations en oxygène, Mn et Fe dans la phase dissoute en fonction toujours des potentiels redox (Figure V3 - 3, Figure V3 - 4, Figure V3 - 5).

L'analyse de ces différentes figures permet de tirer un certain nombre d'enseignements :

(1) LES POTENTIELS REDOX SONT PLUS FAIBLES ET DONC LES CONDITIONS PLUS REDUCTRICES AU SEIN DU MEANDRE PROCHE DE LA GARONNE.

En effet, au sein du méandre de zone humide proche de la Garonne on constate que les potentiels sont inférieurs à 310 mV alors qu'au centre de la zone humide (21, 22, 24, 26, 31) les potentiels sont supérieurs à 400 mV (Figure V3 - 1). Le flux de Garonne étant majoritaire en bordure de rivière et en particulier dans la partie amont du méandre de zone humide, on s'attendrait, en opposition avec la partie plus à l'intérieur où le flux de nappe est dominant, à des potentiels plus oxydants (plus élevés) dans cette partie, par un apport régulier des eaux oxygénées de la Garonne. Ceci ne va pas dans le sens de nos observations, par contre ces potentiels plus faibles sont en accord avec une activité bactérienne de dégradation intense de la matière organique qui crée des conditions plus réductrices (abaisse les potentiels) notamment par consommation de l'oxygène. Ce scénario s'accorde bien avec les résultats de l'étude du méandre précédemment réalisée dans ce travail.

(2) LES PROCESSUS D'OXYDOREDUCTION SONT DOMINANTS AU SEIN DE LA ZONE HUMIDE.

D'après le diagramme Eh/ENH - pH (Figure V3 - 2), on constate que les pH des eaux de la Garonne et du Tauris sont plus basiques (autour de 7,9) que ceux de la zone humide (autour de 6,8). Ceci est caractéristique d'un milieu naturel dans lequel a lieu une dégradation de matière organique. On constate également que les pH des points de prélèvement proches de la Garonne ont des pH légèrement plus élevés (proche de 7) que ceux plus au centre, s'expliquant par une influence de celle-ci (Figure V2 - 1). Au sein de la zone humide les pH varient entre 7,15 et 6,6, ce qui indique une bonne homogénéité des pH (pas de sauts

brutaux). Les potentiels redox pour la majorité des points de la zone humide sont compris entre 250 et 455 mV excepté le point P6 plus réducteur (165 mV) et les points PU21, PU24, PU31 qui sont des puits domestiques à l'air libre ainsi que P27 où les conditions sont plus oxydantes (520 mV). Les conditions plus réductrices dans la zone humide, contrairement aux eaux libres de la Garonne (550 mV), sont caractéristiques d'un milieu plus anaérobie dans lequel l'activité bactérienne est intense. Ce large éventail de potentiels redox mesurés s'accorde avec la possible existence de nombreuses réactions dans la zone humide : respiration aérobie, dénitrification, nitrification, réduction du manganèse et éventuellement du fer. Enfin alors que les pH varient d'une magnitude de 8% (entre 6,6 et 7,15), ce qui est faible, dans le même temps les potentiels redox varient d'une magnitude de 200% (entre 165 mV et 520 mV).

Les faibles variations de pH (0,6 unité) s'expliquent par le fait que nous sommes en présence d'eaux carbonatées tamponnées qui absorbent rapidement les ions H⁺ susceptibles d'être libérés par les réactions biogéochimiques. Les fortes variations d'Eh/ENH montrent bien l'hétérogénéité des conditions redox à l'intérieur de la zone humide et donc une domination des processus oxydoréducteurs en relation avec l'activité microbologique par rapport aux réactions acides/bases.

(3) LES TENEURS EN OXYGENE DES EAUX DE LA ZONE HUMIDE REGISSENT LES CONDITIONS OXYDOREDUCTRICES.

Le graphe concentrations en oxygène vs Eh/ENH (Figure V3 - 3) montre une bonne corrélation entre ces deux variables. Ainsi, le potentiel d'oxydoréduction mesuré dans nos eaux est fortement dépendant de leur teneur en oxygène. Ces dernières sont gouvernées par différents mécanismes : le drainage et les apports d'eau par le fleuve, la diffusion de l'oxygène atmosphérique à travers la couche de sédiments (et donc la profondeur de la zone saturée dictée par le battement de la nappe) et la consommation biologique. Ainsi les eaux aérées de la Garonne, plus riches en oxygène, ont des potentiels plus élevés (550 mV) alors que celles des piézomètres situés en particulier en amont du méandre de la zone humide (P17, P18, P4, zone A), moins riches en oxygène du fait d'une oxydation intense de la MO, ont des potentiels plus faibles (270 mV à 310 mV).

(4) LE MANGANESE EST DANS NOTRE CAS UN TRACEUR NATUREL ADAPTE CAR TRES SENSIBLE AUX CHANGEMENTS DE CONDITIONS OXYDOREDUCTRICES.

Lorsqu'on examine le graphique des concentrations en Mn vs Eh/ENH (Figure V3 - 4), ces deux variables affichent une tendance anti-corrélative forte selon une pente d'environ -500 ppb/mV. Cette anti-corrélation entre concentrations en manganèse dissous Mn²⁺ et Eh/ENH signifie tout simplement que la précipitation d'oxydes de manganèse MnO₂, et donc chute de la concentration en Mn²⁺, est d'autant plus forte que les conditions sont oxydantes. Au contraire, la remise en solution du Mn²⁺ peut s'opérer dans des conductions plus réductrices (potentiels plus faibles), par exemple lors d'une remontée brutale de la nappe profonde vers l'atmosphère ou bien par consommation biologique du MnO₂. Pour cette zone humide et dans les conditions opératoires de notre campagne, le manganèse s'avère donc être un élément très sensible aux changements de condition redox. Cette sensibilité se traduit par une chute d'un facteur 1000 (de 100 à 0,1 ppb) des concentrations en manganèse alors que les Eh/ENH n'augmentent que d'un facteur 2 (de 250 à 500 mV). Même si les concentrations en fer dissous sont légèrement anti-corrélées avec Eh/ENH, le fer n'affiche pas cette même sensibilité (Figure V3 - 5). Il semblerait donc que le couple Mn²⁺/MnO₂ soit utilisé dans la majeure partie de la zone humide comme le dernier couple dans la séquence «prévisible» des donneurs d'électrons nécessaires à l'oxydation de la matière organique. Ces observations sont en accord avec les résultats trouvés dans le paragraphe précédent à partir des ΔC_j.

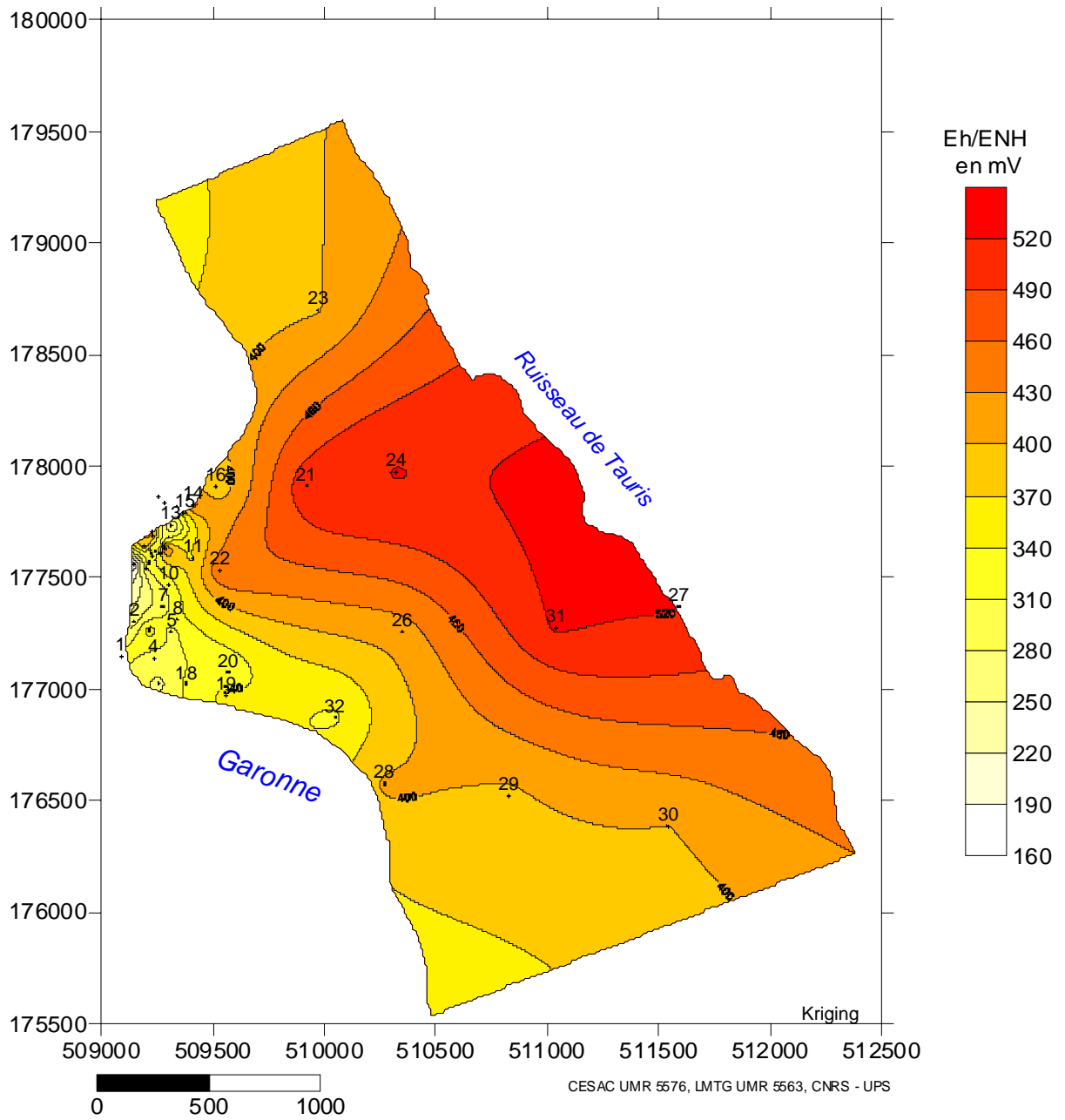


Figure V3 - 1 : Répartition spatiale du potentiel redox par rapport à l'électrode normale à hydrogène Eh/ENH.

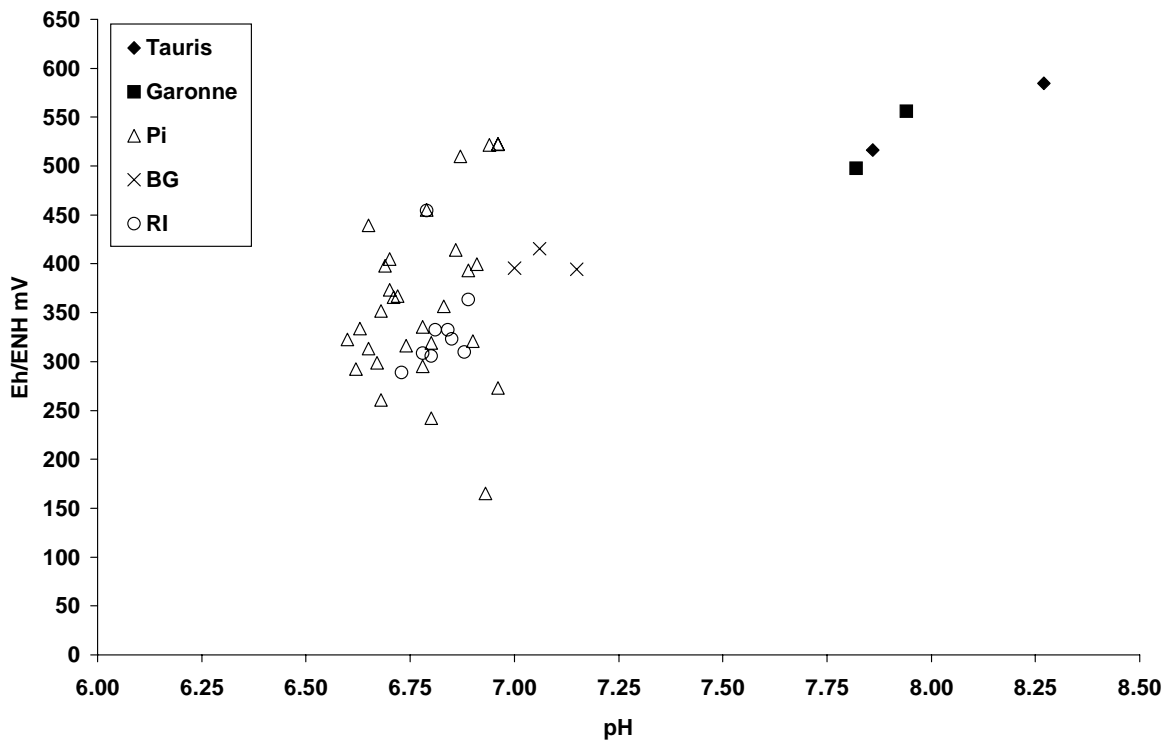


Figure V3 - 2 : Potentiel redox par rapport à l'électrode normale à hydrogène Eh/ENH en fonction du pH.

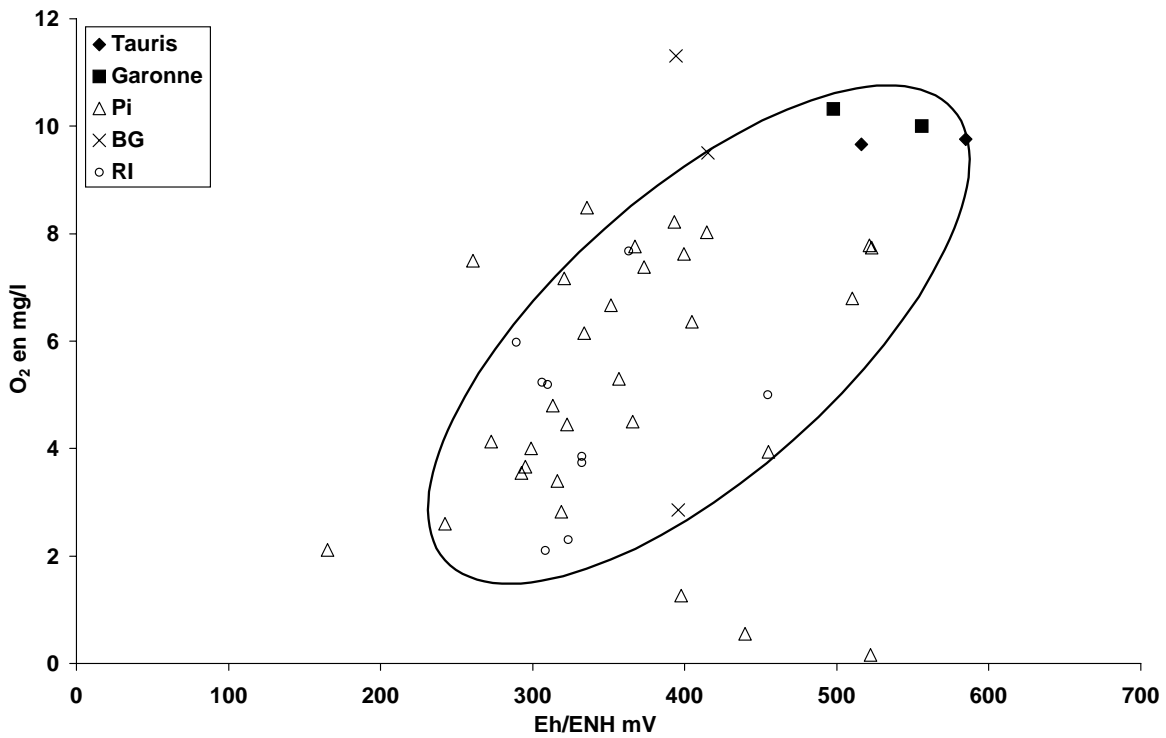


Figure V3 - 3 : Concentrations en oxygène dissous en fonction du potentiel redox Eh/ENH.

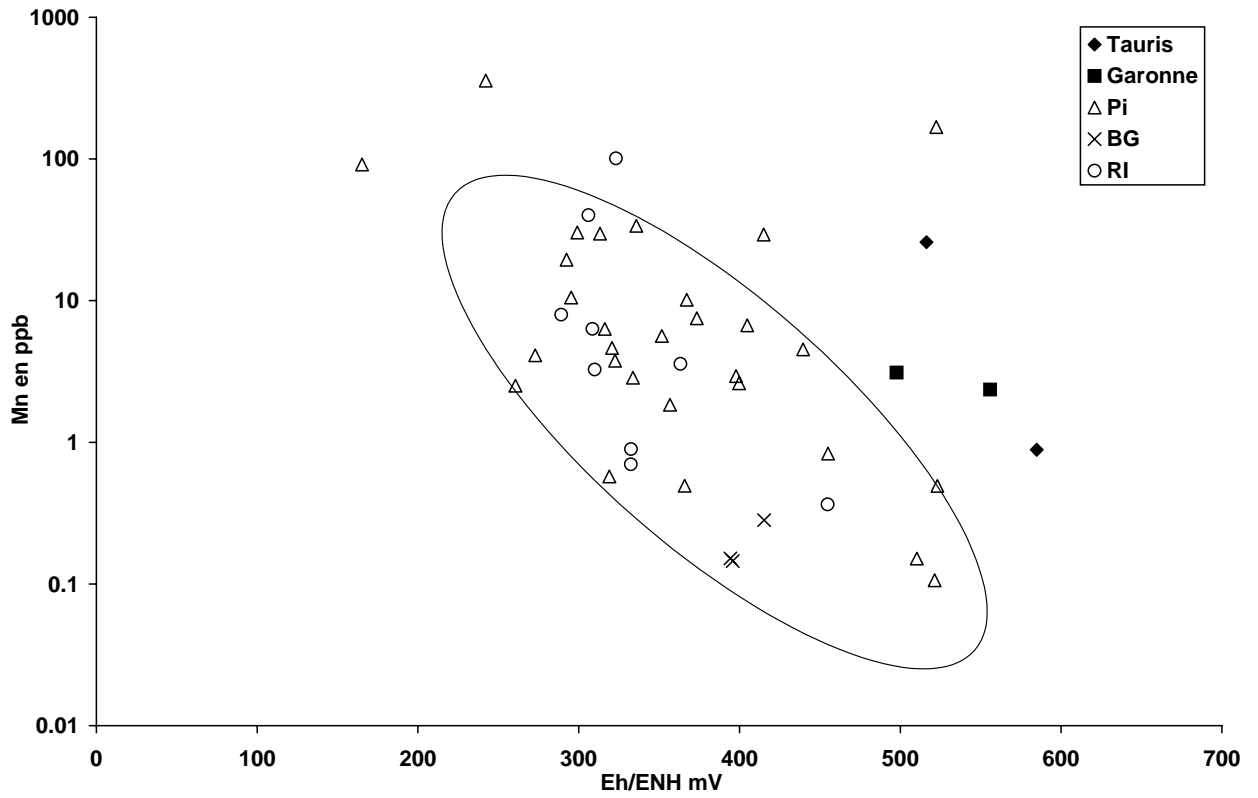


Figure V3 - 4 : Concentrations en manganèse en fonction du potentiel redox Eh/ENH

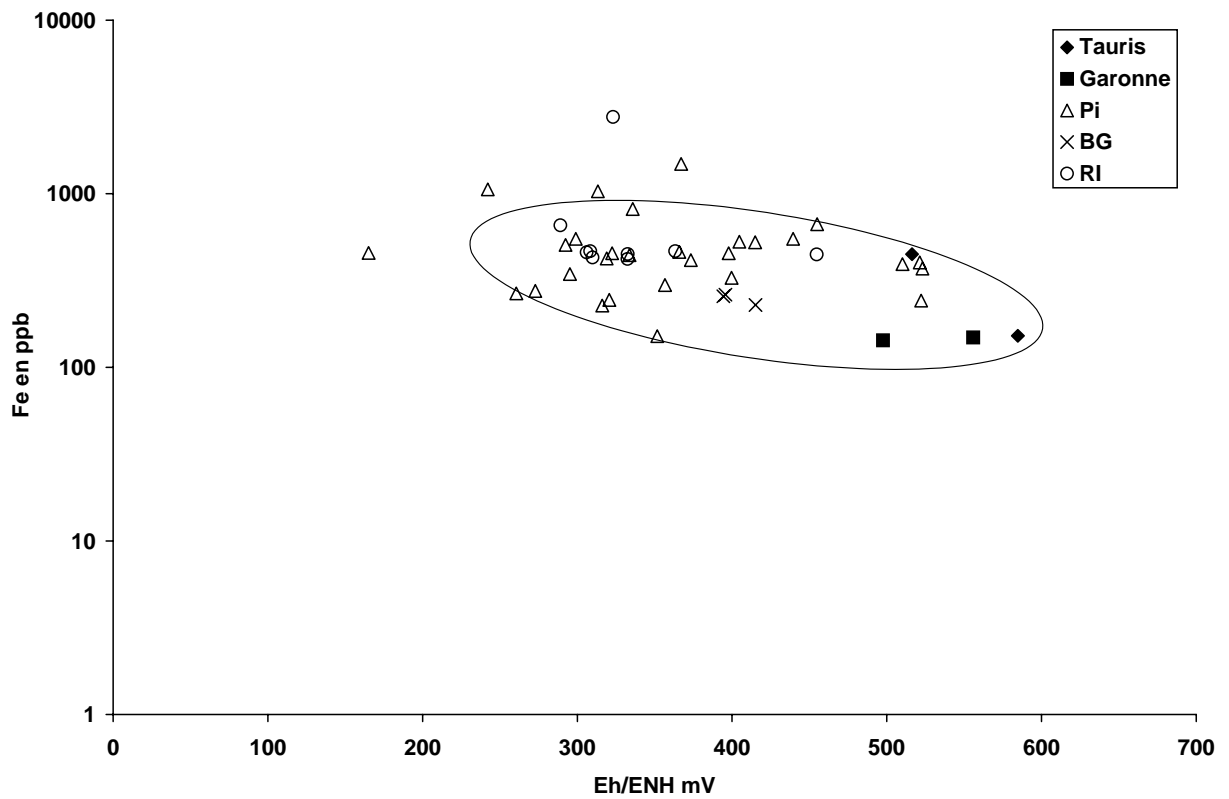


Figure V3 - 5 : Concentrations en fer en fonction du potentiel redox Eh/ENH.

B. PROPRIETES DES TERRES RARES DANS LES EAUX

On entend par terres rares (REE pour Rare Earth Elements) la famille d'éléments constituée par la série des lanthanides (incluant le lanthane) de la classification périodique de Mendeleïev (groupe IIIA). Elle est constituée de 15 éléments allant du numéro atomique 57 pour le lanthane au numéro atomique 71 pour le lutécium. On divise généralement la famille des terres rares en deux groupes : les terres rares légères (LREE du La à l'Eu) et les terres rares lourdes (HREE du Gd au Lu). Les terres rares de part leur charge principale identique (+III) dans les conditions standards (1 atm, 25°C) et leur rayon ionique voisin, (conséquences de leur configuration électronique), possèdent des propriétés chimiques et physiques très proches. Cependant, l'augmentation du numéro atomique provoque un remplissage progressif de la sous-couche interne (4f) par les électrons. L'attraction exercée par le noyau sur les électrons est alors de plus en plus forte, ce qui entraîne une diminution progressive du rayon ionique depuis le La jusqu'au Lu. C'est ce que l'on appelle classiquement «la contraction des lanthanides». Cette variation progressive du rayon ionique des REE est faible ce qui justifie leur comportement chimique très voisin. Au contraire cette propriété confère aux terres rares un changement progressif de leur comportement physique. Dans le domaine des eaux de surfaces les REE sont souvent étudiés pour leurs propriétés de complexation :

Complexation surfacique :

Il s'agit d'un processus de complexation avec des ligands présents à la surface des particules de grandes tailles (> 0,22 µm) et de petites tailles (les colloïdes <0,22 µm), d'origine inorganiques ou organiques (mécanisme d'adsorption surfacique). La plupart des travaux confirment le caractère sélectif des processus de complexation de surface. Des études menées dans les eaux de rivières (Gaillardet, 1995 ; Sholkovitz 1995, Zhang et Al., 1998) montrent que les LREE sont préférentiellement adsorbées à la surface des particules solides. Des expériences menées en laboratoire sur des eaux marines avec des particules minérales de MnO₂, de Fe(OH)₃ et d'hydroxyapatite confirment ces résultats (Koeppenkastrop et De Carlo 1992, Koeppenkastrop et al. 1991). Cependant cette règle ne semble pas systématiquement vérifiée pour les composés organiques (Byrne et Li, 1995). Le pH joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Les travaux expérimentaux de Sholkovitz (1995), sur les eaux de fleuves américains démontrent qu'une diminution du pH s'accompagne d'une désorption des REE complexées à la surface des particules et préférentiellement des LREE par rapport aux HREE. Et inversement des pH neutres ou basiques favorisent l'adsorption des REE à la surface des particules et en particulier celle des LREE. Ces résultats sont en accord avec l'anti-corrélation entre teneurs en REE dans la phase dissoute (<0,22µm) et pH observée dans les fleuves mondiaux par Gaillardet 1995, Gaillardet et al. 1997. La surface spécifique (celle qui est réactive) d'une particule est inversement proportionnelle à sa taille. De ce fait il est clair que les particules de petites taille comme les colloïdes, même en faible quantité, vont jouer un rôle important dans les réactions de surface, en particulier sur la complexation et le transport des terres rares en solution dans les eaux. Il est important de noter que dans les conditions de pH généralement rencontrées dans les eaux de surfaces (pH>4,6) les particules colloïdales telles que les argiles, hydroxydes métalliques (Fe, Mn, Al) ainsi que la plupart des particules organiques et biotiques (Stumm et Morgan, 1996) possèdent des charges surfaciques négatives. Une série d'ultra filtration en cascades des eaux du Connecticut ont permis à Sholkovitz (1995) de mettre en évidence la fixation préférentielle des LREE par les colloïdes. Viers et al (1995) en couplant calcul de spéciation et ultrafiltrations ont évalué que 70% de la quantité de Lanthane d'une eau de rivière du Cameroun se trouvaient complexés à la surface de colloïdes organiques.

Complexation avec des ligands en solution :

Il s'agit d'une complexation des REE avec des ligands inorganiques (type SO_4^{2-} voir Tableau V3 - 2) ou organiques (acides organiques type RCOOH) présents dans le «vrai dissous» (fraction $< 0,22\mu\text{m}$ moins les particules colloïdales). La complexation des REE avec des ligands organiques est à l'heure actuelle mal connue et très peu étudiée. Les REE sont considérées comme des acides forts, à ce titre elles ont la capacité de complexer en solution préférentiellement avec des bases fortes (ligands inorganiques) (Tableau V3 - 2) du type PO_4^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- .

Tableau V3 - 2 : Constantes de stabilité pour divers complexes inorganiques avec une LREE (La) et une HREE (Lu) calculées à $T=25^\circ\text{C}$ pour une force ionique égale à zéro. Données de Lee et Byrne (a) (1992) et de Wood (1990).

Complexe	Log (K)	Complexe	Log (K)
$\text{La}(\text{PO}_4)$	10.96 ^(a)	$\text{Lu}(\text{PO}_4)$	12.99 ^(a)
$\text{La}(\text{CO}_3)^+$	7.12 ^(a)	$\text{Lu}(\text{CO}_3)^+$	8.43 ^(a)
$\text{La}(\text{HCO}_3)^{2+}$?	$\text{Lu}(\text{HCO}_3)^{2+}$?
$\text{La}(\text{F})^{2+}$	3.72	$\text{Lu}(\text{F})^{2+}$	4.66
$\text{La}(\text{SO}_4)^+$	3.62	$\text{Lu}(\text{SO}_4)^+$	3.60
$\text{La}(\text{Cl})^{2+}$	0.49	$\text{Lu}(\text{Cl})^{2+}$	0.23
$\text{La}(\text{OH})^{2+}$	-8.54	$\text{Lu}(\text{OH})^{2+}$	-7.64

Ce processus, contrairement à la complexation surfacique, contribue à stabiliser et à retenir les REE dans la fraction dissoute «réelle». L'ordre de stabilité des complexes dans le cas des LREE (La) et les HREE (Lu) est le même soit par ordre décroissant du ligands PO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- ... D'autre part, les constantes de stabilité sont systématiquement plus élevées pour les complexes mettant en jeu le Lu que ceux faisant intervenir le La. Cela signifie que, quel que soit le ligand inorganique, les HREE forment des complexes solubles plus stables que les LREE. Attention, l'ordre de stabilité des complexes tel que présenté dans le Tableau V3 - 2 peut être modifié suivant les conditions de pH de la solution. Il est également bon de remarquer que la littérature ne fait pas état de l'existence de complexes de nitrates (NO_3^-) de terres rares en solution dans les conditions standards de pression et température (Wood, 1990) du fait de la faiblesse de leur constante de complexation. Les travaux expérimentaux plus récents de Davranche (2005), montrent que la complexation en solution avec des ligands organiques supprime le fractionnement LREE/HREE qui s'opère également lors de l'adsorption des REE sur l'oxyde de manganèse.

C. SPECTRE DES TERRES RARES DES EAUX DE MONBEQUI

Nous avons mesuré les concentrations des terres rares suivantes, La, Ce, Pr, Sm, Yb, Lu dans la phase dissoute ($< 0,22\mu\text{m}$) des eaux prélevées dans la zone d'étude.

Les graphes (Figure V3 - 6 à Figure V3 - 11) représentent le spectre des concentrations de ces terres rares normalisées (indice N) à la composition moyenne de la croûte continentale (Taylor et Mac Lennan, 1985).

Nous avons également calculé l'enrichissement moyen de ces spectres : enrichissements par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale (Upper Continental Crust, Taylor and McLennan, 1985), moyennés sur l'ensemble du spectre des terres rares (sauf le cérium car celui ci présente des anomalies pouvant fausser le calcul). Les valeurs de ces enrichissements moyens, pour l'ensemble des points étudiés, sont reportées sur la Figure V3 - 12.

L'analyse de ces spectres et des enrichissements moyens montre que :

(1) POUR LA GRANDE MAJORITE DES SITES DE L'ETUDE LES ENRICHISSEMENTS EN TERRES RARES SONT A PEU PRES CONSTANTS, FLUCTUANT LEGEREMENT AUTOUR DE LA VALEUR 1.10^{-6} .

Ceci atteste de la validité du choix de cette normalisation (UCC, Taylor and McLennan, 1985). Cela indique que le substratum du bassin de la Garonne possède effectivement une composition correspondant globalement à la croûte continentale moyenne.

(2) POUR CERTAINS ECHANTILLONS (P11, P18, P28, P26, RI65 ET LE TAURIS AVAL) LES ENRICHISSEMENTS SONT PLUS SIGNIFICATIFS, C'EST A DIRE SUPERIEUR D'UN FACTEUR 2 A 13.

L'origine de ces enrichissements peut être attribuée à différents facteurs :

- Un changement de lithologie, soit des couches sédimentaires et/ou du soubassement molassique,
- Des changements de conditions du milieu (pH, Redox) entraînant une mise en solution plus significative des Terres Rares,
- Des apports anthropiques localisés.

Knappe et al. (1999), Möller et al. (2002), font état d'enrichissements en gadolinium (Gd), que nous avons également décelé sur l'Aussonnelle (travail sur le tronçon Toulouse confluence avec le Tarn chapitre IV) affluent de la Garonne coulant non loin d'une clinique. Cet élément est utilisé comme agent paramagnétique de contraste en imagerie médicale par résonance magnétique (IRM) sous forme d'acide gadopentétique Gd(DTPA)²⁻.

(3) LORSQU'ON ANALYSE DE PLUS PRES LES SPECTRES NORMALISES, CEUX CI PRESENTENT UN ENRICHISSEMENT RELATIF DES REE LOURDES VIS A VIS DES REE LEGERES.

Ceci se traduit par des rapports La_N/Yb_N , (reflétant le rapport entre LREE/HREE (Annexe V3 - 2) inférieurs à 1 pour l'ensemble des eaux prélevées mis à part PU21 et PU24 (respectivement 1,05 et 1,13). Pour 94% des eaux ce rapport est inférieur ou égal à 0,77, montrant ainsi un enrichissement non négligeable des terres rares lourdes par rapport aux légères. Ces enrichissements préférentiels en terres rares lourdes peuvent être attribués à de nombreux processus intrinsèquement liés aux propriétés physicochimiques des terres rares décrites précédemment ou bien simplement à un effet de normalisation. Si l'on exclut le biais de normalisation on peut envisager différents mécanismes :

- Une adsorption préférentielle des terres rares légères à la surface de particules de taille colloïdale (<0,22 μm),
- D'un enrichissement en terres rares lourdes de ces colloïdes, ce peut être le cas de fines particules d'argiles,
- De complexation préférentielle des LREE en solution avec des ligands...

Bien d'autres processus peuvent être envisagés, cependant, l'ion HCO_3^- étant l'ion majeur dans nos solutions, il est fort probable qu'il s'agisse d'une complexation des LREE en solution avec les carbonates (Johanneson et al. 1996, 1997).

(4) L'ENSEMBLE DES SPECTRES DES REE PRESENTE UNE DISCONTINUITÉ NÉGATIVE AU NIVEAU DU CERIUM.

Cette discontinuité spectrale est appelée anomalie en cérium. On constate que ces anomalies sont dans leur grande majorité négatives (enrichissement en Ce en dessous de la tendance générale du spectre) ou nulles (P11, P18, P28, P30 et le Tauris aval) selon les échantillons. Seul P7 et P26 présentent des anomalies fortement positives.

Les diverses hypothèses pouvant expliquer l'enrichissement général en REE de certains échantillons **(2)** et spécifique en REE légères de la grande majorité des eaux de la zone humide **(3)**, ne pourront être levées qu'à partir de calcul de spéciations et d'analyses complémentaires (notamment des sédiments et du soubassement géologique). Ce travail dépasse le cadre de ce mémoire.

Nous allons maintenant étudier plus spécifiquement les variations de ces anomalies en cérium (4) afin de déterminer leur aptitude à tracer les conditions d'oxydoréduction au sein de la zone humide.

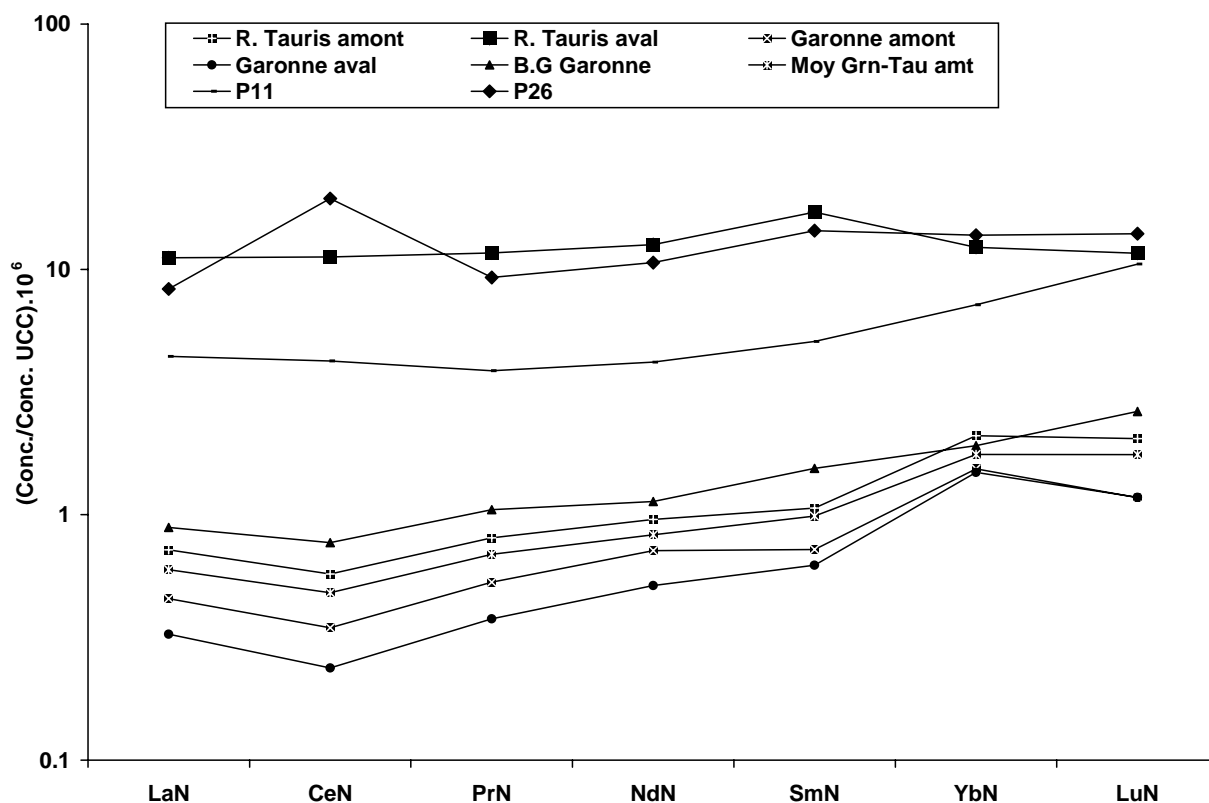


Figure V3 - 6 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (Garonne, Tauris, moyenne Garonne et Tauris amont, P11, P26).

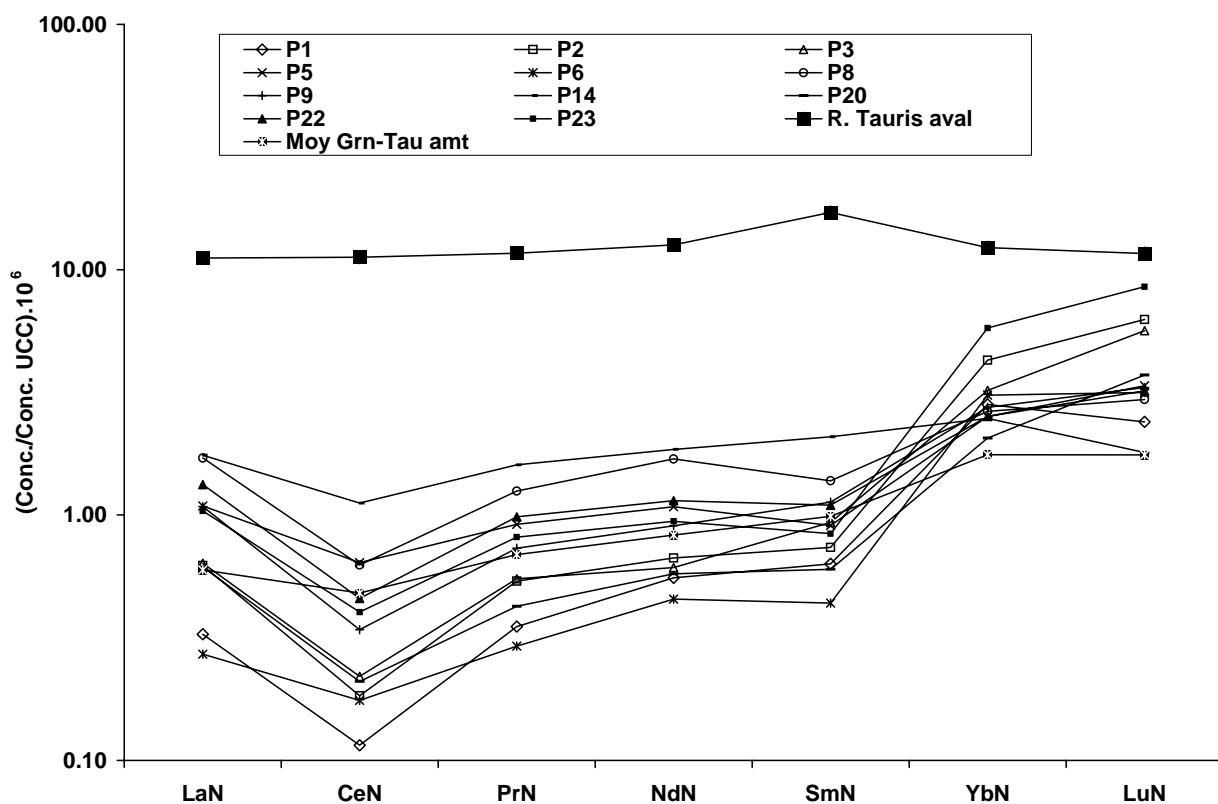


Figure V3 - 7 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P1,2,3,5,6,8,9,14,20,22,23, le 29 et 30/03/2000).

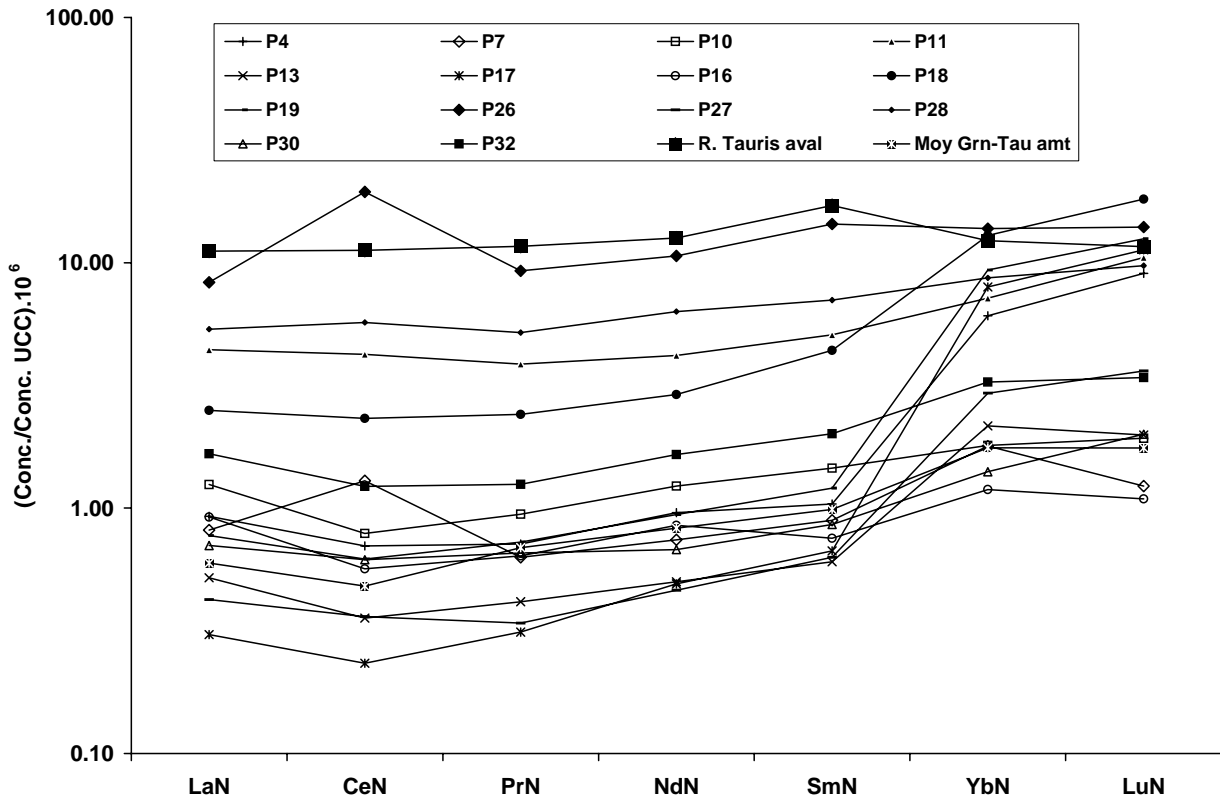


Figure V3 - 8 : Spectre des terres rares moyenne de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P4, P7, 10, 11, 13, 17, 16, 18, 26, 27, 28,30, 32).

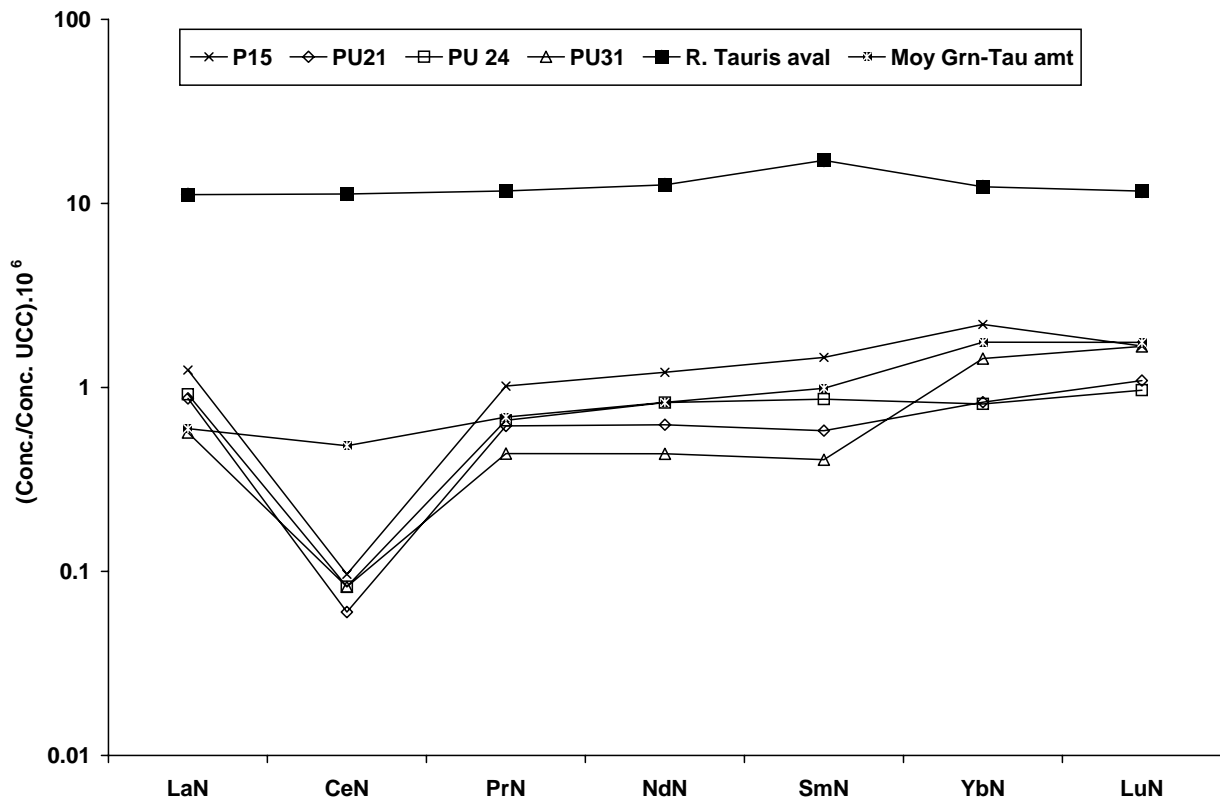


Figure V3 - 9 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P15, PU21, PU24, PU31).

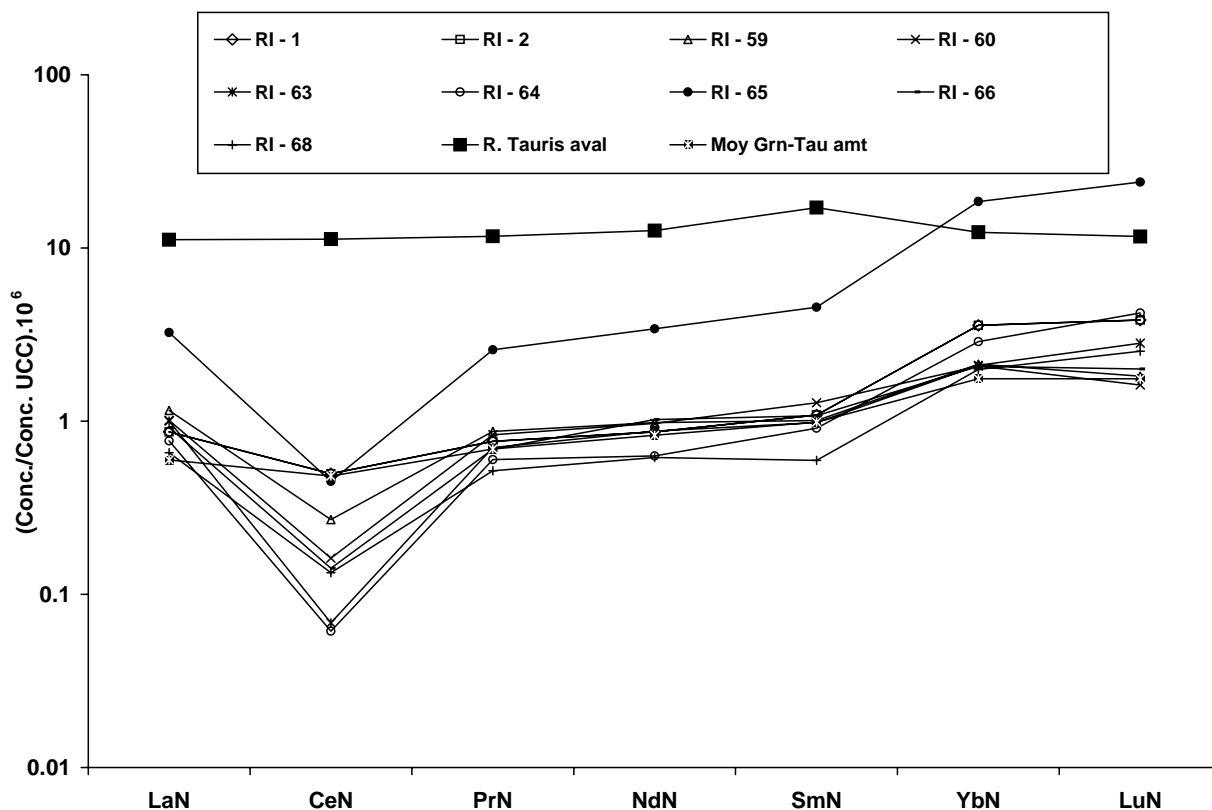


Figure V3 - 10 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (ripisylve).

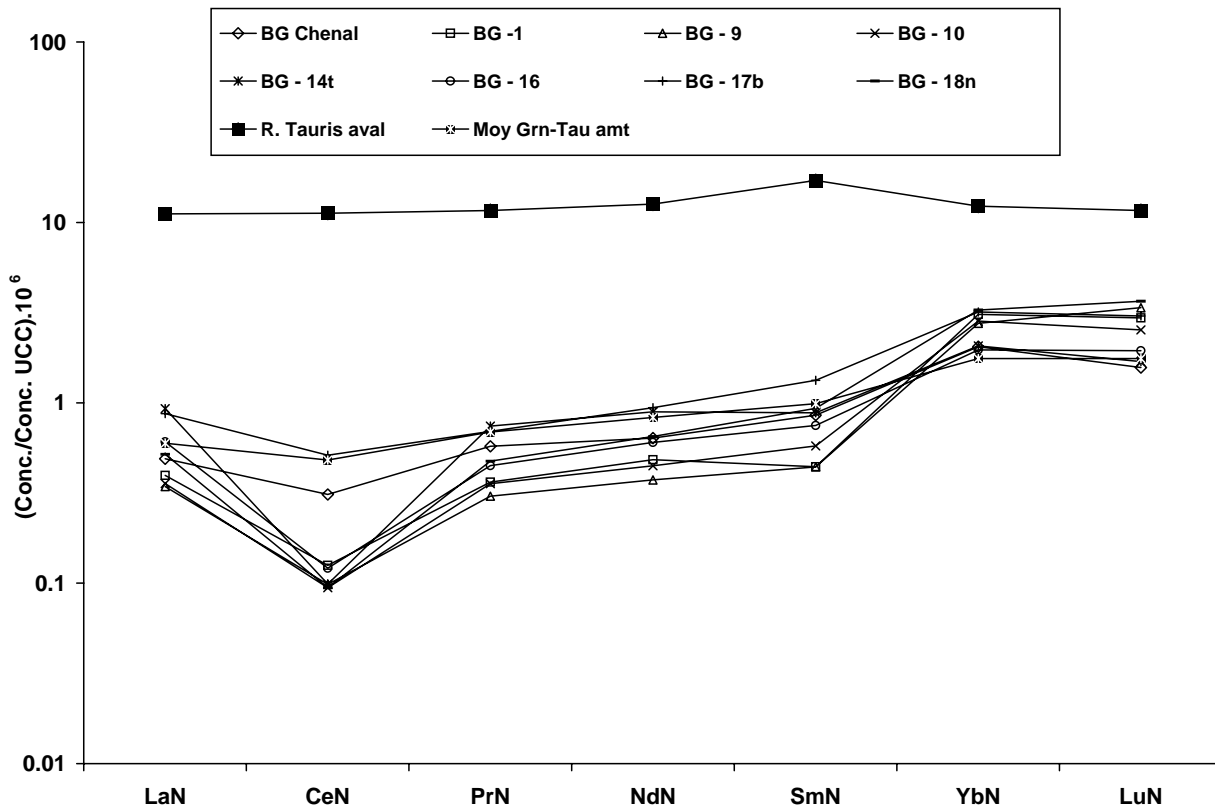


Figure V3 - 11 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (banc de galets).

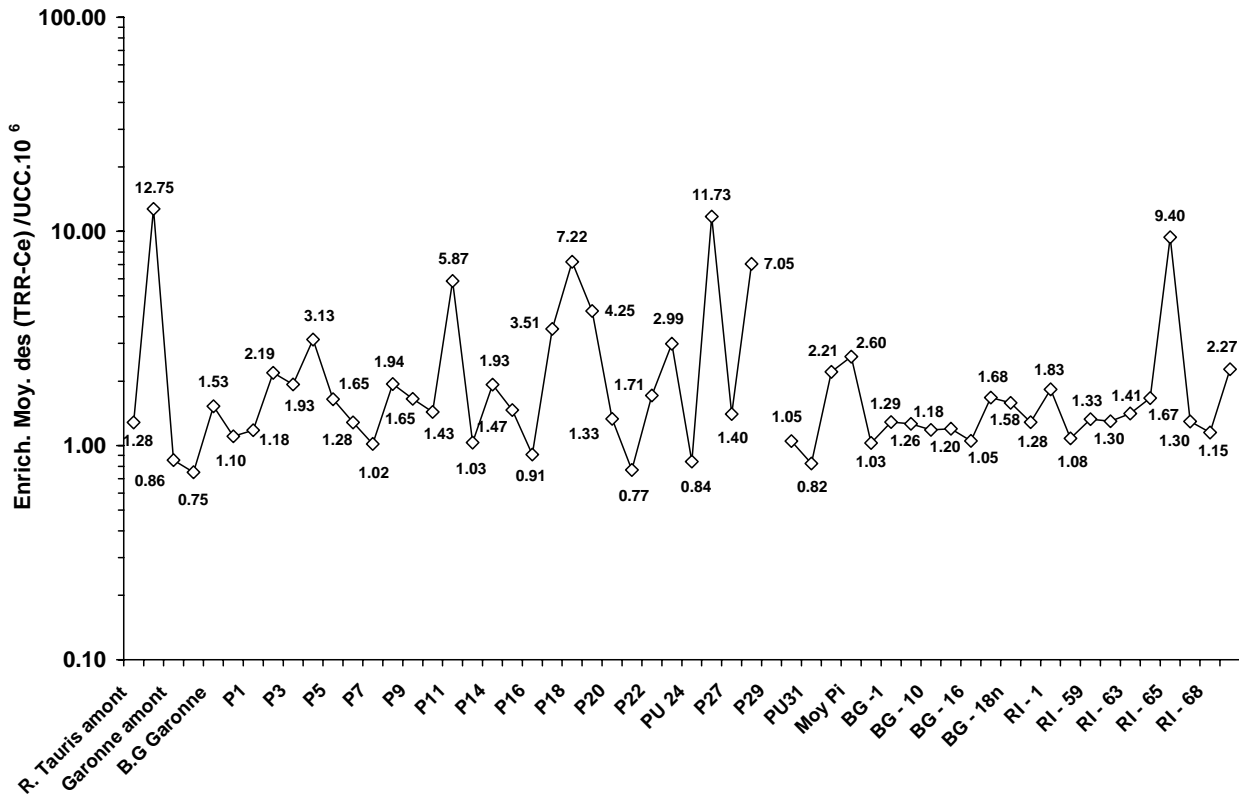
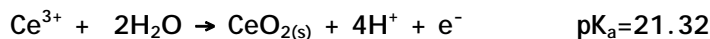


Figure V3 - 12 : Enrichissements moyens en terres rares (sauf le cérium), pour les différents points d'échantillonnages des compartiments fonctionnels de la zone humide.

D. CAS DU CE : ETUDE DES ANOMALIES (δCe)

D.1. CALCUL DE L'ANOMALIE EN CERIUM (δCe)

Les terres rares sont présentes dans les eaux naturelles sous l'état d'oxydation (+III). Parmi les REE, le cérium occupe une place à part car il est le seul à pouvoir passer à l'état d'oxydation (+IV). Dans des conditions suffisamment oxydantes, il peut passer facilement de l'état Ce³⁺ à l'état Ce⁴⁺. Ce qui a pour effet de réduire son rayon cristallographique (15% environ) et donc de modifier son comportement géochimique par rapport aux REE situés dans son voisinage. Le potentiel standard du couple Ce³⁺/Ce⁴⁺ (E₀=1,74 V) est suffisamment élevé pour que la forme Ce⁴⁺ coexiste dans les conditions standards (1bar, 25°C).



Equation V3 - 3 : Demi-réaction d'oxydation de Ce³⁺ (Riou 1999).

Lors d'une oxydation du Ce³⁺ en Ce⁴⁺, le Ce⁴⁺ se recombine avec l'oxygène pour former de la cérianite (CeO₂) peu soluble ; la solution est ainsi appauvrie en «Ce³⁺» libre (équation VB-16). Cela engendre une anomalie négative en cérium dans le spectre des terres rares en solution (fraction inférieure à 0,22µm).

$$\delta\text{Ce} = \frac{\text{Ce}_N - (\text{La}_N + \text{Pr}_N)/2}{(\text{La}_N + \text{Pr}_N)/2}$$

Indice N pour la normalisation par rapport à la croûte terrestre (Taylor and McLennan, 1985)

Equation V3 - 4 : Formule de calcul de l'anomalie en cérium (δCe).

Les anomalies en cérium (δCe , Annexe V4 - 2 et V4 - 3), dans ce travail ont été calculées selon l'Equation V3 - 4, elles représentent l'écart de la concentration en cérium mesurée par rapport à la concentration théorique en cérium calculée à partir de l'interpolation entre le La et le Pr. Cette expression a été préférée à d'autres expressions utilisées dans la littérature par souci de simplicité et de clarté : une anomalie négative en cérium se traduit par un $\delta\text{Ce} < 0$, une anomalie positive en cérium se traduit par un $\delta\text{Ce} > 0$.

D.2. ORIGINE DES VARIATIONS DES δCe DANS LES EAUX

Plusieurs processus peuvent être évoqués comme pouvant être à l'origine des variations des anomalies en cérium dans les eaux.

1) INTERACTION AVEC DES ROCHES ENCAISSANTES PRESENTANT DES ANOMALIES EN CE

Les variations d'anomalies en cérium dans les eaux naturelles peuvent tout simplement résulter de l'équilibre des solutions avec des roches géologiques et/ou le couvert pédologique (sols, sédiments ...) formant l'encaissant. Du fait de la multiplicité des mécanismes pouvant être mis en jeu pour expliquer les variations des anomalies en cérium, ce processus purement géologique est souvent difficile à isoler et donc à prouver. C'est cependant ce qu'affirme Smedley (1991) dans son étude portant sur des eaux de nappes du Sud-Ouest de l'Angleterre (Carmenellis). D'après l'auteur, les variations des anomalies en cérium dans ces eaux ne seraient pas dues aux changements des conditions d'oxydoréduction (épisodes de saturations des sols) mais plutôt hérité de la roche mère encaissante, en l'occurrence des métasédiments, qui serait appauvrie en Ce.

2) PRECIPITATION DE LA CERIANITE OU ADSORPTION PREFERENTIELLE DE CERIUM SUR LES OXYDES DE MANGANESE OU AUTRES SUPPORTS DANS CERTAINES CONDITIONS DE pH ET D'OXYDO-REDUCTION.

Comme évoqué déjà plus haut, la précipitation de cérianite dans des conditions oxydantes entraîne des anomalies négatives dans les eaux. Cette précipitation, est favorisée sous certaines conditions de pH et d'oxydoréduction.

Comme le montre la demi-réaction, la production et la stabilité de la cérianite sont sensibles aux variations de pH (quatre H^+ mis en jeu contre un e^-). De nombreux travaux font état de l'extension du domaine de stabilité de la cérianite dans des diagrammes Eh-pH lorsque le pH en solution augmente (Brookins, 1983 ; de Baar et al., 1985a ; de Baar et al., 1988 ; Braun et al., 1990).

Goldstein et Jacobson (1988), Elderfield et al. (1990) mettent en évidence l'existence d'anomalies en Ce d'autant plus négatives que le pH des eaux de rivières filtrées à 0,45 μm (milieu aérobie) est alcalin. Ils interprètent cette anomalie comme un processus d'adsorption préférentielle du Ce^{4+} à la surface des particules.

S. Deberdt 2000, dans une synthèse bibliographique sur les eaux (filtrées à 0,45 et 0,22 μm) d'un ensemble de rivières du monde a mis en évidence :

- 1) des anomalies nulles pour des pH inférieurs à 7,
- 2) des anomalies d'autant plus négatives que le pH augmente au-dessus de 7.

Par analogie avec ces travaux expérimentaux sur les terres rares, il interprète ces anomalies pour des pH supérieurs à 7, comme la résultante de la variation des propriétés chimiques du Ce (solubilité, complexation, adsorption) suite à la diminution du rayon cristallographique lors du passage de Ce^{3+} sous la forme Ce^{4+} .

Braun et al. (1990) mettent en évidence la formation de cérianite secondaire (CeO_2) dans des profils d'altération latéritique. Ils attribuent l'oxydation du Ce aux variations du potentiel d'oxydoréduction et/ou du pH des solutions du sol engendrées par les fluctuations du niveau des eaux de nappes.

L'oxydation du Ce peut se produire soit de façon abiotique par un mécanisme « d'oxydation/capture » du Ce^{3+} dissous par les oxyhydroxydes de Mn et de Fe

(Koeppenkastrop et De Carlo, 1992 ; De Carlo, 1992 ; De Carlo et al. 1998 ; Bau, 1999 ; Ohta et Kawabe, 2001) soit de façon biotique. Dans le dernier cas, ou bien les bactéries oxydent directement le Ce^{3+} en Ce^{4+} (Sholkovitz, 1993), soit elles catalysent l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{4+} . Le Ce^{3+} est alors oxydé de façon abiotique par le MnO_2 (Moffet, 1990). C'est également le cas de la réaction identifiée par Koppi et al. (1996), dans des eaux souterraines au contact de schistes altérés où l'oxyhydroxyde de manganèse joue le rôle d'agent oxydant.

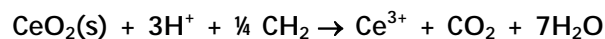


Equation V3 - 5 : Oxydation du Ce^{3+} par l'oxyhydroxyde de manganèse (Koppi et al. 1996).

Il résulte des ces différentes réactions des anomalies négatives en cérium dans les solutions, et positives dans la phase solide. Ces anomalies négatives proviennent en particulier du fait que le cérium (IV) présente des capacités d'adsorption supérieures à celles des autres REE trivalentes. En réalité, les anomalies négatives en Ce sont fréquemment observées que ce soit dans les océans ou en eau douce. Par exemple, les eaux de mer présentent de fortes anomalies négatives en Ce que l'on retrouve en miroir sous forme d'anomalies positives dans les nodules de ferromanganèse (Piper, 1974 ; Elderfield et al., 1981 ; De Carlo and Mc Murtry, 1992). Les eaux souterraines présentent également souvent des anomalies négatives en Ce (Smedley, 1991 ; Braun et al. 1998 ; Dia et al., 2000 ; Leybourne et al., 2000). Le développement d'anomalies négatives dans les eaux a largement été utilisé comme traceur géochimique des conditions redox et notamment dans les environnements marins (De Barr et al. 1983, 1985, 1988 ; Elderfield, 1988 ; Smedley, 1991 ; Johannesson and Lyons 1994, 1995 ; Braun et al., 1998 ; Leybourne et al., 2000 ; Kuss et al. 2001).

Toutefois, même dans des conditions suffisamment oxydantes, toutes les eaux ne présentent des anomalies en Ce. Dans ces eaux, la matière organique joue un rôle important.

Elle peut intervenir comme agent réducteur susceptible de faire passer le Ce de degré d'oxydation IV à III, atténuant ainsi l'anomalie en Ce dans les eaux (De Baar et Al., 1988 ; Elderfield et Sholkovitz, 1987 ; Tricca, 1997)



Equation V3 - 6 : Réduction de la cérianite par la matière organique (de Baar et Al. 1988).

Lorsque les eaux sont très riches en matière organique, les ligands organiques en solution atténuent le développement des anomalies négatives en cérium. Ce processus a été observé par Viers et al. (1997) ainsi que par Dia et al. (2000) respectivement dans les eaux souterraines de subsurface du bassin versant tropical de Nsimi-Zoetele (Cameroon) et du bassin versant tempéré de Kervidy/Coët-Dan (Morbihan). Les concentrations en COD sont comprises, pour le premier entre 7 et 32 mg/l et pour le deuxième, entre 4 et 24 mg/l. En dépit des conditions oxydantes à certaines périodes de l'année et de la néoformation d'oxyde de Mn, les anomalies en Ce de ces eaux sont nulles ou insignifiantes. Dans ces eaux organiques de subsurface, la « réserve » de terre rare se trouve en fait dans la fraction dissoute sous forme de complexe humate-REE.

Les variations des conditions d'oxydoréduction apparaissent comme particulièrement déterminantes dans l'équilibre de la cérianite, dans des conditions de pH relativement constantes (pH tamponnés). C'est typiquement les conditions que l'on peut rencontrer dans les zones humides et en particulier la nôtre. Les potentiels y sont très variables, entre 165 mV et 520 mV, soit une variation de 200%, alors que les pH sont très stables, entre 6,6 et 7,15, soit une variation de 8% seulement.

D.3. LES ANOMALIES EN CERIUM δCe DANS LES EAUX DE MONBEQUI

D.3.1. ANOMALIES EN CERIUM OBSERVEES

La Figure V3 - 13 représente les anomalies en cérium pour les points de prélèvements situés dans les trois compartiments fonctionnels étudiés. La répartition spatiale des anomalies en cérium après interpolation est représentée sur la Figure V3 - 14.

Une première lecture de ces figures, amène à différents constats :

Tendances extrêmes :

- On distingue deux anomalies fortement positives en P7 (0,79) et P26 (1,21).
- Les trois puits domestiques à l'air libre PU21, PU24 et PU31 présentent des anomalies très négatives et identiques (-0,919, -0,895 et -0,836).

Tendance générale :

- En ne tenant pas compte de la forte anomalie P26 située au centre de la plaine alluviale, on observe un accroissement progressif de l'anomalie négative en cérium tout au long de la plaine alluviale, du Sud Est (P27, P28, P30) au Nord Ouest (P21, P24), c'est à dire en suivant le flux. Ceci se traduit également par une pente globalement négative sur la Figure V3 - 13 .

Tendances au sein du méandre proche de la Garonne :

- Les valeurs des anomalies en cérium au sein de la portion de zone humide située dans le méandre proche de la Garonne semblent présenter une plus grande variabilité spatiale. Les piézomètres plus au sud (P4, P17, P18, P19) présenter des anomalies proches de zéro alors que ceux situés plus au nord dans la ripisylve, le banc de galets et le point 15 présentent des anomalies négatives très marquées (-0,7 à -0,9).
- Le banc de galets et le cœur de la ripisylve (RI59 à RI68) présentent des signatures en δCe homogènes et très négatives, comprises entre -0,7 et -0,9. Seul BG17b et l'extrême sud et nord de la ripisylve (RI1 et RI2) possèdent des anomalies bien moins marquées (-0,35, -0,4).

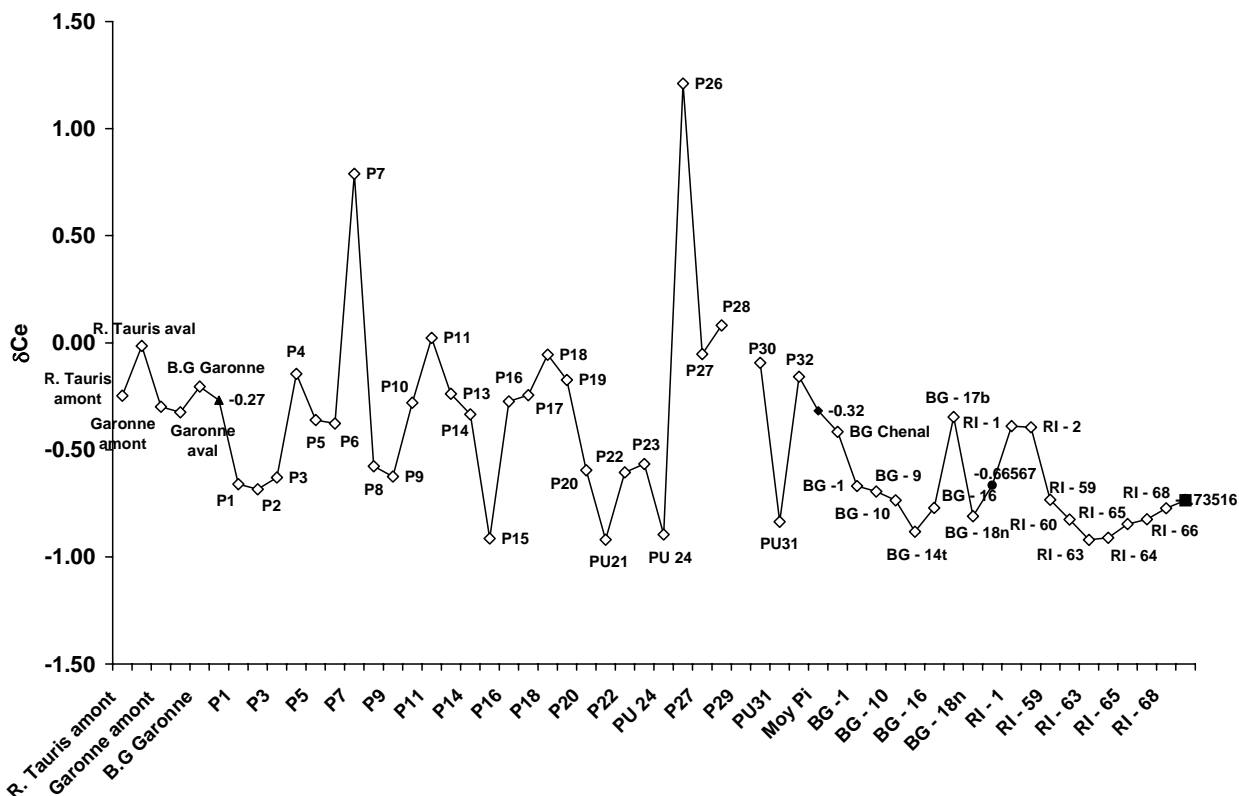


Figure V3 - 13 : Anomalies en cérium en fonction des différents points d'échantillonnages dans les compartiments fonctionnels étudiés.

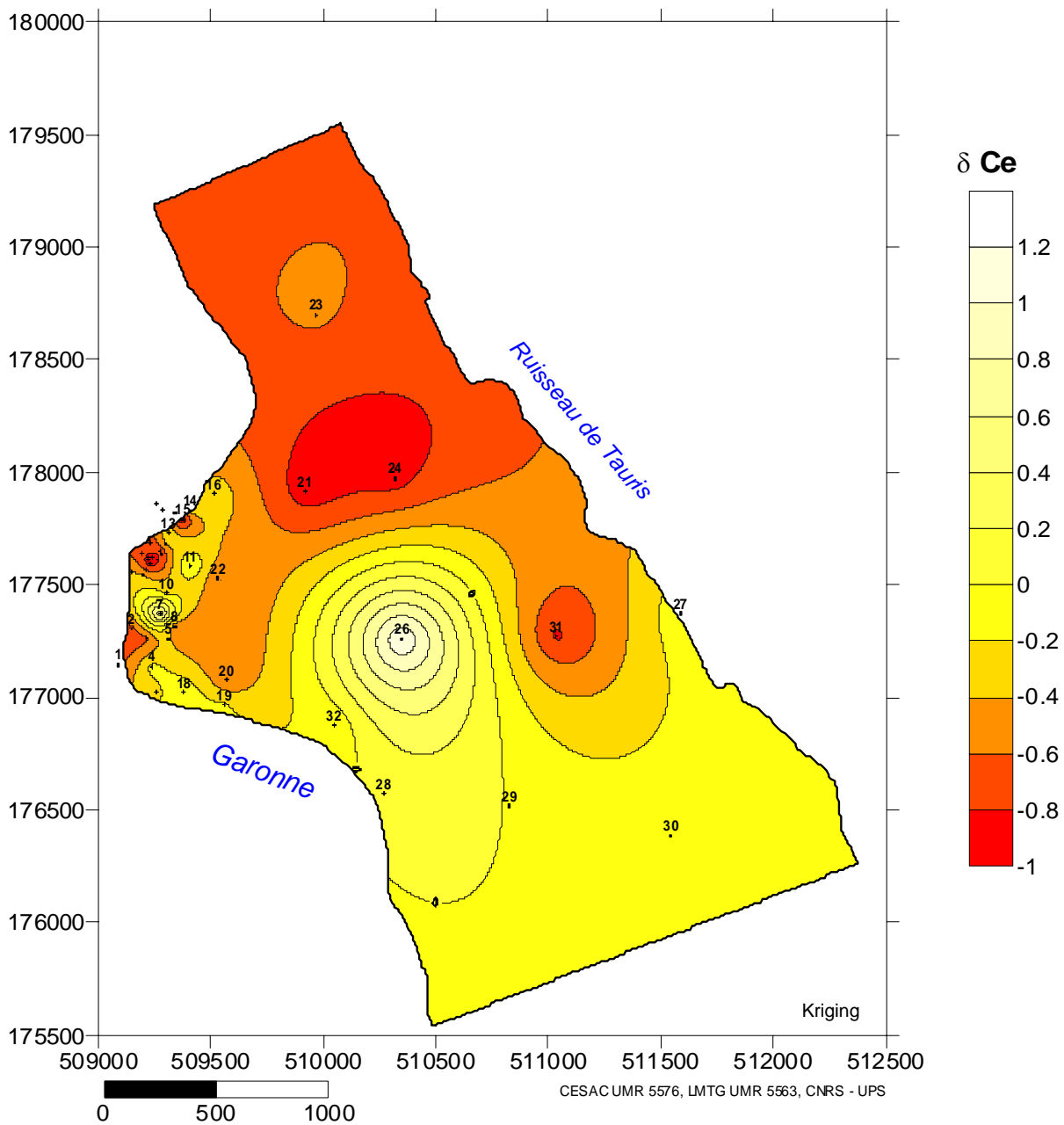


Figure V3 - 14 : Répartition spatiale des anomalies en cérium.

D.3.2. INTERPRETATIONS PROPOSEES DES δCe

L'augmentation progressive de l'anomalie négative en cérium le long de la plaine alluviale est le trait le plus général observé dans la zone étudiée. Il indique une croissance progressive de l'anomalie négative en cérium lorsque le flux de nappe progresse dans la zone humide.

Deux processus peuvent être proposés pour expliquer une telle évolution :

- 1) Au cours de leur évolution dans la nappe aquifère, les flux hydriques donnent lieu à des précipitations de cérium (Ce^{3+} , Ce^{4+}). La cérianite (CeO_2) coprécipite (adsorption surfacique avec croissance), et/ou le cérium (Ce^{3+}) est adsorbé de façon sélective à la surface de substrats du type oxydes de fer/manganèse. Ces processus peuvent avoir lieu dans des conditions plus oxydantes à l'interface zone saturée/zone non saturée par diffusion de l'oxygène. Ils peuvent également être la conséquence de l'action de microorganismes qui agissent à leur tour en modifiant conditions oxydoréductrices et/ou comme catalyseur. Ces précipités présentant une grande stabilité, ceci se traduit dans le temps par un accroissement progressif de l'anomalie négative en Ce dans les eaux.
- 2) L'accroissement de l'anomalie en Ce résulte de l'interaction de plus en plus intense des eaux de nappe avec l'encaissant (sédiment, socle géologique). Au fur et à mesure de la progression du flux de nappe, l'emprunte géologique de l'encaissant s'exprime dans les eaux. Cet encaissant se caractérise par une anomalie en Ce plus intense que celle affichée par les eaux de Garonne.

D.3.3. DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES VARIATIONS DES δCe

Ces deux hypothèses devraient pouvoir se tester de façon nette par l'analyse de la composition en terres rares du soubassement molassique et de sections géologique (sols, sédiments). Les anomalies en cérium mesurées dans ces deux types de matériaux devraient permettre de trancher.

Sans procéder à ces tests, à ce stade de l'analyse la première hypothèse proposée 1) nous paraît la plus convaincante, ceci pour plusieurs raisons :

(1) PAS D'ENRICHISSEMENT EN TERRES RARES DES EAUX DE NAPPE PARALLELEMENT A L'AUGMENTATION DES ANOMALIES EN CERIUM

L'enrichissement moyen en teneurs en terres rares des eaux de la nappe n'augmentent pas parallèlement à l'augmentation de l'anomalie. En effet, les enrichissements sont dans leur ensemble stables et relativement faibles (compris entre 1 et 4, Figure V3 - 13). Conjointement les anomalies en Ce ont tendance à décroître lorsqu'on s'enfonce au sein de la zone humide (Figure V3 - 14). Dans cas d'une domination du mécanisme d'interaction avec l'encaissant, l'enrichissement de l'ensemble des terres rares se ferait parallèlement à l'augmentation des anomalies en Ce dans les eaux.

(2) FORTE SENSIBILITE DU CERIUM AUX CHANGEMENTS DE CONDITIONS D'OXYDORÉDUCTION

Différents arguments vont dans le sens d'une variabilité des anomalies en cérium d'avantage liée aux changements de conditions d'oxydoréduction :

- i) Les plus fortes anomalies en cérium sont observées en PU21, PU24 et PU31 (Figure V3 - 14). Ce sont des puits domestiques ouverts dans lesquels règnent des conditions très aérobies, oxydantes, propices à la précipitation d'oxyde de cérium.
- ii) On constate que les plus fortes variations spatiales de δCe sont observées dans le méandre de zone humide proche de la Garonne (Figure V3 - 15). C'est également dans ce secteur que nous avons observé de fortes variations spatiales des conditions

d'oxydoréductions en relation avec les divers processus mis en jeu lors de la dégradation de la matière organique.

- iii) On observe que δCe présente une plus grande sensibilité vis à vis des variations de Eh que de pH (Figure V3 - 16, Figure V3 - 17). En effet, au sein de la zone humide, pour une même variation de δCe allant de 0 à -0,9, les pH ne varient que d'un facteur 1,1 (entre 6,6 et 7,15) contre 3,2 pour les potentiels redox (entre 165 mV et 520 mV). La tendance corrélative ainsi que la pente sont plus fortes dans le diagramme δCe vs Eh (concernant les pH, à échelle identique, la tendance dans le diagramme δCe vs pH est beaucoup moins visible). Les variations sont celles attendues : augmentation δCe conjointement à celle des pH et surtout des Eh. Ceci peut s'interpréter comme de la coprécipitation CeO_2 et/ou de l'adsorption sélective de Ce^{3+} lorsque les conditions sont plus basiques ou, surtout dans notre cas, lorsque les conditions sont plus oxydantes.

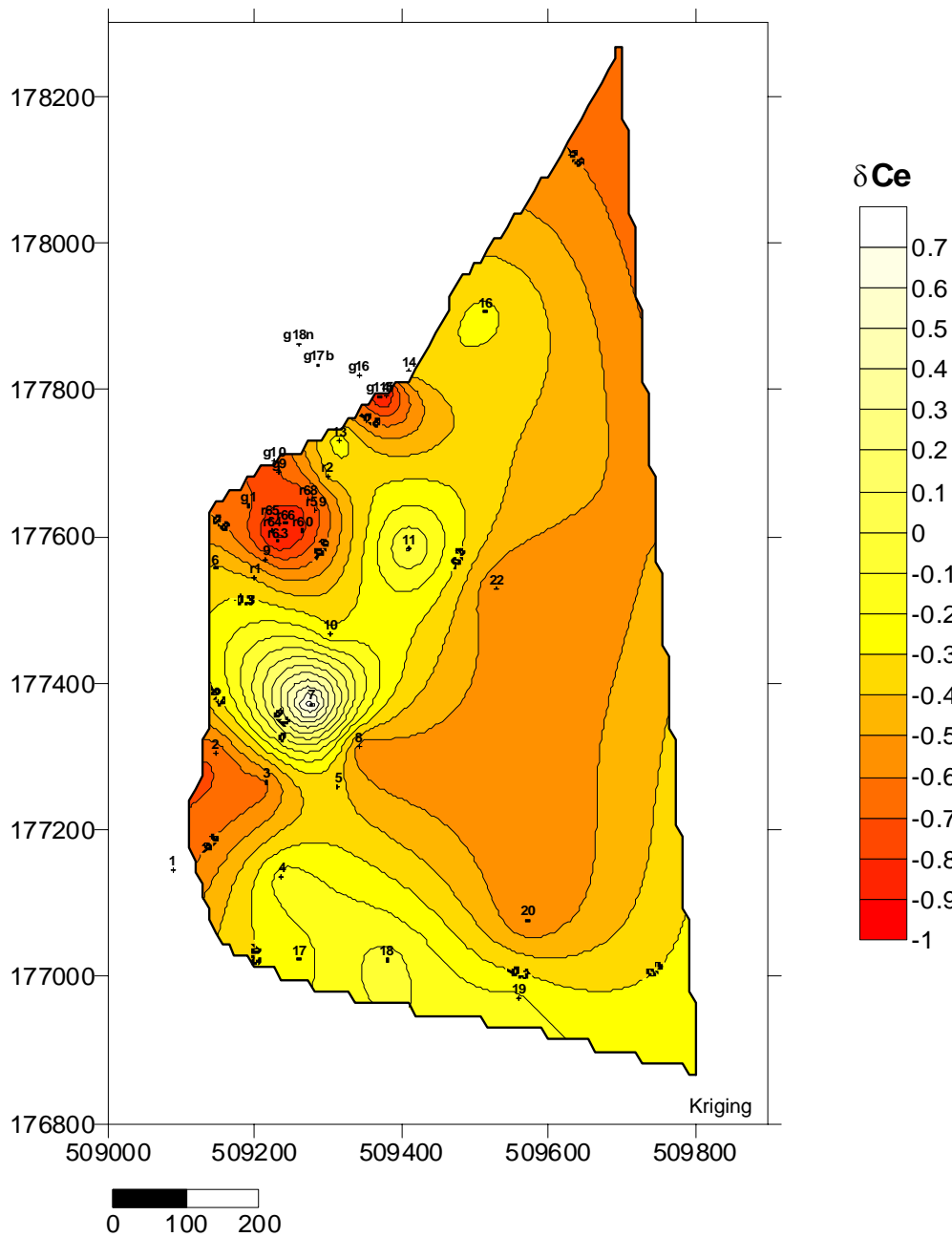


Figure V3 - 15 : Répartition spatiale des δCe au sein du méandre de la zone humide.

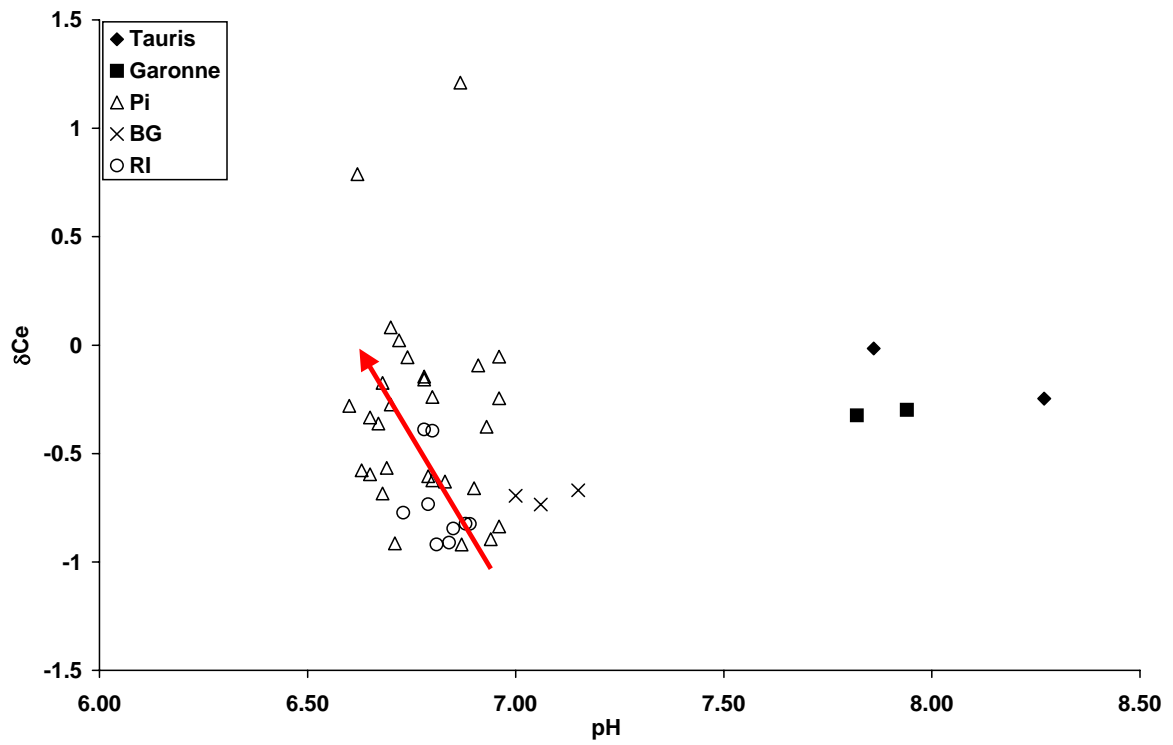


Figure V3 - 16 : Anomalies en cérium δCe en fonction du pH.

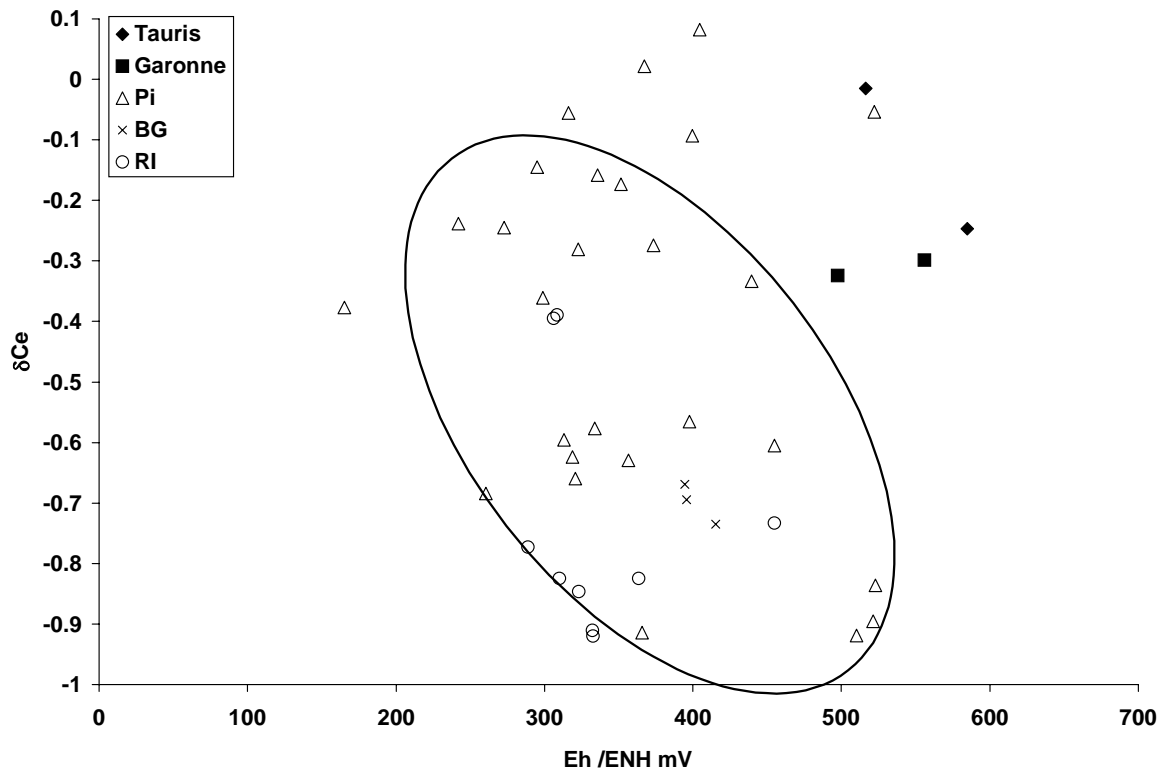


Figure V3 - 17 : Anomalies en cérium δCe en fonction du potentiel redox Eh/ENH à l'exclusion des points P7 et P26.

(3) CROISSANCE CONJOINTE DES CONCENTRATIONS EN MN ET DES ANOMALIES EN CE

La Figure V3 - 18 représente les concentrations en manganèse en fonction des anomalies en cérium. Si l'on écarte les points P7 et P26, on constate que concentrations en manganèse et anomalies en cérium croissent conjointement pour la majorité des points de la zone humide. Ces deux variables ont tendance à être corrélées : l'ensemble des points sont répartis selon un axe de pente positive ($\delta\text{Ce}/\Delta[\text{Mn}]$) de $1/200 \text{ ppb}^{-1}$.

D'autre part, la majorité des points du banc de galets sont regroupés dans une zone où les concentrations en manganèse sont les plus faibles et les anomalies en cérium les plus fortes (respectivement 0,2 ppb et -0,75). Ces valeurs peuvent s'expliquer par des précipitations de MnO_2 et de CeO_2 liées à une meilleure oxygénation des eaux à travers les galets. Il en résulte un déficit de manganèse et de cérium en solution.

Ce comportement du manganèse et du cérium va à l'encontre de la réaction mise en avant par Koppi et al. (1996, Equation V3 - 5) : si l'oxyhydroxyde de manganèse oxydait le cérium, nous observerions une augmentation des anomalies en cérium conjointement à une croissance des concentrations de manganèse en solution, ce qui n'est pas notre cas.

Les constantes d'oxydo-réduction des couples $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}$ dans les conditions standards sont très proches, respectivement $\text{pK}_{\text{R1}}= 20,82$ (Michard, 1989) et $\text{pK}_{\text{R2}}=21,32$ (Riou, 1999). Dès lors, on peut émettre l'hypothèse que l'oxyde de manganèse et la cérianite précipitent pratiquement en même temps dans le milieu naturel.

Cependant, ces corrélations Mn vs δCe semblent plus en accord avec les travaux expérimentaux De Carlo et al. (1998). Ces auteurs ont mis en évidence une rétention préférentielle du cérium par rapport aux autres terres rares au cours d'expériences d'adsorption avec la vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$). Ils interprètent cette anomalie par une oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} (sous forme CeO_2) catalysée par les surfaces de l'oxyde de manganèse. En revanche, cette anomalie n'est plus observée dans le cas de l'adsorption sur l'oxyhydroxyde de Fe amorphe (De Carlo et al., 1998) ou de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Coppin et al. 1999). Dans nos eaux, nous n'observons pas non plus de relation entre les teneurs en Fe, en Al et δCe .

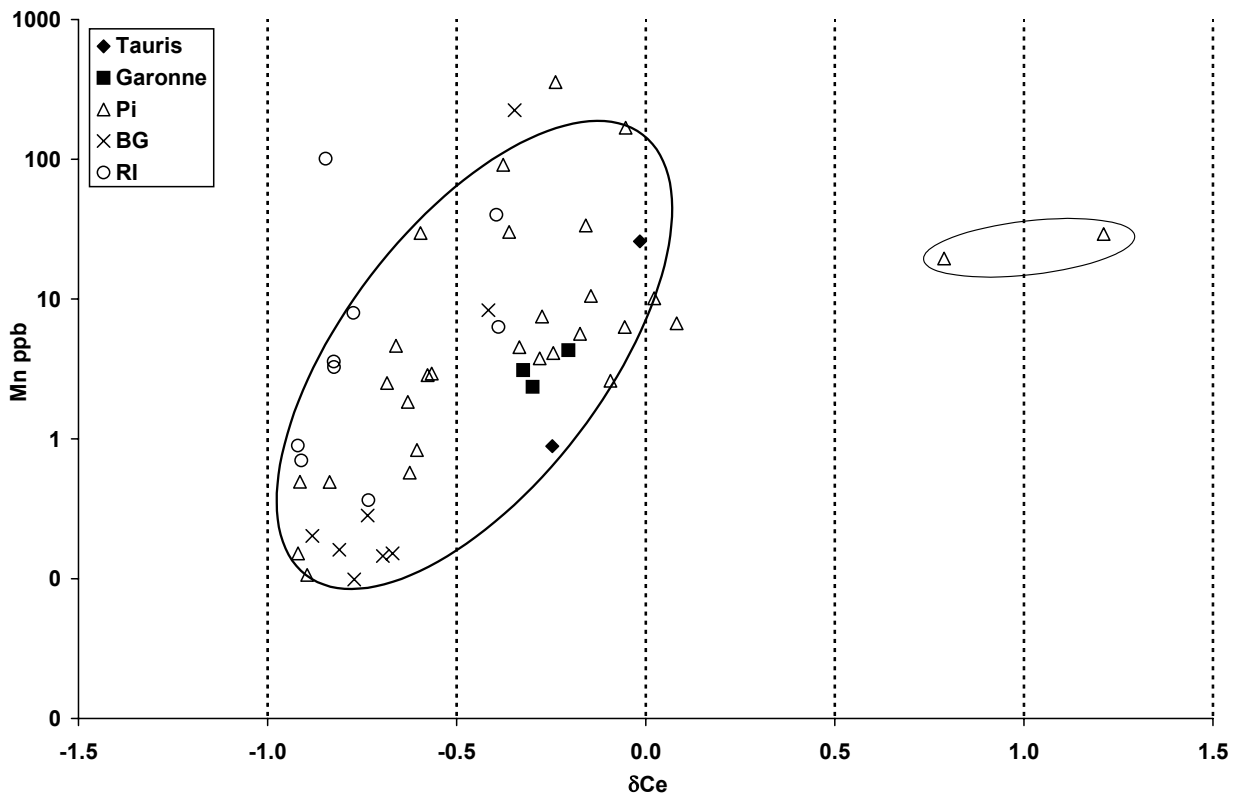


Figure V3 - 18 : Concentrations en manganèse en fonction des anomalies en cérium δCe

Un dernier point important permet de renforcer ce scénario d'adsorption de la cérianite sur les oxydes de manganèse. En effet, il permet d'expliquer logiquement la forte anomalie positive du point P26.

L'analyse d'autres campagnes d'échantillonnage montre l'existence d'un trajet préférentiel d'eaux de Garonne au niveau d'une bande P32 – P26 (sans doute favorisée par la présence de niveaux de sédiments alluviaux plus grossiers). Dès lors l'anomalie positive en cérium de ce point P26 pourrait résulter d'une remontée de nappe localisée. Cette remontée provoquerait une apparition brutale de conditions réductrices entraînant une dissolution d'oxydes de manganèse préalablement précipités et d'oxydes de cériums rattachés. D'autres observations permettent de donner du crédit à ce mécanisme : P26 est le pôle nappe de notre modèle Mn vs Cl⁻, on constate un enrichissement général en REE en ce point sûrement par désorption des autres terres rares (Figure V3 - 12).

D.3.4. CONCLUSION : LES ANOMALIES EN CERIUM COMME TRACEUR DES CONDITIONS D'OXYDORÉDUCTION ?

D'après nos discussions, les anomalies en cérium semblent être de bons indicateurs des conditions d'oxydoréduction régnant au sein de la zone humide. Tout d'abord, les eaux de notre zone humide sont tamponnées, l'influence du pH sur δCe y est donc minime ($6,6 < \text{pH} < 7,15$, Figure V3 - 16). D'autre part, une forte influence géologique est à écarter du fait qu'aucun enrichissement en terres rares général et significatif n'ait été mesuré (Figure V3 - 12).

On constate que le secteur de la zone humide où nous avons précédemment quantifié de fortes pertes ou productions en COD (Figure V2 - 13), O₂ (Figure V2 - 11), NO₃⁻ (Figure V2 - 9), Mn (Figure V2 - 15), Fe (Figure V2 - 17) recouvre approximativement celui pour lequel nous observons une forte variabilité de δCe (Figure V3 - 15). Les variations de δCe peuvent alors être reliées directement ou indirectement aux processus biogéochimiques mis en jeu dans le cycle de la dégradation de la matière organique. Comme le montre la Figure V3 - 18 les variations de δCe paraissent, en réalité, reliées aux variations des concentrations en Mn. Ainsi, à priori, le cérium sous forme de CeO₂ ne semble pas intervenir directement dans la chaîne des oxydants de la matière organique. Il semble être un traceur des conditions d'oxydoréduction par l'intermédiaire des mécanismes de co-précipitation de la cérianite (CeO₂) et/ou d'adsorption préférentielle de Ce³⁺ à la surface des oxydes de manganèse. Lorsque les microorganismes réduisent MnO₂ afin de satisfaire à l'oxydation de la matière organique, CeO₂ se voit alors à son tour réduit : les teneurs en Mn²⁺ et Ce³⁺ de la phase dissoute croissent. Ce phénomène peut également avoir lieu sous l'action d'une remontée de nappe brutale provoquant des conditions très réductrices et donc une dissolution des oxydes de Mn et de Ce (cas du point 26).

Nous avons réalisé un modèle δCe vs Cl⁻ afin d'évaluer les taux de perte ou de production de δCe ($\Delta\delta\text{Ce}$ (%)) puis de les comparer aux autres ΔC_j^i (Annexe V3 - 3). Dans ce modèle, nous avons choisi le point 11 comme pôle nappe (PU21 est à exclure car c'est un puit fermier ; P26 possède une anomalie positive résultant d'une remontée de nappe brusque et non de processus microbiologiques). Il apparaît que les répartitions spatiales des $\Delta\delta\text{Ce}$ (%) sont similaires à celles des δCe , au changement d'unité près (comparer la Figure V3 - 1 et la figure de l'Annexe V3 - 3). Aussi, ce modèle n'apporte aucune information nouvelle.

Si l'on confronte les répartitions spatiales des δCe (Figure V3 - 15) avec celles des ΔCOD (Figure V2 - 13), ΔO_2 (Figure V2 - 11), ΔNO_3^- (Figure V2 - 9), ΔMn (Figure V2 - 15), ΔFe (Figure V2 - 17), on observe maintenant que cérium et manganèse ne présentent plus d'aussi fortes corrélations, comme l'avait laissé présager la Figure V3 - 18. Par contre, on constate une forte complémentarité entre les répartitions des δCe (Figure V3 - 15) et celles en ΔNO_3^- (Figure V2 - 9) : les zones de couleur jaune de l'une, correspondent à celles de couleur rouge de l'autre, et vice versa. Ainsi, le long de l'axe formé par les points 6, 7, 18, autour duquel nous avons identifié une forte dénitrification et en particulier au sud de la zone humide (points 17, 18, 19, 4), les pertes en nitrates de -30% à -80% sont associées à des anomalies en cérium réparties entre -0,4 et 0,1. Au contraire, dans la ripisylve et au sud

du banc de galet, la production de nitrates est associée à des anomalies en cérium très négatives (-0,8 à -1).

Aux vues de l'ensemble des observations, on peut légitimement en déduire que le potentiel redox du couple Ce^{3+}/CeO_2 se trouve compris entre celui des couples NO_2^-/NO_3^- et Mn^{2+}/MnO_2 avec un recouvrement de leurs plages de potentiel respectif. Il est alors possible que l'oxyde de cérium soit consommé directement par les microorganismes lors de l'oxydation de la matière organique (De Baar et Al., 1988 ; Elderfield et Sholkovitz, 1987 ; Ticca, 1997). La forte concordance entre les variations spatiales des ΔNO_3^- et des δCe peuvent provenir de la proximité des potentiels redox des couples NO_2^-/NO_3^- et Ce^{3+}/CeO_2 dans nos conditions de terrain (fort recouvrement des domaines). On peut également envisager des interactions physicochimiques entre dénitrification et oxydation ou réduction du cérium (catalyse ...).

Dans le cadre de cette campagne et de cette zone humide de Monbéqui, les concordances spatiales entre ΔNO_3^- et des δCe font que le cérium s'avère un bon traceur des mécanismes de dénitrification et de nitrification. L'utilisation des anomalies cérium apparaît beaucoup plus simple car ne nécessitant pas la mise en œuvre de diagramme de mélange : les zones de dénitrification sont associées à des δCe proche de 0 (-0,4 à 0,1) alors que les zones de nitrification sont associées à des δCe de l'ordre de -1 (-0,8 à -1).

VIII / CONCLUSION GENERALE SUR LE DEVENIR DES NITRATES ET LE FONCTIONNEMENT BIOGEOCHIMIQUE DE LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI

Nous avons tout d'abord utilisé un diagramme de mélange avec les composés $\delta^{18}O$ et Cl^- supposés conservatifs (non affectés par des processus biogéochimiques). Cette représentation nous a permis d'évaluer les proportions d'eau de Garonne (G) et de nappe (P) au sein des eaux de la zone humide de Monbéqui. On entend par eau de nappe, la nappe non influencée par les eaux de la Garonne et les processus biogéochimiques ayant lieu dans la zone humide propre (méandre proche de la rivière). Il s'agit de piézomètres éloignés de la zone humide riveraine et dont les profondeurs (niveau de la molasse) sont parmi les plus élevées (plus à l'image de la nappe profonde, les processus biogéochimiques ayant souvent lieu à l'interface zone insaturée/saturé).

Nous avons ensuite utilisé ces diagrammes de mélange avec des composés non conservatifs plus ou moins directement impliqués dans le cycle des nitrates : NO_3^- eux même, COD, O_2 , Mn, Fe, Ca^{2+} et HCO_3^- . Des zones de perte et de production relative à un simple mélange Garonne/Nappe (non affecté par des processus biogéochimiques) ont été cartographiées. Par la suite, nous avons identifié les mécanismes responsables de ces pertes et productions. Nous avons ainsi identifié deux grandes tendances au sein de la zone humide riveraine.

ZONE A : SUD, SUD-OUEST DE ZONE HUMIDE RIVERAINE

La partie sud, sud-ouest apparaît comme une zone de forte perte en NO_3^- , O_2 , COD et au contraire de fortes productions en Mn, Ca^{2+} , HCO_3^- et en moindre mesure de Fe. Il s'agit d'une zone de pénétration des eaux de la Garonne dans la zone humide (40% à 100% d'eau de rivière).

Les pertes en COD sont attribuées aux microorganismes qui dégradent les substrats carbonés afin de satisfaire leurs besoins énergétiques. Afin de réaliser cette oxydation de la matière organique (MO), les organismes réduisent les différentes espèces oxydées présentes dans le milieu, du plus énergétique au moins énergétique : O_2 , NO_3^- , MnO_2 , $Fe(OH)_3$. Les processus mis en jeu sont alors la respiration aérobie, la dénitrification, la réduction des oxydes de manganèse et de fer. La dénitrification est le processus majoritaire responsable des consommations en nitrates car :

- 1) La réduction assimilative des nitrates par les organismes végétaux est faible en début de printemps (29 et 30 mars 2000). D'autre part car cette zone est faiblement boisée.
- 2) La réduction dissimilative des nitrates en ammonium n'a pas lieu car les conditions sont trop oxydantes (milieu trop aérobie et potentiels trop élevés). D'autre part, un milieu riche en nitrate et pauvre en carbone organique favorise la dénitrification par rapport à la dissimilation. Enfin, si la réduction dissimilative officialait, nous devrions observer une production de COD, car son mode de fonctionnement couple dégradation de la matière organique avec des processus fermentaires (minéralisation incomplète du substrat organique) et cela n'est pas le cas.
- 3) De nombreuses conditions sont réunies pour favoriser le développement de la dénitrification :
 - i) Le couplage « dégradation de la matière organique / respiration aérobie » favorise la dénitrification en créant des conditions plus anaérobies. D'autre part, la dénitrification est plus efficace lorsqu'elle utilise du COD comme substrat.
 - ii) En sortie de période hivernale, l'activation des bactéries dénitrifiantes est favorisée par la remontée des températures et la succession de phases d'immersion (saturation des sols, prélèvement en décrue suite à 2 épisodes d'inondation dont un majeur le mois précédent la campagne).
 - iii) La situation géographique de cette zone tampon Garonne/nappe est propice à l'apport des réactifs et au déroulement des processus biogéochimiques.

La nappe assure une alimentation suffisante en nitrate.

Le drainage par les eaux de la Garonne assure :

- a) l'apport en oxygène nécessaire à la respiration et donc à l'amorce de la dénitrification,
- b) l'apport en COD substrat préférentiel de la dénitrification,
- c) des vitesses d'écoulement suffisantes pour que la dénitrification ait lieu.

Les sources de nitrate nécessaires à l'alimentation de la dénitrification sont tout d'abord, la nappe elle-même, puis potentiellement, la nitrification de l'ammonium présent dans les sols et dans la nappe profonde aux conditions plus réductrices.

Dans la partie très au sud de cette zone, la forte dégradation de la matière organique liée à un couplage de la dénitrification avec les autres processus dégradateurs (respiration aérobie, réduction des oxydes), provoque un dégagement de CO_2 favorisant le passage en solution des carbonates (ΔCa^{2+} et $\Delta\text{HCO}_3^- > 60\%$) et donc la dissolution ($\Omega < 0,4$) des sédiments et roches carbonatés (socle molassique).

ZONE B : PARTIE CENTRE ET NORD DE LA ZONE HUMIDE RIVERAINE

La partie centre et nord de la zone humide riveraine présente des caractéristiques bien différentes de la précédente : production significative en NO_3^- , COD, Ca^{2+} , HCO_3^- et pertes en O_2 moindres, pertes significatives en Mn et Fe. D'autre part, il s'agit d'une zone subissant de fortes remontées verticales de nappe (80% à 100% de nappe), comme on peut l'observer, par exemple, sur le bassin de la Seine en période de décrue (Weng et al., 1999).

Les excès en COD peuvent s'expliquer par un mécanisme du type couplage de la respiration aérobie avec des processus fermentaires qui conduit à une minéralisation incomplète des substrats carbonés. En effet, dans cette partie au nord, la matière organique semble majoritairement d'origine végétale (dégradation des parties sénescentes). Elle est de ce fait plus complexe et moins facilement assimilable par les microorganismes. Elle se dégrade donc plus lentement qu'au sud où la matière organique amenée par la Garonne est facilement biodégradable (COD, matière organique d'origine photoplanctonique, particules fines des sols...etc).

Les pertes en oxygène plus faibles, sont indicatrices d'une activité respiratoire aérobie encore maintenue mais moindre par manque d'apport en oxygène (flux de nappe moins oxygéné). La dénitrification est alors défavorisée par des substrats organiques plus

complexes, une activité respiratoire inductrice moins intense et des conditions plus réductrices. La production en nitrate peut alors s'interpréter comme une domination du processus de nitrification par rapport aux mécanismes consommateurs de nitrate que sont la dénitrification et l'absorption racinaire (faible les premiers jours du printemps). Il est fort probable que la nitrification se développe par des apports réguliers en ammonium en provenance des sols se formant notamment par la lente dégradation des matières végétales et / ou de la nappe profonde. Ce scénario s'accorde bien avec les pertes en manganèse et fer qui s'opèrent vraisemblablement par précipitation des oxydes et hydroxydes lorsque la nappe remonte vers la surface.

Dans cette zone nord et en particulier dans la ripisylve, le sud du banc de galets et au point 13, on assiste alors à une « production » d'ions calciums et hydrogénocarbonates par « sursaturation » ($\Omega > 0,9$) : l'eau de nappe qui remonte brutalement vers la surface est maintenue à saturation permanente sous l'effet de la pression de CO_2 atmosphérique. On doit probablement observer une précipitation de calcite dans ce secteur.

Cependant, au sein de ces deux grandes tendances, il existe des variations locales liées à des conditions physico-chimiques bien spécifiques (puits ouverts, végétation, type de sédiments...). C'est le cas par exemple du compartiment fonctionnel « ripisylve ».

RIPISYLVE

La ripisylve se caractérise principalement par un gradient décroissant sud-nord d'eau de Garonne (80% au sud, 20% au nord) et une remontée sud-nord de la profondeur de la nappe. Il en résulte également un gradient sud-nord décroissant de pertes en oxygène (-70% à -20%), croissant de production en COD (-40% à 40%), en nitrates (10% à 70%), croissant de pertes en fer (-7% à -60%). Le manganèse ne présente pas cette même cohérence spatiale, il est cependant très déficitaire sur l'ensemble de la ripisylve (-30% à -100%).

La remontée de nappe (sud-nord), ainsi que la diffusion de l'oxygène par le système racinaire des arbres, semblent gouverner le développement des processus biogéochimiques

La partie sud de la ripisylve, bien qu'alimentée par les eaux de la Garonne (comme la zone A), présente des pertes en COD plus faibles comparées à celles de la zone A (-80%). Ceci atteste d'une dénitrification moins active sûrement liée à des conditions trop aérobies. Les bilans pratiquement équilibrés en nitrate peuvent se justifier alors par une dénitrification moins efficace, par une absorption végétale faible juste à la sortie de l'hiver et sûrement par une nitrification de l'ammonium en provenance des sols (plus que de la nappe).

Au contraire, la partie nord de la ripisylve présente un comportement similaire à celui décrit dans la zone B, avec en particulier une forte nitrification de l'ammonium lors de la remontée de nappe. En effet, il est fort probable que la nappe profonde aux conditions très réductrices renferme des quantités non négligeables de NH_4^+ .

L'ensemble de la ripisylve présente de fortes pertes en Mn et Fe, caractéristique d'un milieu plus oxydant dans lequel se déroulent des précipitations d'oxydes et d'hydroxydes. Le système racinaire de la population arboricole facilite la diffusion de l'oxygène (en provenance de la Garonne et de l'atmosphère) et donc le développement de ces précipitations.

Les pertes en Mn semblent à la fois gouvernées par l'absorption biologique et par la remontée de nappe (précipitation de MnO_2). En revanche, celles en fer semblent davantage liées aux fluctuations du niveau de la nappe, et donc à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lors de sa remontée vers l'atmosphère (pertes croissantes du sud au nord). On y observe vraisemblablement et en particulier au nord, des précipitations de calcite par saturation de CO_2 atmosphérique.

COUPLES $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ET $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ COMME TRACEURS DES CONDITIONS D'OXYDORÉDUCTION

Les variations des concentrations en Mn^{2+} dissous sont indicatrices des conditions oxydoréductrices car elles sont reliées à la consommation biologique de MnO_2 lors de la

réduction de la matière organique et aux phénomènes de battement de nappe (précipitation ou remise en solution de MnO_2). Ces deux phénomènes agissent sur les potentiels redox du milieu : le premier en créant des conditions encore plus réductrices, le deuxième en agissant sur la diffusion de l'oxygène (et donc les teneurs) en provenance de la Garonne et de l'atmosphère.

Les variations de concentration en Ce^{3+} de la phase dissoute, quantifiées à partir de l'anomalie en cérium δCe , sont également très sensibles aux conditions oxydoréductrices régnant au sein de la zone humide. En fait, les variations de δCe ne sont pas majoritairement imputables au pH, car le milieu est trop tamponné ($6,6 < \text{pH} < 7,15$). De plus, on ne peut attribuer l'accroissement progressif de l'anomalie négative en cérium le long du flux général sud-est, nord-ouest, à une interaction croissante avec l'encaissant géologique ayant une signature négative en Ce. En effet, pour la grande majorité des points échantillonnés, aucun enrichissement significatif concernant les autres terres rares n'a été constaté. Enfin, nos eaux sont pauvres en COD (0,48 à 2,81 mg/l) ce qui ne favorise pas la complexation en solution avec des ligands organiques qui, en général, s'oppose au développement des anomalies négatives en cérium (Sholkovitz, 1995 ; Viers et al, 1997 ; Dia et al., 2000 ; Davranche, 2005).

En revanche, les δCe présentent une grande variabilité spatiale au sein de la zone humide riveraine. Cette zone spatiale est identique à celle où nous avons auparavant identifié un ensemble de processus biogéochimiques (dont la dénitrification) en relation plus ou moins directe avec l'oxydation de la matière organique.

Les anomalies en cérium semblent alors reliées aux conditions d'oxydoréduction soit indirectement par des phénomènes de co-précipitation de cérianite (CeO_2) et/ou d'adsorption préférentielle de Ce^{3+} à la surface de MnO_2 et de remise en solution de MnO_2 (biologie, remonté de nappe), soit directement à la cérianite qui peut être consommée par les organismes biologiques pour oxyder la matière organique. Elle peut aussi passer en solution lors d'une remontée de nappe créant des conditions plus réductrices.

L'implication directe du cérium dans des processus d'oxydoréduction semble fortement plausible surtout du fait de la similitude entre la répartition spatiale des ΔNO_3^- et δCe (plus qu'avec celles de ΔMn). Dans nos conditions de terrain, le domaine du potentiel du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ semble comprit entre celui des couples $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ avec un fort recouvrement vis-à-vis du couple $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$. De ce fait, les anomalies en cérium me semblent un très bon indicateur (plus direct et simple à utiliser) des processus de dénitrification et de nitrification : les zones de dénitrification sont associées à des δCe proche de 0 (-0,4 à 0,1) alors que les zones de nitrification sont associées à des δCe de l'ordre de -1 (-0,8 à -1).

CONCLUSION GENERALE

LES ELEMENTS TRACE METALLIQUES DANS LE SYSTEME FLUVIAL DE LA GARONNE :

Les teneurs en éléments trace métalliques (ETM) des eaux des rivières du bassin de la Garonne présentent des signes de contaminations modérées par rapport celles de la Seine (Roy, 1996) et en comparaison avec les données de la littérature (Forstner et Wittmann, 1981 ; Schiller et Boyle, 1985, 1987 ; Meybeck, 1988 ; Meybeck et Helmer, 1989 ; Merian, 1991). Les rivières de plaine (Agout, la Garonne à port Sainte Marie, Baïse et Gers) présentent des teneurs en ETM dissous plus fortes que celles des rivières situées en amont du bassin. Toutefois, deux rivières amont présentent des teneurs parmi les plus élevées du bassin en Sn, pour l'Ariège à Foix, en Zn et Cd pour le Salat.

La majorité des éléments trace métalliques est transportée sous forme particulaire et ce pour l'ensemble des rivières. En effet, les proportions S% (concentration de la phase dissoute / phase totale) sont inférieures à 25% pour le Sn, Al, Pb, Cr, Zn, Fe. Elles se répartissent entre 25% et 60% pour le V, Mn, Co, Cu, Cd, Ni, Sb. L'étude de S% montre que cette variable est principalement fonction de deux paramètres : la charge particulaire (MES quantité de matières en suspension kg/l) et le coefficient de partage Kd d'un élément entre la phase particulaire et la phase dissoute. Un des résultats remarquable de ce travail est que Kd, pour un même élément, semble identique quel que soit la rivière du bassin de la Garonne. Ainsi, à nombre de particules égal (concentration de MES fixée), l'élément dont le kd est plus fort (par exemple, le Pb) sera davantage présent dans la phase particulaire que celui dont le Kd est plus faible (par exemple le Cd). D'autre part, pour un Kd fixé (donc un élément donné), lorsque la quantité de MES augmente, S% chute car l'élément est davantage présent dans la phase particulaire (particules et sites d'adsorption plus nombreux). De ce fait, les rivières de plaine comme le Gers, la Baïse et la Garonne en plaine, dont les eaux sont plus chargées, véhiculent davantage de métaux ; et le transport des ETM s'effectue principalement lors des phases de crues.

Le facteur d'enrichissement par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale (FE) a été utilisé moyennant certaines hypothèses afin de détecter les contaminations anthropiques des eaux : $FE > 10$, Kd identiques pour toutes les rivières, éléments majoritairement transportés sous forme particulaire (cas des ETM). L'étude des spectres d'enrichissement met en évidence des enrichissements en ETM significatifs ($10 < FE < 60$; $FE = 380$) et identiques (Cr, Pb, Zn, Ni, Cu, Mo, Cd, Sn ; Sb) sur l'ensemble des rivières du bassin. Cette similitude des spectres d'enrichissement des différentes rivières s'explique par une domination des apports atmosphériques provoquant une contamination diffuse générale sur l'ensemble du bassin. En effet, d'une part les archives sédimentaires des berges ne font pas état d'enrichissements anciens, d'autre part, les enrichissements des retombées atmosphériques au-dessus de la ville de Toulouse (et en particulier les aérosols) sont 5 à 20 fois plus élevés en Pb, Zn, Cu, Cd et Sb que ceux des eaux de rivière. A côté de cet enrichissement diffus général, il existe des enrichissements spécifiques sur : l'Agout en particulier pour le Cr puis le Mn, le Pb et le Zn ; le Salat pour le Zn et le Cd ; l'Ariège à Foix pour le Sn ; la Garonne à Muret pour le Ni et à Gagnac pour le Cd ; la Baïse et le Gers pour le Cu et le Ni ; la Baïse pour le Sn et le Sb. Ces enrichissements spécifiques sont à mettre en rapport avec des activités industrielles, artisanales, agricoles et minières anciennes ou actuelles : gisements et déchets miniers dans les Pyrénées (Sn, Pb) et le Massif Central (Pb, Cu, Zn, Cd), viticultures et arboricultures (Gers, Baïse), verreries de Viane (Baïse), mégisseries et tanneries (Agout), métallurgies (Ariège à Foix, Garonne à Muret) et rejets de la grande agglomération toulousaine.

Les bilans de flux «atmosphère - rivière » en ETM ont été estimés à partir des retombées au-dessus de la ville de Toulouse (flux maximal d'abattement atmosphérique sur le bassin) et des flux transportés à la sortie de Toulouse puis évacués en sortie de bassin.

Ces bilans sont positifs (flux atmosphérique > flux à l'exutoire du bassin), en particulier à l'exutoire, pour le Cd, Sb, Pb, Cu et Zn précédemment détectés comme enrichis dans les

pluies et les rivières. Ces bilans positifs s'accordent bien avec un scénario de stockage de ces ETM dans les sols (Erel et al. 1994 ; Bacon et al. 1995 ; Alloway, 1991) :

Les retombées atmosphériques humides acides (pH=5.6) enrichies, dans lesquelles les ETM sont davantage présents sous forme dissoute que dans les rivières (au pH de 8 plus alcalin), s'abattent sur les sols, avec en plus probablement des phénomènes de lessivage des dépôts secs encore plus enrichis (Ferrier, 1998). Ces métaux d'origine atmosphérique sont « réagencés » dans les sols, entre autres, par des processus d'adsorption particulaire. Une partie des métaux est alors stockée dans les sols, l'autre est « relarguée » dans les rivières sous forme particulaire. Les temps de stockage dépendent des propriétés physico-chimiques des éléments et des sols.

Ainsi, le Cd, Sb et Cu ont des bilans proches de l'équilibre pouvant s'expliquer par des temps de stockage plus courts que les autres métaux, ou par des apports de sources locales.

Ces bilans sont négatifs (flux atmosphérique < flux à l'exutoire du bassin), en particulier à l'exutoire, pour le Cr, Sn, Ni. Il faut alors envisager des sources d'enrichissement supplémentaires locales et/ou des processus d'enrichissement de nature différente.

Le bilan du Cr étant pratiquement équilibré à la sortie de Toulouse et très déficitaire à Port Sainte Marie (exutoire), ce chrome provient clairement des industries de mégisserie anciennes ou actuelles de la vallée de l'Agout (enrichissement précédemment détecté).

Pour le Sn et le Ni nous pouvons invoquer :

- (i) Des processus d'enrichissement vis à vis des apports atmosphériques légèrement différents des autres métaux. En effet, contrairement à ces derniers, leur répartition dépôts secs / dépôts humides est de 25% / 75% (Ferrier, 1998). D'autre part, le Sn possède un rapport S% dans les pluies de l'ordre de 10% contre 50% pour les autres métaux (Ferrier, 1998).
- (ii) Et /ou des enrichissements locaux. En effet, la chaîne pyrénéenne possède de nombreux gisements miniers de Sn (Schäfer et Blanc, 2002 d'après les données du BRGM), une des origines probables des enrichissements en Sn détectés dans les eaux de l'Ariège à Foix. Toutefois notons que nous n'avons pas prélevé l'Aveyron dans cette étude. Les origines de l'enrichissement spécifique en Ni, en particulier dans les eaux du Gers (amont de Port Sainte Marie) et de la Baise, restent indéterminées : minières ou agricoles ?

Cependant, dans cette évaluation des bilans, les entrées atmosphériques sur le bassin sont surestimées car calculées à partir de celles au dessus de la ville de Toulouse (zone très anthropisée). Il s'agit en fait de l'abattement maximal. Par voie de conséquence nos calculs sous-estiment le poids d'hypothétiques sources locales d'enrichissement. Il est fort probable que les gisements miniers situés dans les deux grands massifs cristallins, Pyrénées et Massif Central, ainsi que leurs déchets aient un poids plus important dans les enrichissements en ETM de nos eaux (Schäfer et Blanc, 2002). Il en va sûrement de même pour les probables apports agricoles détectés sur le Gers et la Baise. L'influence de l'agglomération toulousaine est également sûrement sous estimée.

PERSPECTIVES...

Ces premiers résultats demandent à être confirmés et approfondis par de futures études. Ces travaux complémentaires devront se focaliser sur des sites bien précis, avec un échantillonnage spatial plus resserré. Ces sites stratégiques de prélèvement des eaux devront se situer dans certains petits bassins versants drainant les zones minières des Pyrénéens et du Massif Central, sur l'Agout et ses affluents (le Dadou, le Thoré) passant dans les villes de Castre, Graulhet, Lavaur, Mazamet (tanneries, mégisseries), sur les rivières situées dans le secteur d'Agen et de Buzet (arboriculture, viticulture) ; enfin, dans l'agglomération toulousaine également (petit affluents «poubelles», rejets pluviaux, domestiques, industriels...). Afin de mieux comprendre les mécanismes de transport des ETM anthropiques dans ces eaux, les MES devront être quantifiées et mieux caractérisées (teneurs en oxydes majeurs, composition minéralogique, teneurs des différentes fractions), une série d'ultrafiltrations devra être réalisée pour déterminer le rôle joué par la phase colloïdale dans ce transport. On pourra également envisager des études plus ponctuelles,

lors de périodes hydrologiques critiques avec un échantillonnage temporel plus resserré. De ce point de vue, il serait intéressant d'échantillonner des crues à une échelle de temps de l'heure ; car lors de ces événements hydrologiques brutaux, les flux ETM transportés sont maximums. D'autre part, il serait intéressant de mettre en place un échantillonnage hebdomadaire en période de basses eaux (cf. perspectives du chapitre suivant ci-après). On pourrait également envisager d'étudier l'historique des contaminations en Cr des vallées du Tarn et de l'Agout en prélevant des carottes sédimentaires au niveau des retenues EDF. Enfin, il serait bon de mener une étude des retombées atmosphériques à l'échelle du bassin de la Garonne en choisissant des sites judicieusement répartis : montagnes (en particulier au niveau de la source de l'Agout), plaine, exutoire plus proche de l'océan. Ceci permettrait de mieux contraindre les quantités de métaux stockées dans les sols.

Lors de ces nouvelles études, l'amélioration et l'utilisation de nouveaux outils de mesure et de traitement de données devront nécessairement être envisagées.

Le concept de facteur d'enrichissement présente un certain nombre d'inconvénients exposés dans cette étude, dont une revue moins exhaustive et plus critique est faite par Reimann et De Caritat (2000). Le calcul de FE devra être amélioré en prenant comme référence le fond géochimique naturel de chaque rivière. Ce fond pourra être évalué à partir de dépôts sédimentaires préhistoriques et/ou actuels supposés « non pollués » car situés dans des petits sous bassins très en amont (Grosbois et al., 2005). Il sera alors possible de calculer l'index de pollution métallique (MPI) reflétant la contamination en Cd, Cu, Hg, Pb et Zn, métaux généralement reconnus comme les plus sensibles aux influences anthropiques (Meybeck et al., 2004). Le MPI présente l'avantage de pouvoir, de façon globale et rapide, comparer la contamination métallique de deux bassins versants, suivre l'évolution temporelle de cette contamination. Enfin, l'avenir passera nécessairement par l'étude d'organismes vivants sensibles aux ETM utilisés comme de véritables indicateurs biologiques de la qualité des eaux (exp. huîtres sauvages : Latouche, 1992 ; corbicula fluminea : Andrés et al., 1999 ; Andrés et al., 2000).

Actuellement, afin de mieux tracer les sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques, de contraindre les processus de mélange entre les différents réservoirs (sol, atmosphère...), et de tenter d'améliorer la compréhension des mécanismes qui contrôlent les flux entre ces différents réservoirs, un effort particulier est porté sur l'utilisation de nouveaux traceurs isotopiques. En effet, depuis l'avènement des nouvelles générations d'ICP-MS à secteur magnétique, il est désormais possible de mesurer avec une grande précision les compositions isotopiques en Zn, Cu ou Cd par exemple (Johnson and Beard, 2004). Si les travaux n'en sont qu'au leur début, il en ressort néanmoins qu'il existe une variabilité de composition isotopique de ces éléments pour l'ensemble des échantillons naturels et anthropiques étudiés jusqu'à présent (Maréchal et al., 1999 ; Cloquet, 2005). Des études sont en cours pour comprendre quels sont les processus qui contrôlent ces différences de composition isotopique. Elles sont un préalable indispensable à une utilisation rigoureuse de ces isotopes en géosciences de surface.

ETUDE DU TRONÇON DE GARONNE TOULOUSE – CONFLUENCE TARN :

Lors des deux campagnes de prélèvement d'une semaine (septembre 1997 et juillet 1999) effectuées en période d'étiage, et en particulier lorsque celui-ci est marqué (débit faible et stable $\leq 50 \text{ m}^3/\text{s}$), nous avons montré qu'il y avait des pertes de flux de nutriments (NO_3^- et K^+) le long d'un tronçon de Garonne toulousaine (60 km en aval de Toulouse). Ces conditions estivales plus anoxiques favorisent le développement de phytoplancton et de populations bactériennes aérobies : cette activité biologique se développe et s'intensifie alors d'autant plus qu'elle se nourrit de nitrates et de potassium. Ce processus confère au lit de la Garonne une certaine fonction d'auto-épuration vis à vis de ces substances (NO_3^- et K^+) rejetées par la grande agglomération toulousaine.

PERSPECTIVES...

Il serait maintenant intéressant de mettre en place, le long de ce tronçon, un échantillonnage hebdomadaire dès le début de la période de basses eaux, c'est à dire de la fin du printemps à la fin de l'automne. On s'intéressera alors aux variations saisonnières des teneurs en ETM parallèlement à celles en nutriments et au développement de l'activité biologique. En effet, lors des périodes d'étiage, les teneurs en éléments trace pourraient alors davantage être contrôlées par l'activité biologique que par les variations de débits (Elbaz-Poulichet et al., 2005). Les teneurs élevées en métaux dissous (FE forts calculés dans le chapitre III) pourraient alors s'expliquer par un relargage des métaux piégés dans les sédiments lors de la minéralisation de la matière organique par les différents processus redox.

DEVENIR DES NITRATES ET FONCTIONNEMENT BIOGEOCHIMIQUE DE LA ZONE HUMIDE DE MONBEQUI

L'utilisation d'un diagramme de mélange avec les composés $\delta^{18}\text{O}$ et Cl^- supposés conservatifs (non affectés par des processus biogéochimiques) nous a permis d'évaluer les proportions d'eau de Garonne et de nappe (nappe profonde et éloignée de la zone humide riveraine) au sein des eaux de la zone humide de Monbéqui.

Par la suite, l'utilisation de diagrammes de mélange avec des composés non conservatifs en relation plus ou moins directe avec le cycle des nitrates (NO_3^- eux même, COD, O_2 , Mn, Fe, Ca^{2+} et HCO_3^-) a fait apparaître des zones de perte et de production relativement à un simple mélange Garonne/Nappe. Nous avons ainsi pu identifier les mécanismes responsables de ces pertes et productions, et définir deux grandes tendances au sein de la zone humide riveraine.

ZONE A : SUD, SUD-OUEST DE ZONE HUMIDE RIVERAINE

Il s'agit d'une zone où des eaux de la Garonne pénètrent dans la zone humide (40% à 100% d'eau de rivière). Cette partie sud/sud-ouest est caractérisée par de forte perte en NO_3^- , O_2 , COD et de fortes productions en Mn, Ca^{2+} , HCO_3^- et en moindre mesure de Fe.

Les pertes en COD sont attribuées aux microorganismes qui dégradent les substrats carbonés afin de satisfaire leurs besoins énergétiques. Afin de réaliser cette oxydation de la matière organique (MO), les organismes réduisent les différentes espèces oxydées présentes dans le milieu, de la plus énergétique à la moins énergétique : O_2 , NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les processus mis en jeu sont alors la respiration aérobie, la dénitrification, la réduction des oxydes de manganèse et de fer.

La dénitrification est le processus majoritaire responsable des consommations en nitrates car :

- 1) La réduction assimilative des nitrates par les organismes végétaux est faible en début de printemps (29 et 30 mars 2000) et cette zone est faiblement boisée.
- 2) La réduction dissimilative des nitrates en ammonium n'a pas lieu car les conditions sont trop oxydantes (milieu trop aérobie et potentiels trop élevés). D'autre part, notre milieu est pauvre en carbone organique et riche en nitrate ce qui favorise la dénitrification au détriment de la dissimilation.
- 3) De nombreuses conditions sont réunies pour favoriser le développement de la dénitrification :
 - i) Le couplage « dégradation de la matière organique / respiration aérobie » favorise la dénitrification en créant des conditions plus réductrices.
 - ii) En sortie de période hivernale, l'activation des bactéries dénitrifiantes est stimulée par la remontée des températures et la succession de phases d'immersion.

- iii) La situation géographique de cette zone tampon Garonne/nappe est propice à l'apport des réactifs nécessaires au développement des processus biogéochimiques.
- La nappe assure l'essentiel de l'alimentation en nitrate.
 - Le drainage par les eaux de la Garonne assure :
 - a) l'apport en oxygène nécessaire à la respiration et donc à l'amorce de la dénitrification,
 - b) l'apport en COD substrat préférentiel de la dénitrification,
 - c) des vitesses d'écoulement suffisantes pour que la dénitrification ait lieu.

Dans la partie la plus au sud de cette zone, la forte activité biologique des processus dégradateurs de la matière organique provoque un dégagement de CO_2 favorisant le passage en solution des carbonates (ΔCa^{2+} et $\Delta\text{HCO}_3^- > 60\%$) et donc la dissolution ($\Omega < 0.4$) des sédiments carbonatés et du socle molassique.

ZONE B : PARTIE CENTRE ET NORD DE LA ZONE HUMIDE RIVERAINE

Il s'agit d'une zone sous forte influence de la nappe (80% à 100% de nappe). Cette partie centre et nord de la zone humide riveraine présente des caractéristiques bien différentes de la précédente : production significative en NO_3^- , COD, Ca^{2+} , HCO_3^- , pertes significatives en Mn et Fe et pertes en O_2 moindres.

Les excès en COD peuvent s'expliquer par un mécanisme du type couplage de la respiration aérobie avec des processus fermentaires qui conduit à une minéralisation incomplète des substrats carbonés. En effet, la matière organique de cette zone B semble essentiellement d'origine végétale (dégradation des parties sénescentes) et donc plus complexe et moins facilement assimilable par les micro-organismes. Elle se dégrade plus lentement qu'au sud où la matière organique amenée par la Garonne est facilement biodégradable (COD surtout). Les pertes plus faibles en oxygène, sont révélatrices d'une activité respiratoire aérobie moindre par manque d'apport en oxygène (flux de nappe). La dénitrification est alors défavorisée par des substrats organiques plus complexes, une activité respiratoire inductrice moins intense et des conditions plus réductrices. La production en nitrate peut alors s'interpréter comme une domination du processus de nitrification par rapport aux mécanismes consommateurs de nitrate (dénitrification et l'absorption racinaire encore faible les premiers jours du printemps). Il est fort probable que la nitrification se développe par apports réguliers d'ammonium en provenance de la nappe profonde et/ou de la formation des sols par lente dégradation des matières végétales. Ce scénario est en accord avec les pertes en manganèse et fer qui s'opèrent vraisemblablement par précipitation des oxydes et hydroxydes lorsque la nappe remonte vers la surface.

Dans cette zone B, et en particulier dans la ripisylve, le sud du banc de galets et au point 13, lorsque l'eau de nappe remonte brutalement vers la surface, on assiste à une « production » d'ions calciums et hydrogénocarbonates par « sursaturation » ($\Omega > 0.9$) sous l'effet de la pression de CO_2 atmosphérique. Il est probable que l'on observe des précipités de calcite dans ce secteur.

Cependant, au sein de ces deux grandes tendances, il existe des variations locales liées à des conditions physico-chimiques bien spécifiques (puits ouverts, végétation, type de sédiments...). C'est le cas par exemple du compartiment fonctionnel « ripisylve ».

RIPISYLVE

La ripisylve se caractérise principalement par un gradient décroissant sud-nord d'eau de Garonne (80% au sud, 20% au nord) et une remontée sud-nord de la profondeur de la nappe. Il en résulte également un gradient sud-nord décroissant de pertes en oxygène (-70% à -20%), croissant de production en COD (-40% à 40%), en nitrates (10% à 70%), croissant de pertes en fer (-7% à -60%). Le manganèse ne présente pas cette même cohérence spatiale, il est cependant très déficitaire sur l'ensemble de la ripisylve (-30% à -100%).

La remontée de nappe (sud-nord), ainsi que la diffusion de l'oxygène par le système racinaire des arbres, semblent gouverner le développement des processus biogéochimiques.

La partie sud de la ripisylve, bien qu'alimentée par les eaux de la Garonne (comme la zone A), présente des pertes en COD plus faibles comparées à celles de la zone A (-80%). Ces pertes moindres en COD et les bilans en nitrate pratiquement équilibrés attestent d'une dénitrification moins active sûrement liée à des conditions trop aérobies.

Au contraire, la partie nord de la ripisylve présente un comportement similaire à celui décrit dans la zone B, avec en particulier une forte nitrification de l'ammonium lors de la remontée de nappe (la nappe profonde aux conditions très réductrices renferme probablement des quantités non négligeables de NH_4^+).

L'ensemble de la ripisylve présente de fortes pertes en Mn et Fe, ce qui est caractéristique d'un milieu plus oxydant dans lequel se déroulent des précipitations d'oxydes et d'hydroxydes. Le système racinaire de la population arboricole facilite la diffusion de l'oxygène et donc le développement de ces précipitations.

Les pertes en Mn semblent à la fois gouvernées par l'absorption biologique et par la remontée de nappe (précipitation de MnO_2). En revanche, celles en fer semblent davantage liées aux fluctuations du niveau de la nappe (pertes croissantes du sud au nord), et donc à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lors de sa remontée vers l'atmosphère. On observe vraisemblablement dans la ripisylve et en particulier en son nord, des précipitations de calcite par saturation de CO_2 atmosphérique.

COUPLES $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ ET $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ COMME TRACEURS DES CONDITIONS D'OXYDORÉDUCTION

Les variations des concentrations en Mn^{2+} dissous sont indicatrices des conditions oxydoréductrices car elles sont reliées à la consommation biologique de MnO_2 lors de la réduction de la matière organique et aux phénomènes de battement de nappe (précipitation ou remise en solution de MnO_2). Ces deux phénomènes agissent sur les potentiels redox du milieu : le premier en créant des conditions encore plus réductrices, le deuxième en agissant sur la diffusion de l'oxygène (et donc les teneurs) en provenance de la Garonne et de l'atmosphère.

Les variations de concentration en Ce^{3+} de la phase dissoute, quantifiées à partir de l'anomalie en cérium δCe , sont également très sensibles aux conditions oxydoréductrices du milieu. En effet, les variations de δCe ne sont pas imputables au pH, car notre milieu est trop tamponné ($6.6 < \text{pH} < 7.15$). De plus, on ne peut attribuer les variations d'anomalies en Ce à une interaction avec l'encaissant géologique car aucun enrichissement significatif concernant les autres terres rares n'a été constaté. Enfin, nos eaux sont pauvres en COD (0.48 à 2.81 mg/l) ce qui défavorise la complexation du Ce en solution avec des ligands organiques qui s'oppose en général au développement des anomalies négatives en cérium (précipitation de CeO_2) (Sholkovitz, 1995 ; Viers et al., 1997 ; Dia et al., 2000 ; Davranche, 2005).

En revanche, les δCe présentent une grande variabilité spatiale au sein de la zone humide riveraine dans laquelle nous avons auparavant identifié un ensemble de processus biogéochimiques (oxydation de la MO, dénitrification etc.).

Les anomalies en cérium semblent alors reliées aux conditions d'oxydoréduction soit indirectement par des phénomènes de co-précipitation de cérianite (CeO_2) et/ou d'adsorption préférentielle de Ce^{3+} à la surface de MnO_2 et de remise en solution de MnO_2 (biologie, remontée de nappe), soit directement par la consommation de cérianite par les organismes biologiques pour oxyder la matière organique.

L'implication directe du cérium dans des processus d'oxydoréduction semble fortement plausible surtout du fait de la similitude entre la répartition spatiale des ΔNO_3^- et δCe (plus qu'avec celles de ΔMn). Dans nos conditions de terrain, le domaine du potentiel du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ semble compris entre celui des couples $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ et $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ avec un fort recouvrement vis-à-vis du couple $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$. De ce fait, les anomalies en cérium me semblent un très bon indicateur (plus direct et simple à utiliser) des processus de dénitrification et de nitrification : les zones de dénitrification sont associées à des δCe proche de 0 (-0.4 à 0.1, cas de la zone la plus au sud) alors que les zones de nitrification sont associées à des δCe de l'ordre de -1 (-0.8 à -1, cas de la ripisylve).

PERSPECTIVES...

Deux autres nouvelles campagnes ont été réalisées, le Sr a été utilisé comme traceur isotopique naturel des masses d'eau, des mesures de dénitrification in situ ont été effectuées, des expériences d'ultrafiltration ont également été menées. Les premiers résultats d'exploitation vont dans le sens de ceux trouvés dans notre étude et amènent des informations supplémentaires sur l'hydrologie de cette zone humide. Cependant, pour étayer ce travail dans l'avenir, différents points me paraissent importants : (i) l'étude minéralogique des coupes sédimentaires (composition en TRR, observation de précipités d'oxydes de Mn et de Ce, de calcite...), (ii) l'étude de la MO de ces mêmes profils ainsi que celle véhiculée par la Garonne, (iii) la mesure des concentrations en NH_4^+ des eaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Moati A.R., 1990. Behaviour and flux of copper and lead in the Nile river estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 30, 1536-165.
- Admiraal W. & Botermans Y.J.H., 1989. Comparison of nitrification rates in the branches of the lower river Rhine. *Biogeochemistry*, 8, 135-151.
- Albritton D.L., Derwent R.G., Isaksen I.S.A., Lai M., Wuebbles D.J., 1995. Trace gas radiative forcing indices. 205-231. In J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, H. Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris, & K. Maskell (eds.). *Climate Change 1994*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Alloway B. J. & Jackson A. P., 1991. The behavior of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Total Env.*, 100, 151-176.
- Alloway B.J., 1995. The origin of heavy metals in soils. In : *Heavy Metals in soils*, 2nd edn (ed. B.J. Alloway), 38-55. Blackie Academic and Professional Glasgow.
- Alloway B.J., Thornton I., Smart G.A., Sherlock J.C. & Quinn M.J., 1988. An investigation into Cd contamination and its implications for human health. *Sci. Total., Env.*, 75.
- Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G. & Caullet C., 1992. Spéciation des métaux lourds dans les sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environmental Technology*, 13, 129-140.
- Ambus P., Mosier A., Christensen S., 1992. Nitrogen turnover rates in a riparian fen determined by ¹⁵N dilution. *Biology and fertility of soils*, 14, 230-236.
- Ambus, P. & R. Lowrance, 1991. Comparison of dénitrification in Two Riparian soils. *Soil Science society of america Journal*, 55, 4, 994-997.
- Améziane T., 2000. Développement des micro-organismes phytoplanctoniques et périphytiques en période d'étiage estival dans le fleuve Garonne. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 139 p.
- Amiotte-Suchet P. & Probst J. L., 1993. Modelling of atmospheric CO₂ consumption by chemical weathering of rocks : Application to the Garonne, Congo and Amazon basins. *Chern. Geol.*, 107, 205-210.
- Amiotte-Suchet P., 1994. Cycle du Carbone, érosion chimique des continents et transfert vers les océans. Thèse 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Andreae M.O., Anderson B.E., Blake D.R., Bradshaw J.D., Collins J.E., Gregory G.L., Sachse G.W. & Shipham M.C., 1994. Influence of plumes from biomass burning on atmospheric chemistry over the equatorial and tropical South Atlantic during CITE 3. *Journal of Geophysical Research*, 99, 12793-12808.
- Andrès S., Baudrimont M., Lapaquellerie Y., Ribeyre F., Maillet N., Latouche C. & Boudou A., 1999. Field transplantation of the freshwater bivalve *Corbicula fluminea*, along a polymetallic contamination gradient (river Lot, France). Part I: geochemical characteristics of the sampling sites and cadmium and zinc bioaccumulation kinetics. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 2462-2471.
- Andrès S., Ribeyre F., Tourencq J.-N. & Boudou A., 2000. Interspecific comparison of cadmium and zinc contamination in the organs of four fish species along a polymetallic pollution gradient (Lot River, France). *Sci. Total Environ.*, 248, 11-25.
- Aries S., 2001. Mise en évidence de contaminations métalliques historiques à partir de l'étude d'enregistrements sédimentaires de lacs de haute montagne. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- Aries S., Motelica-Heino M., Freydier R., Grezes T. & Polvé M., 2001. Direct determination of lead isotope ratios by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry in lake sediment samples. *Geostandards Newsletter*, 25, 387-398.
- Aries S., Valladon M., Polvé M. & Dupré B., 2000. A routine method for Oxide and Hydroxide Interference Corrections in ICP-MS Chemical Analysis of Environmental and Geological Samples. *Geostandards Newsletter*, 24, 19-31.
- Arimoto R., Duce R.A., Ray B. J., & Unni C. K., 1985. Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: Transport to the ocean by wet and dry deposition. *J. Geophys. Res.*, 90, D1, 2391-2408.
- Atteia O., 1994. Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland. *Atmospheric Environment*, 28 (22), 3617-3624.

- Aubert H. & Pinta M., 1977. Traces elements in soils. Elsevier Publ. Amsterdam, Netherlands, 395 p.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2004b. Cadmium transport in the Lot-Garonne River system (France)-temporal variability and a model for flux estimation. *Sci. Total Environ.*, 319, 197-213.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2005a. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 20, 5, 919-931.
- Audry S., Blanc G. & Schäfer J., 2005b. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of The Total Environment*, In Press, Available online 24 June.
- Audry S., Schäfer J., Blanc G. & Jouanneau J. M., 2004c. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132 (3), 413-426.
- Audry S., Schäfer J., Blanc G., Bossy C. & Lavaux G., 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.*, 19, 769-786.
- Bacon J.R., Berrow M.L. & Shand C. A., 1995. The use of isotopic composition in fields of lead in upland Scottish soils (U.K.). *Chem Geol.*, 124, 125-134.
- Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments en trace métalliques dans les sols (France). INRA Editions, 408 p.
- Bakalowicz M., Blavoux B., Mangin A., 1974. Apports du traçage isotopique naturel à la connaissance du fonctionnement d'un système karstique, teneurs en oxygène 18 de trois systèmes des Pyrénées, *Franc. J. of hydrology*, 23, 141-158.
- Baker W.E., 1973. The role of humic acids from Tasmanian podzolic soils in mineral degradation and metal mobilisation. *Geoch. Cosmo. Acta*, 37, 269-281.
- Balabane M. & Van Oort F., 2002. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biol. and Bioch.*, 1513-1516.
- Balesdent J., 1996. The significance of organic separate to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *Env. J. Soil Sci.*, 47, 485-493.
- Barillier A. & Garnier J., 1993. Influence of temperate and substrats concentration on bacterial growth yield in seine river mater batch cultures. *Apply and environmental microbiology* vol, 59, N05, 1678-1682.
- Baskaran M., Santschi P.H., Benoit G. & Honeyman B.D., 1992. Scavenging of thorium isotopes by colloids in seawater of the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3375-3388.
- Batley G. E., 1989. Trace element speciation : analytical methods and problems. Batley G.E. ed., CRC press. Boca, Raton, FL, United States, 350 p.
- Bau M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 67-77.
- Beeson K.C., & Matrone G., 1976. *The Soil Factor in Nutrition Animal and Human*. Marcel Dekker, New York.
- Belillas C.M. & Roda F., 1991. Nutrient budgets in a dry heathland watershed in northeastern Spain. *Biogeochemistry*, 13, 137-157.
- Berg T., Royset O. & Steinnes E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment*, 28, 3519-3536.
- Bell P.F., Chaney R.L. & Angle J.S., 1991. Free metal activity and total metal concentrations of micronutrients availability to barley. *Plant and soil*, 130, 51-62.
- Benoit G. & Rozan T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 113 -127.
- Benoit G., 1995. Evidence of the particle concentration effect for lead and other metals in fresh waters based on ultraclean technique analyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2677-2687.
- Berner E.K. & Berner R.A., 1987. *The Global Water Cycle, Geochemistry and Environment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

- Biggs B.J.F., 1996. Hydraulic habitat of plants in streams. *Regulated Rivers - Research & Management*, 12, 2-3, 131-144.
- Billen G. & Servais P., 1989. Modélisation des processus de dégradation bactérienne de la matière organique en milieu aquatique, In *Micro-organismes dans les écosystèmes océaniques*, Bianchi M. & al. (Eds. Masson), Paris, 219-245.
- Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillat N. & Anschutz P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, 410, 331-41.
- Blanc G., Schäfer J., Audry S., Bossy C., Lavaux G. & Lissalde J.P., 2004. The cadmium in the Lot and Garonne Rivers : sources and transport. *Hydroécol. Appl.*
- Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L. & Cherry J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulphide mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 965-978.
- Bodelier P.L.F., Libochant J.A., Blom C.W.P.M. & Laanbroek H.J., 1996. Dynamics of nitrification and denitrification in root-oxygenated sediments and adaptation of an iron-oxidizing bacteria to low-oxygen or anoxic habitats. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 11, 4100-4107.
- Bonvallet-Garay S., Sauvage S., Vervier P. (2001). Hydromorphological control of phosphorus dynamic in a large regulated gravel bed river : the Garonne river (France) » - *Regul. Rivers: Res. Mgmt.* 17: 461-472
- Bonvallet-Garay Sonia, 2003. Rôle du sous-écoulement et du complexe périphyton/sédiments dans un hydrosystème à biomasse fixée : le modèle Garonne. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III, 234 p.
- Bouchereau J.M., 1992. Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le Cr, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn. Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (C.I.T.E.P.A.). Paris.
- Boulton A.J., Findlay S., Marmonier P. et al. 1998. The functional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29 : 59 - 81.
- Boutron C. F., Candelone J. P., & Hong, S., 1994. Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctica and Greenland snow ice : A review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3217-3225.
- Bouwman A.F., Fung I., Matthews E., John J., 1993. Global analysis of the potential for N₂O production in natural soils. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 557-597.
- Bouwman A.F., Van der Hoek K.W., Olivier J.G.J., 1995. Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research*, 100, 2785-2800.
- Bowden W.B., 1986. A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in marsh sediment. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 1004-1015.
- Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A. & Guillet B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 781-795.
- Braun J.J., Viers J., Dupré B., Polvé M., Ndam J. & Muller J.P., 1998. Solid/liquid fractionation in the laterite system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 62, 273-299.
- BRGM- Recherches Géologiques et Minières, 1980. Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Marseille. Service Géologique National.
- BRGM- Recherches Géologiques et Minières, 1983. Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Bordeaux. Service Géologique National.
- BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1978. Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Lyon. Service Géologique National.
- BRGM-Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1985. Cartes des gîtes minéraux de la France 1/500 000, feuille Toulouse. Service Géologique National.
- Brodrick S. J., Cullen P. & Maher W., 1988. Dénitrification in a natural wetland receiving secondary treated effluent. 22, 431-439.
- Bronson, K.F. & Mosier A.R., 1993. Effect of nitrogen fertilizer and nitrification inhibitors on methane and nitrous oxide fluxes in irrigated corn. 278-289. In R.S. Oremland (ed.), *Biogeochemistry and Global Change*. Chapman and Hall, New York.
- Brookins D. G., 1983. Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one Bar pressure. *Geochemical Journal*, 17, 223-229.

- Brown G.E., Henrich V.E., Casey W.H., Clark D.L., Eggleston C., Felmy A. & al. 1999. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solution and microbial organisms. *Chem. Rev.*, 99, 77-174.
- Brunet R. C. & Astin K.B., 1999. Spatio-temporal variation in some physical and chemical parameters over a 25-year period in the catchment of the river Adour. *Journal of Hydrology*, 220, 209-221
- Brunet R. C. & Astin, K.B., 1998. Variation in phosphorus flux during a hydrological season: the river Adour. *Water Res.*, 31, 3, 547-558.
- Brunet R. C., 1996. Evaluation de la dénitrification dans le lit mineur de l'Adour. *Ecologie*, 27, 91-102.
- Brunet R.C. & Astin K.B., 1996. Variation in mineral nitrogen levels: the river Adour. *Hydrobiologia*, 335, 159-170.
- Brunet R.C. and K. B. Asting, 2000. A 12 month sediment and nutrient budget in a floodplain reach of the river Adour, South west France, *Regul. Rivers:Res.Mgmt* 16: 267:277.
- Brunet R.C., 1994. Rôle de la zone inondable des Barthes de l'Adour dans la rétention des matières en suspension et des nutriments. Thèse de 3^{ème} cycle, l'université Paul Sabatier, Toulouse III.
- Brunke M. & Gonser T. 1997. The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biology*. 37 : 1 - 33.
- Bryn J. & Adnan T., 1997. Distribution and speciation of heavy metals in superficial sediments from the Tees Estuary, North-east England. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 768-779.
- Buffle J. & Van Leeuwen H.P., 1992. *Environmental Particles. Volume 1*, Lewis Publishers.
- Buffle J. & Van Leeuwen H.P., 1993. *Environmental Particles. Volume 2*, Lewis Publishers.
- Buffle J., Perret D. & Newman M., 1992. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules. In : Buffle J, van Leeuwen HP, editors. *Environmental Particles*, vol. 1, Boca Raton : Lewis Publishers, 171-230.
- Byrne R.H. & Li B., 1995. Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 22, 4575-4589.
- Calmano W., Hong J. & Forstner U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.*, 28, 223-235.
- Campbell P.G.C. & Tessier A., 1991. Biological availability of metals in sediments, Analytical approaches. In *Heavy metals in the environment*, Vernet J.P. ed., Elsevier. Amsterdam, Netherlands, 161-173.
- Cappellen P., Charlet L., Stumm W. & Wersin P., 1993. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 3505-3518.
- Carrucci, A., Ramadori R, Rosseti S. & Tomei C., 1996. Kinetics of dénitrification in single sludge systems. *Water Research*, 30, 1, 51-56.
- Casado H., Ezcurra A., Durana N., Albala J.L., Garcia C., Ureta I., Lacaux J.P. & Pham Van Dinh, 1989. Chemical composition of acid rain in the North of Spain: The EPOCA program. *Atmospheric Research*, 22, 4, 297-306.
- Castro M.S., Peterjohn W.T., Melillo J.M., Steudler P.A., Gholz H.L. & Lewis D., 1994b. Effects of nitrogen fertilization on the fluxes of N₂O, CH₄, and CO₂ from soils in a Florida slash pine plantation. *Canadian Journal of Forest Research*, 24, 9-13.
- Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino C., Martinez J., Parrish D, Lonneman, D.R. Lawson, R.A. Rasmussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, Middleton, and Wang T.W., 1992. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 97, 6037-6055.
- Charlet L. & Manceau A., 1992. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, 443-458.
- Charlet L., 1994. Reactions at the mineral-water interface, In *Chemistry of Aquatic systems : local and global perspectives*, Bidoglio G. & Stumm W. eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, Netherlands, 534 p.

- Chestérikoff A., Garban B. & Ollivon D., 1991. Daily rhythms in the river Seine : relative impacts of natural and anthropogenic factors. *Wat. Res.*, 25, 12, 1523-1528.
- Chiffolleau J.F., Auger D. & Chartier E., 1999. Fluxes of selected trace metals from the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Cont. Shelf. Res.*, 19, 2063-2082.
- Chiffolleau J.F., Cossa D., Auger D. & Truquet I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.*, 47, 145 -158.
- Christensen P. B., Nielsen L. P., Sorensen J. & Revsbech N.P., 1990. Dénitrification in nitrate-rich streams : diurnal and seasonal variation related to benthic oxygen métabolisme *Limnology and Oceanography*, 35, 640-65 1.
- Christensen S., Simkins S., Tiedge J.M., 1990b. Temporal patterns of soil dénitrification : Their stability and causes. *Soil Science society of America journal*, 54, 1614-1618.
- Christensen, S., Simkins S. & Tiedje J.M., 1990a. Spatial variation in dénitrification : Dependency of activity centers on the soil environment. *Soil Science society of America journal*, 54, 1608-1613.
- Clayton H., Arab J.R.M. & Smith K.A., 1994. Measurement of nitrous oxide emissions from fertilized grassland using closed chambers. *Journal of Geophysical Research*, 99, 16599-16607.
- Cloquet C., 2005. Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds. Applications environnementales en tissus urbains et industriels. PhD, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- COM(2000) 664. La sécurité des activités minières: étude de suivi des récents accidents miniers. Communication de la commission des communautés européennes, 21 p.
- Condie K., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust : Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, 104, 1-37.
- Coppin F., Berger G., Castet S. et al., 1999. Sorption of lanthanides on clay mineral. Conference of European Clay Groups Association Krakow, Poland, September 1999.
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z. & Bombled B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. Agence de l'Eau Seine-Normandie / Ministère de l'Environnement, Ifremer-Nantes, R. Int, Del/94.13, 151 p.
- Coudrain-Ribstein A., Bratx B., Talbi A. & Jusserand, 1998a. L'évaporation des nappes phréatiques sous climat aride est-elle indépendante de la nature du sol. *C. R. Acad. Sci., Sciences de la terre et des planètes*, 326, 159-165.
- Coudrain-Ribstein A., Gouze P. & De Marsily G., 1998b. Temperature-carbone dioxide partial trebds in confined aquifers. *Chemical Geology*, 145, 73-89.
- Coudrain-Ribstein A., Talbi A., Ledoux E., Loubet M., Vacher J. & Ramirez E., 2001. Subsurface transfert of chloride after a lake retreat in centrel Andes. *Ground Water*, 39, 5.
- Cowan J. L. W. & Boynton W. R., 1996. Sediment-,water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. *Estuaries* 19, 3, 562-580.
- Coynel A., Schäfer J., Hurtrez J.E., Dumas J., Etcheber H. & Blanc G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Science of The Total Environment*, 330, 1-3, 233-247.
- Crutzen P J., Delany A.C., Greenberg J., Haagenson P., Heidt L., Lueb R., Pollock W., Seiler W., Wartburg A. & Zimmerman P., 1985. Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season. *Journal of Atmospheric Research* 2, 233-256.
- Dai M., Martin J.M. & Cauwet G., 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry*, 51, 2, 159-175.
- Daneville L., 1995. Contribution des eaux souterraines aux débits et à la qualité des eaux de surface : exemple dela Garonne, de ses sources à la confluence du Tarn. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paris XI Orsay, 436 p.
- Daumas R., 1990. Contribution of the water-sediment interface to the transformation of biogenic substances : application to nitrogen compounds. *Hydrobiologia*, 207, 15-29.

- Davido R.L. & Conway T.E., 1989. Nitrification and denitrification at the Iselin marsh/pond/meadow facility in Constructed wetlands for wastewater treatment: municipal, industrial and agricultural, Hammer D.A.; (Ed), Lewis publishers, INC, 177-183.
- Davidsson, T. E. & L.G. Leonardson, 1996. Effects of nitrate and organic carbon additions on dénitrification in two artificially flooded soils. *Ecological Engineering*, 7, 2, 139-149.
- Davis A., Sellstone C., Clough S. & al., 1996. Bioaccumulation of arsenic, chromium and lead in fish : constraints imposed by sediment geochemistry. *Appl. Geochem.*, 11, 409-423.
- Davis C.B. & Van Der Valk A.G., 1983. Uptake and release of nutrients by living and decomposing *Typha galuca* GoDR. Tissues at Eagle lake, Iowa. *Aquatic Botany*, 16, 75-89.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G. et al., 2005. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 4825-4835.
- De Baar H. J. W., Bacon M. P. & Brewer P. G., 1983. Rare-earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North Atlantic Ocean. *Nature* 301, 324-327.
- De Baar H.J.W., Bacon M.P. Brewer P.G. & Bruland K. W., 1985. Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1943-1959.
- De Baar H.J.W., German C.R., Elderfield H. & Van Gaans P., 1988. Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1203-1219.
- De Carlo E.H. & McMurtry G M., 1992. Rare earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago. *Chem. Geol.*, 95, 235-240.
- De Carlo E.H., Wen X.Y. & Irving M., 1998. The influence of edox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aqua. Geochem.*, 3, 357-389.
- De Mora S.J. & Harrison R.M., 1983. The use of physical separation techniques in trace metal speciation studies. *Water Research*, 17, 723-733.
- Debert S., 2000. Etude expérimentale de la complexation aqueuse des terres rares avec les ions hydroxydes et les anions organiques légers (25°-150°C). Modélisation thermodynamique. These de 3^{eme} cycle de l'université Paul Sabatier de Toulouse III, 190 p.
- DeLaune R. D., Boar R.R., Lindau C.W., Kleiss B.A., 1996. Denitrification in bottomland hardwood wetland soils of the Cache River. *Wetlands*, 16, 3, 309-320.
- DeLaune R.D., Patrick W.H. jr., 1990. Nitrogen cycling in Louisiana Gulf Coast Brackish marshes. *Hydrobiologia*, 199, 73-79.
- Delwiche C.C., Bissell S. & Virginia R., 1978. Soil and other sources of nitrogen oxide. Nitrogen in the environment, edition by D.R. Nielsen and J.G. Macdonald. New York, Academic Press.
- Denaix L., Semlali R.M. & Douay F., 2001. Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*, 114, 1, 29-38.
- Denys, Mariotti A., Muller, Grably, Mary & Nicolardot, 1995. C. R. Ac. Agr. F.
- Dia A., Gruau G., Olivié-Lauquet G., Riou C., Molénat J. & Curmi P., 2000. The distribution of rare-earths in groundwater: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131-4151.
- Dickinson, R.E. & Cicerone R J., 1986. Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature*, 319, 109-115.
- Dinelli E. & Tateo F., 2002. Different types of fine-grained sediments associated with acid mine drainage in the Libiola Fe-Cu mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Appl. Geochem.*, 17, 1081-92.
- Dorioz J.M., Orand A., Pilleboue E. & Blanc P., 1991. Prélèvements et échantillonnage dans les petits bassins ruraux. *Revue Sciences de l'Eau*, 4, 211-238.
- Draaijers G.P J., Ivens W.P.M.F., Bos M.M. & Bleuten W., 1989. The contribution of ammonia emissions from agriculture to the deposition of acidifying and eutrophying compounds onto forests. *Environmental Pollution*, 60, 55-66.
- Drever J.I., 1997. In "Geochemical processes, weathering and Groundwater recharge." Saether and de Caritat.

- Duff J. H., Pringle C.M., Triska F.J., 1996. Nitrate réduction in sediments of lowland tropical streams draining swamp forest in costa rica : an ecosystem perspective. *Biogeochemistry*, 33, 179-196.
- Duff J. H., Triska F.J., 1990. Dénitrification in sediments from the hyporheic zone adjacent to a small forested stream. *Can. J. Fish. Aquat. Sc.*, 47, 1140-1147.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D. & Allègre C. J., 1996. Major and trace elements of river-borne material : The Congo Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60, 1301-1321.
- Eberentz P., 1975. Apports des méthodes isotopiques à la connaissance de l'aquifère karstique. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 70 p.
- Eckardt N.A. & Biesboer D.D., 1988. Ecological aspects of nitrogen fixation (acetylene reduction) associated with plants of a Minnesota wetland community, *Can. J. Bot.*, 66, 1359-1363.
- Elbaz-Poulichet F., Garnier J.M., Ming Guan D., Martin J.M. & Alain J.T., 1996. The Conservative Behaviour of Trace Metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the Surface Plume of Stratified Estuaries : Example of the Rhône River (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 3, 289-310.
- Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Huang W.W. & Martin J.M., 1984. Lead cycling in estuaries illustrated by the Gironde. *Nature*, 308, 409-414.
- Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Martin J.M. & Petit D., 1986. Stable Lead isotope ratios in major French rivers and estuaries. *Sci. Tot. Environ.*, 54, 61-76.
- Elbaz-Poulichet F., Huang W.W., Jednacak-Biscan J., Martin J.M. & Thomas A.J., 1982. Trace metal behaviour in the Gironde estuary : the problem revisited. *Thalassia Jugosl.* 18, 1-4, 61-95.
- Elbaz-Poulichet F., Martin J.M., Huang W.W. & Zhu J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Mar. Chern.*, 22, 125-136.
- Elbaz-Poulichet F., Nagy A. & Cserny T., 1997. The distribution of redox sensitive elements (U, As, Sb, V and Mo) along a river-wetland lake system (Balaton region, Hungary). *Aquatic Geochim.*, 3, 267-282.
- Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L., Casiot C. & Tusseau-Vuillemin M. H., 2005. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Sci. Tot. Environ.* ARTICLE IN PRESS.
- Elderfield H. & Sholkovitz E.R., 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 82, 280-288.
- Elderfield H., 1988. The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Phil. Trans. Soc. Lond.* A325, 105-126.
- Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J. & Calvert S.E., 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 513-528.
- Elderfield H., Upstili-Goddard R. & Sholkovitz E.R., 1990. The rare earth element in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of oceans waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991.
- Elichegaray C., 1980. Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de l'aérosol urbain. Thèse de 3^{ème} cycle Université de Paris 7.
- Encarta, 1998. Encyclopédie sur CD-Rom
- Erel Y. & Patterson C.C., 1994. Leakage of industrial lead into the hydrocycle. *Geochim Cosmochim. Acta*, 58, 3289-3296.
- Etchanchu D. & Probst J.L., 1986. Erosion et transport de matières en suspension dans un bassin versant agricole. Méthode de mesure du ruissellement superficiel, de sa charge et des deux composantes du transport solide dans un cours d'eau. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 302, II, 17, 1063-1068.
- Etchanchu D. & Probst J.L., 1988. Evolution of the chemical composition of the Garonne River water during the period 1971-1984. *Hydrological Science - Journal des Sciences Hydrologiques*, 33, 3-6, 243-255.
- Etchanchu D., 1988. Géochimie des eaux du bassin de la Garonne. Transfert de matières dissoutes et particulaires vers l'océan Atlantique. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 156 p.

- Etchanchu D. and J.L. Probst, 1983. Evolution of the chemical composition of the Garonne river water during the period 1971-1984, *Hydrological Sciences-Journal des Sciences Hydrologiques*, 33, 3.
- Etcheber H. & Jouanneau J.M., 1980. Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters : deposition, filtration and centrifugation ; consequences for the determination of some heavy metals. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 11, 701-707.
- Etcheber H., 1986. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien : comportement, bilan, propriétés. Cas de la Gironde. Thèse, Bull IGBA, Sciences, Université de Bordeaux I, 19, 379 p.
- Eyrolle F., Benedetti M. F., Benaim J. Y. & D. Février, 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 60, 19, 3643-3656.
- Fanfani L., Zuddas P. & Chessa A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochemical Exploration*, 58, 241-248.
- Farmer J.G., Eades L.J., Mc Kenzie A.B., Kirika A. & Bailey-Watts T.E., 1996. Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomons sédiments since 1630 A.D. *Env. Sci. Techn.*, 30, 3080-3083.
- Fazzolari Correa E., 1989. La réduction dissimilative du nitrate en ammonium dans les sols. Thèse de Doctorat, Université Claude-Bernard-LYON 1, 202 p.
- Ferrier F., 1998. Chimie des précipitations et des aérosols de la ville de Toulouse. Diplôme d'Etude Supérieur Universitaire, Université Paul Sabatier Toulouse III, 84 p.
- Findlay S. 1995. Importance of surface-subsurface exchange in stream ecosystems : the hyporheic zone. *Limnol. Oceanogr.* 40(1) : 159 - 164.
- Fishbein L., 1987. Trace and ultra trace elements in nutrition : An overview. 1. Zinc, copper, chromium, vanadium and nickel. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 14, 73-99.
- Fleisher Z., Kenig A., Ravina I. & Hagin J., 1987. Model of ammonia volatilization from calcareous soils. *Plant and Soil*, 103, 205-212.
- Forstner U., 1993. Metal speciation : general concepts and applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51, 5-23.
- Forstner U., Ahlf W., Calmano W., Kersten M. & Salomons W., 1986. Mobility of heavy metals in dredged harbor sediments. In *Sediments and water interactions*, Sly-Peter-G ed., Springer-Verlag New York, United States, 371-380
- Forstner U., Wittmann G.T.W., 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. New York: Springer-Verlag.
- Forstner, U., 1982. Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiologia*, 91, 269-284.
- Francis A.J., Slater J.M., Dodge C.J., 1989. Denitrification in Deep subsurface sediments. *Geomicrobiology journal*, 7, 103-116.
- Freydier R., 1997. Chimie des précipitations en Afrique intertropicale : cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thèse de 3^{ème} Cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 230 p.
- Fuge R., Pearce F.M., Pearce N.G. & Perkins W. T., 1993. Geochemistry of Cd in the secondary environment near abandoned metalliferous mines, Wales. *Appl. Geochem. Suppl.*, 2, 29-35.
- Fuller C.C. & Harvey J.R., 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a mining contaminated stream, Pinal Creek, Arizona. *Environ Sci. Technol.*, 34, 1150-1155.
- Fustec E. & Frochot B., 1996. Les fonctions des zones humides, synthèse bibliographique. Agence de l'eau Seine-Normandie, Paris, 144 p.
- Fustec E. & Thibert S., 1996. Le pouvoir épurateur des zones humides. Dans *Les fonctions zones humides, synthèse bibliographique*, Fustec E., Frochot B.(Eds), 71-140.
- Fustec, E., Mariotti A., Grillo X. & Sajus J., 1991. Nitrate removal by denitrification in alluvial groundwater : role of a former channel. *Journal of hydrology*, 123, 337-354.
- Gaiero D.M., Roman Ross G., Depetris P.J. & Kempe S., 1997. Spatial and temporal variability of total non residual heavy metals content in stream sediments from the suquia River system, Cordoba, Argentina. *Water air and soil pollution*, 93, 303-319.

- Gaillardet J., 1995. Géochimie comparée de deux grands systèmes fluviaux tropicaux : Congo et l'Amazonie. Géochimie isotopique du bore dans les coraux. Erosion des continents et pH de l'océan. Thèse de doctorat de l'Université Paris VII., 428 p.
- Gaillardet J., Dupre B. & Allegre C. J., 1995. A global geochemical mass budget apply to the Congo Basin rivers : erosion rates and continental crust compose. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3469-3485.
- Gaillardet J., Dupre B., Allegre C. J., & Negrel P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology (Isotope Geosciences Section)*, 142, 141-173.
- Gaillardet J., Viers J. & Dupré B., 2003. Trace element in river waters. In *Surface and ground water, weathering, erosion and soils*, volume 5 (ed: Drever J.I.), *Treatise on geochemistry* (eds: Holland H.D., Turekian K.K.), Pergamon.
- Galloway J. N., R. W. Howarth, A. F. Michaels, S. W. Nixon, J. M. Prospero, F. J. Dentener, 1996. Nitrogen and phosphorus budgets of the North Atlantic Ocean and its watershed, *Biogeochemistry*, 35, 3-25.
- Galloway J.N., Likens G.E. & Edgerton E.S., 1976. Acid precipitation in the northeastern United States : pH and acidity. *Science* 194, 722-724.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S., Volchok H.L. & Mc Lean R.A., 1982. Trace metal in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atm. Env.*, 16, 1677-1700.
- Garcia B., Bertin C., Ricard J., Lavandier P. & Labroue L., 1994. Effet de berge, effet de vase deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans un champ captant de la vallée du Lot (France). *Annls. Limnol.*, 30, 67-85.
- Garcia J.L., 1975. La dénitrification dans les sols. *Bulletins de l'Institut Pasteur (Paris)*. 73, 167-193.
- Gasser U.G., Juchler S.J. & Sticker H., 1994. Chemistry and speciation of soil water from serpentinite soils, importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg and Ni. *Soil Sci.*, 158, 314-322.
- Gee C. S., Pfeffer J.T. & al., 1990. Nitrosomonas and nitrobacter interactions in biological nitrification. *Journal of environmental Engineering*, 116, 4-17.
- Gibert J., Dole-Olivier M.J., Marmonier P. & Vervier P. 1990. Surface water – groundwater ecotones. In *The Ecology and Management of Aquatic-Terrestrial Ecotones*, ed. Naiman R.J., Décamps H., pp. 199 – 225. London : Parthenon.
- Goldstein S.J. & Jacobsen S.B., 1988. Rare earth element in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35-47.
- Gordeyev V.V. & Lisitsyn A.P., 1978. The average chemical composition of suspensions in the world's rivers and the supply of sediments to the ocean by streams. *Transactions of the USSR. Academy of Sciences*, 238, 150-153.
- Gorham E., Martin F.B. & Litzau J.T., 1984. Acid rain : Ionic correlations in the eastern United States, 1980-1981. *Science*, 225, 407-409.
- Groffman P. M. & Tiedje J.M., 1988. Dénitrification hysteresis during wetting and drying cycles in soil. *Soil Science Society American journal*, 52, 1626-1629.
- Groffman P. M., Axelrod P.A., Lemunyon J.L. & Sullival W.M., 1991. Dénitrification in grass and forest vegetated filter strips. *Journal of environmental Quality*, 20, 671-674.
- Groffman P. M., Gold A.J., Simmons R.C., 1992. Nitrate dynan-lics in riparian forests : midcrobial studies. *Journal of environmental Quality*, 21, 666-671.
- Groffman P. M., Howard G., Gold A.J., Nelson W.M., 1996. Microbial nitrate processing in shallow groundwater in a riparian forest. *Journal of environmental Quality*, 25, 6, 1309-1316.
- Grosbois C., 1999. Géochimie des eaux de la Loire : contributions naturelles et anthropiques, quantification de l'érosion. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Tours, 232 p.
- Grosbois C., Meybeck M., Horowitz A. & Fichtc A., 2005. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994-2000). *Sci. Tot. Environ.*, ARTICLE IN PRESS.
- Grosbois C., Negrel P., Grimaud D. & Fouillac C., 2001. An overview of dissolved and suspended matter fluxes in the Loire River Basin: natural and anthropogenic inputs. *Aquat. Geochem.*, 7, 81-105.
- Grosbois C., Négre Ph., Fouillac C. & Grimaud D., 2000. Dissolved load of the Loire river : chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 170, 1-4, 179-201.

- Grousset F.E., Jouanneau J.M., Castaing P., Lavaux G. & Latouche C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne river and its tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 401-414.
- Guieu C., Martin J. M., Thomas A. J. & Elbaz-Poulichet F., 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions : Total concentrations, partitioning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin*, 22, 4, 176-183.
- Hamilton-Taylor J. & Davison W., 1995. Redox driven cycling of trace elements in lakes. In "Physics and Chemistry of lakes", Lerman A., Imboden D. & Gat J., Edt. Springer-Verlag, 2nd ed. Berlin. 217-263.
- Hamilton-Taylor J., Davison W., Mofertt K., 1996. A laboratory of the biogeochemical cycling of Fe, Mn, Zn, and Cu accross the sediment-water interface of a productive lake. *Aquatic Science*, 58, 1615-1612.
- Hart B., 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates : a review. *Hydrobiologia*, 91, 299-313.
- Hart B.T. & Hines T., 1995. Traces elements in rivers. In *Traces elements in natural waters*, Brit Salbu & Eiliv Steinnes ed.
- Harvey C.J, Peterson B.J, Bowden W.B. & al., 1997. Organic matter dynamics in the Kurparuk River, a tundra river in Alaska, USA. *Journal of North American Benthological Society*, 16, 1, 18-23.
- Haycock N.E. & Pinay G., 1993. Groundwater nitrate dynamics in grass and polar vegetated riparian buffer strips during winter. *J. Environ. Qual.*, 22, 273-278.
- Hayes K.F., Chen C.C. & McAvoy D.C., 1995. Quaternary ammonium surfactant effects on sorption of trace metals onto quartz and aluminosilicates. *Soil Soc. Am. J.*, 59, 380-387.
- Helmer de Ameida C., 1994. Importance de la dénitrification et des relations eau-sédiments dans le fonctionnement des lacs de gravière. Thèse de Doctorat de l'Université de Paul Sabatier, Toulouse, spécialité hydrologie, 300 p.
- Hemond H.F., 1983. The nitrogen budget of Thoreau's Bog. *Ecology* 64, 99-109.
- Hill A. & Sanmugadas K., 1985. Dénitrification rates in relation to stream sediment characteristics. *Water Research*, 19, 1579-1586.
- Hinkley T.K., Lamothe P.J., Wilson S.A., Finnegan D.L. & Gerlach T.M., 1999. Metal emission from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing volcanoes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 170, 315-325.
- Hofmann A.W., 1988. Chemical differentiation of the earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 90, 297-314.
- Honeyman B.D. & Santschi P.H., 1988. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 862-871.
- Hong S., Candelone J.P., Paterson C.C. & Boutron C.C., 1996. History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, 272, 246-249.
- Hongve D., 1997. Cycling of Iron, Manganèse in a meromictic lake. *Limnologie and Oceanography*, 42, 4, 635-647.
- Horowitz A.J., 1991. A primer on sediment-trace element chemistry, 2nd ed., Lewis publishing compagny, Michigan, 136 p.
- House WA, Warwick MS. 1998. A mass-balance approach to quantifying the importance of in-stream processes during nutrient transport in a large river catchment. *The Science of The Total Environment* 210-211: 139-152.
- Howard-William, C. & M. T. Downes, 1993. Nitrogen cycling in wetlands. in *Nitrate : Processes Patterns and management*. T. P. Burt, A. L. Heathwaite and S. T. Trudgill (Eds), John Wailey and sons, 141-168.
- Howarth R. W., G. Billen, D. Swaney, A. Townsend, N. Jaworski, K. Lajtha, J. A. Downing, R. Elmgren, N. Caraco, T. Jordan, F. Berendse, J. Freney, V. Kudeyarov, P. Murdoch, Zhu Zhao-Liang, 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences, *Biogeochemistry*, 35, 75-139.
- Huang W., Giannoni A. & Meybeck M., 1992. Surveillance des flux de micropolluants inorganiques. Agence de l'eau Seine, rapport final, 67 p.

- Huang W.W. & Zhang J., 1994. Transport of chemical elements in the Changjiang. *Acta. Oceanol. Sin.*
- Idlafkih Z., Cossa D. & Meybeck M., 1995. Comportements des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroecol. Appl.* 7, 127-150.
- Idlafkih, 1998. Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique, et des métaux traces particulaires (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen. Thèse de 3^{ème} Cycle, Université Pierre et Marie-Curie, Paris 6.
- Ingersoll, T. L. & Baker L.A., 1998. Nitrate removal in wetland microcosms. *Water Research*, 32, 677-684.
- Irwin J.G. & Williams M.L., 1988. Acid rain : Chemistry and transport. *Environmental Pollution*, 50, 29-59.
- Jacob, DJ. & Wofsy S.C., 1990. Budgets of reactive nitrogen, hydrocarbons, and ozone over the Amazon forest during the wet season. *Journal of Geophysical Research*, 95, 16737-16754.
- Jaffrezo J.L. & Colin J.L., 1988. Rain-aerosol coupling in urban area : scavenging ratio measurement and identification of some transfert processes. *Atmos. Environ.*, 22, 929-935.
- Jaïry A., 1998. Impact du phytoplancton sur la rétention de la matière organique et des métaux entre les fractions particulaire, colloïdale et dissoutes en rivière. Thèse de 3^{ème} Cycle, Université Pierre et Marie-Curie, Paris 6, 239 p.
- Jickells T.D., Davies T.D., Tranter M., Landsberger S., Jarvis K. & Abrhains P., 1992. Trace elements in snow samples from the scottish highlands: sources and dissolved / particulate distributions. *Atmos. Environ.*, 26A, 393-401.
- Johannesson K. H., Stetzenbach K.J. & Hodge V.F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 17, 3605-3618.
- Johannesson K.H. & Lyons W.B., 1994. The rare earth elements geochemistry of MonoLake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1141-1154.
- Johannesson K.H. & Lyons W.B., 1995. Rare-earth elements geochemistry of Colour lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, 119, 209-223.
- Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V. F. & Lyons W.B., 1996. Rare Earth Element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters*, 139, 305-319.
- Johnson C.A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage : the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2433-2438.
- Johnson C.M., Beard B.L., Albarède F. (Editors), 2004. *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America 55 Washington.
- Jorgensen K.S. & Tedge J.M., 1993. Survival of denitrifiers in nitrate-free, anaerobic environments. *Applied and Environmental microbiology*, 59, 10, 3297-3305.
- Jorgensen R.G. & Richter G.M., 1992. Composition of carbon fractions and potentiel dénitrification in drained peat soils. *Journal of soil science*, 43, 347-358.
- Jouanneau J.M., Lapaquellerie Y. & Latouche C., 1993. Origin and pathways of Cd contamination in the Gironde Estuary, Garonne River and tributaries. In: Vernet, J.P. (Ed.), *Environmental Contamination*. Elsevier, Netherlands, 373-389.
- Joye S.B., Mazzotta M.L. & Hollibaugh J.T., 1996. Community metabolism in microbial mats: the occurrence of biologically-mediated iron and manganese réduction. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 43, 6, 747-766.
- Kabada-pendias A. & Pendias H., 1992. *Trace elements in soils and plants*, 2nd ed. London, CRC Press, 413 p.
- Keller C. & Domergue F.L., 1996. Soluble and particulate transfer of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational water of a podzol. *Geoderma*, 71, 263-274.

- Keller M. & Reiners W.A., 1994. Soil-atmosphere exchange of nitrous oxide, nitric oxide, and methane under secondary succession of pasture to forest in the Atlantic lowlands of Costa Rica. *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 399-409.
- Kern, J., Darwich A., Furch K. & Junke W. J., 1996. Seasonal denitrification in flooded and exposed sediments from the Amazon floodplain at Lago Camaleao. *Microbial Ecology*, 32, 1, 47-57.
- Kester D.R., Andreae M.O., Bernhard M., Branica M., Calmano W., Duinker J.C., George S.G., Lund W., Luoma S.N., Tramier B., Velapoldi R.A. & Vestal M.L., 1986. Chemical Species in marine and estuarine systems, in *The Importance of Chemical speciation in Environment Processes*, Bernhard M., Brinckman F.E. and Sadler P.J. eds., Springer. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, Federal Republic of Germany, 275-299.
- Khalil M.A.K & Rasmussen R.A., 1985. Causes of increasing atmospheric methane : Depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. *Atmospheric Environment*, 19, 397-407.
- Khalil M.A.K & Rasmussen R.A., 1992. The global sources of nitrous oxide. *Journal of Geophysical Research*, 97, 14651-14660.
- Kleinman L., Lee Y.N., Springston S.R. & al., 1994. Ozone formation at a rural site in the southeastern United States. *Journal of Geomophysical Research*, 99, 3469-3482.
- Klingensmith K. M. & Van Cleve K., 1993. Patterns of nitrogen mineralization and nitrification in floodplain successional soils along the Tanana River, interior Alaska. *Canadian Journal of Forest Research*, 23, 964-969.
- Knapper A., Sommer-von Jarmersted, Pekdeger A. & al., 1999. Gadolinium in aquatic systems as indicator of sewage water contamination. *Geochemistry of the Earth's Surface*, 187-190.
- Koepfenkastro D. & De Carlo E.H., 1992. Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles : an experimental approach. *Chemical Geology*, 95, 251-263.
- Koepfenkastro D., De Carlo E.H. & Roth M., 1991. A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 152, 2, 337-346.
- Koike I, J.Rensen, 1988. Nitrate reduction and denitrification in marine sediments. In: Blackburn TH, S_ensen J, editors. *Nitrogen cycling in coastal marine environments*. New York: Wiley, p. 252-73.
- Kölle W., Strebel O., Böttcher J., 1985. Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Wat. Supply*, 3, 35-40.
- Koppi A. J., Edis R., Field D.J., Geering H. R., Klessa D.A. & Cockayne D.J.H., 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 10, 1695-1707.
- Kraepiel A., Chiffolleau J-F, Martin J.M. & Morel F.N.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim., Cosmochim. Acta*, 61, 1421-1436.
- Krimissa M., Cherry L. & Fouillac C., 1993. Isotopic study of thermomineral springs in the Eastern Pyrénées : correlation with the origin of the air masses and the altitude of recharge. Isotopic techniques in the study of post and current environment changes in the hydrosphere and the atmosphere, IAEA Vienna, 583-586.
- Kuss J., Garbe-Schönberg C.D. & Kremling K., 2001. Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochim Cosmochim. Acta*, 65, 187-199.
- Lambert D.C., Donough K.M. & Dzombak D.A., 2004. Long-term changes in quality of discharge water from abandoned underground coal mines in Uniontown Syncline, Fayette County, PA, USA. *Water Res.*, 38, 277-88.
- Lamb L., 2000. Correlation of conductivity and stable isotope ^{18}O for the assessment of water origin in river system. *Chemical Geology*, 164, 161-170.
- Lantzy R.J., Mc Kenzie F.T., 1979. Atmospheric trace metals : global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 511-525.

- Lapaquellerie Y., Jouanneau J.M., Maillet N. & Latouche C., 1995. Cadmium pollution in the sediments of the Lot River (France). Estimate of the mass of cadmium. *Environ. Technol.*, 16, 1145-1154.
- Lashof, D.A. & Ahuja D.R., 1990. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, 344, 529-531.
- Latouche C., 1992. La pollution par le cadmium des huitres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiol. Acta.*, 15, 139-152.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H. & Proix N., 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces du sol. *Agronomie*, 16, 201-215.
- Leckie J.O., 1986. Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interface. In the Importance of Chemical speciation in Environment Processes, Bernhard M., Brinckman F.E. & Sadler P.J. eds., Springer. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, Federal Republic of Germany, 237-254.
- Lee J. H. & Byrne R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1127-1137.
- Leleyter L., Probst J.L., Depetris P., Haida S., Mortatti J., Rouault R. & Samuel J., 1999. REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 329, 1, 45-52.
- Leleyter L., 1998. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et application dans les matières en suspension et dans les sédiments de fonds des cours d'eau, application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Bresil), à l'Oued Sebou (Maroc), à l'Ill (France). Thèse de 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Lensi R., Lescure C., Steinberg C., Savoie J.M. & Faurie G., 1991. Dynamics of residual enzyme activities, dénitrification potentiel, and physico-chemical properties in a gamma sterilized soil. *Soil Biological Biochemistry*, 23, 4, 367-373.
- Leybourne M.I., Goodfellow W.D., Boyle D.R. & Hall G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.* 15, 695-723.
- Leygonie R., 1993. Les métaux lourds dans l'air : sources, émissions, mesure, effets. *Pollution atmosphérique*, juillet - septembre, 63-74.
- Lobersli E., Gjengedal E. & Steinnes E., 1991. Impact of soil acidification on the mobility of metals in the soil-plant system. In *Heavy Metals in the Environment* (Vernet J.P. ed., Elsevier. Amsterdam, Netherlands), 37-53.
- Logan E.M., Pulford I.D., Cook G.T. & MacKenzie A.B., 1997. Complexation of Cu²⁺ and Pb²⁺ by peat and humic acid. *Eur. J. Soil Sci.*, 48, 685-696.
- Ludwig W. & Probst J.L., 1998. River sediment discharge to the oceans : Present day controls and global budgets. *Am. J. Sci.*, 298, 265-295.
- Luizao F., Matron P., Livingston G., Luizao R., & Vitousek P., 1989. Nitrous oxide flux following tropical land clearing. *Global Biogeochemical Cycles*, 3, 281-285.
- Maag, M., Malinovsky M. & Nielsen S.M., 1997. Wetlands and Aquatic Processes : Kinetics and température dépendance of potentiel dénitrification in riparian soils. *Journal of environment Quality*, 26, 215-223.
- Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B. & Spadini L., 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, 7, 201-223.
- Manceau A., Charlet L., Spadini L. & Boisset M.C., 1993. Etude de la fixation des métaux lourds par les composés du fer et du manganèse. Rapport du ministère de l'environnement, direction de la recherche et des affaires internationales.
- Maneux E., Dumas J., Clement O., Veyssy E., Etcheber H. & Rimmelin P., 1999. Assessment of suspended matters inputs to the oceans by small mountainous coastal rivers: Case of the Bay of Biscay. *CR Acad. Sci. de Paris serie IIa*, 329, 413-420.
- Maneux E., Probst J.L., Etcheber H. & Veyssy E., 2001. Assessment of dam trapping efficiency from water residence time: application to fluvial sediment transport in the

- Adour, Dordogne and Garonne river basins (France). *Water Resources Res.*, 37, 3, 801 – 811.
- Maneux E., 1998. Erosion mécanique des sols et transports fluviaux de matières en suspension : application des systèmes d'information géographique dans les bassins versants de l'Adour, de la Dordogne et de la Garonne. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux I, 252 p.
- Manickam S., Barbaroux L. & Ottmann F., 1985. Composition and mineralogy of suspended sediment in the fluvio-estuarine zone of the Loire River, France. *Sedimentology*, 32, 5, 721-742.
- Maréchal C.N., Télouk P., Albarède F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma source mass spectrometry. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 156 251-273.
- Mariotti A., 1994. Dénitrification in situ dans les eaux souterraines : processus naturels ou provoqués : une revue. *Hydrogéol.*, 3, 43-68.
- Mariotti A., Landreau A. & Simon B., 1988. 15N isotope biogeochemistry and natural dénitriification process in groundwater : Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochemica et Cosmochimical Acta*, 52, 1869-1878.
- Marschner H., 1993. Mineral nutrition of higher plants. London, Academic Press Ltd., Harcourt Brace & Co. Publishers.
- Martin J.M. & Meybeck M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7, 173-206.
- Matson P.A. & Vitousek P.M., 1990. Ecosystem approach to a global nitrous oxide budget. *BioScience*, 40, 667-672.
- McCarthy J.F. & Zachara J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants, mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 496-502.
- McDowell, L.R. 1992, Minerals in Animal and Human Nutrition. Academic Press, San Diego, California.
- Meade H.R., Nordin C.F., Hernandez Jr.D.P., Mejia A.B. & Godoy J.M.P., 1983. Sediment and water discharge in Rio Orinoco, Venezuela and Colombia. *Water Resources and Electric Power Press*, Beijing, China, 10, 1134-1144.
- Meade H.R., Yuzik T.R. & Day T.R., 1990. Movement and storage of sediment in rivers of the United States and Canada. *Surface Water Hydrology. Geology of North America. The Geological Society of America*, 1, 255-280.
- Merian E., 1991. Metals and their compounds in the environment. VCH, Weinheim., 1439 p.
- Meybeck M. & Helmer R., 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol, Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect.)*, 75, 283-309.
- Meybeck M. & Helmer R., 1992. An introduction to water quality and strategies for water quality assessments. In Chapman D. (ed.) *Water Quality Assessments*. Chapman and Hall, London, 1-50.
- Meybeck M. & Ragu A., 1996. River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients. United Nations Environment Programme publication, 245 p.
- Meybeck M., 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers, *America Journal of Science*, 282, 401-450,.
- Meybeck M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances in dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships". Hamburg Symposium. IASH publ. Hamb., 141, 173-192.
- Meybeck M., 1984. Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse de Doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Meybeck M., 1986. Composition chimique naturelle des ruisseaux non pollués en France. *Sci. Géol. Bull. Strasbourg*, 39, 3-77.
- Meybeck M., 1987. Global chemical weathering of superficial rocks estimated from river dissolved loads, *Am.J.Sci.*, 287, 401-428.
- Meybeck M., 1988. How to establish and use world budgets of riverine materials. In: A. Lerman & M. Meybeck [Eds] *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*. Klüver, Dordrecht, 247-272.

- Meybeck M., 1998. Man and river interface: multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine River Basin. *Hydrobiologia*, 373-374, 1-20.
- Meybeck M., Horowitz J.A. & Grosbois C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter : distribution of an integrated metal pollution index. *Science of the Total Environment*, 328, 219-236.
- Meyer G & Piccot D., 1989. Instrumental determination of indium in geochemical reference samples by cadmium neutron activation analysis and Ko-standardization. *Geostandards Newsletter*, 13, 1, 79-81.
- Meyer J.L., 1979. The role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem. *Limnology and Oceanography* 24 : 365 - 375.
- Meyer J.L., McDowell W.H., Bott T.L., Elwood J.W., Ishizaki C., Melack J.M., Peckarsky B.L., Peterson B.J. & Rublee P.A. 1988. Elemental dynamics in streams. *Journal of the North American Benthological Society* 7 : 410 - 432.
- Michard, G., 1989. *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles*. Publisud, 357 p.
- Milliman J.D. & Meade R.H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *J. Geol.*, 91, 1-21.
- Milliman J.D. & Syvitski P.M., 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *J. Geol.*, 100, 525-544.
- Mills C.F., 1996. Geochemical aspects of the aetiology of trace element related diseases. In: *Environment Geochemistry, and health* (eds J.D. Appleton, R. Fuge & G.J.H. McCall), 1-5. Special Publication n° 113, Geological Society, London.
- Minear R.A. & Keith L.H., 1982. *Water Analysis, Vol. 1, Inorganic Species, Part. 1*, Academic Press, New York.
- Mitsch W. J. & Gosselink J.G., 1993. *Wetlands*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Edition, New York, 722 p.
- Moffett J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature*, 345, 421-423.
- Möller P., Paces T., Dulski P. & Morteani G., 2002. Anthropogenic Gd in surface water drainage system and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2387-2394.
- Moneron C., 1999. *Processus biologiques et transfert de nutriments à l'interface eau-milieu riverain. Application au cours amont de l'Essonne*. Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 326 p.
- Monterroso C. & Macias F., 1998. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): composition and mineral stability. *Sci. Total Environ.*, 216, 121-132.
- Moore P.A., Reddy K.R. & Graetz D.A., 1992. Water quality : Nutrient transformations in sediments as influenced by oxygen supply. *Journal of environmental Quality* Vol 21, 387-393.
- Mosier A., Schimel D.S., Valentine D.W., Bronson K.F. & Parton W J., 1991. Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands. *Nature*, 350, 330-332.
- Munch J.C. & Ottow J.C.G., 1983. Réduction bactérienne des oxydes ferriques amorphes et cristallines. *Bulletin AFES (Bulletin Association Française Etude du Sol)*, 3-4, 205-215.
- Munger J.W., Collett J.Jr., Daube B.Jr. & Hoffmann M.R., 1990. Fogwater chemistry at Riverside, California. *Atmospheric Environment, Part B., Urban Atmosphere*, 24, 2, 185-205.
- National Academy of Sciences, 1972 et Pratt FAO, 1972. *Recommend maximum concentrations of trace elements in irrigation water*.
- Négrel Ph. & Deschamps, P., 1996. Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central France : chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquat. Geochem.*, 2, 1-27.
- Négrel Ph. & Grosbois C., 1999. Changes in distribution patterns of chemical elements and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr signatures in suspended matter and bed sediments transported out by the upper Loire river watershed France. *Chem. Geol.*, 156, 213-249.
- Négrel Ph., 1997. Multi-elements chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic versus natural sources. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.*, 44, 395-411.

- Négre Ph., Allegre C.J., Dupre B. & Lewin E., 1993. Erosion sources determined from inversion of major, trace element ratios and strontium isotopic ratio in river water: the Congo Basin case. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 120, 59–76.
- Négre Ph., Grosbois C. & Kloppmann W., 2000. Multi-element chemistry, Rb-Sr and C-O isotopic systematics in labile fraction of suspended matter : the Loire river case (France). *Chem. Geol.*, 166, 271-285.
- Nelson D.W., 1982. Gaseous losses of nitrogen other than through denitrification. 327-363. In FJ. Stevenson (ed.), *Nitrogen in Agricultural Soils*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin.
- Nevison C.D., Esser G. & Holland E.A., 1996. A global model of changing N₂O emissions from natural and perturbed soils. *Climatic Change*, 32, 327-378.
- Newbold D.J., Elwood J.W., O'Neill R.V. & Sheldon A.L. 1983. Phosphorus dynamics in a woodland stream ecosystem a study of nutrient spiralling. *Ecology*. 64 : 1249 – 1265.
- Nielsen L.P., Christensen P.B., Revsbech N.P. & Sorensen J., 1990. Denitrification and oxygen respiration in biofilms studied with a microsensor for nitrous oxide and oxygen. *Microbial Ecology*, 19, 63-72.
- Nriagu J.O. & Pacyna J.M., 1988. Quantitative assesement of worldwide contamination of air water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, 47-49.
- Ohta A. & Kawabe I., 2001. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 65, 695–703.
- Oliver M. A., 1997. Soil and human health a review. *European journal of Soil Science*, 48, 573-592.
- Olson G.J., 1986. Microbial intervention in trace element containing industrial process streams and waste products. In the *Importance of Chemical "speciation" in Environment Processes*. Bernhard M., Brinckman F.E. & Sadler P.J. eds., Springer. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo, Federal Republic of Germany, 493-512.
- Pacyna J.M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from the anthropogenic sources in Europe. *Atm. Env.*, 18, 41-50.
- Pacyna J.M., 1987. Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. Dans "Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment" Hutchinson T.C. & Meema K.M. editors. John Wiley & Sons, 360 p.
- Papadopoulos P. & Rowell D.L., 1988. The reaction of Cd with calcite surface. *J. Soil Sci.*, 43, 23-36.
- Parrat C., 2002. Effet à long terme de l'apport répété de déchets organiques sur l'évolution de la matière organique et des éléments en traces métalliques dans un sol sableux acide (Cuhins, 33). Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, 208 p.
- Patterson C.C. & Settle D.M., 1987. Magnitude of lead flux to the atmosphere from volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 675-68 1.
- Pavel E.W., Reneau R.B. JR, Berry D.F., Smith E.P. & Mosthaghimi S., 1996. Dénitrification potentiel of nontidal riparian soils in the virginia coastal plain. *Water research*, 30, 2798-2804.
- Pennock D., Van Kessel C., Farrell R.E. & Sutherland R.A., 1992. Landscape-Scale Variations in Dénitrification. *Soil Science society of America Journal*, 56, 770-776.
- Peterjohn W.T. & Schlesinger W.H.. 1991. Factors controlling denitrification in a Chihuahuan desert ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1694-1701.
- Peterjohn, W.T. & Correll D.L., 1984. Nutrient dynamics in an agricultural watershed : Observations on the role of a riparian forest. *Ecology*, 65, 1466-1475.
- Pfenning K. S. & McMahon P. B., 1997. Effect of nitrate, organic carbon, and température on potentiel dénitrification rates in nitrate-rich riverbed sediments. *Journal of hydrology*, 187, 283-295.
- Pinay G., 1986. Relations sol-nappe dans les bois riverains de la Garonne. Etude de la dénitrification. Thèse de doctorat Université Lyon, 199 p.
- Pinay, G., Ruffinoni C. & Fabre A., 1995. Nitrogen Cycling in two riparian forest soils under different geomorphic conditions. *Biogeochemistry*, 30, 9-29.

- Piper D. Z., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1007-1022.
- Plant J.A., Baldock, J.W. & Smith B., 1996. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing "countries: a review. In: *Environmental Geochemistry and Health* (eds J.D. Appleton, R. Fuge & G.J.H. McCall), special Publication 113, Geological Society, London, 7-22.
- Poissant L., Schmitt J.P and Beron P., 1994. Trace inorganic elements in rainfall in the Montreal Island. *Atmos. Environ.*, 28, 339-346.
- Pont D. & Bombléd B., 1995. Le suivi expérimental des charges micropolluantes véhiculées par le Rhône. In : 6^{ème} rencontre de l'Agence régionale pour l'Environnement P. A. C. A., 30-34.
- Pont D., 1996. Evaluation des charges polluantes du Rhône à la méditerranée Synthèse et recommandations. Agence de l'Eau R.M.C. et Agence Régionale pour l'Environnement P. A. C. A., 38 p.
- Porcelli D., Andersson P.S., Wasserburg G.J., Ingri J. & Baskaran M., 1997. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix river watershed and Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4095-4113.
- Pratt FAO et National Academy of Sciences, 1972. Recommend maximum concentrations of trace elements in irrigation water.
- Prinn R., Cunnold D., Rasmussen R., Simmonds P., Alyea F., Crawford A., Fraser P. & Rosen R., 1990. Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE-GAGE data. *Journal of Geophysical Research*, 95, 18369-18385.
- Probst A., Dambrine E., Viville D. & B. Fritz, 1990. Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges Massif, France). *Journal of Hydrology*, 116, 101-124.
- Probst J. L. & Tardy I., 1985. Fluctuations hydroclimatiques du Bassin d'Aquitaine lors des 70 dernières années. *Rev. Geol. Dynam. et de Geo. Phys.*, 26, 1, 59-76 Paris.
- Probst J.L. & Bazerbachi A., 1986. Transport en solution et en suspension par la Garonne supérieure. *Sci. Geol.*, 39, 1, 79-98.
- Probst J.L. & Tardy Y., 1987. Long range streamflow and world continental runoff fluctuations since the beginning of this century. *Journal of Hydrology*, 94, 289-311.
- Probst J.L., 1983. Hydrologie du bassin de la Garonne. Modèle de mélanges. Bilan de l'érosion. Exportations des phosphates et des nitrates. Thèse de doctorat, Toulouse III, 148 p.
- Probst J.L., 1985. Nitrogen and Phosphorus exportation in the Garonne basin (France). *J. of Hydrol.*, 76, 281-305.
- Probst J.L., 1986. Dissolved and suspended matter transported by the Girou river France : mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hydrol. Sci. J.*, 31, 1-3.
- Probst J.L., 1989. Hydroclimatic fluctuations of some European rivers since 1800. In : *Historical Change of Large Alluvial Rivers : Western Europe*, edited by G. E. Petts, John Wiley & Sons Ltd ed., 41-55.
- Prusty B.G., Sahu K.C. & Godgul G., 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zavar zinc mine, Rajasthan, India. *Chemical Geology*, 112, 275-291.
- Quilici H., Crouzel L., Baqué D. & Loubet M., 1999. Pb behavior in the Garonne river (South West France) through crossing of Toulouse urban area : evidences for remobilization process.
- Ranu Gadh, Tandon S.N., Mathur R.P. & Singh O.V., 1993. Speciation of metals in Yamuna river sediments. *The science of the total environment*, 136, 229-242.
- Rauret GR., Lopez-Sanchez Tubjo & Cassassas E., 1988. Determination and speciation of Copper and lead in sediments of a Mediterranean river. *Water res.*, 22, 449-455.
- Reddy K. R., Patrick J. W. H. & Lindau C.W., 1989. Nitrification-denitrification at the plant root sediment interface in wetlands. *Limnology and Oceanography*, 34, 1004-1013.
- Reddy K.R. & D'Angelo E.M., 1994. Soil processes regulating water quality in wetlands. In *Global Wetlands: Old world and new Mitsch Wj.* (Ed), Elsevier Science BV, 309-324.

- Reheis M.C. & Kihl R., 1995. Dust deposition in southern Nevada and California, 1984-1989 : Relations to climate, source area, and source lithology. *Journal of Geophysical Research*, 100, 8893-8918.
- Reimann C. et De Caritat P., 2000. Intrinsic Flaws of Element, Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5084-5091.
- Reimann C., De Caritat P., Halleraker J.H., Volden T., Åyräs M., Niskavaara H., Chekushim A.V. & Pavlov V.A., 1996. Rainwater composition in eight arctic catchments in Northern Europe (Finland, Norway and Russia). *Atmos. Environ.*, 31, 159-170.
- Revel J.C., 1982. Formation des sols sur marnes. Étude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort toulousain. Thèse de l'INP de Toulouse, 249 p.
- Rhan K.A., 1976. The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical report University of Rhode Island, Kingston, R.I.
- Riou C., 1999. Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes, application au traçage hydrologique, 293 p.
- Robert S., Blanc G., Schäfer J., Lavaux G. & Abril G., 2004. Metal mobilization in the Gironde estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Mar. Chem.*, 87, 1-13.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H. & Rodier L., 1996. L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8^{ème} édition, éd. Dunod, 915-1199.
- Roy S., 1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les précipitations et les rivières du Bassin de Paris. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Denis Diderot, Paris 7.
- Roy S., Gaillardet J. & Allegre C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 9, 1277-1292.
- Rudaz A.O., Davidson E.A. & Firestone M.K., 1991. Sources of nitrous oxide production following wetting of dry soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 85, 117-124.
- Ruffinoni C., 1994. Rôle des ripisylves dans la réduction des pollutions azotées diffuses en milieu fluvial. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 115 p.
- Russell J.M., Van Oosrom Aj. & Lindsey S.B., 1994. Denitrifying sites in constructed wetlands treating agricultural industry wastes : a note. *Environmental Technology*, 15, 95-99.
- Sanhueza E., Cardenas L., Donoso L. & Santana M., 1994. Effects of plowing on CO₂, CO, CH₄, N₂O, and NO fluxes from tropical savannah soils. *Journal of Geophysical Research*, 99, 16429-16434.
- Santschi P.H. & Honeyman B.D., 1991. Are thorium scavenging and particle fluxes in the ocean regulated by coagulation ? In: Radionuclides in the Study of Marine Processes (Eds P.J. Kershaw & D.S. Woodhead), Elsevier, 107-115.
- Sanusi.A, Wortham H., Millet M. & Mirabel P., 1996. Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmos. Environ.*, 30, 59-71.
- Sauvage S., Teissier S., Vervier P., Améziane T., Garabetian F., Delmas F., Caussade B. (2003) : " A numerical tool to integrate bio-physical diversity of a large regulated river : hydro-biogeochemical bases ; the case of the Garonne River (France) – River Research and Applications- 19: 181-198.
- Sauvé S., McBride M.B. & Hendershot W.H., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Env. Poll.*, 98, 149-155.
- Savoie D.L., Prospero J.M., Larsen R.J., Huang F., Izaguirre M.A., Huang T., Snowdon T.H., Custals L. & Sanderson C.G., 1993. Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, & Marsh (King George Island). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17, 95-122.
- Savvides C., Papadopoulos A., Hanalambous K.J. & Loizidou M., 1995. Sea sediments contaminated with heavy metals: metal speciation and removal. *Wat. Sci. Tech.*, 32, 65-73.
- Schäfer J. & Blanc G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Sci. Total Environ.*, 298, 103-118.

- Schäfer J., Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Maneux E. & Etcheber H, 2002. Ten year-observation of the Gironde tributary fluvial system : fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.*, 79, 229-242.
- Schiller A.M. & Boyle E.A., 1985. Dissolved zinc in rivers. *Nature*, 317, 49-52.
- Schiller A.M., & Boyle E.A., 1987. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3273-3277.
- Schlesinger W.H. & Hartley A.E., 1992. A global budget for atmospheric NH₃ *Biogeochemistry*, 15, 191-211.
- Schropp S.J., Lewis F.G., Windom H.L., Ryan J.D., Calder F.D. & Burney L.C., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminium as a reference element. *Estuaries*, 13, 227-235.
- Seitzinger S. P., 1994. Linkage between organic matter mineralization and dénitrification in eight riparian wetlands. *Biogeochemistry*, 25, 19-39.
- Seitzinger S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems : Ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, 33, 702-724.
- Seitzinger S.P., Nielsen L.P., Caffrey J. & Christensen P.B., 1993. Denitrification measurements in aquatic sediments : a comparison of three methods. *Biogeochemistry*, 23, 147-163.
- Semhi K, Amiotte Suchet P, Clauer N. & Probst J.L., 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl Geochem.*, 15, 865-878.
- Semhi K, Amiotte Suchet P, Clauer N. & Probst J.L., 2000b. Dissolved silica Garonne River waters : changes in the weathering dynamics. *Environmental Geology*, 40, 1-2, 19-26.
- Semhi K., 1996. Erosion et transfert de matière sur le bassin versant de la Garonne influence de la sècheresse. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur Strasbourg, 203 p.
- Semhi K., Clauer N., & Probst J.L, 1999. Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers : the Garonne river and its tributaries (SW France). *Chemical Geology*, 168, 173-193.
- Semhi K., Larque Ph., Samuel J., Etcheber H. & Probst J.L., 1994. Transports particulaire et dissous dans les eaux de la Garonne en periode de crue. *Proceedings 15^e réunion de Sciences de la Terre, Nancy. Soc. Geol. Fr., Paris*, 29 p.
- Shardedu Ambraschlit R.S., 1991. Relationship of nutrients in waer with biomass and nutrient accumulation of submergea macrophytes of a tropical wetland. *New Phytologie*, 117, 493-500.
- Shepherd M.F., Barzetti S. & Hastie D.R., 1991. The production of atmospheric NO_x and N₂O from a fertilized agricultural soil. *Atmospheric Environment*, 25A, 1961-1969.
- Sholkovitz E. R., 1993. The Geochemistry of Rare Earth Elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2181-2190.
- Sholkovitz E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements : fractionation between colloïdal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 77-84.
- Sholkovitz E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1, 1-34.
- Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A. & Kramers J.D., 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in a ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Plant. Sci. Lett.*, 145, 31-37.
- Sigg L., 1985. Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes. In "Chemical processes in lakes", Stumm, W. Edt. John Wiley and sons, New York.
- Sigg L., Stumm W. & Bebra P., 1994. *Chimie des milieux aquatiques et des interfaces dans l'environnement*. Ed. Masson, Paris.
- Sigg L., Stumm W. & Bebra P., 1994. *Chimie des milieux aquatiques et des interfaces dans l'environnement*, Masson, Paris.
- Sillen L.G., 1966. Regulation of O₂, N₂ and CO₂ in the atmosphere : Thoughts of a laboratory chemist. *Tellus* 18, 198-206.

- Siméoni-Sauvage S., 1999. Modélisation hydrobiogéochimique de la Garonne à l'étiage estival: cas de l'azote entre Toulouse et Agen (120 kilomètres). Thèse de doctorat de l'INPT, spécialité Physique et Chimie de l'Environnement, 205 p.
- Sjodin A. L., Lewis JR W. M. & Saundersill J.F., 1997. Denitrification as a component of the nitrogen budget for a large plains river. *Biogeochemistry*, 39, 327-342.
- Smedley P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2767-2779.
- Smith C.J., Delaune R.D. & Patrick Jr W.H., 1980. Nitrate reduction in spartine alterniflora marsh soil. *Soil Science Society of America journal*, 44, 748-750.
- Smith M.S., 1983. Nitrous oxide production by *Escherichia coli* is correlated with nitrate reductase activity. *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 5, 1545-1547.
- Sotomayor D. & Rice C.W., 1996. Denitrification in soil profiles beneath grassland and cultivated soils. *Soil Science Society of America journal*, 60, 6, 1822-1828.
- Sposito G., 1986. Distinguishing Adsorption from Surface Precipitation. *Geochemical Process at Mineral Surfaces*, 217-228.
- Sposito G., 1989. *The chemistry of soil*. USA, Oxford University Press, 227 p.
- Stallard R.F. & Edmond J. M., 1983. Geochemistry of the Amazon-2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *J. Geophys. Res.*, 88, 9671-9688.
- Starr J.L., Sadeghi A.M., arkin T.B. & Meisinger J.J., 1996. Wetlands and aquatic processes : A tracer test to determine the fate of nitrate in shallow groundwater. *Journal of environmental Quality*, 25, 4, 917-923.
- Stevens P.A., Norris D.A., Sparks T.H. & Hodgson A.L., 1994. The impacts of atmospheric N inputs throughfall. Soil and stream water interactions for different aged forest and moorland catchment in wales. *Air and soil pollution*, 73, 297-317.
- Stevenson F.J., 1982. *Humus Chemistry*. John Wiley, New-York, 443 p.
- Stolzy & Flühler, 1978. Measurements and predictions of anaerobiosis in soil. In *Nitrogen in environment*, Vol. 1 (ed. Nielson D.R. & MacDonald).
- Stone A. T., Godtfredsen K.L. & Deng B., 1994. Sources and reactivity of reductants encountered in aquatic environments. In *Chemistry of aquatic systems : Local and Global Perspectives*, Bidoglio G, Stumm W. eds., Kluwer academic publishers. Dordrecht, Boston, London, Netherlands, 337-374.
- Stream Solute Workshop 1990. Concepts and methods for assessing solute dynamics in stream ecosystems. *Journal of the North American Benthological Society* 9: 95-119.
- Stumm W. & Morgan J.J., 1996. *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, Third ed., John Wiley & sons eds., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1022 p.
- Tamura H, Katayama N & Furuichi R. 1996. Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin Isotherm 1 Acid-base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environ. Sc. Technol.*, 30, 1198-204.
- Taylor S.R. & Mc Lennan S.M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publication ed., Oxford.
- Teissier S. & Torre M., 2002. Simultaneous assessment of nitrification and denitrification on freshwater epilithic biofilms by acetylene block method. *Water Research*, 36: 3803- 3811
- Teissier S., 2001. Bilan des transformations de l'azote en rivière. *Développements méthodologiques de la mesure des flux d'interface et applications (sédiments, biofilms épi lithiques de la Garonne)*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 192 p.
- Teissier S., Sauvage S., Vervier P., Garabétian F. & Sánchez Pérez J.M., A mass-balance approach to estimate in stream processes in a large river. Submitted to *Hydrological Processes*.
- Terman G.L., 1979. Volatilization losses of nitrogen as ammonia from surface applied fertilizers, organic amendments, and crop residues. *Advances in Agronomy*, 31, 189-223.
- Tessier & Turner, 1995. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. *IUPAC series (3)*, John Wiley & Sons, Chichester, 696 p.
- Tessier A., Campbell P.G.C. & Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.*, 51, 844-51.

- Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R.R. & Leppard G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter : narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60, 387-404.
- Tessier A., Rapin F. & Carignan R., 1985. Trace Metal in oxic lake sediments : possible adsorption onto iron oxyhydroxydes. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 49, 183-194.
- Thornton I., 1993. Environmental Geochemistry and health in the 1990s: a global perspective. *Applied Geochemistry*, Supplementary issue n°2, 203-210.
- Tiedje, J.M., Sexstone A.J., Parkin T.B., Revsbech N.P. & Shelton D.R., 1984. Anaerobic processes in soil. *Plant and Soil*, 76, 197-212.
- Tipping E., 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 191-199.
- Tricca A., 1997. Mécanismes de transport des métaux lourds dans les eaux de surfaces et souterraines. Thèse de 3^{ème} cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 214 p.
- Trefry J.M., Nelson T.A., Trocine R.P., Metz S. & Vetter T. W., 1986. Trace metal fluxes through the Mississippi riverdelta system. *Rapp. P. V. Réun. Cons. Int. Explor. Mer*, 186, 277-288.
- Trivedi P. & Axe L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2215-23.
- Trolard F., Bourrie G., Jeanroy E., Herbillon A.J. & Martin H., 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1285-1297.
- Ulrich E. & Willot B., 1994. Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions du sol (sous réseau CATAENAT). Rapport scientifique 1993-1994. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques, 165 p.
- Valladon M., Dupre B. & Polvé M., 1995. ICP-MS chemical analysis of natural samples. Interference and shift corrections. EUG Conference, Strasbourg.
- Van Den Berg G.A., Loch J.P.G., Van Der Heijdt L.M. & Zwolsman J.J.G., 1999. Mobilisation of heavy metals in contaminated sediments in the river Meuse, The Netherlands. *Water Air Soil Pollut.*, 166, 567-586.
- Van Der Weidjen C. & Hand Middelburg M., 1989. Hydrogeochemistry of the river Rhine : long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. *Wat. Res.*, 10, 1247-1266.
- Vanderborght J.P. & Wollast P., 1990. Continuous monitoring of wastewater composition in sewers and stormwater overflows. *Wat. Sci. Tech.*, 11, 10-11, 271-275.
- Ventullo R.M. & Rowe J. J., 1982. Denitrification Potential of Epilithic Conununities in a Lotic Environment. *Current Microbiology*, 7, 29-33.
- Vervier P., Gibert J., Marmonier P. & Dole-Olivier M.J. 1992. A perspective on the permeability of the surface freshwater-groundwater ecotone. *Journal of the North American Benthological Society* 11(1) : 93 - 102.
- Veyssy E., Etcheber H., Lin R.G., Buat-Menard P. & Maneux E., 1999. Seasonal variations and origins of particulate organic carbon in the lower Garonne River at La Réole (Southwest of France). *Hydrobiologia*, 391, 113-126.
- Veyssy, E., 1998. Transfert de Carbone organique, d'Azote et de Phosphore des bassins versants aux estuaires de la Gironde et de l'Adour (Sud-Ouest de la France). Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux I, France, 281 p.
- Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J. L. & Braun J. J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.
- Violante A., Ricciardella M. & Pigna M., 2003. Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Wat. Air and Soil Poll.*, 145, 289-306.
- Walling D.E. & Webb B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: some cautionary comments. *Marine Poll. Bul.*, 488-492.
- Warneck, P., 1988. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press, London.

- Weller D.E., Correll D.L., Jordan T.E., 1994. Dénitrification in riparian forests receiving agricultural discharges. *Global Wetlands : Old world and new*, Elsevier Science B.V. Eds.
- Weng P., Sánchez-Pérez J.M., Sauvage S., Vervier P et Giraud F. 2003 : Hydrological modelling to characterise the riparian wetland of a large alluvial river (Garonne river, France). *Hydrological processes*, 17, 2375-2392.
- Weng P., Coudrain-Ribstein A., Cyril Kao, Bendjoudi .H & De Marsily G., 1999. Mise en évidence de fortes circulations verticales temporaires entre zone humides et aquifères nalluviaux et régionaux. *C. R. Acad. Sci., Sciences de la terre et des planètes*, 329, 257-263.
- WHO, 1984, 1993, 2004. *Guidelines for Drinking Water Quality : Word Health Organization*, Geneva.
- WHO, 1996. *Trace Elements in Human Nutrition and Health*. Word Health Organization, Geneva.
- Wilcke W., Baumler R., Deschauer H., Kaupenjohann M. & Zech W., 1996. Small scale distribution of Al, heavy metals, and PAHs in an aggregated Alpine Podzol. *Geoderma*, 71, 19-30.
- Willems H. P.L., Rotelli M. D., Berry D.F., Smith E.P., Reneau R.B. & Mostaghimi S., 1997. Nitrate removal in riparian wetland soils: Effects of flow rate, température, nitrate concentration and soil depth. *Water Research*, 31, 4, 841-849.
- Wood S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the Rare-Earth Elements and yttrium. *Chemical Geology*, 82, 159-186.
- Wyer M. D., 1988. Nitrification in ontario stream sediments. *Water Research*, 22, 287-292.
- Yeats P. A., & Bewers J. M., 1982. Discharge of metals from St Lawrence river. *Can. J. Earth Sci.*, 19, 982-992.
- Young, J.R., Ellis E.C., & Hidy G.M., 1988. Deposition of air-borne acidifiers in the western environment. *Journal of Environmental Quality*, 17, 1-26.
- Zhang C., Wang L. & Zhang S., 1998. Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. *Applied Geochemistry*, 13, 4, 451-462.
- Zhang J. W., Huang W., Lin M. G. & Zhon A., 1990. Drainage basin weathering and major element transport of two large Chinese rivers (Huanghe and Changjiang). *J. Geophys. Res.*, 95 C8, 13277-13288.
- Zhang J., Huang W.W., Wang J.W., 1994. Trace metal chemistry of the Huanghe (yellow river), China-Examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chem. Geol.*, 114, 83-94.
- Zimmerman P.R., Greenberg J.P. & Westberg C.E., 1988. Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 93, 1407-1416.

ANNEXES

Annexe II 1 : Protocole d'attaque (précis) HF-HNO₃ des eaux brutes

- 1) Peser un savilex d'au moins 10 cm³.
- 2) Verser environ 5 cm³ d'eau brute dans celui-ci après avoir énergiquement agité la bouteille et peser.
- 3) Évaporer à sec, au moins une nuit, savilex ouvert sur plaque chauffante thermostat 5 et peser.
- 4) Attaquer le résidu sec avec 1 cm³ d'un mélange HF-HNO₃ (1:1) (20 gouttes de chaque acide).
- 5) Activer la réaction en chauffant sur plaque thermostat 6 pendant 6 heures bouchon fermé.
- 6) Ouvrir le savilex, évaporer presque totalement thermostat élevé (8 à 9 environ 30 mn).
- 7) Ajouter 10 gouttes d'HNO₃, chauffer quelques minutes sur plaque.
- 8) Compléter à 10 cm³ avec de l'eau MQ pour obtenir une solution à 2% d'HNO₃ et peser.
- 9) Ajouter 1% de d'In/Re (soit 0.1 g cad 3 gouttes) et peser.
- 10) Bien mélanger, transvaser dans un pilulier de 20 cm³ pour l'analyse à l'ICPMS.

Annexe 11 2 : Protocole d'attaque (précis) des sédiments

- 1) Choisir l'horizon à étudier : le plus profond possible, avec une structure qui ressemble à des sédiments fins ceci car on veut un horizon si possible "non pollué".
- 2) Laisser sécher les sédiments à l'air libre quelques jours.
- 3) Quarter jusqu'à obtenir la masse de sédiment désiré c'est à dire environ 400 à 500g (deux gros piluliers).
- 4) Ecraser délicatement, avec un pilon en agate dans la boîte de pétrie, les sédiments afin de disloquer les agrégats et de décrocher les grains fins des gros grains. Attention il ne faut pas casser les grains car ceci modifierait la minéralogie du sédiment (c'est pour cela que l'on restera dans la boîte de pétrie).
- 5) Tamiser :
 - a) Peser la masse de sédiments à tamiser.
 - b) Tamiser à 2 mm. Peser cette fraction comprise entre 2 et 63 μm , en récupérer une partie qui constituera le "brut" (1 à 2 g)
 - c) Tamiser à 63 μm la fraction restante après l'avoir peser. Peser la fraction récupérée c'est à dire inférieure à 63 μm . L'idéal est d'en récupérer 4 à 5 g.

Rq : On pèse pour pouvoir remonter au sédiment de départ. En ce qui nous concerne, ceci est inutile car nous voulons connaître uniquement la concentration afin de calculer le facteur d'enrichissement dans la fraction inférieure 63 μm .

6) Attaquer 5 à 10 mg de la fraction inférieure à 63 μm :**a) Attaque de la matière organique**

- Avec 0,5 cm^3 de H_2O_2 laisser mousser, couvercle ouvert, puis rajouter de nouveau 0,5 cm^3 de H_2O_2 .

- Laisser reposer à froid un jour, couvercle fermé.

- Ouvrir pour évacuer la pression. Chauffer sur une plaque (thermostat 80%) pendant un jour, couvercle fermé.

- Laisser reposer pendant un jour à froid en ouvrant de temps en temps afin de dégazer le CO_2 .

- Ajouter 0,1 cm^3 de H_2O_2 . Si de la mousse se produit, c'est qu'il y a encore de la matière organique : recommencer alors la procédure. Sinon passer à l'attaque de la matrice proprement dite.

b) Attaque de la matrice minérale :

- Ajouter 1 cm^3 HNO_3 Bidistillé fermer, chauffer un jour sur plaque thermostat à 40%.

- Ouvrir laisser évaporer sur plaque thermostat 40% jusqu'à obtenir une pâte.

- Reprendre avec 1 cm^3 d'HF sur plaque thermostat 40% pendant ¼ d'heure couvercle fermé. Ouvrir, laisser refroidir environ ¼ d'heure puis ajouter 1 cm^3 d' HNO_3 Bidistillé. Refermer et passer aux ultra sons ¼ d'heure. Puis passer sur plaque thermostat 40% 1 à 2 jours fermé.

- Si tout est attaqué : transparent sans morceau.

- Évaporer presque à sec sur plaque thermostat 40% et peser.

- Reprendre sur plaque avec 0,5 cm^3 HNO_3 Bidistillé et peser.

- Diluer ces 0,5 cm^3 dans 20 ml d'eau MQ par pesées de façon à obtenir une solution à environ 2% d' HNO_3 .

- Diluer de nouveau d'un facteur d'environ 100 (selon la richesse des sédiments) avec de l' HNO_3 2% afin d'obtenir une solution dont les concentrations sont inférieures à 1 g/l en vue de l'analyse par ICPMS.

Annexe III 1 : Présentation des différentes caractéristiques (origine, toxicité, effets sur la santé) des métaux trace inhérents à cette étude.

ALUMINIUM : AL

Etat d'oxydation

Al³⁺

Sources et formes naturelles

L'aluminium se trouve souvent sous forme de silice d'Al (Al₂Si₂O₅, kaolinite), seul ou associé avec d'autres métaux comme le sodium (albite, NaAlSi₃O₈), le fer, le potassium (KAlSi₃O₈, orthoclase), le calcium et le magnésium (Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈, chlorite) mais il est rarement à l'état libre. Dans le cadre naturel aqueux, l'aluminium a un comportement amphotère, tantôt sous forme Al³⁺ en milieu acide, tantôt sous forme d'anion Al(OH)₄⁻ en milieu alcalin.

L'aluminium est un des éléments métalliques le plus abondant de la croûte terrestre. Seuls l'oxygène et la silice sont plus abondants que ce dernier. Le principal minerai d'Al est la bauxite.

Sources anthropiques

Les sels d'aluminium sont mondialement utilisés dans les stations de traitement des eaux. Ils servent à déminéraliser les eaux usées (ou de captage) destinées à la consommation par échanges d'ions forts ou par osmose inverse.

Considérations toxicologiques

L'aluminium est très dangereux sous forme Al³⁺. Il est très peu absorbé par les intestins et est éliminé presque entièrement par les fèces sous forme de phosphate insoluble.

Dès 1972, des cas d'encéphalopathie myoclonique (troubles de la parole, crises de convulsion, perturbations psychologiques) ont été identifiés chez des patients sous dialyse rénale qui utilisent des gels d'Al. L'aluminium s'associe avec le phosphore pour former un complexe insoluble alors dangereux pour la santé du malade atteint d'insuffisance rénale.

Bien qu'utilisé par les usines de production d'eau potable, cela ne semble pas posé de problème majeur d'intoxication des populations locales. Cependant, l'aluminium est soluble dans les sols pour des pH inférieurs à 5.5 ; il est alors très lessivable et se retrouve dans les captages (rivières, nappes) d'eau potable. Ainsi, ces 20 dernières années, avec les phénomènes de pluies acides en Europe du Nord, l'exposition des populations à cet élément s'est accrue. De nombreux auteurs (Oliver, 1997) ont trouvé un lien entre l'absorption prolongée d'eau anormalement riche en Al et des troubles neurologiques ; en particulier décès par la maladie d'Alzheimer. L'excès d'aluminium pourrait également provoquer l'ostéomalacie (ramollissement des os).

TITANE : TI

Etat d'oxydation

Ti⁴⁺

Sources et formes naturelles

Le titane est très répandu dans la nature, que ce soit sous forme d'oxydes de titane, d'oxydes associés au fer (illménite), ou de silico-titanes de calcium. Sous forme d'oxyde dans les eaux superficielles, il subit des phénomènes de précipitation et de sédimentation sous l'effet de changements de conditions physicochimiques.

Sources anthropiques

Ce métal est très recherché pour sa résistance (fusion à 1800°C), sa stabilité à la lumière, son pouvoir réfléchissant et son absence de toxicité dans les peintures. C'est ainsi qu'il entre dans la composition d'alliages avec le carbone et le tungstène très utilisés en industries aéronautique et électrotechnique.

Considérations toxicologiques

Aucune littérature ne fait état de sa toxicité, aussi on le considèrera comme non toxique.

VANADIUM : V

Il a été découvert par un suédois qui lui a attribué ce nom, inspiré de celui de la déesse suédoise de la beauté, Vanadis.

Etat d'oxydation

V^{5+}

Sources et formes naturelles

HVO_4^{2-} , $H_2VO_4^-$, $NaHVO_4^-$

Il est fréquemment rencontré dans les minerais de fer et de cuivre, dans la houille, dans les lignites et les pétroles.

Sources anthropiques

Il est utilisé comme catalyseur dans l'industrie chimique et dans l'industrie métallurgique pour la fabrication des peintures ; comme siccatif et colorant dans les céramiques. On le retrouve sous forme de sel dans les fongicides et les herbicides. Sa source principale est la combustion du pétrole. Dans l'atmosphère, 75% de ses émissions sont anthropiques (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Considérations toxicologiques

Sa toxicité augmente avec sa valence, la forme la plus toxique étant la pentavalente. Son absorption gastro-intestinale est très faible. Il peut altérer le métabolisme de certains éléments (soufre, fer, calcium...), introduire des perturbations du système enzymatique, affaiblir la résistance immunobiologique et la réactivité allergique. Il se comporte comme un poison du système nerveux central et déclenche des lésions rénales et hépatiques (Rodier, 1996).

CHROME : CR**Etat d'oxydation**

Cr^{3+} , Cr^{6+}

Sources et formes naturelles

Il ne se trouve jamais sous forme libre ; sa forme la plus répandue est $(MgFe)O(CrAlFe)_2O_3$.

Le chrome se trouve dans les roches basaltiques et sédimentaires renfermant des concentrés de phosphites et de phosphorites. Sa sources minérales principales est le $Fe_2Cr_2O_4$. Les concentrations en chrome dans les sols bruns et sableux sont plus faibles que dans les sols argileux ayant des fortes capacités d'échange cationique (Oliver, 1997). Sa forme prédominante dans les sols est Cr^{3+} qui est une espèce difficilement lessivable (très peu soluble et mobile). Facilement assimilable par les plantes et difficilement lessivable dans les sols, les teneurs dans les eaux brutes sont donc souvent faibles de (5 à 15 µg/l).

Sources anthropiques

Le Cr pur ne s'utilise que pour la fabrication d'aciers spéciaux. Ces dérivés sont très utilisés dans l'industrie chimique sous forme de dichromate. Le chromage électrolytique (galvanisation des métaux) est un procédé fréquent utilisé pour protéger les métaux de l'oxydation (canalisations...) dans les entreprises de galvanoplastie et dans les industries du fer et de l'acier. Il est utilisé également pour tanner les peaux et les cuirs en mégisserie. Les sels de Cr sont utilisés comme colorant et comme mordant des teintures. 40% des émissions de chrome atmosphériques sont d'origine anthropique, parmi lesquelles les centrales d'incinération (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Considérations toxicologiques

Il est indispensable pour le métabolisme des hydrates de carbone, des lipides ainsi que pour l'utilisation des acides aminés. Le chrome stimule les réactions étroitement liées à l'insuline (régulation du glucose, maladies cardiovasculaires...).

Dans un système aqueux, et notamment l'eau potable, le chrome se trouve sous forme hexavalente (Cr^{6+}) considérée beaucoup plus toxique que la forme trivalente (Cr^{3+}). Les composés hexavalents du chrome sont irritants, corrosifs (lésions) et toxiques pour les tissus humains (peau, muqueuses surtout) et en particulier pour l'appareil respiratoire. Ils se stockent préférentiellement dans les poumons et peuvent provoquer, bronchites, asthme, hépatites, cancer du poumon...etc.

MANGANESE : Mn

Etat d'oxydation

Mn^{2+} , Mn^{4+}

Sources et formes naturelles

Dans le sol, le Mn existe principalement sous deux formes : comme cation divalent Mn^{2+} , soluble, mobile et facilement biodisponible, et comme cation tétravalent Mn^{4+} pratiquement insoluble (oxyde de manganèse). Sous certaines conditions d'oxydation et en présence de bactéries, le MnO_2 (état d'oxydation IV) solide se transforme en Mn^{2+} (et vice versa). Les carences en manganèse peuvent s'observer soit dans les sols alcalins ou ceux issus de roches alcalines dans lesquelles il est immobilisé sous forme d'oxyde insoluble et donc non biodisponible, dans les sols acides où l'acidité excessive favorise son lessivage.

Dans les eaux, le Mn se trouve sous différentes formes : soluble, en suspension et complexé. Sa solubilité dépend du pH, de la concentration en oxygène dissous et de la présence d'agents complexants (Rodier, 1996). Dans certaines conditions oxydantes, il peut coprécipiter avec le Fer ou le Ce (cérium). Les eaux de surface n'en contiennent généralement pas plus que 0,05 mg/l.

Le Mn constitue près de 0,1% en masse de la croûte, ce qui en fait le 12^{ème} élément par son abondance dans la nature (Encarta, 1998). 30% à 50% des rejets aériens en Mn sont naturels (volcans, feux de forêt...etc.).

Sources anthropiques

Le manganèse, transporté par voie aérienne, provient des régions industrialisées à forte activité métallurgique, mais aussi des terres agricoles où les carences des cultures sont comblées par vaporisation de sulfate de manganèse.

Considérations toxicologiques

Les intoxications sont très rares. Toutefois, lorsque cela arrive, c'est l'ingestion par la voie pulmonaire qui est toxique. Ce sont alors les poumons et le système nerveux central qui sont touchés. Concernant ce dernier, l'intoxication chronique se manifestant sous forme de maladie de type Parkinson.

FER : Fe

Etat d'oxydation

Il existe deux types de composés du fer : les composés ferreux, l'élément est alors à l'état divalent (Fe^{2+}) et les composés ferriques dans lesquels il est sous forme trivalente (Fe^{3+}).

Formes naturelles

C'est le 4^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. La source la plus importante est le minéral d'hématite (Fe_2O_3). On le trouve aussi sous forme de magnétite (Fe_2O_4), de goethite (FeOOH), de sidérite (FeCO_3) et de taconite qui est un mélange de SiO_2 et de Fe_2O_3 . Selon Gordeyev et Lisitsyn (1978), la teneur moyenne en Fe_2O_3 des matières en suspension et des sédiments de fond de rivières représente environ 6% à 7% du poids total de l'échantillon. Dans les eaux de surfaces en milieu réducteur il se trouve sous forme Fe^{2+} soluble, dans des conditions plus oxydantes. Il y est présent sous solide ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Sources et formes naturelles

Il se trouve en abondance dans les sols tropicaux et subtropicaux sous forme de latérite : roche rouge ou brune constituée d'hydroxydes d'aluminium et de fer. On le retrouve dans les eaux de rivières par lixiviation.

Il est utilisé dans l'industrie du fer et de l'acier (premiers producteurs mondiaux la Chine, l'Union soviétique et le Brésil), en métallurgie ainsi que dans l'extraction de la bauxite mais aussi dans l'industrie automobile, du bâtiment et de l'énergie. Les eaux de surfaces peuvent contenir du fer anthropique par lixiviation des sols pollués, par rejets industriels directs ou indirects. Le fer dans l'eau de consommation courante provient en partie du traitement par coagulation et floculation.

Considérations toxicologiques

C'est un élément essentiel à la vie, il intervient dans la fixation de l'azote et la photosynthèse ; sa pénurie provoque dans ce dernier cas un jaunissement des feuilles appelé chlorose (disparition partielle de la chlorophylle). Les seules intoxications observées sont chez des enfants après absorption du sulfate de Fe. Cela se traduit pas des troubles digestifs parfois sévères.

COBALT : Co**Etat d'oxydation**

Co^{2+} , Co^{3+}

Sources et formes naturelles

Cet élément est peut répendu dans la nature (30^{ème} en abondance). Les sols renferment des concentrations allant de 0,05 $\mu\text{g/l}$ à 300 $\mu\text{g/l}$ (Aubert et Pinta, 1977). Les sols les plus pauvres en cobalt sont ceux très lessivés ou issus de roches acides. Les oxydes de Fe et de Mn sont réputés pour leur grand pouvoir d'absorption du Co (Fanfani et Al., 1997). Dans les eaux naturelles, on le trouve rarement à des concentrations supérieures à 10 $\mu\text{g/l}$.

Peu abondant dans la nature, on le trouve davantage dans les roches basaltiques que dans les roches silicatées.

Sources anthropiques

Il est utilisé en métallurgie pour la fabrication d'aciers spéciaux très résistants. Les sels de Co sont utilisés comme pigments colorés (peintures, céramiques) et comme catalyseurs.

Considérations toxicologiques

Le cobalt fait partie de la famille des oligo-éléments, constitutif de la vitamine B12. Il est utilisé en tant que catalyseur enzymatique. Il faut ingurgiter de fortes quantités de Co, des doses journalières de l'ordre du mg/Kg, pour atteindre le seuil d'intoxication. Toutefois, des

cas d'intoxication ont été décelés chez des enfants après avoir absorbé des antianémiques concentrés en Co. L'intoxication se traduit par des vomissements, des diarrhées avec albumémie et quelquefois anurie.

NICKEL : NI

Etat d'oxydation

Ni²⁺

Sources et formes naturelles

Les composés du nickel existent dans plusieurs sources minérales dont la principale est (NiFe)S₈. Les sols riches en silice ont des teneurs faibles en Ni.

Il se trouve surtout dans les eaux car ses sels sont très solubles. En l'absence de toute pollution, les eaux souterraines sont normalement très peu concentrées en Ni (Rodier, 1996).

Sources anthropiques

Environ 65% des émissions atmosphériques en Ni sont d'origine anthropique par combustion fossile (charbon, pétrole et dérivés ; Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989). Le Ni, de part ses propriétés, entre dans la composition de nombreux alliages. Il est utilisé pour la protection des pièces métalliques, le traitement avant chromage, pour la fabrication de pièces de batteries (avec le Cd) et de cuisine. C'est un catalyseur abondamment employé dans l'industrie chimique.

Considérations toxicologiques

Le nickel et ses composés sont toxiques à des concentrations plus élevées que celles rencontrées dans les eaux naturelles. L'intoxication au Ni se fait par voie respiratoire, par exemple lors des polissages dans les fonderies. Elle augmente le développement des cancers des voies respiratoires.

CUIVRE : CU

Etat d'oxydation

Cu⁺, Cu²⁺, Cu³⁺

Sources et formes naturelles

Il se trouve sous forme de sulfure, CuFeS₂, ou d'oxyde. C'est le minéral le plus important dans les sulfures primaires ou complexes, et dans ceux de Sb, As, Bi. Lorsqu'il est exposé à l'air il se recouvre d'une fine couche de carbonate basique.

La quantité de Cu dans les sols est variable, mais dans les minéraux, les concentrations sont fortes (1 à 50 mg/Kg). Le cuivre est déficient dans une grande partie des sols du monde, en particulier dans les sols riches en matières organiques ou sablonneux (Oliver, 1997).

Sources anthropiques

Le cuivre est très utilisé en plomberie (tuyaux) et en métallurgie pour ses propriétés de conductivité thermique. Il entre dans la composition de nombreux alliages (bronze, laiton, maillechort). Très bon conducteur électrique, il est utilisé dans les câblages électriques et la fabrication des circuits en électronique. Les sels de cuivre servent comme fongicides et algicides dans l'agriculture, les traitements chimiques de surface, le tannage des peaux, les peintures. Il est également employé dans la fabrication des céramiques et dans l'industrie du tabac. 55% des émissions atmosphériques en cuivre sont d'origine anthropique (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Considérations toxicologiques

Le cuivre est essentiel pour l'homme : il forme des complexes organiques et entre dans la composition de métalloprotéines, en particulier l'hémoglobine. Il joue un rôle d'enzyme dans certaines réactions métaboliques. Le cuivre favorise la coagulation du sang, la maturation des tissus connectifs, la croissance osseuse et participe au métabolisme des lipides. Chez l'adulte, une dose quotidienne de 2 mg semble suffisante au bon fonctionnement de l'organisme (Oliver, 1997). Zinc et fer agissent de façon antagoniste au cuivre. Adsorbés en grande quantité, ils peuvent provoquer des carences en cuivre. Le cuivre n'est pas considéré comme toxique par accumulation car il peut être excrété par le corps humain sans être retenu. Ingré à fortes doses, les sels de cuivre, peuvent causer des problèmes gastro-intestinaux (irritations du tube digestif...).

ZINC : ZN

Etat d'oxydation

Zn²⁺

Sources et formes naturelles

Il se trouve pour l'essentiel dans la nature sous forme de sulfure ZnS.

Son minerai le plus abondant est la blende dans lequel il est associé à d'autres ETM, tels que le Pb, Cd, Fe, Mn et l'arsenic. Les déficiences en zinc dans les sols sont fréquemment répandues dans de nombreux pays. Les concentrations dans les sols dépendent de la roche mère ; la concentration moyenne dans les sols est de l'ordre de 50 µg/kg. Sa disponibilité dépend du pH : dans les sols acides il est plus mobile. Les argiles, les hydroxydes et les matrices organiques adsorbent le Zn, particulièrement dans des conditions alcalines. Sa disponibilité est réduite sous l'effet antagoniste du P, Ca, Fe, Cu et Ni (Oliver, 1997). A l'échelle mondiale, selon Alloway (1995) le Zn serait l'élément trace métallique le plus déficient dans les récoltes.

Sources anthropiques

L'extraction minière du minerai de blende par fusion constitue une source anthropique (poussières, remaniement...). Le Zn est utilisé dans de nombreux alliages, pour la galvanisation des pièces métalliques, dans la fabrication de pigments pour les teintures, les vernis, comme raticide, et dans la fabrication de produits phytosanitaires. Les fertilisants et les pesticides agricoles contiennent également du Zn, causant la majeure partie de la pollution des eaux naturelles. Dans l'eau, la solubilité des chlorures et des sulfures de Zn est importante, leur hydrolyse diminue le pH. D'une façon générale, ce sont les eaux dont le pH sont faibles qui ont des teneurs en Zn plus importantes (Rodier, 1996). Il peut également se retrouver dans les eaux de distribution lorsque les canalisations en laiton ou en Fe galvanisé sont attaquées par des eaux agressives ou riches en chlorures et sulfures. Dans l'atmosphère, 75% des émissions de Zn sont d'origine anthropique (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Considérations toxicologiques

Le zinc soluble est rarement présent dans les eaux naturelles à des concentrations significatives. On peut le retrouver à des teneurs comprises entre 3 et 2100 µg/l dans l'eau du robinet (inférieures aux 5 mg/l recommandé par la législation Française).

Le zinc, après le fer, est considéré comme le second oligo-élément essentiel au bon fonctionnement du corps humain. Il entre dans la composante structurale de nombreux enzymes intervenant dans différents mécanismes énergétiques et métaboliques. D'autre part, il est impliqué dans la synthèse et la dégradation des hydrates de carbone, des lipides, des protéines et des acides nucléiques. Il joue également un rôle important dans l'expression des gènes. Son absorption par le corps humain est affecté par la présence de

phytate (un composé phosphoré que l'on trouve dans les céréales) et de calcium (Oliver, 1997).

A partir de 150 µg par jour les concentrations en Zn sont toxiques pour l'homme. Les premiers symptômes de troubles de la santé sont alors décelables. La toxicité du Zn peut affecter le développement embryonnaire et, ce, même si la mère ne semble pas touchée. Le Zn est phototoxique, de fortes concentrations dans les sols affectent à la fois la chaîne alimentaire, l'eau, les récoltes, le bétail, et l'homme (Oliver, 1997).

ARSENIC : AS

Etat d'oxydation

As³⁺, As⁵⁺

Sources et formes naturelles

On ne le trouve qu'occasionnellement à l'état pur. Le plus fréquemment, il est combiné avec S, Se, Te, Co, Cu, Fe, Ni et Sn. Lorsqu'il est extrait de ces métaux, il se présente sous forme de As₂O₃. Ses formes minérales les plus communes sont FeAsS, As₂S₃, AsO₂, FeAs₂, As₄S₄.

Sources anthropiques

Les sources d'énergies fossiles comme le pétrole et le charbon (16 mg/Kg) renferment de l'arsenic. Il est également présent dans nombre d'industries minières utilisant l'extraction par fusion (cuivre et or), ainsi que dans les détergents. En agriculture, il entre dans la composition des fertilisants, des herbicides et plus généralement dans celle des pesticides depuis plus de 100 ans. Dans les sols, son origine naturelle (roches) et ses différentes sources anthropiques font qu'on le trouve à des concentrations moyennes de l'ordre de 5 à 6 mg/kg. La disponibilité de As dans les sols est réduite en présence de Fe, d'argile et de matières organiques (Oliver, 1997). L'arsenic des sols, par différents mécanismes de transferts physicochimiques, contamine à son tour les ressources naturelles en eau. C'est le cas dans certaines régions du monde comme l'ouest du Bengale, le sud-ouest de l'Angleterre, à Taiwan et dans le nord du Chili. Au Bengale, il s'agit de l'exploitation des ressources en eau des nappes profondes qui provoque la remédiation de l'arsenic naturel déposé sous forme de sulfure. L'eau est alors impropre à la consommation, mais utilisée pour l'irrigation. Elle provoque la contamination des sols par accumulation. Même dans les régions où les sols sont contaminés, les plantes ne semblent pas fixer fortement l'arsenic (Oliver, 1997).

Considérations toxicologiques

L'arsenic est bien connu en tant que poison (décès de Napoléon). La toxicité de l'arsenic se fait ressentir à partir d'une consommation de 3 mg par jour pendant 3 semaines. La toxicité de l'arsenic dépend de sa forme : l'arsenic III (arsenite) est très toxique alors que l'arsenic V (arsenate) est moins toxique. Les formes organiques sont beaucoup moins toxiques que les formes minérales. L'inhalation des particules et des poussières de sols par les voies respiratoires est le mode d'ingestion majoritaire devant l'absorption de nourriture et d'eau.

A Taiwan, les fortes teneurs en As dans l'eau potable sont clairement mises en cause dans le développement des cancers de la peau (mélanomes, rétrécissement de l'épaisseur de la peau de la paume des mains et de la plante des pieds), les désordres du système vasculaire (décès par maladie des pieds noirs, une forme de gangrène), d'inflammations cutanées et de cancers des organes internes (foie, vessie, rein).

MOLYBDENE : Mo**Etat d'oxydation****Sources et formes naturelles**

A l'état naturel, il existe sous forme de sulfure de Mo et de molybdate de Pb plus soluble que le premier. On le rencontre dans les roches ignées et dans l'écorce terrestre (environ 2 mg/kg). Dans les eaux de surfaces, on le trouve en général à des concentrations inférieures à 0,1 mg/l.

Sources anthropiques

Il peut provenir des eaux de lixiviations des sols plus ou moins pollués, mais aussi plus généralement des fumées de combustibles fossiles, des rejets industriels, des exploitations minières du Mo et de l'uranium (Rodier, 1996). Dans l'industrie, le Mo sert à la fabrication de certains des aciers spéciaux et des résistances électriques. On le rencontre aussi dans l'industrie chimique, du verre et de la céramique. Dans l'atmosphère, 50% des rejets sont anthropiques, l'autre partie étant constituée par les émissions naturelles (volcans, feux de forêt...).

Santé et toxicologiques

Le Mo est un composant essentiel de certains enzymes qui jouent un rôle important dans les réactions d'oxydoréduction au sein de l'organisme humain.

Aucun cas d'intoxication avéré n'a été constaté chez l'homme. Toutefois, sa présence dans les plantes fourragères destinées au bétail provoque des troubles digestifs pouvant mener jusqu'à la mort. Un sol pauvre en Mo entraîne une accumulation des nitrates dans les plantes.

CADMIUM : Cd**Etat d'oxydation**

Cd²⁺

Sources et formes naturelles

Il se trouve en général sous forme de CdS, CdCaO₃, CdO dans les minéraux. Il est associé aux minerais de Zn et de Pb.

Sources anthropiques

Les mines de Zn et de Pb et plus généralement leur raffinage sont les sources majeures en Cd. Il est vaporisé par fusion via l'atmosphère lors du raffinage du minerai de Zn. Il est libéré lors de la lixiviation des déchets de fusions riches en pyrite (FeS₂). Modifiée, la pyrite se transforme en SO₄²⁻ sous l'oxydation des pluies météoriques oxygénées. Le Cd, ainsi que d'autres ETM (Cd, Pb, Cu) associés aux stériles se retrouve alors lessivés par ces solutions acides via les rivières et les eaux souterraines (Audry, 2005 a). L'émission atmosphérique vient également de l'incinération et de la transformation de certains produits manufacturés comme les radiateurs de voiture, les rejets d'aciéries, les matières plastiques (bouteilles, tuyaux, habitacles de voitures...). L'émission de Cd dans l'atmosphère est pour 85% d'origine anthropique (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Il est utilisé dans divers domaines comme dans le revêtement électrolytique des métaux, dans certains alliages, dans la fabrication d'accumulateurs d'énergie, dans l'industrie nucléaire comme ralentisseur de neutrons, dans l'industrie des peintures et des plastiques etc.

On le trouve également dans les fertilisants agricoles à base de phosphates en tant qu'impureté (2 à 156 ppm). Il est présent dans notre vie quotidienne dans les canalisations et les boîtes de conserve en zinc et dans la galvanisation des tubes en fer utilisés pour véhiculer l'eau.

Considérations toxicologiques

La toxicité du cadmium est surtout liée à son pouvoir d'accumulation chronique dans le corps humain : même à faible dose il peut s'avérer toxique à long terme (Oliver, 1997). Il s'accumule dans le foie et surtout les reins sous forme de métallothionéine. Sa toxicité se traduit par un dysfonctionnement rénal : protéinurie (perte des protéines de faible poids moléculaire des reins liée aux canaux rénaux devenus défectueux, poreux par la destruction de leurs cellules), glycosurie et aminoacidurie (perte de sucre et d'acides aminés non réabsorbés par les reins endommagés).

Le cadmium affecte l'assimilation du calcium et de la vitamine D, causant déformation de la croissance osseuse chez l'enfant, ostéoporose et plus généralement décalcification et donc fragilisation des os.

Le Cd a des effets nuisibles au Zn et au Cu : retenu par le placenta, il réduit le transfert du Zn et du Cu vers le fœtus, éléments essentiels à son développement cérébral.

Certains auteurs le mettent en cause dans la baisse de fertilité chez l'homme (affecte le sperme et réduit le poids des nouveaux nés). Il est également classé comme potentiellement cancérigène. D'autre part, il semble faire partie des facteurs inhérents aux décès par arrêt cardiovasculaire et à l'hypertension.

ETAIN : SN**Etat d'oxydation**

Sn^{2+}

Sources et formes naturelles

Il est réparti de façon hétérogène dans la croûte terrestre. La forme principale sous laquelle on le rencontre est le minerai de cassitérite (SnO_2).

Sources anthropiques

Sa présence dans les eaux de surface et de consommation est en général occasionnelle et ne dépasse pas quelques $\mu\text{g/l}$.

La production mondiale d'étain est d'environ 230 T/an. Il est utilisé dans les alliages industriels (bronze, régule), dans les alliages pour l'imprimerie, en chimie industrielle (catalyseur et base de pigments colorés), dans les amalgames dentaires et pour la soudure (Rodier, 1996). Toutefois, c'est dans l'étamage que l'étain est le plus employé. Les dérivés de l'étain se retrouvent dans des secteurs industriels variés tels que la fabrication de la soie, des fongicides, verre etc.. La combustion pétrolière constitue une des sources principales d'émission atmosphérique du Sn (Aries, 2001).

Considérations toxicologiques

La toxicité du Sn est variable suivant que les dérivés soient mono-, di-, tri- ou tétrasubstitués. Elle peut se traduire par des troubles neurologiques (exp. association de trialkoyle avec du diiodure de diéthylétain pour le traitement de la furonculose). Il ne peut y avoir d'intoxication par absorption gastro-intestinale, ce métal a tendance à se concentrer dans les poumons, les reins, le foie et les os.

ANTIMOINE : SB**Etat d'oxydation**

Sb^{3+} , Sb^{5+} .

Sources et formes naturelles

Son degré d'oxydation le plus courant est +3. Rarement à l'état pur, il se trouve principalement sous forme de sulfure Sb_2S_3 ou d'oxyde Sb_2O_3 , Sb_2O_4 . La stibine est son minerai principal. Dans la nature, l'antimoine se trouve dans le charbon sous forme de sulfure très volatile, dans les roches ignées, galènes, calcaires et grès. Dans les sols, sa

concentration varie entre 0,3 ppm et 9,5 ppm (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). On l'encountre rarement dans les eaux de surface, il provient alors de l'activité humaine.

Sources anthropiques

L'antimoine est connu depuis l'antiquité où il était utilisé comme cosmétique et pour l'alliage du bronze. Associé au plomb, il augmente la dureté des alliages. Les sels de Sb sont utilisés comme catalyseurs dans l'industrie chimique et pour la vulcanisation du caoutchouc. Certains dérivés du Sb sont même employés dans les traitements thérapeutiques.

Le Sb est fréquemment associé aux mines de Hg, Ag, Pb, As et Cu. Les origines anthropiques majeures du Sb sont les industries du plomb et de l'arsenic. 59% des émissions atmosphériques d'antimoine sont d'origine anthropique (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Nriagu, 1989).

Considérations toxicologiques

L'intoxication aiguë, pour un sujet adulte de taille moyen, peut survenir après une absorption d'un gramme de Sb. Elle se traduit par des troubles intestinaux. L'intoxication chronique, elle se manifeste par des troubles hématologiques.

PLOMB : Pb

Etat d'oxydation

Pb²⁺

Sources et formes naturelles

Le plomb est largement répandu à la surface de la terre. Il constitue environ 0,0015% de la masse de la croûte terrestre (Ancarta, 1998).

Dans le milieu naturel le minéral de galène possède la concentration la plus élevée en plomb. Les composés du plomb peuvent être associés avec des éléments comme le Fe, Zn, Ag, Cu, Au, Cd, Sb, As et Bi.

Les rejets atmosphériques naturels (environ 2.3 10⁶ kg/an) ont comme origine les volcans, les feux de forêts et l'érosion éolienne (sols, massifs cristallins...).

Selon leur degré de contamination, la concentration en plomb des sols varie entre 2 et 200 ppm, la concentration moyenne étant de l'ordre de 20 ppm (Aubert et Pinta, 1977). Les sources minérales sont les suivantes : PbO, PbS, PbCO₃, PbSO₄. Les sols situés en zone tempérée ont en général des concentrations en Pb plus élevées que ceux issus des zones arides ou tropicales. Selon Aubert et Pinta (1977) la toxicité du plomb dans un sol varie avec le pH de ce sol : plus le pH est alcalin plus le plomb est toxique à basse concentration. L'hypothèse suivante pourrait expliquer ce constat : les sols tropicaux plus acides sont soumis à de forts lessivages ; plus ces lessivages sont forts plus le pH est acide et plus le pourcentage de plomb biodisponible est faible. De ce fait la dose de plomb nécessaire pour atteindre le seuil de toxicité doit être plus forte (nécessité d'une concentration plus élevée) comparativement à un sol plus alcalin d'une région tempérée. La concentration en plomb augmente lorsque la taille des particules diminue. En général la concentration en plomb dans les plantes est d'autant plus élevée que celle des sols l'est aussi (Oliver, 1997).

Le plomb dans les sols semble lié aux différentes fractions minéralogiques. Les caractéristiques géochimiques de Pb²⁺ sont proches du Ba²⁺ et Ca²⁺, ce qui entraîne des liens entre le plomb et la fraction carbonatée. Par ailleurs, Kabata-Pendias (1992) et Wilcke et al. (1996) ont montré l'accumulation du plomb dans la phase organique. Cependant la majorité des auteurs (Manceau et al., 1992 ; Rauret et al., 1988 ; Ranu Gadh et al., 1993 ; Savvides et al., 1995 ; Bryn et Adnan, 1997) ont affirmé que le plomb a une préférence pour les oxydes de manganèse ou les oxydes de Fer. Ainsi, le plomb semble pouvoir se stocker facilement dans 3 fractions labiles du sédiment : les carbonates, les oxydes et la matière organique (Al-Shukry et al., 1992).

Sources anthropiques

Les eaux de surface non contaminées ont une concentration ne dépassant pas quelques µg/l. Les eaux distribuées, bien que contrôlées, peuvent se retrouver contaminées

par une tuyauterie en Pb vieillissante ou bien par les brasures en Pb et Sn utilisées pour raccorder les tuyaux en Cu.

Le plomb est utilisé pour la fabrication de produits semi-finis (tuyaux, plomb de chasse, fil, etc.), de produits finis (câbles électriques, accumulateurs). Il est utilisé comme constituant principal de conteneurs destinés au stockage de produits corrosifs ou radioactifs. Le Pb est également très employé en chimie pétrolière. Il est transformé en Pb tétraéthyle et Pb tétraméthyle utilisés comme additifs anti-détonants de l'essence. Ainsi, dans les zones proches des autoroutes, les dépôts en plomb peuvent atteindre entre 100 et 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Ce métal est si répandu et utilisé dans l'industrie que les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées. Les rejets anthropiques dans l'atmosphère (environ $300 \cdot 10^6$ kg/an) ont pour principale source les alkyles de Pb expulsés après combustion de l'essence, ainsi que les rejets sidérurgiques, ceux liés aux usines thermoélectriques et à l'incinération des déchets ménagers.

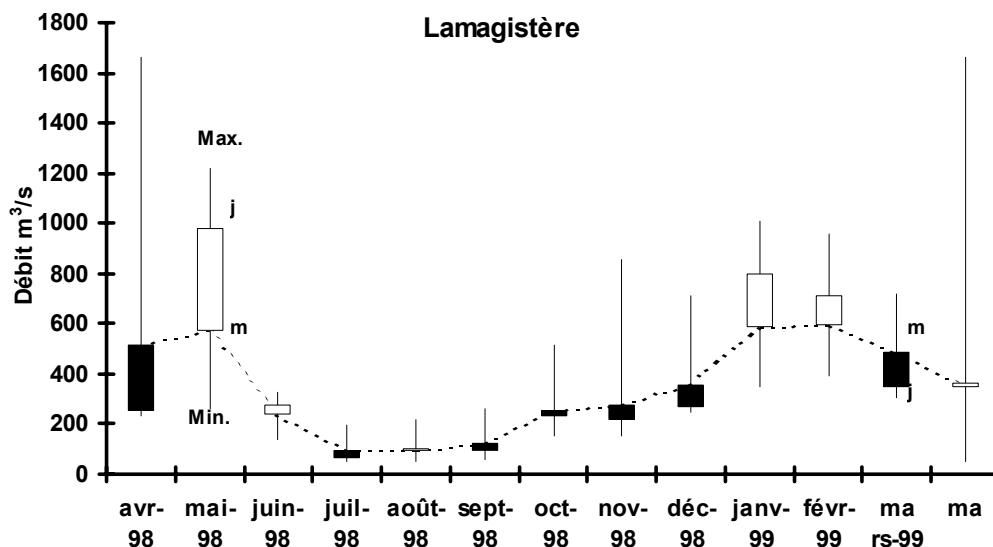
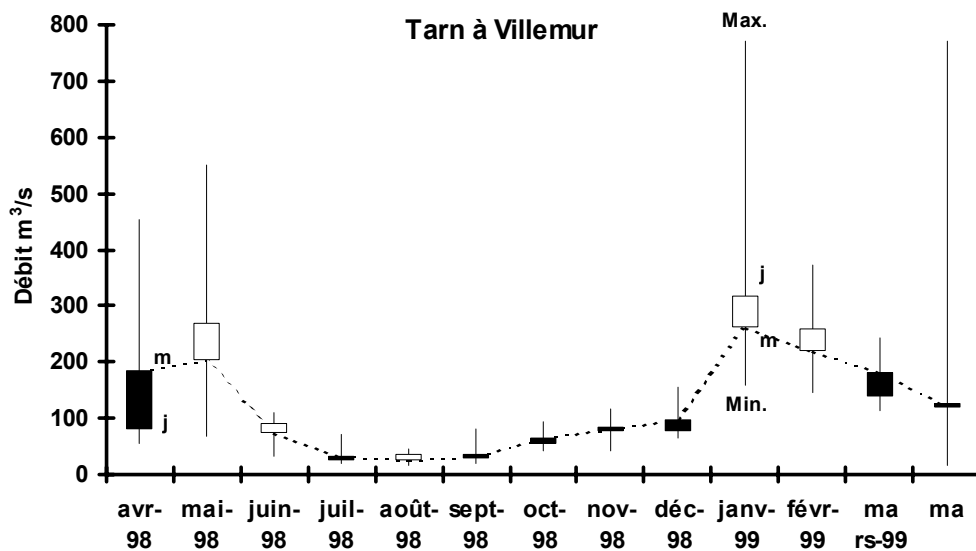
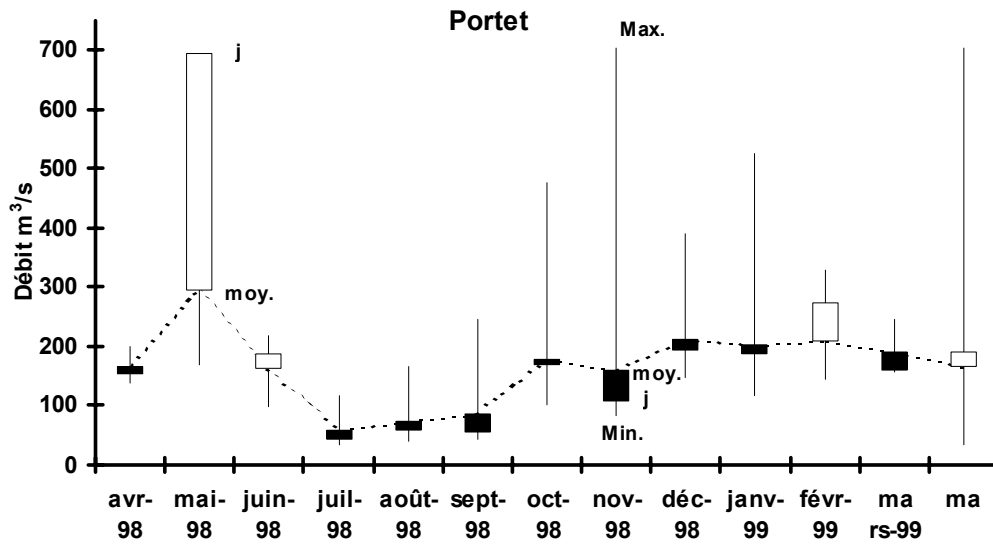
Considérations toxicologiques

Dans l'ancienne Grèce (2^{ème} siècle avant JC) le plomb était déjà connu comme élément toxique. Très utilisé par les Romains, il serait à l'origine du déclin de leur empire. L'intoxication chronique est la plus fréquente et est souvent liée à l'activité professionnelle. Par contre l'intoxication létale par ingestion alimentaire est rare. Le risque d'intoxication accidentelle chez l'enfant est réel s'il suce les peintures à base de Pb dont le goût est sucré. Le plomb étant susceptible de s'accumuler dans l'organisme, le danger n'est donc pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à l'accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques (Rodier, 1996). L'absorption de plomb par l'homme se fait indirectement par l'intermédiaire de la nourriture ou bien de façon plus directe par ingestion de sol (légumes souillés ...) et inhalation de poussières. Les céréales et l'eau constituent 35% de la dose journalière absorbée par l'homme (WHO, 1996). Dans certaines régions (exp. Derbyshire, Angleterre ; Oliver, 1997) 50% du Pb absorbé par les enfants l'est sous forme de poussières. La composition de ces poussières chargées en Pb confirme le rôle clefs des sols en ce qui concerne l'ingestion de cet élément par l'être humain. Selon WHO (1996) un adulte assimile en moyenne 20 à 282 $\mu\text{g}/\text{jour}$ de plomb alors qu'un enfant en assimile entre 9 et 278 $\mu\text{g}/\text{jour}$. Ces doses peuvent s'accroître significativement si la concentration en fer de son alimentation est trop faible (WHO, 1996). Au delà de 500 $\mu\text{g}/\text{jour}$, la dose de plomb absorbée est considérée comme « forte » (Oliver, 1997). Chez l'enfant, une concentration sanguine en plomb située entre 250 à 550 $\mu\text{g}/\text{l}$ indique un empoisonnement (WHO, 1996). Les enfants retiennent 40% à 50% du plomb ingéré contre 10 à 50% chez l'adulte.

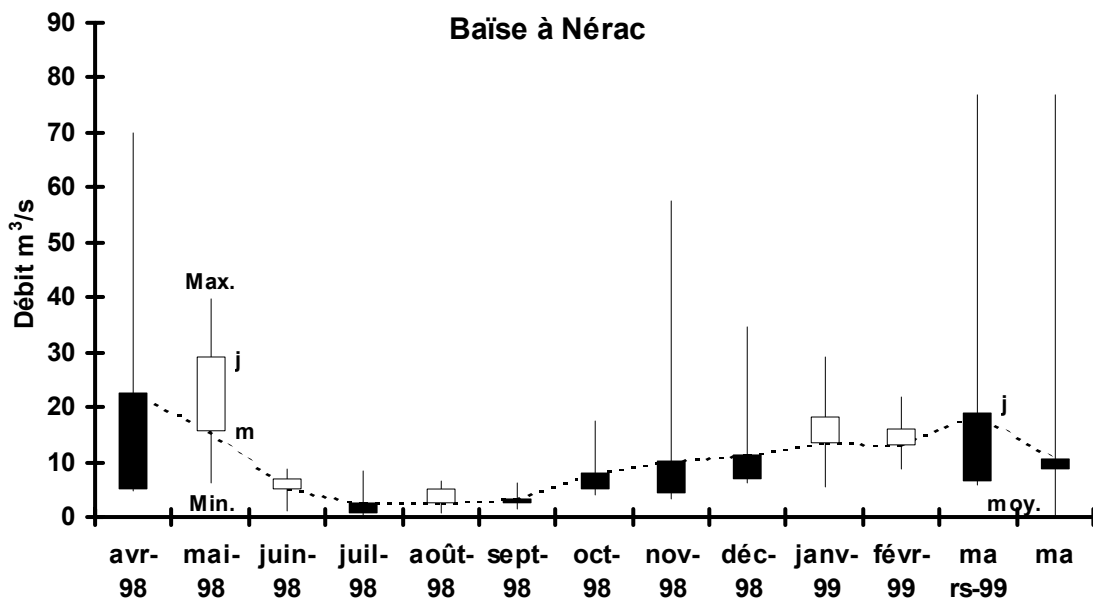
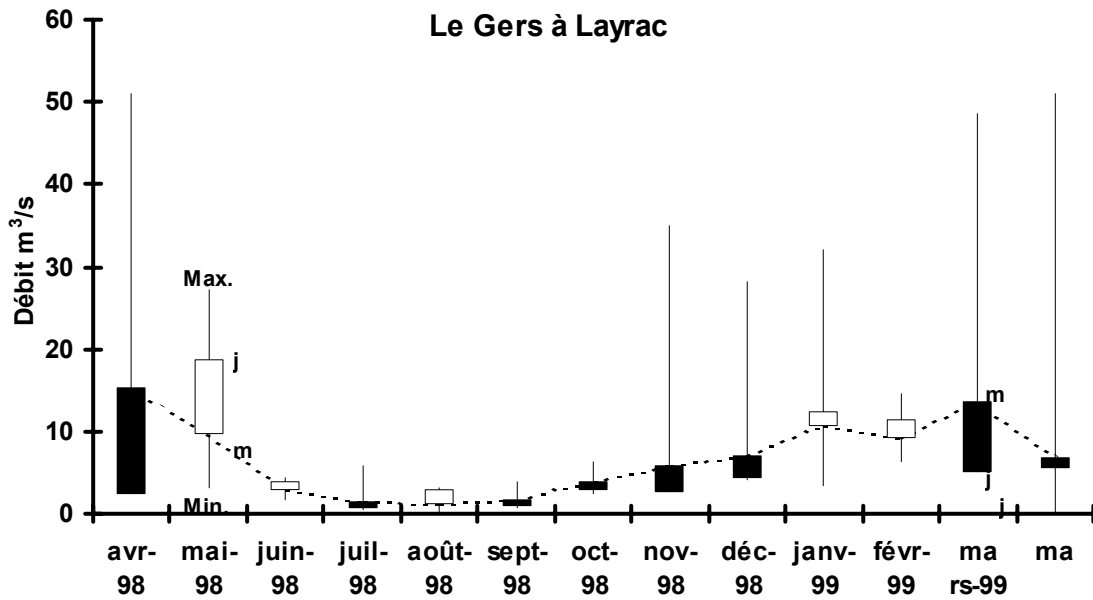
Le plomb a été le premier métal mis en relation avec des problèmes de natalité car il peut passer facilement à travers le placenta. Il affecte également le cerveau. Le Pb est la cause d'hyperactivité cérébrale et de déficiences motrices. Lorsque l'intoxication est sévère, il en résulte une altération de l'encéphalogramme et une encéphalopathie. Le système nerveux des enfants est particulièrement sensible au Pb. Chez eux la barrière entre le cerveau et le sang est incomplètement développée. Comparé à l'adulte, le plomb s'accumule plus facilement dans le cerveau de l'enfant ce qui cause alors un retard du développement chez eux.

En particulier chez l'enfant, le saturnisme (intoxication chronique par le plomb), cause des désordres métaboliques, des déficiences neurophysiologiques et affecte le système hématologique et rénal (Oliver, 1997 ; Rodier, 1996). Le plomb interfère avec l'assimilation du fer par l'organisme : il inhibe pas moins de cinq enzymes nécessaires à la synthèse de l'hème de l'hémoglobine. Il diminue la durée de vie des globules rouges en détériorant leur membranes. Ces différents phénomènes causent des anémies et des dégâts rénaux chez les sujets intoxiqués. Toutefois, chez l'adulte, l'effet le plus néfaste causé par Pb semble être l'hypertension, et ce, même si la concentration dans le sang n'excède pas 70 $\mu\text{g}/\text{l}$ (WHO, 1996 ; Oliver, 1997). Du fait de ses propriétés accumulatives dans le corps humain (accumulation de Pb liée à l'ingestion sur une longue période de temps de doses considérées comme non toxique), l'empoisonnement par le plomb est un problème de santé public de tout premier ordre dans de nombreuses régions du monde (Nriagu, 1988).

Annexe III 2 : Débits mensuels moyens (m et courbe ---), minimums (Min.), maximums (Max.) et débits moyens le jour (j) du prélèvement pour la Garonne et le Tarn.

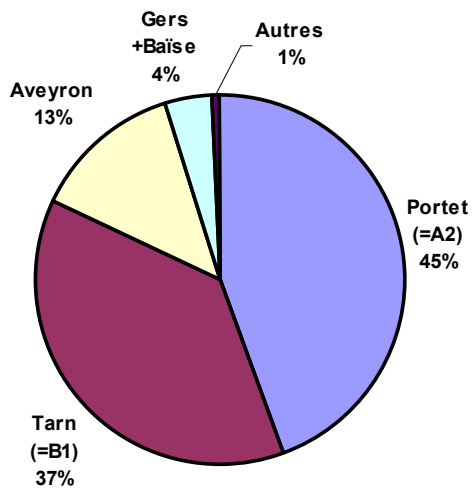


Annexe III 3 : Débits mensuels moyens (m et courbe ---), minimums (Min.), maximums (Max.) et débits moyens journaliers (j) du prélèvement pour le Gers et la Baïse.

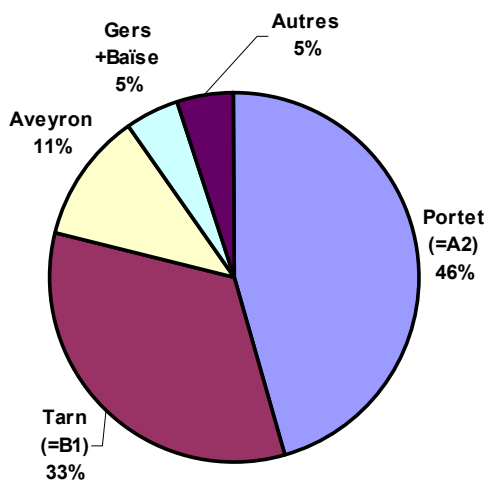


Annexe III 4 : Contributions des différentes rivières des sous bassins calculées à partir (1) des débits moyens interannuels, (2) des débits annuels (avril 1998, mars 1999).

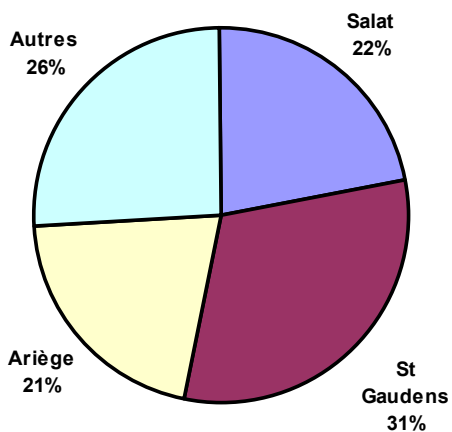
A (1)



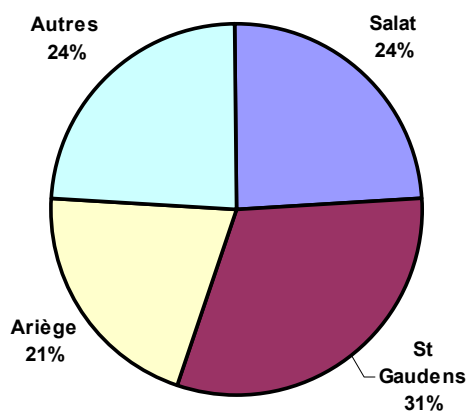
A (2)



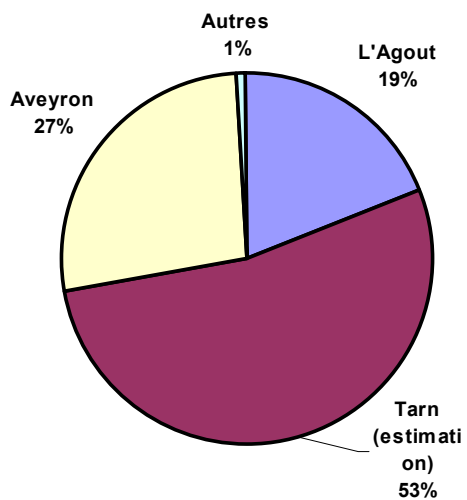
B (1)



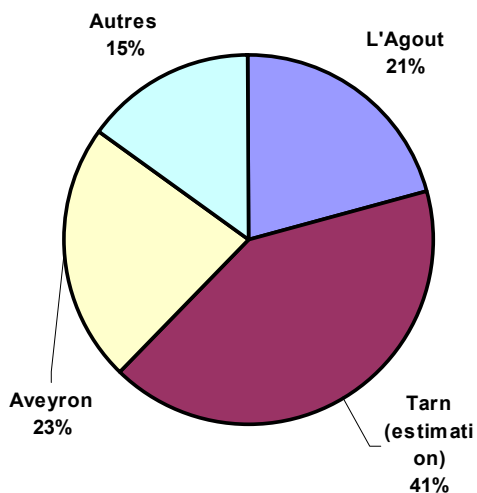
B (2)



C (1)

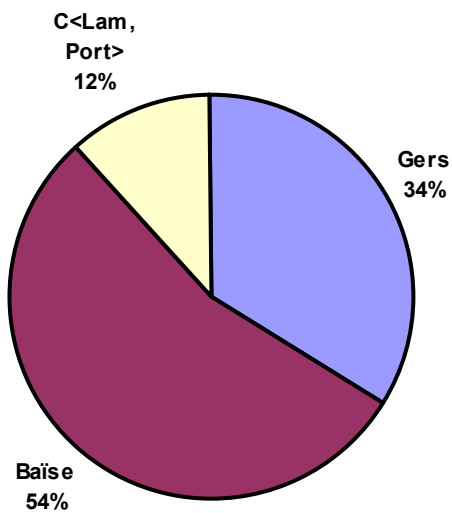


C (2)

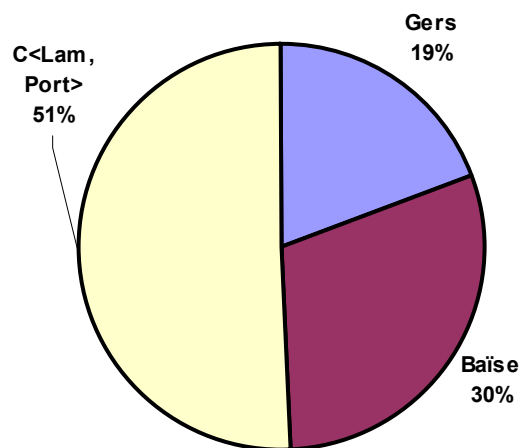


Annexe III 5 : Contributions du Gers et de la Baïse au sein de la zone de la plaine centrale calculée à partir de (1) les débits moyens interannuels, (2) des débits moyens (avril 1998, mars 1999).

(1)



(2)



Annexe III 6 : Dates de prélèvements des points d'échantillonnage ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

Site	Partie amont de la zone d'étude				
	n°1 : Ariège Pt Diable	n°2 : Salat	n°3 : Garn Roquefort	n°4 : Garn Muret	n°5 : Ariège Venerque
Superficie Km ²	1340	1 570	2 325	5 693	3 450
avril-98	9/4/98	9/4/98	9/4/98	9/4/98	9/4/98
mai-98	4/5/98	4/5/98	4/5/98	27/4/98	27/4/98
juin-98	28/5/98	28/5/98	28/5/98	28/5/98	28/5/98
juillet-98	20/7/98	20/7/98	20/7/98	20/7/98	20/7/98
août-98	18/8/98	18/8/98	18/8/98	18/8/98	18/8/98
septembre-98	23/9/98	23/9/98	23/9/98	23/9/98	23/9/98
octobre-98	21/10/98	21/10/98	21/10/98	21/10/98	23/10/98
novembre-98	24/11/98	24/11/98	24/11/98	24/11/98	24/11/98
décembre-98	16/12/98	16/12/98	16/12/98	16/12/98	16/12/98
janvier-99	20/1/99	20/1/99	20/1/99	21/1/99	21/1/99
février-99	25/2/99	25/2/99	25/2/99	25/2/99	25/2/99
mars-99	25/3/99	25/3/99	25/3/99	25/3/99	25/3/99

Site	Partie aval de la zone d'étude					
	n°6 : Tarn	n°7 : Agout	n°8 : Garn Pt Gagnac	n°9 : Gers	n°10 : Baïse	n°11 : Garn Prt St Marie
Superficie Km ²	6 203	2 897	11 142	1 195	2 538	34 008
avril-98	10/4/98	10/4/98	10/4/98	10/4/98	10/4/98	10/4/98
mai-98	7/5/98	7/5/98	5/5/98	5/5/98	5/5/98	5/5/98
juin-98	28/5/98	28/5/98	28/5/98	28/5/98	28/5/98	28/5/98
juillet-98	21/7/98	21/7/98	21/7/98	21/7/98	21/7/98	21/7/98
août-98	19/8/98	19/8/98	19/8/98	19/8/98	19/8/98	19/8/98
septembre-98	23/9/98	23/9/98	23/9/98	23/9/98	23/9/98	23/9/98
octobre-98	22/10/98	22/10/98	22/10/98	22/10/98	22/10/98	22/10/98
novembre-98	25/11/98	25/11/98	25/11/98	25/11/98	25/11/98	25/11/98
décembre-98	18/12/98	18/12/98	18/12/98	18/12/98	18/12/98	18/12/98
janvier-99	20/1/99	20/1/99	20/1/99	20/1/99	20/1/99	20/1/99
février-99	26/2/99	26/2/99	26/2/99	26/2/99	26/2/99	26/2/99
mars-99	25/3/99	25/3/99	25/3/99	25/3/99	25/3/99	25/3/99

Annexe III 7 : Débits et grandeurs ΔQ_j en % calculés pour l'ensemble des points de prélèvement et des stations utilisées pour la reconstruction des débits ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

Site 1 : l'Ariège à Foix			Site 2 : le Salat à Roquefort-sur-Garonne			Site 3 : la Garonne à Roquefort-sur-Garonne		
	Qm ³ /s	ΔQ_j		Qm ³ /s	ΔQ_j		Qm ³ /s	ΔQ_j
6/4/98	42.40	-11%	6/4/98	42.40	28%	6/4/98	62.41	12%
7/4/98	50.70	6%	7/4/98	36.80	12%	7/4/98	59.23	6%
8/4/98	50.80	6%	8/4/98	33.70	2%	8/4/98	57.35	3%
9/4/98	47.90	0%	9/4/98	33.00	0%	9/4/98	55.81	0%
10/4/98	44.00	-8%	10/4/98	30.40	-8%	10/4/98	50.91	-9%
11/4/98	36.10	-25%	11/4/98	37.80	15%	11/4/98	47.37	-15%
12/4/98	26.20	-45%	12/4/98	37.60	14%	12/4/98	47.95	-14%
1/5/98	62.00	-12%	1/5/98	118.00	1%	1/5/98	100.40	-11%
2/5/98	59.90	-15%	2/5/98	106.00	-9%	2/5/98	106.17	-5%
3/5/98	62.70	-11%	3/5/98	108.00	-8%	3/5/98	102.52	-9%
4/5/98	70.80	0%	4/5/98	117.00	0%	4/5/98	112.30	0%
5/5/98	71.20	1%	5/5/98	111.00	-5%	5/5/98	108.82	-3%
6/5/98	66.20	-6%	6/5/98	87.30	-25%	6/5/98	100.26	-11%
7/5/98	64.20	-9%	7/5/98	75.90	-35%	7/5/98	92.67	-17%
25/5/98	42.70	3%	25/5/98	38.50	-19%	25/5/98	87.34	-7%
26/5/98	42.10	1%	26/5/98	38.50	-19%	26/5/98	78.31	-16%
27/5/98	39.20	-6%	27/5/98	37.10	-22%	27/5/98	79.10	-16%
28/5/98	41.50	0%	28/5/98	47.30	0%	28/5/98	93.78	0%
29/5/98	48.70	17%	29/5/98	52.30	11%	29/5/98	96.87	3%
30/5/98	43.10	4%	30/5/98	41.60	-12%	30/5/98	89.24	-5%
31/5/98	31.60	-24%	31/5/98	43.60	-8%	31/5/98	98.16	5%
17/7/98	11.10	16%	17/7/98	10.70	14%	17/7/98	26.72	6%
18/7/98	10.10	6%	18/7/98	10.70	14%	18/7/98	26.65	6%
19/7/98	9.82	3%	19/7/98	10.20	9%	19/7/98	24.76	-2%
20/7/98	9.53	0%	20/7/98	9.37	0%	20/7/98	25.20	0%
21/7/98	9.53	0%	21/7/98	9.20	-2%	21/7/98	26.29	4%
22/7/98	10.20	7%	22/7/98	9.50	1%	22/7/98	28.29	12%
23/7/98	10.80	13%	23/7/98	8.95	-4%	23/7/98	26.85	7%
15/8/98	15.50	35%	15/8/98	10.60	-24%	15/8/98	23.43	-20%
16/8/98	16.00	39%	16/8/98	14.70	6%	16/8/98	35.54	21%
17/8/98	14.20	23%	17/8/98	14.20	2%	17/8/98	30.96	5%
18/8/98	11.50	0%	18/8/98	13.90	0%	18/8/98	29.35	0%
19/8/98	11.40	-1%	19/8/98	17.60	27%	19/8/98	27.55	-6%
20/8/98	10.70	-7%	20/8/98	12.70	-9%	20/8/98	27.26	-7%
21/8/98	13.40	17%	21/8/98	11.10	-20%	21/8/98	28.60	-3%
20/9/98	10.30	-1%	20/9/98	17.00	26%	20/9/98	24.98	-1%
21/9/98	10.70	3%	21/9/98	14.60	8%	21/9/98	24.22	-4%
22/9/98	10.70	3%	22/9/98	14.50	7%	22/9/98	23.09	-8%
23/9/98	10.40	0%	23/9/98	13.50	0%	23/9/98	25.21	0%
24/9/98	11.00	6%	24/9/98	12.70	-6%	24/9/98	24.21	-4%
25/9/98	10.90	5%	25/9/98	11.40	-16%	25/9/98	29.79	18%
26/9/98	18.90	82%	26/9/98	20.80	54%	26/9/98	88.29	250%

Site 1 : l'Ariège à Foix			Site 2 : le Salat à Roquefort-sur-Garonne			Site 3 : la Garonne à Roquefort-sur-Garonne		
	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj
18/10/98	36.50	-17%	18/10/98	42.70	7%	18/10/98	47.32	-2%
19/10/98	52.50	19%	19/10/98	51.10	28%	19/10/98	55.23	14%
20/10/98	47.60	8%	20/10/98	54.60	37%	20/10/98	54.02	12%
21/10/98	44.20	0%	21/10/98	39.80	0%	21/10/98	48.26	0%
22/10/98	36.80	-17%	22/10/98	32.70	-18%	22/10/98	43.39	-10%
23/10/98	30.90	-30%	23/10/98	30.40	-24%	23/10/98	40.73	-16%
24/10/98	32.40	-27%	24/10/98	26.50	-33%	24/10/98	38.57	-20%
21/11/98	38.90	6%	21/11/98	20.90	6%	21/11/98	32.97	-12%
22/11/98	24.00	-35%	22/11/98	18.20	-8%	22/11/98	30.47	-18%
23/11/98	25.60	-30%	23/11/98	18.90	-4%	23/11/98	30.60	-18%
24/11/98	36.70	0%	24/11/98	19.70	0%	24/11/98	37.29	0%
25/11/98	36.60	0%	25/11/98	28.80	46%	25/11/98	40.21	8%
26/11/98	29.50	-20%	26/11/98	61.20	211%	26/11/98	48.54	30%
27/11/98	27.40	-25%	27/11/98	52.50	166%	27/11/98	41.61	12%
13/12/98	65.00	68%	15/12/98	95.20	92%	13/12/98	82.01	75%
14/12/98	44.80	16%	16/12/98	70.00	41%	14/12/98	72.34	54%
15/12/98	47.80	24%	17/12/98	57.20	15%	15/12/98	56.45	20%
16/12/98	38.70	0%	18/12/98	49.70	0%	16/12/98	46.98	0%
17/12/98	33.50	-13%	19/12/98	45.30	-9%	17/12/98	43.55	-7%
18/12/98	40.20	4%	20/12/98	40.00	-20%	18/12/98	45.29	-4%
19/12/98	33.60	-13%	21/12/98	36.30	-27%	19/12/98	42.91	-9%
17/1/99	25.40	-16%	17/1/99	46.60	-5%	17/1/99	50.31	-2%
18/1/99	36.90	22%	18/1/99	81.60	67%	18/1/99	67.93	33%
19/1/99	38.50	27%	19/1/99	61.40	25%	19/1/99	57.50	12%
20/1/99	30.20	0%	20/1/99	49.00	0%	20/1/99	51.21	0%
21/1/99	30.90	2%	21/1/99	43.10	-12%	21/1/99	46.20	-10%
22/1/99	29.90	-1%	22/1/99	39.80	-19%	22/1/99	45.17	-12%
23/1/99	31.50	4%	23/1/99	33.50	-32%	23/1/99	42.52	-17%
22/2/99	59.70	21%	22/2/99	65.00	8%	22/2/99	58.73	-5%
23/2/99	75.20	53%	23/2/99	80.30	34%	23/2/99	72.41	18%
24/2/99	57.10	16%	24/2/99	73.30	22%	24/2/99	70.94	15%
25/2/99	49.20	0%	25/2/99	60.00	0%	25/2/99	61.52	0%
26/2/99	46.80	-5%	26/2/99	52.00	-13%	26/2/99	55.49	-10%
27/2/99	45.50	-8%	27/2/99	46.60	-22%	27/2/99	52.47	-15%
28/2/99	38.80	-21%	28/2/99	46.00	-23%	28/2/99	56.83	-8%
22/3/99	42.30	23%	22/3/99	32.50	8%	22/3/99	52.15	-3%
23/3/99	43.60	26%	23/3/99	30.90	3%	23/3/99	52.76	-2%
24/3/99	40.70	18%	24/3/99	28.30	-6%	24/3/99	51.34	-5%
25/3/99	34.50	0%	25/3/99	30.10	0%	25/3/99	53.86	0%
26/3/99	54.00	57%	26/3/99	37.90	26%	26/3/99	57.02	6%
27/3/99	44.70	30%	27/3/99	40.60	35%	27/3/99	56.81	5%
28/3/99	29.60	-14%	28/3/99	37.30	24%	28/3/99	51.90	-4%

Garn. à Valantine tot.		Ger à Aspet		Site 4 : La Garonne à Muret			Garn. à Portet		L'Ariège à Auterive	
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
60.00	12%	2.41	4%	6/4/98	98.36	12%	158.00	3%	54.30	-11%
56.70	6%	2.53	10%	7/4/98	93.11	6%	158.00	3%	59.70	-2%
54.80	2%	2.55	10%	8/4/98	88.96	1%	156.00	1%	62.10	1%
53.50	0%	2.31	0%	9/4/98	88.07	0%	154.00	0%	61.20	0%
48.60	-9%	2.31	0%	10/4/98	82.67	-6%	146.00	-5%	58.70	-4%
45.00	-16%	2.37	3%	11/4/98	84.32	-4%	147.00	-5%	58.10	-5%
45.60	-15%	2.35	2%	12/4/98	89.60	2%	146.00	-5%	51.10	-17%
94.10	-9%	6.30	-32%	24/4/98	139.95	-74%	199.00	-71%	52.90	-53%
100.00	-3%	6.17	-34%	25/4/98	128.21	-76%	193.00	-72%	58.70	-48%
96.10	-7%	6.42	-31%	26/4/98	133.83	-75%	201.00	-71%	59.50	-47%
103.00	0%	9.30	0%	27/4/98	540.53	0%	694.00	0%	112.00	0%
98.90	-4%	9.92	7%	28/4/98	354.41	-34%	487.00	-30%	107.00	-4%
93.10	-10%	7.16	-23%	29/4/98	248.57	-54%	346.00	-50%	82.90	-26%
87.00	-16%	5.67	-39%	30/4/98	237.55	-56%	330.00	-52%	78.60	-30%
85.30	-6%	2.04	-21%	25/5/98	128.21	-3%	188.00	1%	54.90	10%
76.40	-16%	1.91	-26%	26/5/98	121.26	-8%	178.00	-5%	51.80	4%
77.20	-15%	1.90	-26%	27/5/98	113.66	-14%	168.00	-10%	49.80	0%
91.20	0%	2.58	0%	28/5/98	132.25	0%	187.00	0%	50.00	0%
93.80	3%	3.07	19%	29/5/98	153.81	16%	217.00	16%	58.40	17%
86.90	-5%	2.34	-9%	30/5/98	132.50	0%	192.00	3%	55.00	10%
96.00	5%	2.16	-16%	31/5/98	150.12	14%	201.00	7%	46.50	-7%
25.80	6%	0.92	2%	17/7/98	32.69	19%	48.10	14%	13.30	-3%
25.70	6%	0.95	6%	18/7/98	31.46	15%	46.00	9%	13.00	-5%
23.80	-2%	0.96	7%	19/7/98	30.19	10%	44.40	5%	13.00	-5%
24.30	0%	0.90	0%	20/7/98	27.38	0%	42.10	0%	13.70	0%
25.40	5%	0.89	0%	21/7/98	30.70	12%	44.30	5%	12.70	-7%
27.40	13%	0.89	0%	22/7/98	29.78	9%	42.10	0%	11.40	-17%
26.00	7%	0.85	-5%	23/7/98	29.05	6%	40.90	-3%	10.80	-21%
22.80	-19%	0.63	-40%	15/8/98	32.52	-13%	55.40	-8%	21.60	7%
34.70	23%	0.84	-20%	16/8/98	38.07	2%	62.30	4%	22.20	10%
30.20	7%	0.76	-28%	17/8/98	55.91	50%	81.00	35%	22.90	13%
28.30	0%	1.05	0%	18/8/98	37.24	0%	59.90	0%	20.20	0%
26.60	-6%	0.95	-10%	19/8/98	50.46	35%	72.90	22%	19.50	-3%
26.50	-6%	0.76	-28%	20/8/98	38.97	5%	58.40	-3%	16.50	-18%
27.90	-1%	0.70	-33%	21/8/98	35.31	-5%	54.50	-9%	16.50	-18%
23.30	-3%	1.68	51%	20/9/98	43.23	34%	69.60	27%	21.40	22%
23.10	-4%	1.12	1%	21/9/98	35.60	11%	59.30	9%	18.80	7%
21.90	-9%	1.19	7%	22/9/98	34.55	7%	58.60	7%	19.10	9%
24.10	0%	1.11	0%	23/9/98	32.17	0%	54.60	0%	17.50	0%
23.20	-4%	1.01	-9%	24/9/98	28.69	-11%	52.70	-3%	18.80	7%
28.80	20%	0.99	-11%	25/9/98	30.42	-5%	54.10	-1%	18.40	5%
87.30	262%	0.99	-11%	26/9/98	56.83	77%	82.60	51%	20.40	17%

Garn. à Valantine tot.		Ger à Aspet		Site 4 : La Garonne à Muret			Garn. à Portet		L'Ariège à Auterive	
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
44.40	-3%	2.92	10%	18/10/98	92.05	-10%	150.00	-12%	51.80	-16%
51.80	14%	3.43	29%	19/10/98	90.48	-11%	166.00	-2%	68.70	12%
50.60	11%	3.42	29%	20/10/98	131.68	29%	209.00	23%	70.80	15%
45.60	0%	2.66	0%	21/10/98	102.08	0%	170.00	0%	61.60	0%
41.10	-10%	2.29	-14%	22/10/98	91.14	-11%	156.00	-8%	58.60	-5%
38.70	-15%	2.03	-24%	23/10/98	80.81	-21%	133.00	-22%	46.20	-25%
36.80	-19%	1.77	-33%	24/10/98	76.79	-25%	129.00	-24%	46.40	-25%
31.20	-13%	1.77	11%	21/11/98	65.91	19%	127.00	18%	53.90	20%
28.80	-19%	1.67	5%	22/11/98	58.19	5%	107.00	-1%	41.70	-8%
29.00	-19%	1.60	1%	23/11/98	53.29	-4%	93.10	-14%	32.60	-28%
35.70	0%	1.59	0%	24/11/98	55.43	0%	108.00	0%	45.10	0%
37.60	5%	2.61	64%	25/11/98	59.76	8%	117.00	8%	48.90	8%
44.60	25%	3.94	148%	26/11/98	122.12	120%	187.00	73%	52.60	17%
37.80	6%	3.81	140%	27/11/98	121.72	120%	184.00	70%	50.40	12%
75.50	76%	6.51	64%	13/12/98	234.02	92%	332.00	72%	89.40	42%
67.10	56%	5.24	32%	14/12/98	168.11	38%	251.00	30%	73.80	18%
52.10	21%	4.35	9%	15/12/98	138.73	14%	217.00	12%	69.90	11%
43.00	0%	3.98	0%	16/12/98	121.77	0%	193.00	0%	62.80	0%
40.10	-7%	3.45	-13%	17/12/98	111.75	-8%	175.00	-9%	55.40	-12%
42.20	-2%	3.09	-22%	18/12/98	100.13	-18%	164.00	-15%	56.70	-10%
39.90	-7%	3.01	-24%	19/12/98	96.63	-21%	160.00	-17%	55.70	-11%
46.30	-1%	4.01	-5%	18/1/99	192.30	70%	285.00	52%	75.60	22%
62.30	33%	5.63	34%	18/1/99	184.47	63%	291.00	55%	89.80	45%
52.70	12%	4.80	14%	18/1/99	142.76	26%	231.00	23%	74.10	19%
47.00	0%	4.21	0%	18/1/99	113.26	0%	188.00	0%	62.10	0%
42.30	-10%	3.90	-7%	18/1/99	107.78	-5%	182.00	-3%	62.60	1%
41.50	-12%	3.67	-13%	18/1/99	95.63	-16%	163.00	-13%	56.40	-9%
39.20	-17%	3.32	-21%	18/1/99	88.18	-22%	154.00	-18%	55.20	-11%
50.60	-9%	8.13	42%	22/2/99	133.34	-21%	219.00	-20%	75.10	-21%
64.50	16%	7.91	38%	22/2/99	198.06	18%	330.00	20%	119.00	26%
64.00	15%	6.94	21%	23/2/99	192.04	14%	313.00	14%	108.00	14%
55.80	0%	5.72	0%	24/2/99	167.95	0%	275.00	0%	94.70	0%
50.70	-9%	4.79	-16%	25/2/99	138.25	-18%	231.00	-16%	81.60	-14%
48.00	-14%	4.47	-22%	26/2/99	130.78	-22%	220.00	-20%	79.00	-17%
52.30	-6%	4.53	-21%	27/2/99	123.42	-27%	204.00	-26%	71.60	-24%
49.70	-3%	2.45	-4%	28/2/99	98.11	-6%	156.00	-2%	54.90	7%
50.40	-2%	2.36	-8%	22/3/99	109.45	5%	176.00	11%	63.50	23%
49.00	-4%	2.34	-9%	23/3/99	103.50	-1%	169.00	6%	62.50	21%
51.30	0%	2.56	0%	24/3/99	104.57	0%	159.00	0%	51.50	0%
54.10	5%	2.92	14%	25/3/99	112.92	8%	181.00	14%	65.00	26%
53.80	5%	3.01	18%	26/3/99	127.05	21%	199.00	25%	68.60	33%
48.90	-5%	3.00	17%	27/3/99	119.48	14%	176.00	11%	53.00	3%

La Louge à Muret		La Lèze à Labarthe		Site 5 : L'Ariège à Clermont le Fort			Site 6 : Le Tarn à Rabastens			Le Tarn à Villemur	
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
4.99	13%	0.35	11%	6/4/98	54.30	-11%	7/4/98	46.59	-20%	66.90	-18%
4.78	8%	0.41	31%	7/4/98	59.70	-2%	8/4/98	58.22	0%	82.30	0%
4.60	4%	0.35	10%	8/4/98	62.10	1%	9/4/98	66.19	14%	91.50	12%
4.42	0%	0.31	0%	9/4/98	61.20	0%	10/4/98	58.05	0%	82.00	0%
4.24	-4%	0.39	23%	10/4/98	58.70	-4%	11/4/98	40.93	-29%	62.60	-24%
4.14	-6%	0.45	42%	11/4/98	58.10	-5%	12/4/98	46.12	-21%	72.00	-12%
4.24	-4%	1.06	238%	12/4/98	51.10	-17%	13/4/98	61.87	7%	97.70	19%
5.60	-83%	0.55	-94%	24/4/98	52.90	-53%	4/5/98	290.60	66%	449.00	67%
5.55	-83%	0.54	-94%	25/4/98	58.70	-48%	5/5/98	237.80	36%	357.00	33%
6.97	-79%	0.70	-92%	26/4/98	59.50	-47%	6/5/98	199.80	14%	301.00	12%
32.90	0%	8.57	0%	27/4/98	112.00	0%	7/5/98	175.10	0%	269.00	0%
20.20	-39%	5.39	-37%	28/4/98	107.00	-4%	8/5/98	159.60	-9%	235.00	-13%
11.40	-65%	3.13	-63%	29/4/98	82.90	-26%	9/5/98	116.70	-33%	176.00	-35%
11.10	-66%	2.75	-68%	30/4/98	78.60	-30%	10/5/98	108.77	-38%	163.00	-39%
4.65	4%	0.24	-15%	25/5/98	54.90	10%	25/5/98	45.68	-17%	67.30	-26%
4.69	5%	0.25	-13%	26/5/98	51.80	4%	26/5/98	48.75	-12%	73.50	-19%
4.32	-3%	0,22	-24%	27/5/98	49.80	0%	27/5/98	64.03	16%	89.70	-2%
4.46	0%	0.29	0%	28/5/98	50.00	0%	28/5/98	55.13	0%	91.10	0%
4.44	0%	0.35	20%	29/5/98	58.40	17%	29/5/98	61.17	11%	96.30	6%
4.15	-7%	0.35	22%	30/5/98	55.00	10%	30/5/98	69.31	26%	94.00	3%
4.12	-8%	0.26	-9%	31/5/98	46.50	-7%	31/5/98	56.88	3%	100.00	10%
2.07	108%	0.04	52%	17/7/98	13.30	-3%	18/7/98	11.65	-15%	21.90	-11%
1.51	52%	0.03	22%	18/7/98	13.00	-5%	19/7/98	12.87	-6%	22.60	-8%
1.18	18%	0.03	11%	19/7/98	13.00	-5%	20/7/98	12.03	-12%	22.20	-9%
1.00	0%	0.03	0%	20/7/98	13.70	0%	21/7/98	13.74	0%	24.50	0%
0.87	-13%	0.03	7%	21/7/98	12.70	-7%	22/7/98	15.13	10%	24.30	-1%
0.89	-11%	0.03	19%	22/7/98	11.40	-17%	23/7/98	11.29	-18%	20.70	-16%
1.01	1%	0.04	41%	23/7/98	10.80	-21%	24/7/98	10.34	-25%	20.20	-18%
1.25	-47%	0.03	-66%	15/8/98	21.60	7%	16/8/98	19.57	44%	29.50	-16%
2.00	-16%	0.03	-66%	16/8/98	22.20	10%	17/8/98	14.65	8%	26.70	-24%
2.16	-9%	0.03	-61%	17/8/98	22.90	13%	18/8/98	6.60	-51%	25.50	-27%
2.38	0%	0.08	0%	18/8/98	20.20	0%	19/8/98	13.60	0%	35.10	0%
2.79	17%	0.15	94%	19/8/98	19.50	-3%	20/8/98	11.47	-16%	24.20	-31%
2.80	18%	0.13	65%	20/8/98	16.50	-18%	21/8/98	8.49	-38%	19.50	-44%
2.59	9%	0.10	29%	21/8/98	16.50	-18%	22/8/98	9.58	-30%	21.00	-40%
4.84	1%	0.13	3%	20/9/98	21.40	22%	20/9/98	14.64	-1%	28.20	-12%
4.77	-1%	0.13	0%	21/9/98	18.80	7%	21/9/98	12.52	-16%	28.50	-11%
4.82	0%	0.13	0%	22/9/98	19.10	9%	22/9/98	10.86	-27%	30.20	-6%
4.80	0%	0.13	0%	23/9/98	17.50	0%	23/9/98	14.84	0%	32.00	0%
5.09	6%	0.12	-5%	24/9/98	18.80	7%	24/9/98	14.67	-1%	23.50	-27%
5.17	8%	0.11	-13%	25/9/98	18.40	5%	25/9/98	12.78	-14%	26.10	-18%
5.24	9%	0.13	1%	26/9/98	20.40	17%	26/9/98	17.22	16%	30.90	-3%

La Louge à Muret		La Lèze à Labarthe		Site 5 : L'Ariège à Clermont le Fort			Site 6 : Le Tarn à Rabastens			Le Tarn à Villemur	
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
5.84	1%	0.31	-41%	20/10/98	70.80	53%	19/10/98	23.07	-13%	52.70	-5%
6.20	7%	0.62	17%	21/10/98	61.60	33%	20/10/98	28.39	7%	65.00	17%
5.88	2%	0.64	21%	22/10/98	58.60	27%	21/10/98	31.05	17%	66.90	21%
5.79	0%	0.53	0%	23/10/98	46.20	0%	22/10/98	26.52	0%	55.40	0%
5.84	1%	0.42	-21%	24/10/98	46.40	0%	23/10/98	26.01	-2%	51.20	-8%
5.65	-2%	0.34	-36%	25/10/98	47.40	3%	24/10/98	29.33	11%	54.30	-2%
5.51	-5%	0.30	-43%	26/10/98	47.90	4%	25/10/98	26.24	-1%	42.80	-23%
6.67	-5%	0.52	24%	21/11/98	53.90	20%	22/11/98	46.52	24%	80.40	0%
6.64	-6%	0.47	12%	22/11/98	41.70	-8%	23/11/98	37.47	-1%	68.30	-15%
6.77	-4%	0.45	6%	23/11/98	32.60	-28%	24/11/98	38.73	3%	77.00	-4%
7.05	0%	0.42	0%	24/11/98	45.10	0%	25/11/98	37.66	0%	80.20	0%
7.91	12%	0.43	2%	25/11/98	48.90	8%	26/11/98	36.43	-3%	86.40	8%
11.10	57%	1.18	182%	26/11/98	52.60	17%	27/11/98	46.09	22%	97.40	21%
10.30	46%	1.58	277%	27/11/98	50.40	12%	28/11/98	42.35	12%	106.00	32%
7.32	0%	1.26	17%	13/12/98	89.40	42%	15/12/98	28.32	-19%	71.50	-6%
7.87	7%	1.22	13%	14/12/98	73.80	18%	16/12/98	27.96	-20%	69.80	-9%
7.26	-1%	1.11	3%	15/12/98	69.90	11%	17/12/98	31.45	-10%	71.70	-6%
7.35	0%	1.08	0%	16/12/98	62.80	0%	18/12/98	34.94	0%	76.30	0%
6.80	-7%	1.05	-3%	17/12/98	55.40	-12%	19/12/98	46.17	32%	87.90	15%
6.21	-16%	0.96	-11%	18/12/98	56.70	-10%	20/12/98	25.84	-26%	64.60	-15%
6.72	-9%	0.95	-12%	19/12/98	55.70	-11%	21/12/98	37.40	7%	119.00	56%
10.30	13%	6.80	92%	18/1/99	75.60	22%	17/1/99	128.10	-42%	190.00	-40%
10.30	13%	6.43	82%	18/1/99	89.80	45%	18/1/99	149.70	-32%	260.00	-18%
9.70	7%	4.44	25%	18/1/99	74.10	19%	19/1/99	267.50	21%	377.00	19%
9.10	0%	3.54	0%	18/1/99	62.10	0%	20/1/99	221.00	0%	318.00	0%
8.66	-5%	2.96	-16%	18/1/99	62.60	1%	21/1/99	187.40	-15%	276.00	-13%
8.43	-7%	2.54	-28%	18/1/99	56.40	-9%	22/1/99	157.40	-29%	238.00	-25%
8.38	-8%	2.24	-37%	18/1/99	55.20	-11%	23/1/99	148.90	-33%	222.00	-30%
8.04	-5%	2.52	-35%	18/1/99	75.10	-21%	23/2/99	174.80	34%	371.00	43%
8.37	-1%	4.57	17%	22/2/99	119.00	26%	24/2/99	172.20	32%	339.00	31%
8.57	1%	4.39	13%	23/2/99	108.00	14%	25/2/99	153.90	18%	301.00	16%
8.46	0%	3.89	0%	24/2/99	94.70	0%	26/2/99	130.80	0%	259.00	0%
8.04	-5%	3.11	-20%	25/2/99	81.60	-14%	27/2/99	128.10	-2%	244.00	-6%
7.34	-13%	2.88	-26%	26/2/99	79.00	-17%	28/2/99	105.50	-19%	213.00	-18%
6.43	-24%	2.55	-34%	27/2/99	71.60	-24%	1/3/99	96.80	-26%	198.00	-24%
1.75	12%	1.24	-9%	28/2/99	54.90	7%	22/3/99	66.44	-19%	112.00	-20%
1.69	8%	1.36	-1%	22/3/99	63.50	23%	23/3/99	89.91	9%	151.00	8%
1.57	1%	1.43	4%	23/3/99	62.50	21%	24/3/99	100.24	22%	159.00	14%
1.56	0%	1.37	0%	24/3/99	51.50	0%	25/3/99	82.47	0%	140.00	0%
1.74	12%	1.34	-2%	25/3/99	65.00	26%	26/3/99	131.40	59%	202.00	44%
1.98	27%	1.37	0%	26/3/99	68.60	33%	27/3/99	172.31	109%	243.00	74%
2.11	35%	1.41	3%	27/3/99	53.00	3%	28/3/99	157.31	91%	217.00	55%

L'Agout à Lavour		Le Dadou à Montdragon		Site 7 : L'Agout en aval de Lavour (village de Giroussens)			Site 8 : La Garonne au Pont de Gagnac		
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj
18.00	-16%	2.31	-9%	7/4/98	20.31	-15%	7/4/98	158.18	6%
21.90	2%	2.18	-15%	8/4/98	24.08	1%	7/4/98	160.39	8%
23.20	8%	2.11	-17%	9/4/98	25.31	6%	7/4/98	153.06	3%
21.40	0%	2.55	0%	10/4/98	23.95	0%	7/4/98	149.06	0%
19.40	-9%	2.27	-11%	11/4/98	21.67	-10%	7/4/98	140.88	-5%
21.60	1%	4.28	68%	12/4/98	25.88	8%	7/4/98	149.08	0%
28.50	33%	7.33	187%	13/4/98	35.83	50%	7/4/98	142.87	-4%
121.00	55%	37.40	138%	4/5/98	158.40	69%	2/5/98	371.83	-14%
95.90	23%	23.30	48%	5/5/98	119.20	27%	3/5/98	355.62	-17%
82.30	5%	18.90	20%	6/5/98	101.20	8%	4/5/98	409.86	-5%
78.20	0%	15.70	0%	7/5/98	93.90	0%	5/5/98	430.18	0%
62.30	-20%	13.10	-17%	8/5/98	75.40	-20%	6/5/98	372.46	-13%
49.00	-37%	10.30	-34%	9/5/98	59.30	-37%	7/5/98	311.93	-27%
46.20	-41%	8.03	-49%	10/5/98	54.23	-42%	8/5/98	276.41	-36%
19.10	-42%	2.52	-12%	25/5/98	21.62	-40%	25/5/99	183.59	7%
22.30	-33%	2.45	-15%	26/5/98	24.75	-31%	26/5/99	171.22	0%
23.40	-29%	2.27	-21%	27/5/98	25.67	-29%	27/5/99	160.74	-6%
33.10	0%	2.87	0%	28/5/98	35.97	0%	28/5/99	171.35	0%
32.10	-3%	3.03	6%	29/5/98	35.13	-2%	29/5/99	209.74	22%
21.20	-36%	3.49	22%	30/5/98	24.69	-31%	30/5/99	195.77	14%
38.70	17%	4.42	54%	31/5/98	43.12	20%	31/5/99	190.89	11%
8.13	-10%	2.12	21%	18/7/98	10.25	-5%	18/7/98	34.27	4%
7.82	-13%	1.91	9%	19/7/98	9.73	-10%	19/7/98	33.45	2%
8.21	-9%	1.96	12%	20/7/98	10.17	-5%	20/7/98	33.55	2%
9.01	0%	1.75	0%	21/7/98	10.76	0%	21/7/98	32.90	0%
7.41	-18%	1.76	1%	22/7/98	9.17	-15%	22/7/98	31.95	-3%
7.58	-16%	1.83	5%	23/7/98	9.41	-13%	23/7/98	31.05	-6%
8.18	-9%	1.68	-4%	24/7/98	9.86	-8%	24/7/98	30.41	-8%
7.56	-60%	2.37	-5%	16/8/98	9.93	-54%	16/8/98	41.32	-20%
9.65	-49%	2.40	-4%	17/8/98	12.05	-44%	17/8/98	58.20	13%
16.70	-12%	2.20	-12%	18/8/98	18.90	-12%	18/8/98	50.97	-1%
19.00	0%	2.50	0%	19/8/98	21.50	0%	19/8/98	51.46	0%
10.70	-44%	2.03	-19%	20/8/98	12.73	-41%	20/8/98	48.55	-6%
9.11	-52%	1.90	-24%	21/8/98	11.01	-49%	21/8/98	42.89	-17%
9.55	-50%	1.87	-25%	22/8/98	11.42	-47%	22/8/98	42.06	-18%
11.70	-24%	1.86	0%	20/9/98	13.56	-21%	20/9/98	64.98	30%
14.20	-7%	1.78	-4%	21/9/98	15.98	-7%	21/9/98	56.24	12%
17.50	14%	1.84	-1%	22/9/98	19.34	13%	22/9/98	51.22	2%
15.30	0%	1.86	0%	23/9/98	17.16	0%	23/9/98	50.06	0%
7.08	-54%	1.75	-6%	24/9/98	8.83	-49%	24/9/98	48.44	-3%
11.70	-24%	1.62	-13%	25/9/98	13.32	-22%	25/9/98	48.82	-2%
11.80	-23%	1.88	1%	26/9/98	13.68	-20%	26/9/98	53.81	7%

L'Agout à Lavour		Le Dadou à Montdragon		Site 7 : L'Agout en aval de Lavour (village de Giroussens)			Site 8 : La Garonne au Pont de Gagnac		
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj
26.00	-4%	3.63	104%	19/10/98	29.63	3%	19/10/98	144.30	2%
33.60	24%	3.01	69%	20/10/98	36.61	27%	20/10/98	188.64	34%
34.10	26%	1.75	-2%	21/10/98	35.85	24%	21/10/98	162.94	15%
27.10	0%	1.78	0%	22/10/98	28.88	0%	22/10/98	141.17	0%
23.60	-13%	1.59	-11%	23/10/98	25.19	-13%	23/10/98	117.51	-17%
23.40	-14%	1.57	-12%	24/10/98	24.97	-14%	24/10/98	104.55	-26%
14.90	-45%	1.66	-7%	25/10/98	16.56	-43%	25/10/98	101.68	-28%
29.00	-23%	4.88	-1%	22/11/98	33.88	-20%	22/11/98	96.77	3%
26.00	-31%	4.83	-2%	23/11/98	30.83	-28%	23/11/98	79.69	-15%
33.70	-10%	4.57	-7%	24/11/98	38.27	-10%	24/11/98	82.29	-12%
37.60	0%	4.94	0%	25/11/98	42.54	0%	25/11/98	93.88	0%
45.10	20%	4.87	-1%	26/11/98	49.97	17%	26/11/98	146.62	56%
46.40	23%	4.91	-1%	27/11/98	51.31	21%	27/11/98	180.52	92%
57.70	53%	5.95	20%	28/11/98	63.65	50%	28/11/98	191.83	104%
36.30	3%	6.88	14%	15/12/98	43.18	4%	15/12/98	197.10	42%
35.20	0%	6.64	10%	16/12/98	41.84	1%	16/12/98	178.31	29%
33.90	-4%	6.35	5%	17/12/98	40.25	-3%	17/12/98	155.58	12%
35.30	0%	6.06	0%	18/12/98	41.36	0%	18/12/98	138.75	0%
35.70	1%	6.03	0%	19/12/98	41.73	1%	19/12/98	139.82	1%
31.20	-12%	7.56	25%	20/12/98	38.76	-6%	20/12/98	129.18	-7%
69.90	98%	11.70	93%	21/12/98	81.60	97%	21/12/98	234.35	69%
49.70	-36%	12.20	-39%	17/1/99	61.90	-36%	17/1/99	189.40	-15%
89.90	17%	20.40	3%	18/1/99	110.30	14%	18/1/99	236.71	6%
87.50	13%	22.00	11%	19/1/99	109.50	13%	19/1/99	307.60	38%
77.10	0%	19.90	0%	20/1/99	97.00	0%	20/1/99	222.83	0%
71.60	-7%	17.00	-15%	21/1/99	88.60	-9%	21/1/99	190.94	-14%
66.10	-14%	14.50	-27%	22/1/99	80.60	-17%	22/1/99	169.95	-24%
60.70	-21%	12.40	-38%	23/1/99	73.10	-25%	23/1/99	154.16	-31%
151.00	45%	45.20	87%	23/2/99	196.20	53%	23/2/99	300.99	28%
131.00	26%	35.80	48%	24/2/99	166.80	30%	24/2/99	320.66	36%
118.00	13%	29.10	20%	25/2/99	147.10	15%	25/2/99	288.50	23%
104.00	0%	24.20	0%	26/2/99	128.20	0%	26/2/99	235.45	0%
95.00	-9%	20.90	-14%	27/2/99	115.90	-10%	27/2/99	217.21	-8%
89.20	-14%	18.30	-24%	28/2/99	107.50	-16%	28/2/99	200.68	-15%
85.4	-18%	15.80	-35%	1/3/99	101.2	-21%	1/3/99	193.38	-18%
39.10	-23%	6.46	-1%	22/3/99	45.56	-21%	22/3/99	139.15	-3%
55.00	8%	6.09	-7%	23/3/99	61.09	6%	23/3/99	156.59	9%
53.10	4%	5.66	-13%	24/3/99	58.76	2%	24/3/99	149.98	4%
51.00	0%	6.53	0%	25/3/99	57.53	0%	25/3/99	143.99	0%
63.60	25%	7.00	7%	26/3/99	70.60	23%	26/3/99	149.25	4%
63.10	24%	7.59	16%	27/3/99	70.69	23%	27/3/99	182.96	27%
51.70	1%	7.99	22%	28/3/99	59.69	4%	28/3/99	167.23	16%

La Garn. à Verdun		La Save à Lara		L'Hers à Périole		Le Girou à Cepet		L'Aussonnelle à Seilh		Site 9 : Le Gers Layrac		
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj
162.00	6%	1.43	5%	1.17	-8%	0.95	-4%	0.27	-16%	7/4/98	2.90	16%
164.00	7%	1.43	5%	1.06	-17%	0.89	-10%	0.24	-25%	8/4/98	2.55	2%
157.00	3%	1.43	5%	1.37	8%	0.87	-12%	0.27	-15%	9/4/98	2.49	-1%
153.00	0%	1.36	0%	1.27	0%	0.99	0%	0.32	0%	10/4/98	2.51	0%
144.00	-6%	0.86	-36%	1.11	-13%	0.91	-8%	0.24	-24%	11/4/98	2.46	-2%
154.00	1%	1.59	17%	1.70	34%	0.90	-9%	0.73	133%	12/4/98	4.47	78%
149.00	-3%	2.90	113%	1.57	24%	1.00	1%	0.66	111%	13/4/98	22.60	800%
402.00	-10%	15.30	29%	7.52	131%	5.55	98%	1.80	110%	2/5/98	27.10	45%
390.00	-13%	23.90	101%	3.97	22%	4.10	46%	2.41	181%	3/5/98	23.00	23%
436.00	-3%	17.70	49%	3.43	5%	3.18	14%	1.83	114%	4/5/98	24.30	30%
449.00	0%	11.90	0%	3.26	0%	2.80	0%	0.86	0%	5/5/98	18.70	0%
387.00	-14%	8.97	-25%	2.69	-17%	2.25	-20%	0.63	-27%	6/5/98	15.50	-17%
324.00	-28%	7.06	-41%	2.40	-26%	2.03	-28%	0.58	-32%	7/5/98	12.70	-32%
287.00	-36%	6.01	-49%	2.29	-30%	1.83	-35%	0.46	-47%	8/5/98	10.90	-42%
187.00	6%	1.41	-10%	1.00	-51%	0.72	-55%	0.28	-42%	25/5/98	3.30	-12%
175.00	-1%	1.86	19%	0.96	-52%	0.66	-58%	0.30	-38%	26/5/98	3.18	-16%
164.00	-7%	1.30	-17%	0.99	-51%	0.67	-58%	0.29	-39%	27/5/98	3.34	-11%
177.00	0%	1.56	0%	2.02	0%	1.59	0%	0.48	0%	28/5/98	3.77	0%
216.00	22%	2.52	62%	1.81	-10%	1.61	1%	0.32	-33%	29/5/98	4.44	18%
201.00	14%	2.24	44%	1.40	-31%	1.31	-18%	0.28	-41%	30/5/98	3.94	5%
196.00	11%	2.19	40%	1.43	-29%	1.20	-25%	0.30	-38%	31/5/98	3.42	-9%
35.70	3%	0.40	-54%	0.73	13%	0,22	1%	0.09	30%	18/7/98	0.90	21%
36.20	4%	0.84	-4%	0.75	16%	0,22	5%	0.94	1224%	19/7/98	0.90	21%
35.50	2%	0.95	8%	0.68	6%	0.24	11%	0.08	13%	20/7/98	0.97	30%
34.70	0%	0.88	0%	0.64	0%	0.21	0%	0.07	0%	21/7/98	0.74	0%
33.60	-3%	0.86	-2%	0.58	-9%	0.16	-24%	0.05	-31%	22/7/98	0.58	-22%
32.80	-5%	0.88	1%	0.61	-5%	0.21	0%	0.04	-41%	23/7/98	0.66	-12%
32.40	-7%	1.11	26%	0.64	0%	0.20	-7%	0.04	-39%	24/7/98	0.59	-20%
43.90	-18%	1.58	14%	0.61	-13%	0.32	87%	0.08	-17%	16/8/98	1.40	-51%
60.70	13%	1.48	7%	0.65	-7%	0.30	74%	0.07	-21%	17/8/98	1.91	-34%
52.50	-2%	0.57	-59%	0.66	-6%	0,22	26%	0.09	-3%	18/8/98	2.06	-28%
53.80	0%	1.38	0%	0.70	0%	0.17	0%	0.09	0%	19/8/98	2.88	0%
51.10	-5%	1.61	17%	0.64	-8%	0,22	26%	0.09	-5%	20/8/98	2.88	0%
44.70	-17%	0.91	-34%	0.61	-13%	0.23	35%	0.06	-40%	21/8/98	2.05	-29%
43.70	-19%	0.70	-49%	0.59	-16%	0.28	60%	0.08	-18%	22/8/98	1.72	-40%
66.80	29%	0.91	17%	0.54	16%	0,22	-16%	0.16	16%	20/9/98	1.07	2%
58.10	12%	0.96	23%	0.53	13%	0.23	-11%	0.15	9%	21/9/98	0.98	-6%
53.00	3%	0.91	17%	0.48	3%	0.25	-5%	0.14	2%	22/9/98	0.94	-11%
51.70	0%	0.77	0%	0.47	0%	0.26	0%	0.13	0%	23/9/98	1.05	0%
49.90	-3%	0.61	-21%	0.46	-2%	0.26	-2%	0.13	0%	24/9/98	1.14	9%
50.40	-3%	0.60	-23%	0.59	27%	0.26	-2%	0.13	0%	25/9/98	1.04	-1%
56.20	9%	0.60	-23%	1.31	181%	0.29	11%	0.19	41%	26/9/98	1.05	0%

La Garn. à Verdun		La Save à Lara		L'Hers à Périole		Le Girou à Cepet		L'Aussonnelle à Seilh		Site 9 : Le Gers Layrac		
Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj		Qm ³ /s	ΔQj
147.00	2%	1.49	-14%	0.70	7%	0.32	24%	0.19	-2%	19/10/98	3.44	17%
192.00	33%	2.23	29%	0.65	-1%	0.29	12%	0.20	4%	20/10/98	3.77	28%
166.00	15%	1.96	13%	0.64	-2%	0.26	4%	0.20	2%	21/10/98	3.53	20%
144.00	0%	1.73	0%	0.65	0%	0.26	0%	0.19	0%	22/10/98	2.95	0%
120.00	-17%	1.45	-16%	0.60	-8%	0.26	0%	0.19	-2%	23/10/98	2.61	-12%
107.00	-26%	1.21	-30%	0.81	24%	0.25	-3%	0.18	-4%	24/10/98	2.43	-18%
104.00	-28%	0.94	-46%	0.84	28%	0.26	2%	0.28	45%	25/10/98	2.39	-19%
100.00	3%	1.86	20%	0.60	-35%	0.54	-2%	0.23	-24%	22/11/98	3.37	22%
82.70	-15%	1.65	6%	0.60	-35%	0.53	-3%	0.23	-24%	23/11/98	3.23	17%
85.20	-12%	1.56	1%	0.60	-35%	0.53	-4%	0.23	-24%	24/11/98	2.91	5%
97.20	0%	1.55	0%	0.92	0%	0.55	0%	0.30	0%	25/11/98	2.77	0%
151.00	55%	2.47	59%	0.88	-4%	0.67	23%	0.35	16%	26/11/98	3.26	18%
187.00	92%	4.43	186%	1.12	21%	0.64	16%	0.29	-5%	27/11/98	7.25	162%
203.00	109%	4.26	175%	3.59	289%	2.07	278%	1.25	311%	28/11/98	7.02	153%
204.00	41%	2.77	14%	1.90	0%	1.90	15%	0.33	18%	15/12/98	4.86	10%
185.00	28%	2.62	8%	1.90	0%	1.84	12%	0.33	18%	16/12/98	4.76	8%
162.00	12%	2.47	2%	1.90	0%	1.74	5%	0.31	10%	17/12/98	4.60	4%
145.00	0%	2.42	0%	1.90	0%	1.65	0%	0.28	0%	18/12/98	4.42	0%
146.00	1%	2.42	0%	1.90	0%	1.59	-4%	0.27	-4%	19/12/98	4.15	-6%
137.00	-6%	2.45	1%	2.67	41%	2.04	24%	0.66	135%	20/12/98	4.35	-2%
251.00	73%	5.76	138%	4.49	136%	5.22	216%	1.18	321%	21/12/98	7.12	61%
201.00	-16%	6.07	-13%	2.71	-44%	2.30	-40%	0.52	-5%	17/1/99	8.65	-30%
254.00	6%	7.81	13%	4.76	-2%	3.91	3%	0.81	47%	18/1/99	13.00	6%
329.00	38%	10.30	48%	5.60	15%	4.83	27%	0.67	21%	19/1/99	19.80	61%
239.00	0%	6.94	0%	4.87	0%	3.81	0%	0.55	0%	20/1/99	12.30	0%
205.00	-14%	5.98	-14%	4.37	-10%	3.22	-15%	0.50	-10%	21/1/99	9.93	-19%
183.00	-23%	5.60	-19%	4.13	-15%	2.85	-25%	0.47	-15%	22/1/99	8.81	-28%
166.00	-31%	4.91	-29%	3.87	-21%	2.62	-31%	0.44	-21%	23/1/99	7.88	-36%
314.00	26%	6.09	-7%	3.24	-9%	2.90	2%	0.78	39%	23/2/99	11.00	-3%
336.00	35%	8.02	22%	3.52	-1%	3.11	9%	0.69	22%	24/2/99	13.00	15%
305.00	22%	8.61	31%	4.06	14%	3.17	11%	0.67	18%	25/2/99	14.50	28%
249.00	0%	6.57	0%	3.57	0%	2.85	0%	0.56	0%	26/2/99	11.30	0%
230.00	-8%	5.97	-9%	3.54	-1%	2.78	-2%	0.50	-12%	27/2/99	9.64	-15%
213.00	-14%	6.14	-7%	3.18	-11%	2.56	-10%	0.44	-22%	28/2/99	9.68	-14%
206.00	-17%	6.80	4%	3.05	-15%	2.39	-16%	0.38	-32%	1/3/99	12.40	-47%
148.00	-3%	4.50	27%	2.35	-4%	1.66	-1%	0.35	-1%	22/3/99	6.04	21%
165.00	9%	4.17	18%	2.29	-7%	1.62	-3%	0.33	-5%	23/3/99	5.76	16%
158.00	4%	3.80	8%	2.23	-9%	1.68	1%	0.32	-9%	24/3/99	5.12	3%
152.00	0%	3.53	0%	2.46	0%	1.67	0%	0.35	0%	25/3/99	4.98	0%
160.00	5%	4.36	24%	3.14	28%	1.99	19%	1.26	262%	26/3/99	9.45	90%
194.00	28%	5.54	57%	2.90	18%	1.87	12%	0.73	109%	27/3/99	9.05	82%
178.00	17%	5.50	56%	2.63	7%	1.72	3%	0.92	164%	28/3/99	8.61	73%

Site 10 : La Baise en amont de Buzet			La Baise à Nerac		La Gélise à Mezin		L'Osse à Mouchan	
	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
7/4/98	9.84	-34%	5.57	8%	3.10	-64%	1.17	-3%
8/4/98	9.32	-38%	4.99	-3%	3.23	-62%	1.10	-8%
9/4/98	12.66	-15%	5.37	4%	6.21	-28%	1.08	-10%
10/4/98	14.98	0%	5.17	0%	8.61	0%	1.20	0%
11/4/98	11.82	-21%	4.97	-4%	5.64	-34%	1.21	1%
12/4/98	45.10	201%	11.00	113%	23.80	176%	10.30	758%
13/4/98	100.50	571%	34.20	562%	39.30	356%	27.00	2150%
2/5/98	71.70	35%	39.70	37%	19.10	33%	12.90	34%
3/5/98	89.00	68%	37.20	28%	30.50	112%	21.30	122%
4/5/98	85.10	61%	38.90	34%	26.30	83%	19.90	107%
5/5/98	53.01	0%	29.00	0%	14.40	0%	9.61	0%
6/5/98	39.98	-25%	24.20	-17%	8.87	-38%	6.91	-28%
7/5/98	32.67	-38%	20.20	-30%	7.20	-50%	5.27	-45%
8/5/98	28.65	-46%	18.10	-38%	6.18	-57%	4.37	-55%
25/5/98	9.35	-12%	6.03	-13%	2.43	-8%	0.89	-10%
26/5/98	9.21	-13%	6.02	-14%	2.33	-12%	0.86	-13%
27/5/98	9.73	-8%	6.35	-9%	2.39	-10%	0.99	0%
28/5/98	10.61	0%	6.97	0%	2.65	0%	0.99	0%
29/5/98	12.45	17%	8.81	26%	2.79	5%	0.85	-15%
30/5/98	10.90	3%	7.48	7%	2.58	-3%	0.84	-16%
31/5/98	10.24	-4%	6.79	-3%	2.65	0%	0.80	-19%
18/7/99	2.49	-5%	0.49	-38%	1.15	4%	0.85	16%
19/7/99	2.61	-1%	0.71	-11%	1.11	0%	0.80	9%
20/7/99	2.65	0%	0.78	-2%	1.11	0%	0.76	4%
21/7/99	2.63	0%	0.80	0%	1.11	0%	0.73	0%
22/7/99	2.59	-2%	0.81	2%	1.11	0%	0.67	-9%
23/7/99	2.32	-12%	0.48	-40%	1.09	-2%	0.75	4%
24/7/99	2.48	-6%	0.62	-22%	1.03	-7%	0.83	14%
16/8/98	5.45	-25%	2.68	-47%	1.38	11%	1.39	32%
17/8/98	5.78	-21%	3.38	-33%	1.30	5%	1.10	5%
18/8/98	4.63	-37%	2.17	-57%	1.34	8%	1.12	7%
19/8/98	7.30	0%	5.01	0%	1.24	0%	1.05	0%
20/8/98	6.23	-15%	4.45	-11%	1.12	-10%	0.66	-38%
21/8/98	5.36	-27%	3.72	-26%	1.04	-16%	0.60	-43%
22/8/98	5.28	-28%	3.47	-31%	1.05	-15%	0.76	-28%
20/9/98	3.17	-23%	1.68	-36%	1.33	6%	0.16	-31%
21/9/98	3.41	-17%	2.09	-21%	1.16	-7%	0.16	-33%
22/9/98	3.76	-9%	2.37	-10%	1.16	-7%	0.23	-4%
23/9/98	4.12	0%	2.63	0%	1.25	0%	0.24	0%
24/9/98	4.35	6%	2.78	6%	1.33	6%	0.24	2%
25/9/98	4.37	6%	2.80	6%	1.33	6%	0.24	1%
26/9/98	3.93	-4%	2.43	-8%	1.27	2%	0.23	-1%

Site 10 : La Baïse en amont de Buzet			La Baïse à Nerac		La Gélise à Mezin		L'Osse à Mouchan	
	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
19/10/98	9.48	23%	6.77	30%	2.11	4%	0.60	23%
20/10/98	9.00	16%	6.32	21%	2.10	4%	0.58	18%
21/10/98	8.82	14%	6.07	16%	2.23	10%	0.52	6%
22/10/98	7.73	0%	5.22	0%	2.02	0%	0.49	0%
23/10/98	7.29	-6%	4.90	-6%	1.93	-4%	0.46	-6%
24/10/98	6.33	-18%	4.03	-23%	1.88	-7%	0.42	-14%
25/10/98	6.40	-17%	4.11	-21%	1.87	-7%	0.42	-14%
22/11/98	8.45	13%	4.83	13%	2.55	9%	1.07	19%
23/11/98	8.10	8%	4.62	8%	2.46	6%	1.02	13%
24/11/98	7.57	1%	4.22	-1%	2.43	4%	0.92	2%
25/11/98	7.49	0%	4.26	0%	2.33	0%	0.90	0%
26/11/98	12.52	67%	8.37	96%	2.69	15%	1.46	62%
27/11/98	16.92	126%	12.50	193%	2.88	24%	1.54	71%
28/11/98	18.74	150%	12.10	184%	3.32	42%	3.32	268%
15/12/98	11.41	13%	7.65	13%	2.59	11%	1.17	14%
16/12/98	10.76	6%	7.20	7%	2.46	6%	1.10	7%
17/12/98	10.14	0%	6.69	-1%	2.38	2%	1.07	4%
18/12/98	10.11	0%	6.75	0%	2.33	0%	1.03	0%
19/12/98	9.61	-5%	6.17	-9%	2.43	4%	1.01	-2%
20/12/98	10.86	7%	6.59	-2%	2.83	21%	1.44	40%
21/12/98	25.90	156%	13.80	104%	7.36	216%	4.74	360%
17/1/99	19.26	-27%	14.10	-23%	3.01	-30%	2.15	-40%
18/1/99	39.55	50%	25.60	39%	5.71	33%	8.24	128%
19/1/99	36.73	40%	24.70	34%	6.85	59%	5.18	43%
20/1/99	26.31	0%	18.40	0%	4.30	0%	3.61	0%
21/1/99	21.76	-17%	15.10	-18%	3.75	-13%	2.91	-19%
22/1/99	18.83	-28%	12.70	-31%	3.39	-21%	2.74	-24%
23/1/99	16.27	-38%	10.80	-41%	3.10	-28%	2.37	-34%
23/2/99	45.30	58%	17.70	10%	16.00	137%	11.60	101%
24/2/99	38.53	35%	20.60	28%	9.35	39%	8.58	49%
25/2/99	40.04	40%	22.00	37%	9.82	45%	8.22	43%
26/2/99	28.61	0%	16.10	0%	6.75	0%	5.76	0%
27/2/99	24.71	-14%	14.50	-10%	5.51	-18%	4.70	-18%
28/2/99	29.59	3%	15.10	-6%	8.55	27%	5.94	3%
1/3/99	28.81	-51%	15.50	-4%	8.61	28%	4.70	-18%
23/3/99	14.06	12%	7.48	17%	4.13	5%	2.45	12%
24/3/99	13.62	9%	6.97	9%	4.36	11%	2.29	5%
25/3/99	11.99	-4%	5.77	-10%	4.00	2%	2.22	1%
26/3/99	12.51	0%	6.38	0%	3.94	0%	2.19	0%
27/3/99	16.35	31%	8.49	33%	4.65	18%	3.21	47%
28/3/99	20.02	60%	9.69	52%	7.22	83%	3.11	42%
29/3/99	20.47	64%	10.80	69%	7.03	78%	2.64	21%

Site 11 : La Garonne à Port Sainte Marie			La Garn. à Lamag.		Le Gers à Layrac		La Séoume à St Pierre	
	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
7/4/98	244.87	-4%	240.00	-4%	2.90	16%	1.97	-31%
8/4/98	250.66	-2%	246.00	-2%	2.55	2%	2.11	-26%
9/4/98	262.95	3%	258.00	3%	2.49	-1%	2.46	-13%
10/4/98	256.35	0%	251.00	0%	2.51	0%	2.84	0%
11/4/98	243.89	-5%	239.00	-5%	2.46	-2%	2.43	-14%
12/4/98	258.13	1%	251.00	0%	4.47	78%	2.66	-6%
13/4/98	324.40	27%	297.00	18%	22.60	800%	4.80	69%
2/5/98	1187.50	18%	1150.00	17%	27.10	45%	10.40	33%
3/5/98	1083.00	7%	1050.00	7%	23.00	23%	10.00	28%
4/5/98	1132.95	12%	1100.00	12%	24.30	30%	8.65	10%
5/5/98	1009.53	0%	983.00	0%	18.70	0%	7.83	0%
6/5/98	875.68	-13%	853.00	-13%	15.50	-17%	7.18	-8%
7/5/98	746.36	-26%	727.00	-26%	12.70	-32%	6.66	-15%
8/5/98	658.15	-35%	641.00	-35%	10.90	-42%	6.25	-20%
25/5/98	269.69	-4%	265.00	-4%	3.30	-12%	1.39	-15%
26/5/98	266.54	-5%	262.00	-5%	3.18	-16%	1.36	-17%
27/5/98	268.79	-4%	264.00	-4%	3.34	-11%	1.45	-12%
28/5/98	280.41	0%	275.00	0%	3.77	0%	1.64	0%
29/5/98	329.14	17%	323.00	17%	4.44	18%	1.70	4%
30/5/98	320.43	14%	315.00	15%	3.94	5%	1.49	-9%
31/5/98	309.88	11%	305.00	11%	3.42	-9%	1.46	-11%
18/7/98	59.62	-8%	58.60	-8%	0.90	21%	0.61	51%
19/7/98	63.21	-2%	62.10	-3%	0.90	21%	0.60	50%
20/7/98	67.07	4%	65.90	3%	0.97	30%	0.54	33%
21/7/98	64.71	0%	63.80	0%	0.74	0%	0.40	0%
22/7/98	61.93	-4%	61.20	-4%	0.58	-22%	0.33	-18%
23/7/98	63.47	-2%	62.70	-2%	0.66	-12%	0.47	15%
24/7/98	55.19	-15%	54.50	-15%	0.59	-20%	0.50	23%
16/8/98	78.48	-24%	77.00	-23%	1.40	-51%	1.80	18%
17/8/98	101.99	-1%	100.00	0%	1.91	-34%	1.64	8%
18/8/98	99.56	-3%	97.40	-3%	2.06	-28%	1.61	6%
19/8/98	102.93	0%	99.90	0%	2.88	0%	1.52	0%
20/8/98	97.22	-6%	94.20	-6%	2.88	0%	1.43	-6%
21/8/98	80.13	-22%	78.00	-22%	2.05	-29%	1.33	-13%
22/8/98	76.54	-26%	74.70	-25%	1.72	-40%	1.31	-14%
20/9/98	117.20	19%	116.00	19%	1.07	2%	0.13	2%
21/9/98	99.81	1%	98.70	1%	0.98	-6%	0.13	1%
22/9/98	98.16	-1%	97.10	0%	0.94	-11%	0.12	-5%
23/9/98	98.68	0%	97.50	0%	1.05	0%	0.13	0%
24/9/98	90.78	-8%	89.50	-8%	1.14	9%	0.14	9%
25/9/98	84.59	-14%	83.40	-14%	1.04	-1%	0.15	19%
26/9/98	93.23	-6%	92.00	-6%	1.05	0%	0.18	43%

Site 11 : La Garonne à Port Sainte Marie			La Garn. à Lamag.		Le Gers à Layrac		La Séoume à St Pierre	
	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj	Qm ³ /s	ΔQj
19/10/98	226.04	-4%	222.00	-5%	3.44	17%	0.60	82%
20/10/98	264.31	12%	260.00	12%	3.77	28%	0.54	63%
21/10/98	264.93	12%	261.00	12%	3.53	20%	0.40	22%
22/10/98	236.28	0%	233.00	0%	2.95	0%	0.33	0%
23/10/98	206.08	-13%	203.00	-13%	2.61	-12%	0.47	40%
24/10/98	189.93	-20%	187.00	-20%	2.43	-18%	0.50	50%
25/10/98	175.97	-26%	173.00	-26%	2.39	-19%	0.58	75%
22/11/98	237.68	6%	233.00	6%	3.37	22%	1.31	-7%
23/11/98	204.52	-9%	200.00	-9%	3.23	17%	1.29	-9%
24/11/98	193.26	-14%	189.00	-14%	2.91	5%	1.35	-4%
25/11/98	224.18	0%	220.00	0%	2.77	0%	1.41	0%
26/11/98	252.71	13%	248.00	13%	3.26	18%	1.45	3%
27/11/98	327.66	46%	319.00	45%	7.25	162%	1.41	0%
28/11/98	331.53	48%	322.00	46%	7.02	153%	2.51	78%
15/12/98	346.67	25%	339.00	26%	4.86	10%	2.81	13%
16/12/98	320.37	16%	313.00	16%	4.76	8%	2.61	5%
17/12/98	293.14	6%	286.00	6%	4.60	4%	2.54	2%
18/12/98	276.91	0%	270.00	0%	4.42	0%	2.49	0%
19/12/98	291.50	5%	285.00	6%	4.15	-6%	2.35	-6%
20/12/98	256.34	-7%	249.00	-8%	4.35	-2%	2.99	20%
21/12/98	412.32	49%	400.00	48%	7.12	61%	5.20	109%
17/1/99	530.41	-35%	519.00	-35%	8.65	-30%	2.76	-16%
18/1/99	555.81	-32%	539.00	-33%	13.00	6%	3.81	16%
19/1/99	1023.19	25%	1000.00	25%	19.80	61%	3.39	3%
20/1/99	816.58	0%	801.00	0%	12.30	0%	3.28	0%
21/1/99	689.12	-16%	676.00	-16%	9.93	-19%	3.19	-3%
22/1/99	574.90	-30%	563.00	-30%	8.81	-28%	3.09	-6%
23/1/99	524.81	-36%	514.00	-36%	7.88	-36%	2.93	-11%
23/2/99	972.64	34%	955.00	34%	11.00	-3%	6.64	8%
24/2/99	976.50	34%	957.00	35%	13.00	15%	6.50	6%
25/2/99	882.62	21%	862.00	21%	14.50	28%	6.12	0%
26/2/99	728.42	0%	711.00	0%	11.30	0%	6.12	0%
27/2/99	664.54	-9%	649.00	-9%	9.64	-15%	5.90	-4%
28/2/99	611.51	-16%	596.00	-16%	9.68	-14%	5.83	-5%
1/3/99	549.60	-57%	532.00	-57%	12.40	-47%	0.00	-44%
22/3/99	312.47	-12%	303.00	-12%	6.04	21%	3.43	36%
23/3/99	367.95	4%	360.00	4%	5.76	16%	2.19	-13%
24/3/99	378.63	7%	371.00	7%	5.12	3%	2.51	-1%
25/3/99	353.51	0%	346.00	0%	4.98	0%	2.53	0%
26/3/99	457.25	29%	436.00	26%	9.45	90%	11.80	366%
27/3/99	575.93	63%	558.00	61%	9.05	82%	8.88	251%
28/3/99	528.20	49%	512.00	48%	8.61	73%	7.59	200%

Annexe III 8 : Débits et grandeurs ΔQ_j en % calculés pour les sites de prélèvement n°4 et n°5, ainsi que les stations utilisées pour la reconstruction des débits le 04/05/98 ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

	Site 4 : La Garonne à Muret		Garn. à Portet		L'Ariège à Auterive		La Louge à Muret		La Lèze à Labarthe		Site 5 : L'Ariège à Clermont le Fort		
	Qm ³ /s	ΔQ_j	Qm ³ /s	ΔQ_j	Qm ³ /s	ΔQ_j	Qm ³ /s	ΔQ_j	Qm ³ /s	ΔQ_j	Qm ³ /s	ΔQ_j	
1/5/98	251.49	-5%	354.00	-10%	89.50	-20%	9.57	-30%	3.44	-4%	1/5/98	89.50	-20%
2/5/98	236.11	-11%	341.00	-13%	88.50	-21%	12.50	-8%	3.89	9%	2/5/98	88.50	-21%
3/5/98	234.82	-11%	343.00	-13%	92.90	-17%	12.20	-10%	3.08	-14%	3/5/98	92.90	-17%
4/5/98	263.82	0%	393.00	0%	112.00	0%	13.60	0%	3.58	0%	4/5/98	112.00	0%
5/5/98	267.60	1%	395.00	1%	114.00	2%	10.50	-23%	2.90	-19%	5/5/98	114.00	2%
6/5/98	219.15	-17%	331.00	-16%	101.00	-10%	8.61	-37%	2.24	-37%	6/5/98	101.00	-10%
7/5/98	190.90	-28%	290.00	-26%	89.90	-20%	7.49	-45%	1.71	-52%	7/5/98	89.90	-20%

Annexe III 9 : Critiques de la variable ΔQ_j telle que définie dans le paragraphe A.2.1. 1) et calculée dans l'Annexe III 8, par site d'échantillonnage

➤ Une stabilité de ΔQ_j sur les stations de reconstruction des débits d'un point de prélèvement sera gage d'une reconstitution correcte des débits.

➤ Au contraire, des variations brutales de cette grandeur, à l'échelle de la journée, signifient crue ou décrue brutale et donc reconstitution erronée des débits.

➤ Lorsque ΔQ_j (le jour du prélèvement) passe de façon continue de valeurs positives, à zéro, puis à des valeurs négatives, cela signifie que l'échantillonnage a été effectué lors d'une montée de crue. Si les variations s'effectuent dans le sens inverse, il s'agit, au contraire, d'une décrue.

➤ Si ΔQ_0 est encadré par des valeurs positives c'est que le prélèvement a été réalisé en plein étiage. Au contraire, si ce sont des valeurs négatives qui l'entourent, il s'agit du paroxysme d'une crue.

➤ Si A est la station de mesure des débits sur la rivière prélevée, B et C celles sur les tributaires, et E le point de prélèvement sur cette même rivière, trois cas de figure peuvent se présenter :

– **Cas 1 :** La station de mesure des débits A est en amont du point de prélèvement E.

On aura alors une reconstruction des débits (si B et C sont les affluents) du type $E = A + B + C$. C'est le cas des points d'échantillonnages n°3, n°7, n°10 et n°11. La reconstruction des débits sera alors correcte si les débits sont stables les jours j-i dans les stations amonts.

– **Cas 2 :** La station de mesure des débits A est en aval du point de prélèvement E.

On aura alors une reconstruction des débits (si B et C sont les affluents) du type $E = A - B - C$. C'est le cas des sites d'échantillonnages n°4, n°6, n°8. La reconstruction des débits sera alors correcte si les débits sont stables les jours j+i dans les stations en aval.

– **Cas 3 :** La station de mesure des débits est proche du point de prélèvement avec aucun affluent entre les deux.

La reconstitution n'est pas nécessaire. Toutefois, il sera bon d'examiner la stabilité des débits dans cette fenêtre de +/- 3 jours en vue de l'établissement des bilans de masse. On se retrouvera dans les 2 cas précédemment décrit :

• **Cas 1 bis :** Si la station de mesure des débits est en amont du point de prélèvement, les débits doivent être stables sur une plage j-i (cas du site n°5).

• **Cas 2 bis :** Si au contraire elle est en aval, ces derniers doivent être stables sur la plage j+i (cas des sites n°1, n°2 et n°9).

Cependant, dans ces deux derniers cas, une proximité géographique suffisante doit nous permettre de nous affranchir de cette plage de temps.

Dans le cas idéal où l'ensemble des points d'échantillonnage sont stables dans cette fenêtre de +/- 3 jours, on peut considérer que l'on se trouve dans un état pseudo stationnaire sur l'ensemble du bassin étudié. Une telle configuration lors d'un prélèvement mensuel confèrera une certaine légitimité au bilan de masse (débits \times concentrations) que l'on doit calculer.

Avant d'examiner les variations de ΔQ_j pour chaque site, il est bon de faire quelques remarques préliminaires concernant les tournées de prélèvement ; en particulier, sur le jour (Annexe III 6) et l'ordre chronologique dans lesquelles elles ont été réalisées. Les prélèvements ont été répartis en deux blocs (deux tournées) au sein de la zone d'étude : le bloc amont (points n°1 à n°5) le bloc aval (points n°6 à n°11).

– Le bloc aval a été prélevé le même jour j ou à des jours $j+1$ voire $j+2$ par rapport au bloc amont. Au sein des blocs, chaque tournée a été effectuée de l'amont vers l'aval.

Cela assure une certaine cohérence spatio-temporelle dans notre démarche de prélèvement en vertu du principe de temps de descente des masses d'eau déjà explicité précédemment.

– Toutefois, certains points dérogent aux deux règles précédentes.

Pour des raisons matérielles, ils n'ont pas pu être échantillonnés en temps voulu. Il s'agit de la campagne de mai pour laquelle les points 4 et 5 ont été prélevés le 27/04/98 au lieu du 04/05/98 ainsi que des points 6 et 7 prélevés le 07/05/98 au lieu du 05/05/98. Ainsi que la campagne d'octobre où le point 5 a été échantillonné le 23/10/98 au lieu du 21/10/98. Pour la campagne de mai, le cas des points 6 et 7 semble préoccupant du fait du décalage en temps de 7 jours. Celui des points 6 et 7 l'est également car étant placés en amont de leur bloc, ces deux points auraient dû être prélevés avant les autres points du bloc (matin du jour j ou à $j-1$). Le cas du point 5 semble moins litigieux car positionné en aval du bloc de prélèvement.

Sites n°1, n°2 et n°9, entrant dans le cas 2 bis :

– Site n°1 :

Lors de la campagne de septembre à $j+3$, la valeur de ΔQ_j monte à 82%.

Lors de la campagne de mars à $j+1$, la valeur de ΔQ_j monte à 57%.

Sur ce site, la station de mesure des débits à Foix est suffisamment proche du site de prélèvement pour affirmer que les débits le jour j sont « similaires » en ces deux points. Cependant, le doute subsiste pour la campagne de mars. Il se peut que nous ayons prélevé dans un pic de crue. Un petit calcul très simple pourrait être réalisé à l'aide du débit de la section de mouillage et de la distance entre ces deux points afin de calculer le temps de transfert. Si le temps de transfert est égal à $i=1$ alors nous avons échantillonné un pic de crue. Malheureusement, nous ne disposons pas de la section de mouillage le jour $j+1$ (ou de la vitesse) à la station de mesure des débits.

– Site n°2 :

Lors de la campagne de septembre à $j+3$, la valeur de ΔQ_j monte à 54%.

Lors de la campagne de novembre de $j+1$ à $j+3$, ΔQ_j prend respectivement les valeurs de 46%, 211% et 166%.

Pour ce derniers cas, il s'agit d'une montée de crue progressive de 20m^3 à 60m^3 que l'on ne peut classer comme un événement brutal. D'autre part, station de mesure de débits et point de prélèvement étant proches les temps de transfert sont inférieurs à trois jours.

– Site n°9 :

On observe des montées de crues impulsives entre 100% et 150% (voire 800%) à $j+1$, $j+2$ et $j+3$ en avril, novembre et mars, ainsi qu'une remontée singulière à 61% à $j+3$ en décembre. Là encore, la proximité du point de prélèvement et de la station de mesure doit assurer un temps de transfert entre ces points inférieur à 1 jour et donc en quelque sorte écarter ces phénomènes de montée des eaux violentes sur notre site de prélèvement.

Sites n°3, n°7, n°10 et n°11 entrant dans le cas 1 (stabilité les jours $j-i$) :

– Site n°3 :

Aucun événement brutal n'est décelé sur ce site mis à part une décrue progressive en décembre. A noter que les deux stations de mesure des débits servant à la reconstitution, suivent lors de cette décrue cette même tendance.

– Site n°7 :

Trois évènements sont remarquables lors du prélèvement mais ils ne peuvent pas être considérés comme violents : deux décrues progressives sur 6 jours en mai et février (Agout et Dadou suivent la même tendance) et un prélèvement lors d'une légère crue en août.

Sur ce site, comme on vient de préciser, la campagne de mai a été effectuée le 07/05/98 au lieu du 05/05/98. Entre ces deux dates, l'Agout et Dadou sont en décrue relativement lente. Il est bon de noter que le débit du 05/05/98 est supérieur à celui du 07/05/98 de 27%. Même si cette valeur est proche de l'erreur que l'on peut commettre sur la reconstitution des débits, il faudra tout de même examiner si cela a une incidence notable sur le débit moyen annuel.

– Site n°10 :

Des crues brutales ($\Delta Q_j > 100\%$) et donc perturbatrices pour la reconstruction des débits ont lieu : en mai et en février sur la Gélize et l'Osse respectivement à j-2 et j-3 et sur l'Osse en janvier à j-2. La Baise à Nérac n'est affectée d'aucun événement brutal. Il semble bien donc qu'il s'agit de phénomènes hydrologiques locaux et courts situés sur les bassins de la Gélize et l'Osse. En ce qui concerne janvier, l'Osse ne représente que 20% de la somme des flux, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs cumulées lors de la reconstruction. Concernant les crues de mai et de février, le cumul Gélize + Osse représente respectivement 56% et 45% du flux total ce qui n'est pas négligeable. Cependant, en admettant que les stations sont suffisamment rapprochées et donc que les temps de descente sont inférieurs à un jour, ces perturbations n'ont probablement pas influencé la reconstruction des débits.

– Site n°11 :

Que ce soit sur la Garonne à Lamagistère, le Gers et la Séoume, aucune montée inopinée n'a lieu les jours j-i précédents le jour j de prélèvement.

Sites n°4, n°6, n°8 entrant dans le cas de figure 2 (stabilité les jours j+i) :

– Sites n°4 :

Après examen des valeurs de ΔQ_j sur les 4 stations de mesures, quelques anomalies peuvent nuire à la reconstruction des débits :

- Sur la Garonne à Portet, la crue brutale (120%) pour la campagne de novembre en j+2 et j+3. Là encore, Portet et Muret n'étant distants que de quelques kilomètres, le temps de transfert de la masse est plus proche d'une journée que de deux ou trois.

- Sur la Lèze, des épisodes de montée des eaux soudains ($100\% < \Delta Q_j < 200\%$) et isolés en avril, août et novembre (simultanément avec la Garonne à Muret) mais qui n'affecteront en rien la reconstruction des débits. Ils ne dépasseront jamais 1.2% du flux total et rentrent donc dans la marge d'erreur.

- Le fait le plus marquant sur ce site est que le prélèvement de la campagne de mai a été effectué le 27/04/98 au lieu du 04/05/98 sur les autres points amonts du bloc d'échantillonnage (n°1 à 3). Aux vues des variations cohérentes et simultanées de ΔQ_j sur les 4 stations, il s'agit d'une crue généralisée sur les 4 rivières, ce qui valide la reconstitution des débits sur le site 4. Cependant, le prélèvement a été réalisé en plein pic de crue annuelle (plus fort débit enregistré sur l'année) à 540 m³/s alors que le débit le 05/05/98 sera de 265 m³/s. Les deux régimes hydrologiques sont bien différents. Le premier relève d'une crue brutale, le deuxième s'inscrit dans la décrue (légère remontée des débits dans la décrue, voir Annexe III 8). Comme on le verra dans le paragraphe suivant, le prélèvement d'un événement hydrologique de cette ampleur ne sera pas sans conséquence sur la représentativité des débits et donc sur l'estimation des flux à l'échelle annuelle. Il en résultera notamment une surestimation des MES (matières en suspensions) en ce point, par rapport aux autres points qui, eux, pour cette campagne de mai, ont été échantillonnés dans une période hydrologique plus calme.

– Sites n°6 :

Les principaux épisodes hydrologiques remarquables sont :

- Une montée des eaux qui est fort heureusement progressive de $j+1$ à $j+3$ lors de la campagne de mars sur le Tarn.
- Une crue brutale sur le Dadou, en avril, avec des valeurs de ΔQ_j qui passent de 68% à $j+2$ pour atteindre 190% à $j+3$. Mais le Dadou, dans ces deux cas, ne représente pas plus de 15% du flux total.
- Une crue simultanée et brutale (95%) sur l'Agout et le Dadou en décembre. Cependant, cette crue a lieu à $j+3$, or le temps de transfert entre les stations est inférieur à un jour.

Sur ce site la campagne de mai a également été effectuée le 07/05/98 au lieu du 05/05/98. Entre ces deux dates, Tarn, Agout et Dadou sont en décrue relativement lente, il est bon de noter que le débit du 05/05/98 est supérieur à celui du 07/05/98 de 36%. Il faudra examiner si cela a une incidence notable sur le débit moyen annuel.

– Sites n°8 :

Des crues locales et soudaines ont lieu en avril sur la Save et l'Aussonnelle, en septembre sur l'Hers et à fin mars sur l'Aussonnelle ; mais ces crues ne dépassent pas 2.5% du flux total.

On constate également des crues généralisées sur les cinq stations ; une première progressive de $j+1$ à $j+3$ en novembre et une seconde brusque sur une journée à $j+3$. Toutefois, le synchronisme de ces phénomènes sur les cinq stations assure une cohérence au modèle hydrologique de reconstruction des débits.

En ce point, un des problèmes principaux de la reconstitution des débits réside dans le fait qu'il se situe juste en aval de la zone urbaine toulousaine. Les pompages et autres rejets liés à l'activité industrielle et domestique de l'agglomération toulousaine sont difficilement évaluables tant en volume qu'en fréquence. Ces inconnues, cyclicités et volumes des rejets et des prélèvements lors du passage de la Garonne dans Toulouse, génère une certaine instabilité et incertitude aux débits en ce site. A Verdun (station utilisée pour la reconstitution), 20km à vol d'oiseau après Gagnac (site de prélèvement), ces variations sont lissées car la Garonne reprend un régime plus naturel (drainage du bassin).

Site n°5 entrant dans le cas de figure 1 bis (stabilité les jours $j-i$) :

– Site n°5 :

Aucun événement hydrologique brutal n'est décelé. Toutefois, il faut examiner les débits lors des campagnes de mai et d'octobre au cours desquels les jours de prélèvement ont été décalés par rapport aux autres sites du bloc amont d'échantillonnage.

En ce qui concerne le prélèvement du mois de mai effectué le 27/04/98 au lieu du 04/05/98 sur les autres sites amonts d'échantillonnage (n°1 à 3), les débits restent inchangés ces deux jours (112 m³/s). Cependant, le prélèvement du 27/04/98 s'inscrit dans un contexte de montée de crue de 50% par rapport à $j-1$, $j-2$ et $j-3$ alors que celui du 04/05/98 fait suite à une légère décrue de 30%. Il est également bon de noter que ce débit de 112 m³/s ne peut être considéré comme une valeur de crue annuelle contrairement au site 4 sur la Garonne. En 1998 et 1999, les crues annuelles s'élèvent respectivement à 181 m³/s et à 239 m³/s.

Du côté de la campagne d'octobre, le prélèvement a été réalisé le 23/10/98 au lieu du 21/10/98. Entre ces deux dates, il y a d'abord une décrue de 33%, puis les débits sont très stables jusqu'au 26 octobre. Il faudra examiner si cela a une conséquence significative sur la moyenne annuelle des débits.

Annexe III 10 : Comparaison entre les deux moyennes des débits journaliers lors des 12 prélèvements mensuels, Qja1 avec décalage des prélèvements et Qja2 après « synchronisation ».

Sites	Débits (m3/s)	Moyenne annuelle
n°1	Qja1	35.4
	Qja2	35.4
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°2	Qja1	40.2
	Qja2	40.2
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°3	Qja1	53.4
	Qja2	53.4
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°4	Qja1	126.89
	Qja2	103.83
	Qja2/Qja1-	
1		-18%
n°5	Qja1	53.1
	Qja2	54.4
	Qja2/Qja1-	
1		2%
n°6	Qja1	71.99
	Qja2	77.21
	Qja2/Qja1-	
1		7%
n°7	Qja1	49.9
	Qja2	52.0
	Qja2/Qja1-	
1		4%
n°8	Qja1	155.1
	Qja2	155.1
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°9	Qja1	5.70
	Qja2	5.70
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°10	Qja1	15.5
	Qja2	15.5
	Qja2/Qja1-	
1		0%
n°11	Qja1	370.7
	Qja2	370.7
	Qja2/Qja1-	
1		0%

Annexe III 11 : Comparaison des débits journaliers le jour du prélèvement (Qj) et des débits moyens mensuels (Qmm) dans le cadre du modèle de reconstitution finale adopté, campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

	avr-98	mai-98	juin-98	juil-98	août-98	sept-98	oct-98
N°1							
Qmm (m3/s)	44.47	55.08	34.25	13.59	16.63	17.72	39.57
Qj (m3/s)	47.90	70.80	41.50	9.53	11.50	10.40	44.20
Qj/Qmm-1	8%	29%	21%	-30%	-31%	-41%	12%
N°2							
Qmm (m3/s)	55.73	68.05	31.60	11.86	15.85	22.58	49.85
Qj (m3/s)	33.00	117.00	47.30	9.37	13.90	13.50	39.80
Qj/Qmm-1	-41%	72%	50%	-21%	-12%	-40%	-20%
N°3							
Qmm (m3/s)	73.05	101.41	70.45	30.29	30.23	36.58	55.80
Qj (m3/s)	55.81	112.30	93.78	25.20	29.35	25.21	48.26
Qj/Qmm-1	-24%	11%	33%	-17%	-3%	-31%	-14%
N°4							
Qmm (m3/s)	135.36	179.08	106.39	38.97	47.43	55.04	116.22
Qj (m3/s)	88.07	263.82	132.25	27.38	37.24	32.17	102.08
Qj/Qmm-1	-35%	47%	24%	-30%	-21%	-42%	-12%
N°5							
Qmm (m3/s)	62.57	72.95	41.28	18.14	23.47	27.43	53.90
Qj (m3/s)	61.20	112.00	50.00	13.70	20.20	17.50	46.20
Qj/Qmm-1	-2%	54%	21%	-24%	-14%	-36%	-14%
N°6							
Qmm (m3/s)	135.20	133.01	49.49	18.51	11.72	17.64	36.54
Qj (m3/s)	58.05	175.10	55.13	13.74	13.60	14.84	26.52
Qj/Qmm-1	-57%	32%	11%	-26%	16%	-16%	-27%
N°7							
Qmm (m3/s)	50.76	57.28	19.48	13.38	12.64	14.83	29.51
Qj (m3/s)	23.95	93.90	35.97	10.76	21.50	17.16	28.88
Qj/Qmm-1	-53%	64%	85%	-20%	70%	16%	-2%
N°8							
Qmm (m3/s)	214.67	263.09	142.00	48.75	54.37	76.90	159.71
Qj (m3/s)	149.06	430.18	171.35	32.90	51.46	50.06	141.17
Qj/Qmm-1	-31%	64%	21%	-33%	-5%	-35%	-12%
N°9							
Qmm (m3/s)	15.41	8.93	2.70	1.57	1.26	1.59	3.87
Qj (m3/s)	2.51	18.70	3.77	0.74	2.88	1.05	2.95
Qj/Qmm-1	-84%	109%	40%	-53%	128%	-34%	-24%
N°10							
Qmm (m3/s)	48.24	25.23	6.97	4.52	4.17	5.04	12.12
Qj (m3/s)	14.98	53.01	10.61	2.63	7.30	4.12	7.73
Qj/Qmm-1	-69%	110%	52%	-42%	75%	-18%	-36%
N°11							
Qmm (m3/s)	538.34	549.86	228.63	93.55	89.57	127.24	256.29
Qj (m3/s)	256.35	1009.53	280.41	64.71	102.93	98.68	236.28
Qj/Qmm-1	-52%	84%	23%	-31%	15%	-22%	-8%

	nov-98	déc-98	janv-99	févr-99	mars-99	Moy. an.
N°1						
Qmm (m3/s)	30.43	42.69	33.87	44.81	42.04	34.60
Qj (m3/s)	36.70	38.70	30.20	49.20	34.50	35.43
Qj/Qmm-1	21%	-9%	-11%	10%	-18%	2%
N°2						
Qmm (m3/s)	42.65	48.86	48.43	45.53	39.20	40.02
Qj (m3/s)	19.70	49.70	49.00	60.00	30.10	40.20
Qj/Qmm-1	-54%	2%	1%	32%	-23%	0.5%
N°3						
Qmm (m3/s)	42.43	50.57	50.67	52.41	52.07	53.83
Qj (m3/s)	37.29	46.98	51.21	61.52	53.86	53.40
Qj/Qmm-1	-12%	-7%	1%	17%	3%	-1%
N°4						
Qmm (m3/s)	100.52	130.05	126.82	123.03	119.50	106.53
Qj (m3/s)	55.43	121.77	113.26	167.95	104.57	103.83
Qj/Qmm-1	-45%	-6%	-11%	37%	-12%	-3%
N°5						
Qmm (m3/s)	50.16	69.99	62.20	73.80	65.28	51.76
Qj (m3/s)	45.10	62.80	62.10	94.70	51.50	53.08
Qj/Qmm-1	-10%	-10%	0%	28%	-21%	3%
N°6						
Qmm (m3/s)	39.08	44.21	189.46	116.30	105.96	74.76
Qj (m3/s)	37.66	34.94	221.00	130.80	82.47	71.99
Qj/Qmm-1	-4%	-21%	17%	12%	-22%	-4%
N°7						
Qmm (m3/s)	41.84	53.79	72.70	102.89	74.12	45.27
Qj (m3/s)	42.54	41.36	97.00	128.20	57.53	49.90
Qj/Qmm-1	2%	-23%	33%	25%	-22%	10%
N°8						
Qmm (m3/s)	143.25	191.77	190.07	200.53	180.03	155.43
Qj (m3/s)	93.88	138.75	222.83	235.45	143.99	155.09
Qj/Qmm-1	-34%	-28%	17%	17%	-20%	0%
N°9						
Qmm (m3/s)	5.86	6.95	10.62	9.19	13.56	6.79
Qj (m3/s)	2.77	4.42	12.30	11.30	4.98	5.70
Qj/Qmm-1	-53%	-36%	16%	23%	-63%	-16%
N°10						
Qmm (m3/s)	16.48	16.75	20.80	23.33	40.20	18.65
Qj (m3/s)	7.49	10.11	26.31	28.61	12.51	15.45
Qj/Qmm-1	-55%	-40%	27%	23%	-69%	-17%
N°11						
Qmm (m3/s)	281.77	368.59	599.14	609.85	504.34	353.93
Qj (m3/s)	224.18	276.91	816.58	728.42	353.51	370.71
Qj/Qmm-1	-20%	-25%	36%	19%	-30%	5%

Annexe III 12 : Commentaires concernant la comparaison des variables Q_{ja1} , Q_{ja2} , Q_{ma} , Q_{ma} et Q_{mm} telles que calculées en Annexe III 11.

– Site n°1 :

La moyenne des débits journaliers de prélèvement et la moyenne annuelle ne s'écartent que de 2.5%, ce qui n'est pas significatif. A l'échelle mensuelle, ce sont les mois de juillet, août, septembre et mars où nous avons échantillonné à des débits significativement plus faibles (-40% à -20% de Q_{mm}) par rapport aux débits mensuels. Pour les campagnes de mai, juin et novembre, c'est le cas de figure contraire qui a lieu (20% à 30%), si bien que les deux phénomènes se compensent sur l'année. Bien que sept fois sur douze à l'extérieur de l'intervalle +/-20%, les écarts par rapport aux débits mensuels ne dépassent pas +/-40%.

– Site n°2 :

Avec 0.5% d'écart entre la moyenne des 12 prélèvements journaliers mensuels et la moyenne annuelle des débits, les déficits des mois d'avril, juillet, septembre, octobre et mars sont globalement compensés par les excédents de mai, juin et février. Toutefois, il est bon de constater une grande irrégularité dans cet effet de compensation : mai et juin s'écartent respectivement de 72% et de 50% du débit moyen mensuel, et de -54% en novembre. D'autre part, neuf fois sur douze on est à l'extérieur de la fourchette +/-20%.

– Site n°3 :

Avec un écart de 1% entre Q_{ja} et Q_{ma} , on peut dire que site n°3 a été échantillonné avec une bonne représentativité. En effet, mis à part les mois de juin et de septembre où Q_j et Q_{mm} sont distants respectivement de + 33% et de -31% (et se compensent), pour les autres campagnes Q_j , ne dépasse pas les bornes extérieures du domaine +/-17%. Cela veut dire, étant donnée l'erreur sur les débits et la reconstruction de ces derniers, que nous étions dix fois sur douze très proche du débit moyen mensuel lors du prélèvement.

– Site n°4 :

Avec respectivement 19.1% (Q_{ja1}) et -2.5% (Q_{ja2}) d'écart par rapport au débit annuel, selon que l'on prenne pour la campagne de mai, le débit du 27/04/98, jour réel du prélèvement ou, au contraire, celui du 04/05/98, jour du prélèvement des autres points du bloc, on voit clairement que cela a une influence. En induisant un écart de près de 20% sur la moyenne annuelle, le fait de prélever au paroxysme d'une crue annuelle a indéniablement une forte répercussion. Alors que dans le deuxième cas, cet écart n'est plus que de -2.5%. Pour la campagne de mai, si l'on compare Q_{j1} (540.53 m³/s) avec Q_{j2} (263.82 m³/s), près de 50% les séparent, ce qui induit, à l'échelle de l'année, un écart entre Q_{ja1} et Q_{ja2} de 18%. Une moyenne sur 12 prélèvements plus proche de la moyenne annuelle et un état hydrologique plus proche des autres points d'échantillonnage (n°1, 2 et 3 décrue non pas crue annuelle) font, qu'à l'échelle annuelle, la configuration Q_{ja2} est plus représentative en vue de l'évaluation des bilans annuels. Dans ces conditions, si l'on confronte les débits journaliers et mensuels des différentes campagnes, celles d'avril, de juillet, d'août, de septembre et de novembre apparaissent comme déficitaires ; tandis que celles de mai, de juin et de février sont excédentaires. Ceci mène à un léger déficit de -2.5% sur l'année. Malgré cette compensation, il est bon de remarquer que l'on est à l'extérieur de l'intervalle +/-20% pour huit prélèvements sur douze, avec des extremums aux environs de +/- 45% en mai, septembre et novembre.

– Site n°5 :

Avec 2.5% et 5% d'écart avec Q_{ma} , respectivement pour Q_{ja1} et Q_{ja2} , et 2% d'écart entre-eux, on ne peut pas dire qu'il y ait une différence significative entre les deux configurations du modèle de reconstruction des débits. C'est pour cela que nous opterons pour la configuration 1 en conservant tel quels les débits des jours de prélèvement des campagnes de mai et d'octobre sur ce site. On ne tiendra pas compte du décalage temporel avec les autres points de prélèvements respectivement de sept jours en mai et de deux jours en octobre. Malgré cet équilibrage entre déficits et excédents le jour des prélèvements

on est une fois sur deux en dehors du domaine +/-20%, mais toujours à l'intérieur du domaine +/-40%, mis à part la crue de mai (54%). Pour cette dernière, aucune autre alternative n'est envisageable car les débits sont identiques le 27/04/98, jour du prélèvement (configuration 1) et le 04/05/98 (configuration 2), et égaux à 112 m³/s.

– Site n°6 :

Avec -3.7% et 3.3% d'écart avec Q_{ma}, respectivement pour Q_{ja1} et Q_{ja2}, et 7% d'écart entre-eux, ces écarts restent acceptables car compris dans la limite des erreurs commises. C'est pour cela que nous opterons pour la configuration 1, sans tenir compte du décalage de prélèvement de deux jours avec les autres points. Cependant, malgré cet écart proche de 0% à l'échelle annuelle, une fois sur trois nous sommes significativement en dessous du débit mensuel (<-20%), contre une fois sur douze au-dessus.

– Site n°7 :

Avec 10.2% et 14.9% d'écart avec Q_{ma}, respectivement pour Q_{ja1} et Q_{ja2}, et 4% d'écart entre-eux, ces écarts restent compris dans la marge d'erreur acceptable. C'est pour cela que nous opterons pour la configuration 1. Néanmoins, avec 10.2% d'écart entre Q_{ja1} et Q_{ma}, on se rapproche du seuil limite de 20% au-delà duquel on peut estimer que notre échantillonnage journalier mensuel n'est pas représentatif à l'échelle annuelle. Ce léger « sur échantillonnage » des flux hydriques est surtout dû aux campagnes de mai, juin et août qui sont excédentaires au delà de 65% par rapport au débit mensuel.

– Site n°8 :

La moyenne des débits journaliers de prélèvement et débit moyen annuel sont très proches (-0.2%). Côté déficits, on est régulièrement en dessous de la barre de -20% (une fois sur deux) ; il s'agit des mois d'avril, juillet, septembre, novembre, décembre et mars. Côté excès, le plus élevé est à mettre sur le compte du mois de mai (64%), alors que les mois de juin, janvier et février avoisinent les 20%. Ainsi, à l'échelle de l'année déficits et excès se compensent.

– Site n°9 :

Avec -16.1%, la moyenne des 12 prélèvements mensuels journaliers s'écarte significativement de la moyenne annuelle. On peut dire qu'à l'échelle annuelle les flux hydriques sont sous évalués. Ce déséquilibre est surtout dû aux mois d'avril, juillet, novembre et mars qui sont déficitaires au-delà de 50%. A noter également qu'en mai et août on dépasse les débits mensuels de près de 100%.

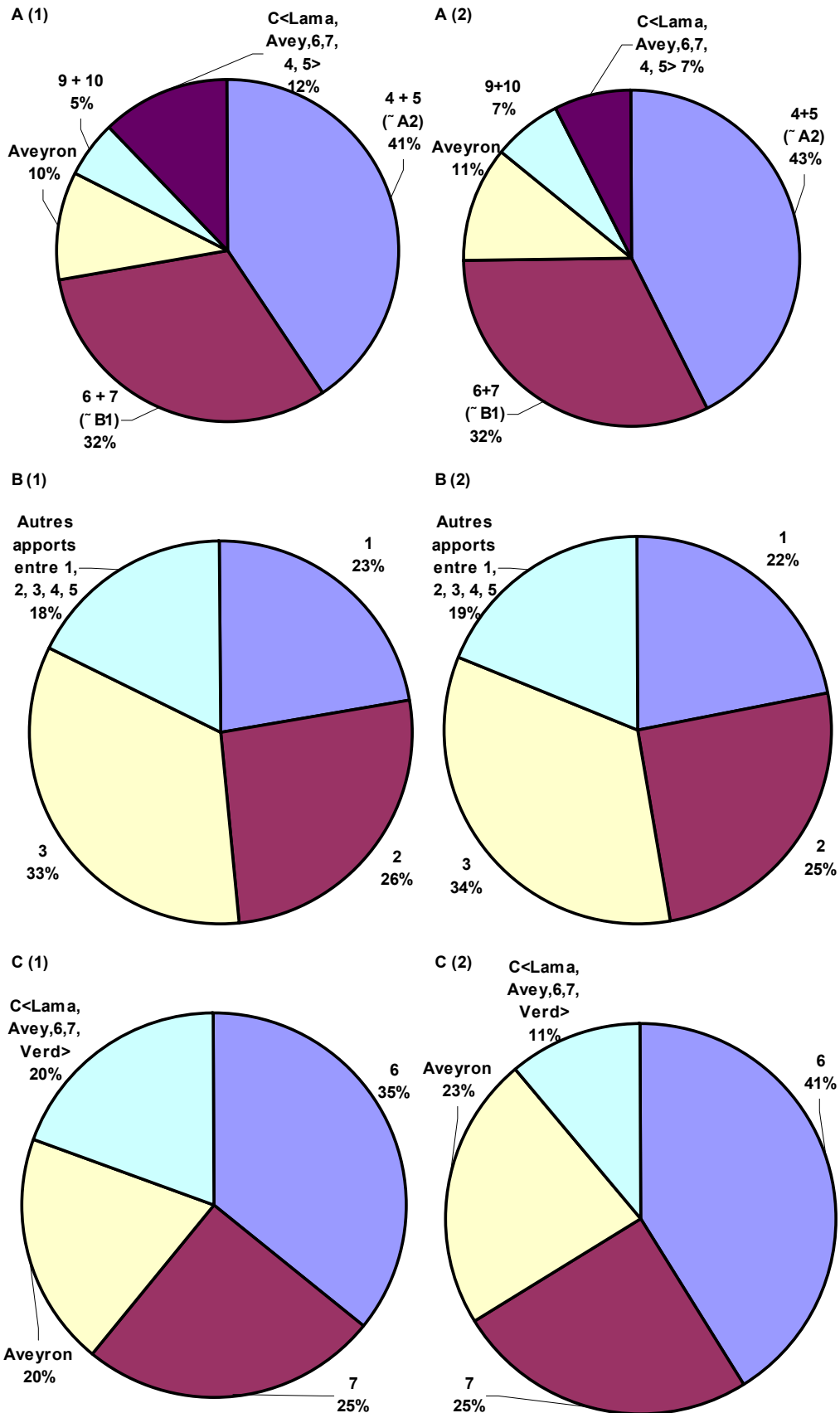
– Site n°10 :

La moyenne des débits journaliers lors des prélèvements s'écarte de près de -17.2% de la moyenne annuelle. Par conséquent, ce site est clairement sous échantillonné. Ce déficit hydrique à l'échelle annuelle est surtout à mettre sur le compte des campagnes d'avril, de novembre et de mars (en dessous de -55%) ainsi que sur celles de juillet, d'octobre et de décembre (près de -40%). Pour contre balancer, on ne trouve que les mois de mai, juin, août, janvier et février avec respectivement pour les trois premiers des poussées atteignant tout de même les 110%, 52% et 75% et seulement 20% pour les deux derniers.

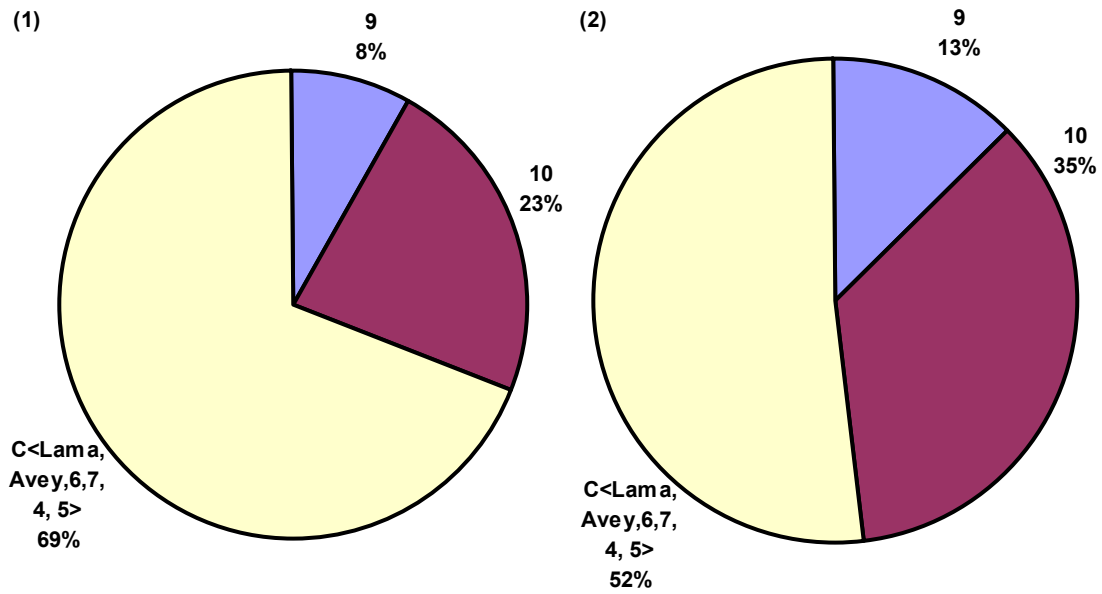
– Site n°11 :

Avec 5% d'écart, la moyenne des prélèvements et la moyenne annuelle ne diffèrent pas significativement. On remarque cependant un excédant élevé en mai (84%) ainsi qu'un déficit non négligeable en avril (-52%).

Annexe III 13 : Contributions des différents sites échantillonnés au sein des sous bassins calculées à partir (1) de la moyenne des débits journaliers des prélèvements, (2) des débits moyens annuels.



Annexe III 14 : Contributions du Gers (site n°9) et de la Baïse (site n°10) au sein de la zone de plaine calculées à partir (1) de la moyenne des débits journaliers des prélèvements, (2) des débits moyens annuels.

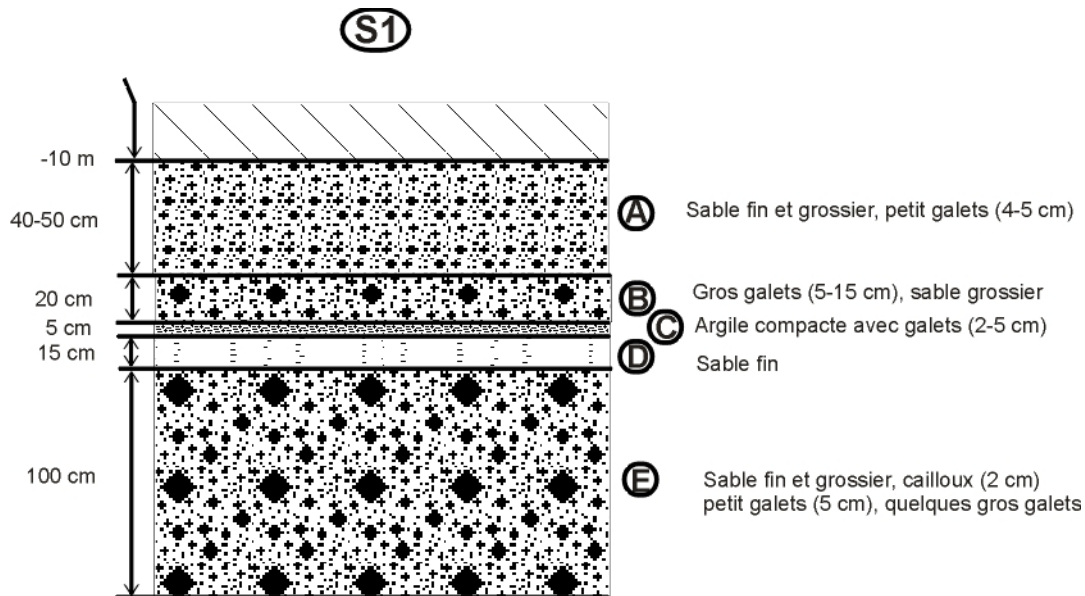


Annexe III 15 : Descriptif des coupes des sédiments alluviaux prélevés sur le bassin de la Garonne dans le cadre de la campagne métaux dans le bassin de la Garonne.

L'ARIEGE (S1)

Localité : amont de Foix, retenue de Mercus Gabaret.

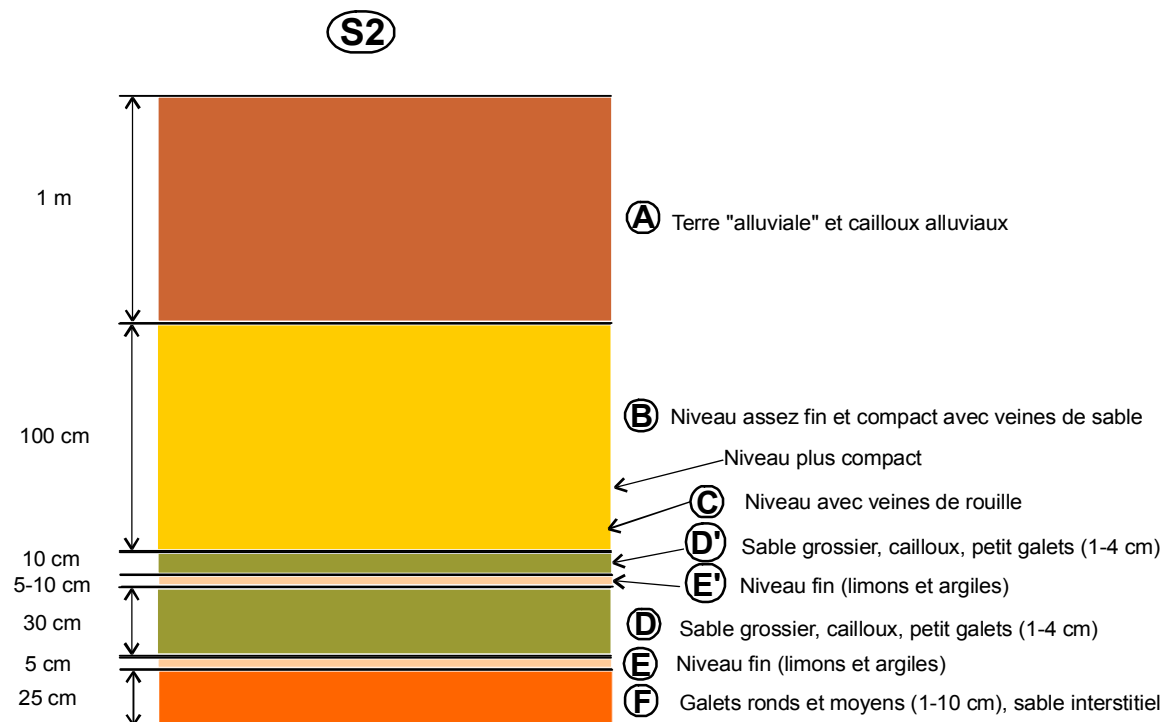
Localisation : coupe en amont du barrage, suivre le sentier au départ du parking rive droite.



LE SALAT (S2)

Localité : lac de la Raïx (près de Salies du Salat).

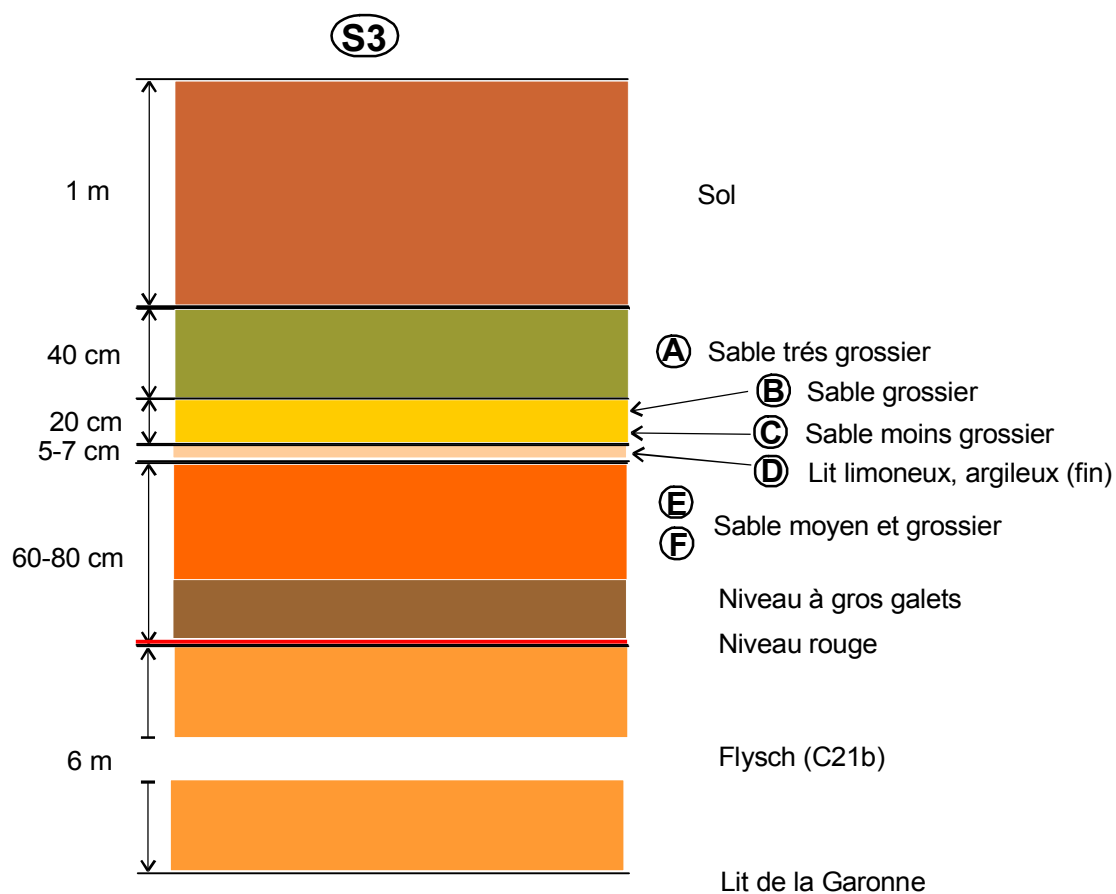
Localisation : dans gravière près du Salat.



LA GARONNE EN AVAL DE ST GAUDENS (S3)

Localité : Près du château « La Gentille » : depuis Pontis Inard en allant vers St Gaudens, après la Gentille tourner à droite, traverser le canal, prendre le chemin menant au château qui longe la Garonne.

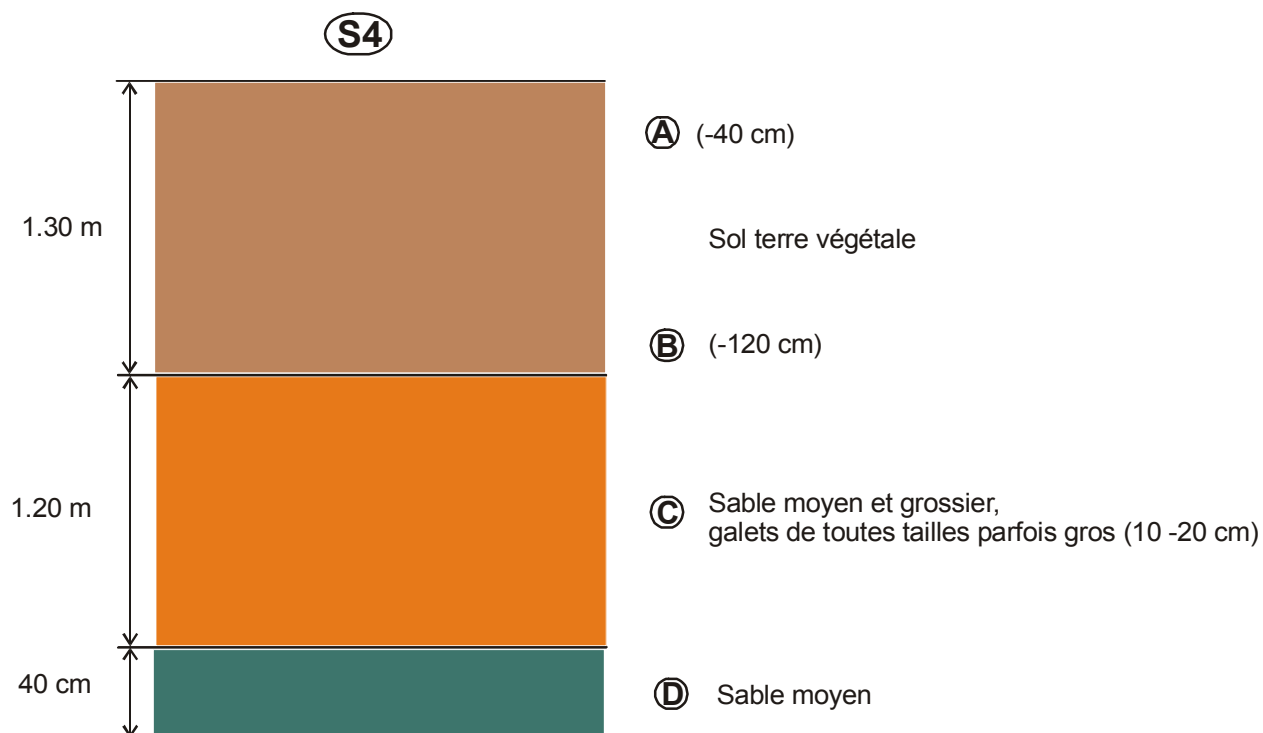
Localisation : la coupe est en bordure de ce chemin, en contre bas et donne sur la Garonne.



LA GARONNE A MURET (S4)

Localité : Estantens.

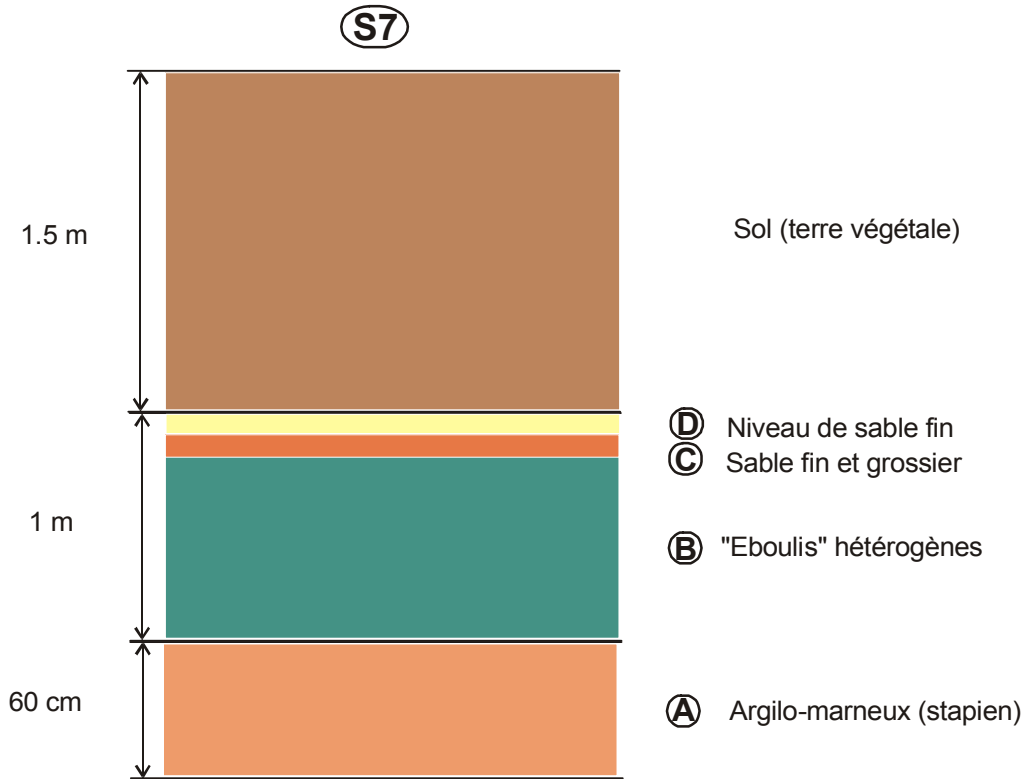
Localisation : impasse de Bajouville (2^{ème} à droite après le panneau Estantens en arrivant de Muret), terrasse alluviale (Fz1) au-dessus de la Garonne, fondations d'une maison en construction.



L'AGOUT (S7)

Localité : le port en face St Jean Croix de Rives.

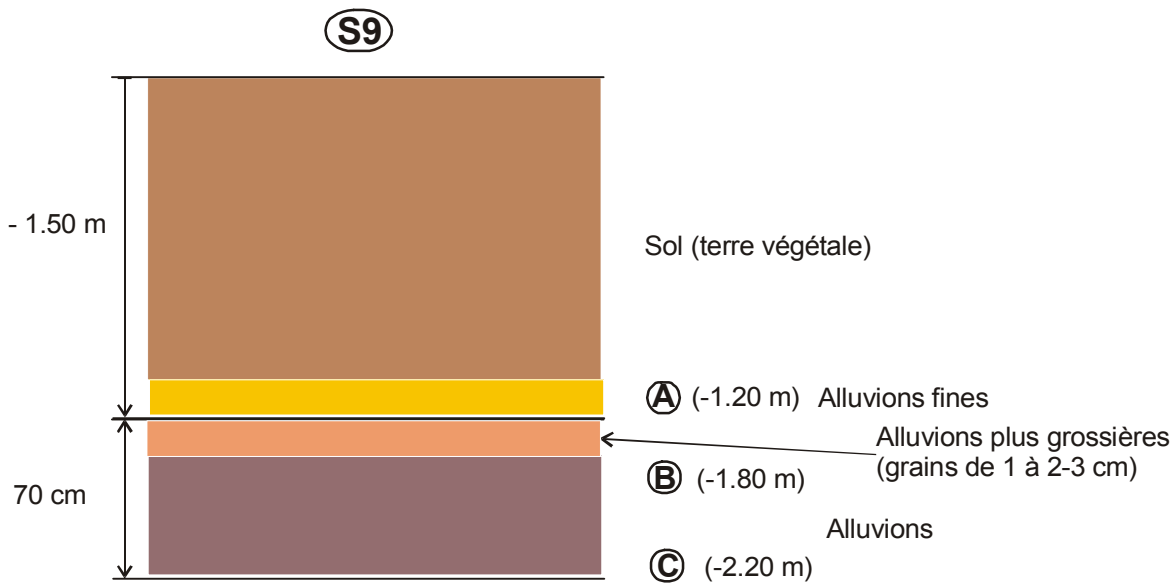
Localisation : bordure du chemin descendant vers la rivière, à droite, en haut d'une falaise de 20 m au-dessus de la rivière.



LE GERS (S9)

Localité : Château et ferme de Manleche, en amont d'Astafort.

Localisation : talus en bordure du Gers, au pied du château.

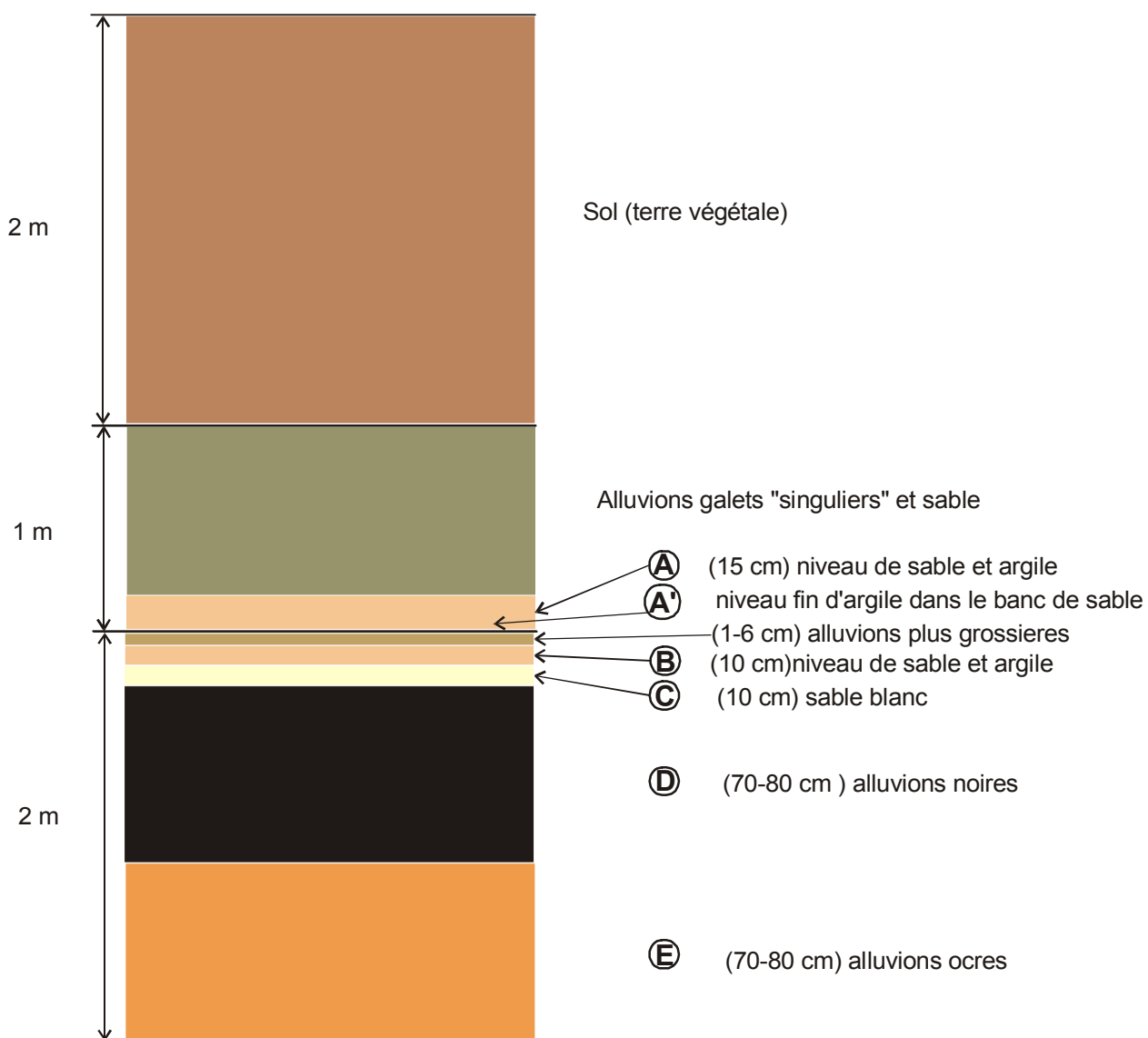


LA GARONNE AU NORD D'AGEN (S11)

Localité : Nord d'Agen, village de Brax.

Localisation : section dans la carrière de gravier de Brax.

S11



Annexe III 16 : Concentrations en éléments majeurs, (I) force ioniques ($\mu\text{mole/l}$) et pH de la phase dissoute ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne (moyenne géométrique, maximum, minimum et écart-type).

Lieux Prélèvement		pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	I
Site n°1 Ariège Pt Diable	Moy. géo.	7.41	103	17	309	58	623	39	19	100	1334
	Max.	7.95	144	21	434	88	889	53	25	170	1862
	Min.	6.49	76	12	200	9	302	26	13	77	798
	σ	0.42	19	3	76	20	165	9	4	31	319
Site n°2 Salat	Moy. géo.	8.05	311	20	820	143	1814	252	31	143	3425
	Max.	8.44	931	33	1038	181	2282	892	58	235	4094
	Min.	7.59	60	13	666	93	1318	45	19	103	2458
	σ	0.26	310	6	102	25	247	283	11	41	495
Site n°3 Garn Roquefort	Moy. géo.	8.13	307	27	825	110	1716	133	46	208	3403
	Max.	8.51	612	42	1007	147	2269	224	69	343	4017
	Min.	7.56	169	15	344	69	643	72	30	140	1713
	σ	0.29	137	9	181	22	438	46	10	60	689
Site n°4 Garn Muret	Moy. géo.	8.22	227	26	891	134	1927	136	48	167	3566
	Max.	8.87	425	46	1194	187	2580	239	78	230	4622
	Min.	7.66	125	17	711	94	1379	83	33	114	2704
	σ	0.37	102	8	129	28	320	48	15	41	505
Site n°5 Ariège Clermt le Frt	Moy. géo.	8.17	180	24	782	121	1692	118	68	131	3110
	Max.	8.91	243	34	1421	240	2899	201	148	174	5220
	Min.	7.29	141	17	496	74	980	72	40	104	1977
	σ	0.44	34	6	268	46	549	41	32	25	940
Site n°6 Tarn	Moy. géo.	8.11	228	40	943	455	2700	183	76	142	4695
	Max.	8.54	287	54	1206	641	3363	230	134	207	5716
	Min.	7.89	140	24	720	291	1936	115	541	96	3535
	σ	0.19	41	7	145	108	457	33	31	37	707
Site n°7 Agout	Moy. géo.	7.77	472	60	634	181	1424	380	133	120	3103
	Max.	8.78	851	107	1021	346	2471	685	213	152	4557
	Min.	7.20	248	36	390	111	954	230	68	81	2078
	σ	0.44	200	23	189	62	431	149	52	27	767
Site n°8 Garn Pt Gagnac	Moy. géo.	7.95	379	31	883	138	1851	263	75	174	3692
	Max.	8.73	881	50	1274	177	2528	647	116	274	4882
	Min.	7.37	214	24	552	93	1394	146	50	137	2765
	σ	0.38	176	7	194	25	358	132	18	41	607
Site n°9 Gers	Moy. géo.	8.14	498	69	1781	321	3257	606	382	309	7226
	Max.	8.48	648	97	2332	559	4581	876	621	456	10044
	Min.	7.79	336	54	1079	132	2125	242	128	166	4213
	σ	0.21	96	13	468	134	818	229	172	94	2008
Site n°10 Baïse	Moy. géo.	8.14	459	72	1766	281	3224	615	329	242	6927
	Max.	8.43	530	93	2151	510	4217	857	464	313	8564
	Min.	7.79	377	53	1345	156	2302	443	194	158	5255
	σ	0,22	49	12	303	95	585	137	92	49	1236
Site n°11 Garn Prt St Marie	Moy. géo.	8.07	396	46	1036	250	2337	307	123	177	4531
	Max.	8.35	655	62	1717	411	3983	457	184	248	6955
	Min.	7.78	254	34	799	171	1865	207	81	133	3804
	σ	0.19	116	9	246	65	551	62	36	34	815

Annexe III 17 : Concentrations en éléments trace en µg/l de la phase dissoute, débits (moyenne géométrique, moyenne pondérée, minimum, maximum, écart-types) et surfaces de drainage ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

Lieux	Site n°1 : Ariège Pt Diable					Site n°2 : Salat				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. Km ²	1340	-	-	-	-	1570	-	-	-	-
Q m ³ /s	35.43	43.94	9.53	70.80	18.14	40.20	59.76	9.37	117.00	29.29
PH	7.41	7.44	6.49	7.95	0.42	8.05	8.01	7.59	8.44	0.26
Al	23.8	25.8	14.0	36.2	6.4	13.0	14.1	7.0	18.2	3.4
V	0.181	0.177	0.116	0.247	0.042	0.306	0.245	0.150	0.703	0.194
Cr	0.137	0.124	0.070	0.295	0.058	0.163	0.191	0.098	0.289	0.060
Mn	4.04	4.22	1.19	6.73	1.41	3.90	3.48	1.37	5.28	1.25
Fe	60.0	57.8	46.8	76.3	10.6	119.2	119.2	78.8	141.0	18.9
Co	0.061	0.064	0.038	0.112	0.020	0.077	0.077	0.051	0.101	0.013
Ni	0.52	0.55	0.17	0.78	0.20	0.77	0.94	0.06	1.59	0.52
Cu	0.51	0.53	0.37	0.74	0.12	0.59	0.54	0.35	1.04	0.20
Zn	1.30	1.32	0.53	2.33	0.47	2.48	2.65	1.30	3.37	0.58
As	0.85	0.75	0.60	1.42	0.27	0.89	0.77	0.57	1.53	0.30
Mo	0,22	0.19	0.14	0.34	0.07	0.25	0.21	0.15	0.44	0.09
Cd	0.006	0.007	0.002	0.010	0.003	0.019	0.020	0.013	0.027	0.004
Sn	0.044	0.049	0.003	0.154	0.050	0.020	0.027	0.002	0.057	0.021
Sb	0.031	0.029	0.023	0.049	0.008	0.097	0.087	0.068	0.152	0.025
Pb	0.087	0.075	0.013	0.372	0.102	0.123	0.087	0.023	0.493	0.134
U	0.502	0.463	0.299	0.775	0.119	0.360	0.351	0.290	0.442	0.041

Lieux	Site n°3 : Garn Roquefort					Site n°4 :Garn Muret				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. Km ²	2325	-	-	-	-	5693	-	-	-	-
Q m ³ /s	53.40	65.37	25.20	112.30	26.41	126.89	263.27	27.38	540.53	137.40
PH	8.13	8.07	7.56	8.51	0.29	8.21	8.22	7.66	8.87	0.35
Al	18.4	17.3	11.4	51.9	10.9	12.5	12.3	8.2	17.3	2.8
V	0.382	0.337	0.155	0.675	0.162	0.393	0.490	0.177	0.802	0.174
Cr	0.194	0.205	0.126	0.336	0.070	0.185	0,221	0.060	0.443	0.101
Mn	9.22	8.58	4.47	15.82	3.59	7.23	9.55	2.56	13.61	3.08
Fe	129.3	126.8	89.6	164.3	22.7	139.3	138.7	94.9	186.4	23.5
Co	0.086	0.083	0.061	0.122	0.017	0.109	0.153	0.072	0.252	0.048
Ni	0.76	0.91	0.09	1.73	0.52	0.83	1.29	0.20	2.19	0.64
Cu	0.51	0.52	0.36	0.74	0.13	0.69	0.90	0.36	1.49	0.31
Zn	1.75	1.83	1.11	2.25	0.38	1.65	1.47	0.66	4.59	1.23
As	1.63	1.55	1.20	2.29	0.32	1.43	1.52	0.92	2.24	0.43
Mo	0.37	0.35	0.27	0.48	0.08	0.31	0.30	0.18	0.51	0.09
Cd	0.009	0.009	0.005	0.014	0.003	0.008	0.009	0.002	0.019	0.005
Sn	0.019	0.023	0.002	0.073	0.023	0.027	0.042	0.004	0.095	0.032
Sb	0.087	0.084	0.071	0.108	0.011	0.126	0.149	0.093	0.218	0.034
Pb	0.100	0.082	0.009	0.448	0.124	0.127	0.104	0.015	0.437	0.114
U	0.582	0.570	0.469	0.738	0.075	0.497	0.494	0.401	0.652	0.065

Lieux	Site n°5 : Ariège Clermont le Frt					Site n°6 : Tarn				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	3450	-	-	-	-	6203	-	-	-	-
Q m ³ /s	53.08	67.94	13.70	112.00	29.34	71.99	131.69	13.60	221.00	68.47
pH	8.13	8.16	7.29	8.91	0.43	8.11	8.14	7.89	8.54	0.18
Al	16.2	17.3	11.3	24.3	4.5	8.3	13.5	3.5	25.2	7.0
V	0.407	0.378	0.181	1.005	0.244	0.431	0.393	0,228	0.734	0.158
Cr	0,224	0.242	0.114	0.454	0.105	0.169	0.190	0.013	0.423	0.103
Mn	3.20	3.07	1.11	5.26	1.43	5.90	6.32	0.74	10.99	3.09
Fe	113.9	120.4	80.9	168.5	31.3	151.3	151.4	92.7	208.0	28.9
Co	0.089	0.090	0.051	0.133	0.028	0.105	0.106	0.057	0.141	0.020
Ni	0.65	0.75	0.11	1.37	0.47	0.90	0.87	0.28	1.89	0.58
Cu	0.69	0.68	0.54	0.99	0.16	0.96	0.87	0.62	1.37	0.21
Zn	1.89	1.70	0.65	6.51	1.70	1.42	1.05	0.24	6.54	1.65
As	1.06	0.93	0.66	2.19	0.43	1.89	1.30	0.78	3.79	1.13
Mo	0,22	0.20	0.13	0.38	0.07	0.23	0.16	0.12	0.46	0.12
Cd	0.006	0.007	0.001	0.013	0.004	0.005	0.005	0.003	0.008	0.002
Sn	0.024	0.024	0.005	0.047	0.017	0.016	0.019	0.000	0.049	0.018
Sb	0.175	0.173	0.103	0.276	0.070	0.203	0.165	0.120	0.338	0.075
Pb	0.092	0.078	0.006	0.379	0.108	0.127	0.098	0.005	0.376	0.117
U	0.598	0.600	0.481	0.743	0.085	0.546	0.553	0.346	0.692	0.099

Lieux	Site n°7 : Agout					Site n°8 : Garn Pt Gagnac				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	2897	-	-	-	-	11142	-	-	-	-
Q m ³ /s	49.90	75.27	10.76	128.20	37.16	145.79	220.47	32.90	430.18	108.60
pH	7.78	7.78	7.20	8.78	0.42	7.96	7.98	7.37	8.73	0.36
Al	18.6	21.1	8.1	35.4	7.8	24.4	23.7	12.6	39.8	7.7
V	0.681	0.513	0.338	1.654	0.403	0.646	0.500	0.200	1.488	0.375
Cr	3.930	2.545	0.353	17.623	6.269	0.218	0.272	0.079	0.473	0.096
Mn	14.96	15.58	0.59	32.96	8.63	6.26	5.64	2.32	11.74	2.28
Fe	132.7	116.3	86.7	260.3	46.2	140.9	148.6	95.1	183.5	26.5
Co	0.123	0.114	0.080	0.216	0.038	0.111	0.110	0.079	0.165	0.025
Ni	1.02	0.91	0.17	2.40	0.71	0.83	0.99	0.34	1.64	0.48
Cu	1.23	1.12	0.70	2.26	0.45	0.93	0.85	0.56	1.49	0.27
Zn	2.77	2.99	0.55	5.15	1.39	2.03	1.99	1.12	2.65	0.51
As	1.80	1.29	0.80	4.08	1.14	1.51	1.22	0.87	2.76	0.64
Mo	0.16	0.12	0.05	0.32	0.08	0.36	0.30	0.19	0.60	0.12
Cd	0.010	0.011	0.001	0.021	0.006	0.014	0.015	0.008	0.032	0.006
Sn	0.037	0.027	0.005	0.133	0.046	0.019	0.027	0.001	0.070	0.021
Sb	0.210	0.173	0.139	0.372	0.074	0.157	0.139	0.115	0.268	0.046
Pb	0.295	0.198	0.100	0.659	0.190	0.175	0.138	0.038	0.423	0.105
U	0.374	0.406	0.163	0.712	0.163	0.555	0.557	0.505	0.614	0.040

Lieux Paramètres	Site n°9 : Gers					Site n°10 : Baïse				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	1195	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Q m ³ /s	5.70	10.53	0.74	18.70	5.48	15.45	27.56	2.63	53.01	14.29
pH	8.16	8.21	7.79	8.48	0.21	8.14	8.16	7.79	8.43	0,22
Al	15.5	17.9	7.8	44.9	10.2	16.9	17.0	8.2	38.7	10.3
V	1.238	1.068	0.773	2.366	0.501	0.976	0.872	0.667	1.500	0.289
Cr	0.181	0.251	0.024	0.407	0.125	0.189	0.242	0.063	0.366	0.082
Mn	10.70	7.39	3.10	22.53	6.01	12.95	8.82	1.92	23.56	6.44
Fe	267.2	310.7	142.2	422.4	94.3	267.8	284.1	173.8	383.8	68.2
Co	0.255	0.259	0.210	0.357	0.042	0,222	0,225	0.184	0.267	0.029
Ni	1.55	1.72	0.40	3.45	1.26	1.55	1.69	0.36	3.34	1.14
Cu	1.30	1.36	0.89	1.88	0.29	1.46	1.62	0.97	2.24	0.36
Zn	1.32	1.26	0.67	2.32	0.61	1.23	1.05	0.34	3.55	0.88
As	1.76	1.48	1.10	2.88	0.56	1.73	1.43	1.14	2.93	0.58
Mo	0.35	0.29	0.21	0.58	0.12	0.34	0.28	0.23	0.54	0.12
Cd	0.009	0.006	0.002	0.019	0.005	0.037	0.026	0.005	0.122	0.036
Sn	0.018	0.028	0.002	0.052	0.017	0.037	0.039	0.000	0.214	0.066
Sb	0.187	0.162	0.131	0.307	0.058	0.340	0.235	0.116	0.871	0.209
Pb	0.111	0.085	0.033	0.426	0.115	0.136	0.094	0.046	0.394	0.109
U	1.093	1.285	0.311	1.718	0.482	1.065	1.079	0.654	1.457	0.251

Lieux Paramètres	Site n°11 : Garn Prt St Marie					Totalité des 11 sites prélevés				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	34008	-	-	-	-	6578	16675	1195	34008	9105
Q m ³ /s	370.71	605.41	64.71	1009.53	308.08	88.05	332.68	0.74	1009.53	144.45
pH	8.07	8.06	7.78	8.35	0.19	8.01	8.06	6.49	8.91	0.58
Al	17.2	21.0	9.7	40.7	8.9	16.8	18.8	3.5	51.9	8.8
V	0.816	0.676	0.517	1.551	0.372	0.587	0.538	0.116	2.366	0.464
Cr	0.417	0.371	0,220	0.906	0.207	0.546	0.392	0.013	17.623	2.117
Mn	3.37	2.95	0.44	7.87	2.18	7.43	5.75	0.44	32.96	5.60
Fe	157.3	167.0	118.5	219.2	29.6	152.6	150.4	46.8	422.4	73.4
Co	0.126	0.118	0.100	0.172	0.026	0.124	0.119	0.038	0.357	0.257
Ni	0.97	1.02	0.26	2.91	0.80	0.94	1.03	0.06	3.45	0.79
Cu	1.17	1.10	0.79	1.85	0.36	0.91	0.94	0.35	2.26	0.46
Zn	1.84	1.96	1.14	4.37	0.95	1.79	1.83	0.24	6.54	1.11
As	1.91	1.51	1.04	3.69	0.88	1.50	1.37	0.57	4.08	0.76
Mo	0.29	0,22	0.12	0.48	0.12	0.28	0.24	0.05	5.83	0.54
Cd	0.010	0.008	0.003	0.019	0.004	0.012	0.010	0.001	0.122	0.261
Sn	0.017	0.021	0.000	0.051	0.018	0.025	0.027	0.0003	0.214	0.284
Sb	0.197	0.169	0.126	0.303	0.062	0.165	0.152	0.023	0.871	0.268
Pb	0.171	0.147	0.073	0.398	0.104	0.140	0.125	0.005	0.659	0.279
U	0.729	0.735	0.587	0.877	0.086	0.627	0.613	0.163	1.718	0.357

Annexe III 18 : Concentrations en éléments trace en µg/l de la phase totale, débits (moyenne géométrique, moyenne pondérée, minimum, maximum, écart-types) et surfaces de drainage ; campagne métaux dans le bassin amont de la Garonne.

Lieux Paramètres	Site n°1 : Ariège Pt Diable					Site n°2 : Salat				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	1340	-	-	-	-	1570	-	-	-	-
Q m ³ /s	35.43	43.94	9.53	70.80	18.14	40.20	59.76	9.37	117.00	29.29
pH	7.41	7.44	6.49	7.95	0.42	8.05	8.01	7.59	8.44	0.26
Al	154.79	175.19	80.11	315.69	66.16	257.65	364.43	57.93	744.04	182.67
V	0.292	0.260	0.151	0.392	0.092	0.731	0.626	0.163	2.601	0.702
Cr	0.581	0.592	0.470	0.905	0.121	0.905	1.019	0.570	1.478	0.324
Mn	7.47	6.16	3.74	16.37	3.85	6.58	7.32	3.29	12.09	2.75
Fe	143.27	148.70	95.67	237.27	45.12	285.42	367.74	180.82	723.87	143.62
Co	0.100	0.099	0.077	0.126	0.020	0.148	0.177	0.099	0.308	0.056
Ni	1.52	1.32	0.81	3.02	0.89	2.33	2.35	0.77	5.74	1.69
Cu	2.67	2.80	0.51	6.07	1.95	3.41	3.51	0.86	6.44	1.91
Zn	5.81	5.84	4.07	9.65	1.83	8.59	8.82	4.59	17.05	3.57
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.264	0.217	0.150	0.435	0.101	0.312	0.275	0.175	0.484	0.106
Cd	0.0171	0.0175	0.0061	0.0285	0.0081	0.0432	0.0452	0.0196	0.0859	0.0217
Sn	2.53	2.90	0.18	7.88	2.45	2.25	1.93	0.21	8.72	2.52
Sb	0.280	0.385	0.028	1.735	0.472	0.425	0.385	0.080	0.885	0.312
Pb	0.622	0.632	0.138	4.010	1.088	0.944	0.926	0,226	3.807	0.960
U	0.514	0.459	0.264	0.805	0.156	0.355	0.340	0.289	0.443	0.040

Lieux Paramètres	Site n°3 : Garn Roquefort					Site n°4 : Garn Muret				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	2325	-	-	-	-	5693	5693	5693	5693	0
Q m ³ /s	53.40	65.37	25.20	112.30	26.41	126.89	263.27	27.38	540.53	137.40
pH	8.13	8.07	7.56	8.51	0.29	8.21	8.22	7.66	8.87	0.35
Al	639.83	644.78	201.02	1085.66	282.61	1920.93	6757.79	127.63	18108.11	5101.14
V	1.389	1.426	0.780	2.087	0.439	4.483	15.250	0.449	38.579	11.316
Cr	1.279	1.272	0.760	2.084	0.382	5.018	17.593	0.706	47.596	13.416
Mn	18.94	17.83	9.82	24.63	4.06	31.18	89.02	6.07	224.60	61.03
Fe	530.54	530.57	256.76	826.61	178.34	1228.05	3942.15	258.04	10319.79	2865.06
Co	0.261	0.258	0.149	0.365	0.074	0.568	1.782	0.121	4.635	1.281
Ni	1.75	1.80	0.77	2.59	0.60	3.25	7.91	0.87	13.65	5.10
Cu	3.44	3.06	1.17	13.15	3.57	3.47	7.26	0.51	15.72	4.35
Zn	12.42	14.34	5.18	26.00	6.51	10.82	25.07	4.19	58.38	15.02
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.404	0.378	0.278	0.518	0.083	0.444	0.537	0.308	0.685	0.173
Cd	0.0410	0.0391	0.0173	0.1060	0.0239	0.0377	0.0978	0.0093	0.2365	0.0629
Sn	1.37	1.35	0.24	3.25	0.99	2.43	4.39	0.17	9.24	3.06
Sb	0.394	0.390	0.098	0.727	0.255	0.790	1.799	0.106	4.383	1.175
Pb	1.021	0.922	0.246	4.070	0.996	1.694	4.660	0.198	11.753	3.263
U	0.598	0.591	0.435	0.753	0.093	0.559	0.719	0.365	1.131	0.194

Lieux Paramètres	Site n°5 : Ariège Clermont le Frt					Site n°6 : Tarn				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	3450	-	-	-	-	6203	-	-	-	-
Q m ³ /s	53.08	67.94	13.70	112.00	29.34	71.99	131.69	13.60	221.00	68.47
pH	8.13	8.16	7.29	8.91	0.43	8.11	8.14	7.89	8.54	0.18
Al	1168.47	1853.93	101.48	7768.24	2100.66	493.63	1054.86	64.49	2473.25	708.76
V	2.218	3.518	0.237	13.702	3.856	1.141	2.119	0.435	3.744	1.101
Cr	2.637	4.377	0.477	19.637	5.366	1.844	2.329	0.475	6.257	1.705
Mn	23.00	32.66	5.13	126.06	32.95	13.14	17.16	5.25	23.07	6.13
Fe	762.07	1151.98	186.06	4480.99	1182.32	448.41	713.73	188.57	1326.26	342.93
Co	0.353	0.521	0.099	1.989	0.519	0,225	0.334	0.092	0.538	0.146
Ni	1.64	2.24	0.60	5.03	1.69	4.27	2.86	0.70	24.94	7.77
Cu	3.81	4.23	0.95	6.56	1.96	3.09	3.43	0.87	5.57	1.63
Zn	7.02	8.69	3.03	24.98	5.76	8.26	9.54	3.24	16.90	4.34
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.289	0.283	0.183	0.360	0.077	0.350	0.311	0.219	0.490	0.106
Cd	0.0190	0.0246	0.0081	0.0835	0.0209	0.0193	0.0247	0.0062	0.0559	0.0174
Sn	1.75	1.92	0.19	5.56	1.53	2.00	2.27	0.14	6.58	2.09
Sb	0.815	0.838	0.122	2.530	0.746	0.849	0.569	0.128	1.786	0.640
Pb	1.175	1.558	0.230	4.551	1.424	0.911	1.192	0.144	3.708	1.025
U	0.650	0.680	0.437	1.027	0.164	0.531	0.550	0.283	0.660	0.126

Lieux Paramètres	Site n°7 : Agout					Site n°8 : Garn Pt Gagnac				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	2897	-	-	-	-	11142	-	-	-	-
Q m ³ /s	49.90	75.27	10.76	128.20	37.16	145.79	220.47	32.90	430.18	108.60
pH	7.78	7.78	7.20	8.78	0.42	7.96	7.98	7.37	8.73	0.36
Al	1462.27	1849.17	180.46	3952.00	1003.91	968.03	1465.03	138.48	3631.39	970.61
V	2.546	3.016	0.616	5.436	1.649	1.930	2.613	0.441	5.154	1.532
Cr	24.834	20.386	0.900	143.006	39.698	1.771	2.439	0.624	5.407	1.343
Mn	49.65	54.70	7.31	109.56	25.78	17.74	23.16	5.48	49.90	12.38
Fe	978.20	1168.15	330.46	2223.66	508.58	698.88	1042.78	191.28	2553.45	649.55
Co	0.504	0.624	0.161	1.254	0.298	0.316	0.430	0.109	0.955	0,227
Ni	2.48	2.47	0.82	4.34	1.00	1.82	2.18	0.70	3.66	1.03
Cu	3.79	4.76	1.40	8.93	1.99	2.68	2.95	1.22	4.94	1.24
Zn	18.57	23.35	8.10	36.68	10.40	9.40	10.62	4.17	18.76	4.30
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.378	0.380	0.183	0.655	0.159	0.368	0.356	0.271	0.556	0.087
Cd	0.0754	0.1002	0.0240	0.1650	0.0511	0.0330	0.0428	0.0125	0.0922	0.0229
Sn	1.69	1.19	0.16	3.75	1.38	2.51	2.85	0.18	5.99	2.36
Sb	0.922	0.686	0.148	2.119	0.743	0.597	0.654	0.107	1.360	0.486
Pb	2.887	3.479	0.734	6.573	1.572	1.341	1.587	0.430	3.335	1.083
U	0.450	0.497	0,224	0.716	0.177	0.556	0.568	0.418	0.658	0.074

Lieux Paramètres	Site n°9 : Gers					Site n°10 : Baïse				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	1195	-	-	-	-	2538	-	-	-	-
Q m ³ /s	5.70	10.53	0.74	18.70	5.48	15.45	27.56	2.63	53.01	14.29
pH	8.16	8.21	7.79	8.48	0.21	8.14	8.16	7.79	8.43	0,22
Al	5313.32	9493.41	1114.87	21744.93	6147.99	3215.77	6490.98	574.31	12455.33	4325.06
V	9.376	15.861	2.556	36.270	9.921	6.117	11.426	1.555	19.345	6.864
Cr	7.100	11.498	1.718	31.739	8.559	4.414	7.872	1.013	15.895	4.985
Mn	65.61	107.50	26.66	212.26	58.30	47.96	73.44	21.78	123.63	35.29
Fe	3074.81	5481.91	979.60	10372.29	3196.16	2136.47	3904.60	560.68	7894.20	2342.25
Co	1.400	2.325	0.515	4.618	1.287	0.913	1.584	0.374	2.874	0.879
Ni	5.42	8.94	1.77	13.45	3.90	3.91	5.91	0.99	9.70	2.59
Cu	5.23	8.31	2.05	14.30	3.97	4.73	7.18	1.88	13.07	3.17
Zn	20.60	31.84	5.06	77.41	20.06	14.00	15.46	4.43	42.20	11.02
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.461	0.494	0.293	0.654	0.124	0.421	0.391	0.311	0.592	0.092
Cd	0.0530	0.0983	0.0107	0.2848	0.0789	0.0615	0.0551	0.0240	0.1387	0.0323
Sn	3.79	7.00	0.51	19.82	5.80	2.77	4.20	0.18	10.49	3.08
Sb	1.268	1.508	0.179	3.366	0.972	2.018	1.662	0.234	5.365	1.581
Pb	2.760	4.493	0.743	9.549	2.578	1.965	2.831	0.723	4.428	1.307
U	1.256	1.648	0.457	2.588	0.591	1.120	1.151	0.783	1.553	0.218

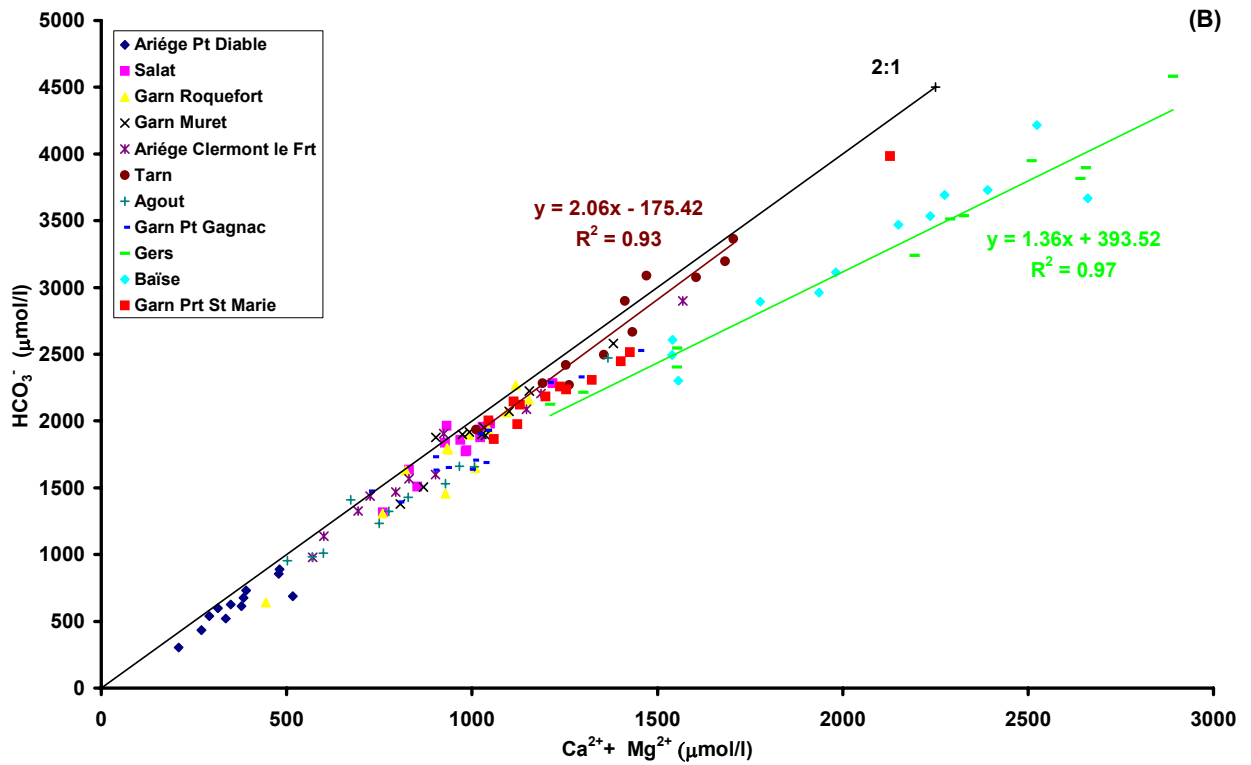
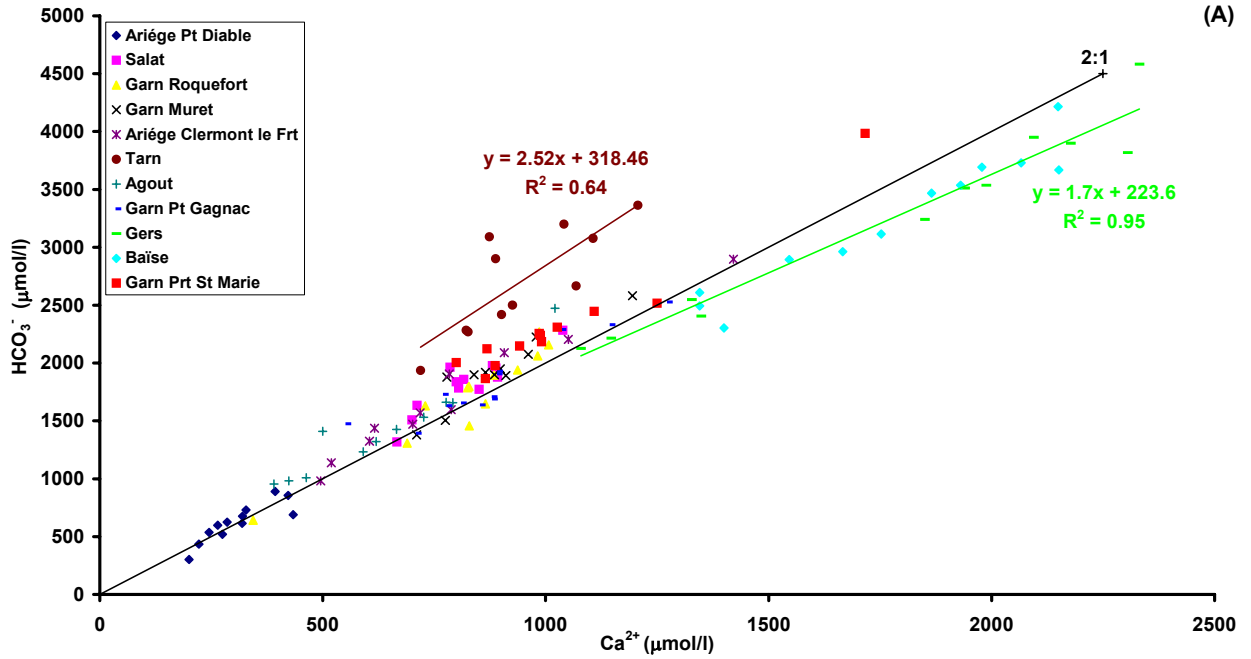
Lieux Paramètres	Site n°11 : Garn Prt St Marie					Totalité des 11 sites prélevés				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy Pond	Min.	Max.	σ
Surf. km ²	34008	-	-	-	-	6578	16675	1195	34008	9105
Q m ³ /s	370.71	605.41	64.71	1009.53	308.08	88.05	332.68	0.74	1009.53	144.45
pH	8.07	8.06	7.78	8.35	0.19	8.01	8.06	6.49	8.91	0.58
Al	1730.20	3379.83	261.84	7405.96	2362.04	1574.99	3120.4	57.93	21744.93	3169.76
V	2.914	4.877	0.828	9.920	2.938	3.013	5.673	0.151	38.579	5.903
Cr	5.788	10.061	0.650	19.768	6.931	5.173	8.851	0.470	143.006	14.311
Mn	32.33	56.77	9.07	113.52	35.73	28.51	48.71	3.29	224.60	36.10
Fe	1091.72	2027.47	306.00	4802.72	1374.97	1034.35	1899.1	95.67	10372.29	1741.54
Co	0.524	0.909	0.191	1.892	0.543	0.483	0.853	0.077	4.635	0.762
Ni	13.69	22.80	0.57	99.47	32.24	4.42	11.23	0.57	99.47	13.11
Cu	5.40	7.81	1.32	21.74	5.63	3.79	5.86	0.51	21.74	3.12
Zn	12.52	19.23	6.12	32.80	9.62	11.64	16.97	3.03	77.41	10.50
As	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.344	0.302	0.278	0.496	0.083	0.367	0.36	0.150	0.685	0.307
Cd	0.0576	0.0977	0.0132	0.2160	0.0645	0.0416	0.073	0.0061	0.2848	0.2604
Sn	4.15	4.67	0.36	19.63	5.64	2.48	3.596	0.14	19.82	3.14
Sb	0.949	0.928	0.161	2.161	0.693	0.846	0.949	0.028	5.365	0.931
Pb	2.308	4.258	0.465	7.858	2.681	1.603	3.149	0.138	11.753	1.889
U	0.802	0.816	0.671	0.961	0.109	0.672	0.696	0,224	2.588	0.398

Annexe III 19 : Concentrations en éléments trace (ppm) des horizons des sédiments prélevés lors de la campagne métaux dans le bassin de la Garonne.

Site	S1 Ariège amont Pt Diable (Mercurus)		S2 Salat		S3 Garn aval St Gaudens (La Gentille)	
	S1 (C)	S1 (D)	S2 (E)	S2 (E')	S3 (B)	S3 (D)
Ti	4 056.5	4 823.8	5 781.0	5 554.9	6 389.2	7 446.5
V	86.3	112.9	171.8	180.7	151.2	153.6
Cr	58.1	71.2	94.1	89.2	89.9	88.2
Co	12.5	23.7	15.4	15.5	24.1	17.0
Ni	32.9	44.5	52.5	52.0	59.9	52.4
Cu	15.2	29.9	31.6	33.1	29.5	27.3
Zn	53.3	76.0	595.1	1 424.5	161.2	162.1
Ga	15.7	17.3	19.6	20.5	22.5	22.7
Ge	1.5	1.5	2.1	2.2	2.3	2.4
Rb	65.3	75.4	103.4	108.8	116.6	116.9
Sr	226.9	214.1	179.9	182.4	186.0	183.4
Y	31.9	33.5	43.5	39.7	46.8	59.2
Zr	196.2	399.7	576.0	363.8	459.2	654.1
Nb	13.1	16.3	19.0	19.2	20.9	24.1
Cd	0.20	0.24	2.09	3.02	0.61	0.56
Sn	3.1	3.6	5.5	4.5	4.0	4.5
Sb	0.5	0.9	3.8	3.9	2.2	1.6
Cs	3.5	3.6	5.7	6.1	7.6	6.8
Ba	279.8	307.6	445.5	450.0	470.6	531.0
La	31.0	36.9	59.3	52.7	56.0	76.5
Ce	63.9	78.6	115.3	101.3	111.6	151.2
Pr	7.4	8.9	13.6	12.2	13.3	17.8
Nd	28.6	33.6	50.7	46.0	50.9	67.4
Sm	5.9	6.7	9.6	8.7	10.4	13.2
Eu	1.0	1.1	1.7	1.7	2.1	2.6
Gd	5.5	6.3	8.3	7.6	9.0	11.7
Tb	0.9	1.0	1.2	1.1	1.4	1.7
Dy	5.4	5.7	7.3	6.5	8.2	10.1
Ho	1.1	1.1	1.4	1.3	1.6	2.0
Er	3.2	3.4	4.3	3.8	4.7	5.7
Tm	0.44	0.49	0.62	0.51	0.66	0.80
Yb	2.8	3.1	4.0	3.2	4.2	5.0
Lu	0.42	0.49	0.62	0.50	0.65	0.79
Hf	4.9	9.7	14.2	8.7	11.3	16.2
Ta	1.1	1.4	1.9	1.6	1.9	2.2
Tl	0.24	0.25	0.66	0.68	0.57	0.61
Pb	9.4	16.2	222.2	324.3	29.3	25.4
Th	11.2	14.6	16.2	13.1	17.7	19.1
U	2.8	3.8	5.0	4.1	5.6	5.8

Site	S4 Garn Muret (Bajouville)		S7 Agout		S9 Gers Astafort (Manleche)	S11 Garn nord d'Agen (Brax)	
N°	S4 (B)	S4 (D)	S7 (D)	S7 (E)	S9	S11(A)	S11 (E)
Ti	5 782.9	6 117.2	5 223.6	3 591.4	5 348.9	4 957.0	4 183.7
V	172.9	136.4	110.7	98.7	88.1	96.4	89.6
Cr	97.9	88.4	71.8	66.7	59.0	66.2	63.0
Co	18.0	15.3	20.7	9.7	11.2	13.2	26.7
Ni	59.3	49.7	44.9	25.0	27.7	34.3	45.9
Cu	27.3	21.9	25.8	25.6	13.2	18.1	22.5
Zn	182.2	133.7	165.8	81.7	66.6	82.2	95.3
Ga	23.2	20.6	21.6	16.2	13.6	15.7	14.4
Ge	2.2	2.2	2.4	1.3	1.7	1.8	1.8
Rb	138.0	126.1	142.9	89.4	84.9	95.9	94.7
Sr	151.5	290.4	86.7	217.7	123.5	220.5	158.0
Y	42.2	38.3	60.5	40.2	34.6	41.6	37.2
Zr	497.7	492.3	517.0	323.2	497.4	552.5	342.3
Nb	19.4	20.0	17.6	12.1	17.8	17.3	15.1
Cd	0.71	0.50	0.66	0.53	0.39	0.63	0.71
Sn	4.4	5.4	5.5	5.0	3.8	3.6	3.5
Sb	2.6	2.1	2.5	0.4	1.6	1.8	3.6
Cs	7.9	8.3	9.3	4.3	5.1	5.5	5.9
Ba	494.0	466.4	914.3	480.1	269.7	361.7	376.7
La	52.6	54.4	57.8	44.1	42.3	55.8	46.5
Ce	104.7	112.7	118.7	90.6	88.4	110.6	95.4
Pr	12.3	12.8	15.1	10.5	9.9	13.0	11.0
Nd	46.5	48.0	58.9	39.0	36.6	48.7	41.4
Sm	9.1	9.0	13.1	7.7	7.5	9.4	8.3
Eu	1.8	1.7	2.4	1.4	3.2	1.7	1.5
Gd	8.2	7.7	12.4	7.0	6.1	8.3	7.5
Tb	1.3	1.2	1.9	1.1	1.0	1.2	1.1
Dy	7.5	6.7	11.1	6.8	5.8	7.3	6.6
Ho	1.5	1.3	2.1	1.3	1.1	1.4	1.2
Er	4.4	4.0	6.3	4.0	3.5	4.2	3.7
Tm	0.62	0.57	0.92	0.56	0.51	0.60	0.52
Yb	4.0	3.6	5.9	3.6	3.3	3.9	3.3
Lu	0.62	0.57	0.90	0.55	0.54	0.61	0.51
Hf	12.9	12.6	13.4	7.7	12.2	13.8	8.8
Ta	1.8	1.8	2.0	1.2	1.7	3.5	1.5
Tl	0.72	0.61	0.67	0.37	0.38	0.45	0.52
Pb	30.1	24.6	43.6	15.7	20.6	18.6	30.1
Th	17.8	16.7	18.1	12.1	12.8	15.4	14.1
U	4.1	3.8	5.2	45.8	3.3	3.5	3.2

Annexe III 20 : Concentrations en HCO_3^- en fonction des concentrations en Ca^{2+} (A) et $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (B) de la Garonne et ses affluents.



Commentaires :

La corrélation (Annexe III 20(B)) entre les concentrations en HCO_3^- et celles en $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, avec une pente de 2, montre bien que l'origine de ces éléments est dominée par l'équilibre CO_2 /dissolution des roches carbonatées (calcite, dolomite).

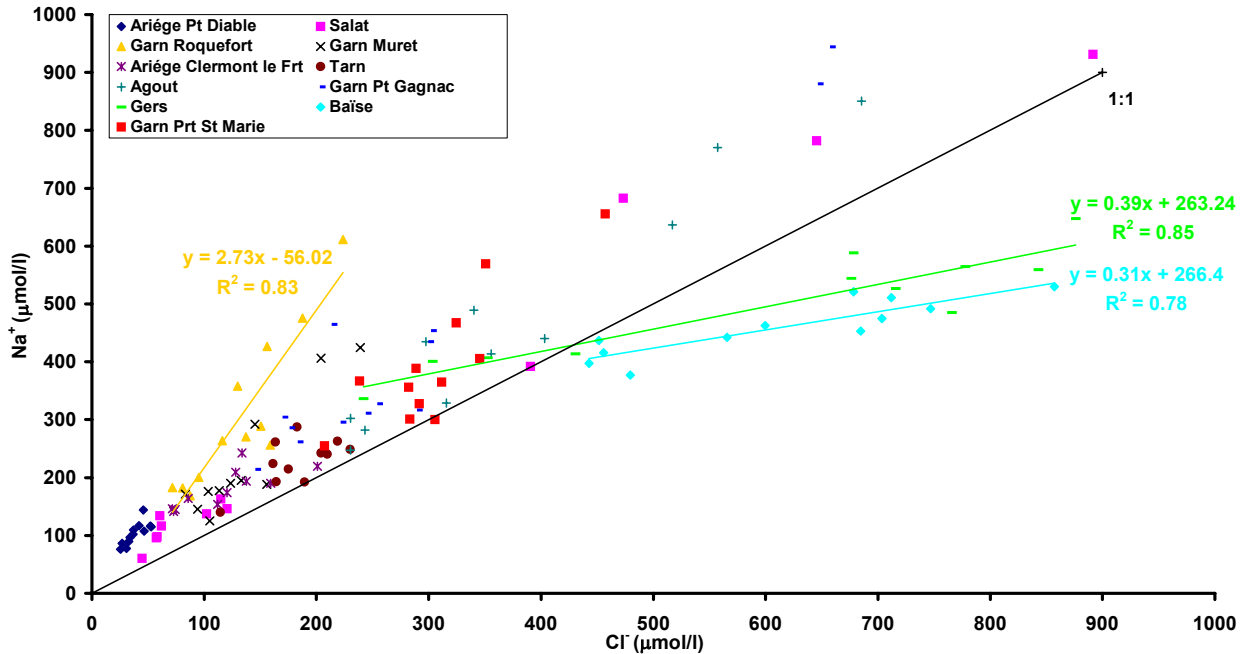
Cependant, si l'on compare l'Annexe III 20(A) et l'Annexe III 20(B), on peut en tirer un certain nombre d'informations :

➤ Pour le Tarn, une meilleure corrélation $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (0.64 contre 0.93) avec une pente égale à 2 (contre 2.52 pour $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$) suggère que dans ce bassin la proportion de dolomite/calcite est supérieure à celle du reste du bassin de la Garonne.

➤ Les rivières pour lesquelles la pente $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ est égale à 2 ont majoritairement pour source en $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ les roches carbonatées. Ainsi, le Salat, la Garonne et l'Ariège, le Tarn et l'Agout semblent avoir des sources en $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ identiques, alors que le Gers et la Baise semblent issus d'un mélange plus complexe.

Pour le Gers et la Baise, une pente de corrélation $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}$ de 1.7 (proche de 2) suggère que le calcium dans ces eaux a essentiellement pour origine la calcite, mais avec une contribution de roches silicatées non négligeable (on se rapproche d'une pente de 1). Une pente de corrélation $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ de 1.4, mais avec un meilleur coefficient de corrélation (0.97 contre 0.95), confirme, pour l'origine de ces deux éléments, l'importance de la contribution des roches silicatées dans le mélange par rapport aux roches carbonatées (on est plus proche d'une pente de 1).

Annexe III 21 : Concentrations en Na⁺ en fonction des concentrations en Cl⁻ de la Garonne et ses affluents.



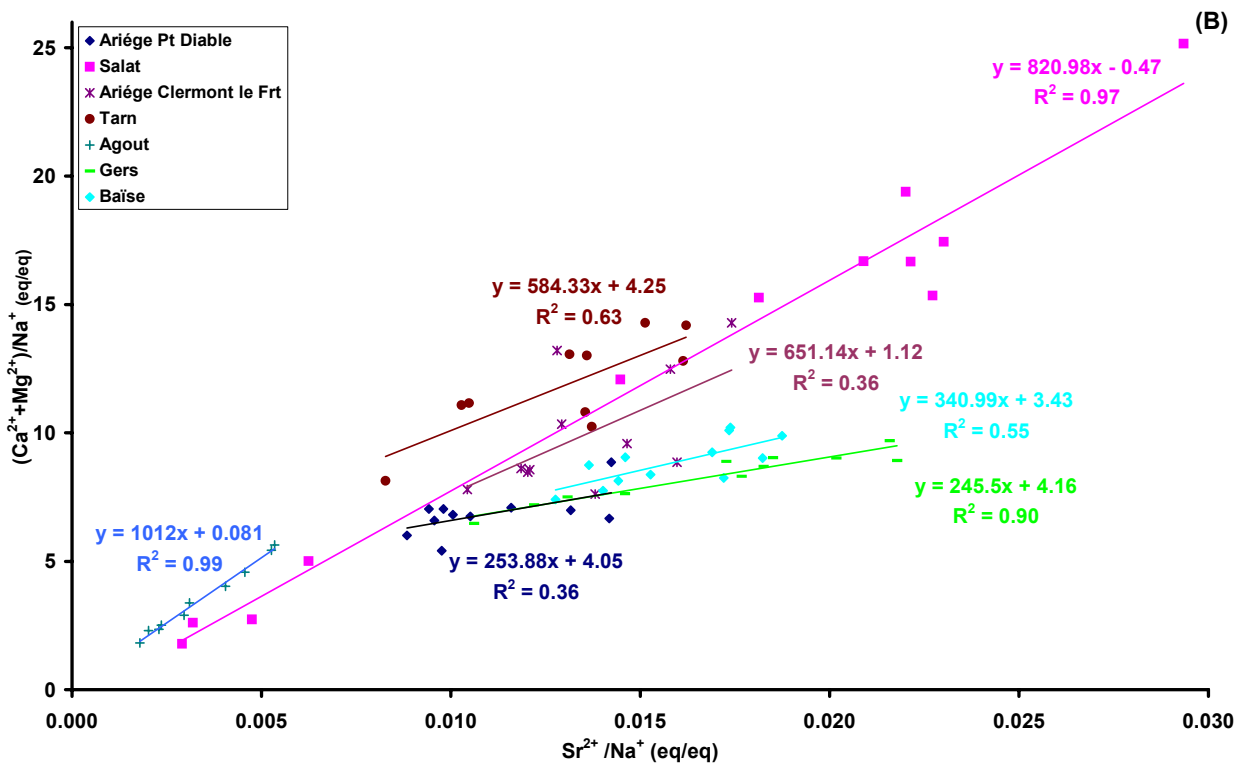
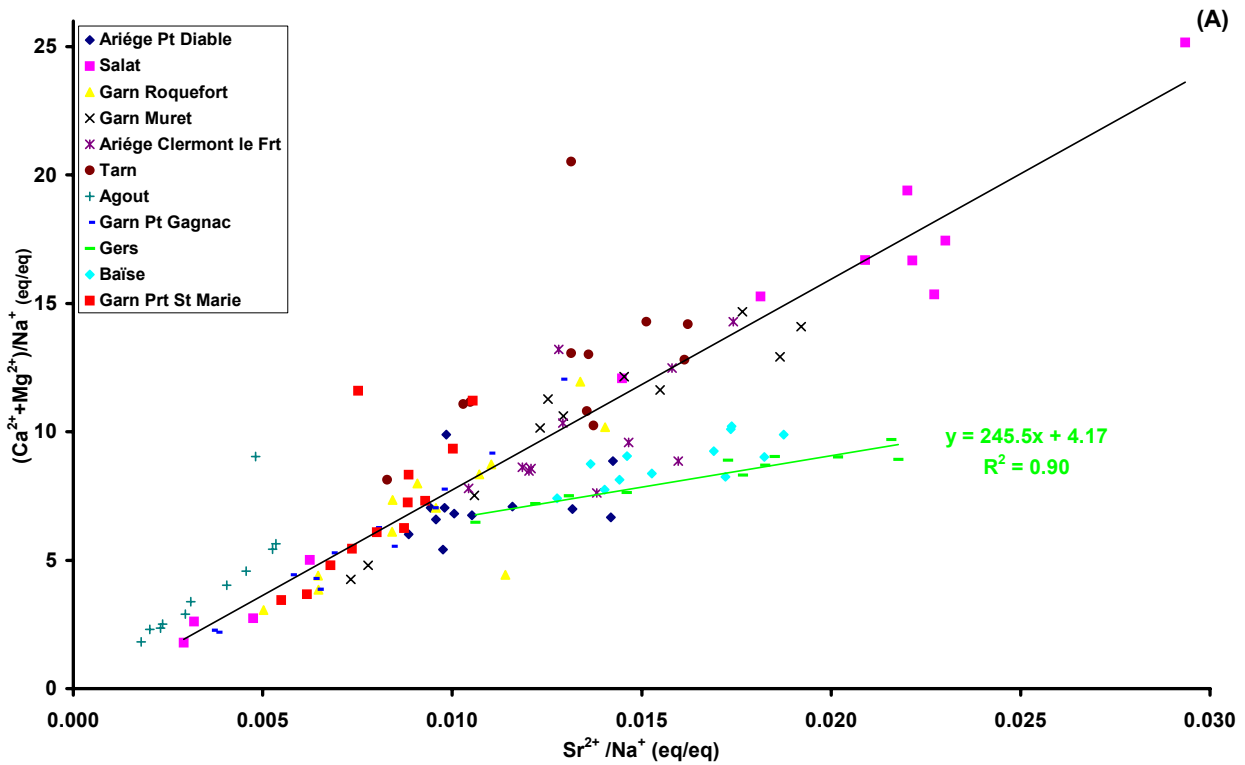
Commentaires :

Mis à part la Garonne à Roquefort, le Gers et la Baïse, la plupart des eaux ont des rapports molaires proches de 1, qui est celui de la dissolution de l'halite. Ces corrélations Na⁺/Cl⁻ montrent de toutes évidences que l'influence des aérosols marins en provenance de l'atlantique ou de la méditerranée est minime. Etant donnée la situation géographique des points de prélèvements, ces résultats sont en accord avec les conclusions de Ulrich et al. (1994) pour qui les précipitations continentales, qui ont lieu à plus de 50 km des côtes, sont très peu chargées en aérosols marins ; ce qui permet de dire que l'origine du Na⁺ et Cl⁻ de nos eaux est pour l'essentiel géologique.

Cependant, l'ensemble des points voient leur concentrations en Na⁺ translatée positivement au-dessus de la pente de 1. Cet écart général des concentrations en Na⁺, en l'absence de roches évaporitiques, a probablement pour origine l'activité humaine (agriculture, rejets domestiques et industriels). Cette hypothèse est d'autant plus probable que lorsqu'on s'éloigne des Pyrénées pour aller vers des zones plus anthropisées, sur la Garonne de Roquefort à Port Sainte Marie (zone plus agricole) en passant par Gagnac (zone plus urbaine), cet écart croit.

Garonne à Roquefort, Gers et Baïse, avec des rapports Na⁺/Cl⁻ respectivement de 2.73, 0.38, et 0.31 ont vraisemblablement pour origine un mélange plus complexe : halite, des dépôts évaporitiques (locaux ?), roches silicatées et probablement des apports agricoles (Cl⁻ des engrais NPK) et atmosphériques (proximité de l'océan ?) pour les rivières gasconnes, et pour la Garonne, des contributions industrielles (en Na⁺ ?) (papeteries de la ville de Saint Gaudens).

Annexe III 22 : Variations du rapport $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ versus Sr^{2+}/Na^+ pour la Garonne (A) et l'ensemble de ses affluents (A et B).



Commentaires :

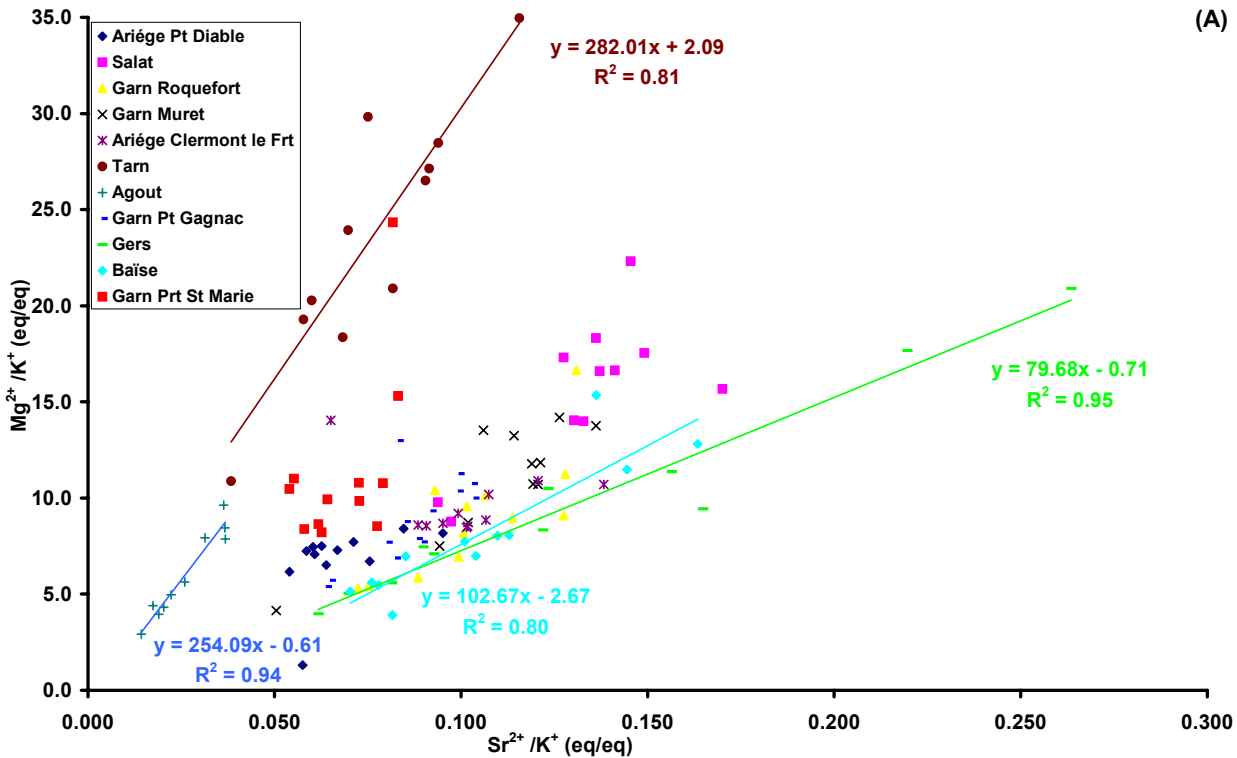
Les résultats de l'Annexe III 20 sont confirmés par l' Annexe III 22(A) et (B) sur lesquels on a reporté les rapports $(Ca^{2+}+Mg^{2+})/Na^+$ en fonction de Sr^{2+}/Na^+ .

Il semblerait donc que d'un côté l'Ariège à Foix, le Gers et la Baïse ont des sources identiques en Mg^{2+} et Ca^{2+} et que d'un autre coté, Garonne à Roquefort, Salat, Ariège à Clermont le Fort, Tarn et Agout soient issues d'un autre mélange :

- Il est intéressant d'observer d'amont en aval les variations de ces rapports sur la Garonne sous l'influence des Pyrénées, puis de la plaine et enfin du Massif central. Cependant, ces rapports à Roquefort et à Gagnac sont sous-estimés du fait des concentrations en Na^+ « anormalement » élevées sur ces deux cites : présence probable d'évaporites (ou influence de Saint Gaudens) sur le premier et passage de la ville de Toulouse pour le deuxième.

On observe également l'évolution de l'Ariège dont les concentrations en $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ semblent au départ issues d'un mélange identique à celui du Gers (ou de la Baïse) pour se rapprocher, en cheminant dans la plaine, de celui du groupe Garonne à Roquefort, Tarn, Agout , Salat.

Annexe III 23 : Variations des rapports Mg^{2+}/K^+ versus Sr^{2+}/K^+ (A).



FORTES CORRÉLATIONS DE $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ VS Sr^{2+}/Na^+ ET DE Mg^{2+}/K^+ VS Sr^{2+}/K^+

Lorsqu'on examine les rapports $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ et Sr^{2+}/Na^+ Annexe III 22(B), avec des coefficients de corrélation de 0.99 pour l'Agout, 0.97 pour le Salat, 0.90 pour le Gers, 0.63 pour le Tarn et 0.55 pour la Baïse, ces affluents de la Garonne présentent des corrélations linéaires remarquables. Les corrélations linéaires sont également frappantes entre les rapports Mg^{2+}/K^+ et Sr^{2+}/K^+ (Annexe III 23(A)) : pour le Gers coefficient de corrélation de 0.95, pour Agout de 0.94, pour le Tarn de 0.81, et pour Baïse de 0.80.

CONCLUSION : EVIDENCE DE DEUX GRANDS RESERVOIRS

De telles corrélations suggèrent que les eaux de la Garonne et de ses affluents ont essentiellement pour origine deux grands réservoirs :

- Le premier carbonaté avec des rapports $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ et Sr^{2+}/Na^+ élevés et des roches silicatées pauvres en Mg-Fe.
- Le second avec des rapports $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ et Sr^{2+}/Na^+ faibles.

Les rivières du Massif Central ont des pentes différentes en Mg^{2+}/K^+ versus Sr^{2+}/K^+ de celles des Pyrénées. Cette différence, comme on l'a remarqué précédemment, peut être attribuée à un changement de proportions dolomite/calcite dans les deux régions. Toutefois, si c'était le cas, les concentrations en Sr^{2+} seraient négativement corrélées à celles en Mg^{2+} . Or, ce n'est pas ce que l'on observe. Ces pentes différentes dans le graphe Mg^{2+}/K^+ versus Sr^{2+}/K^+ peuvent alors être attribuées à une dominante des roches basaltiques par rapport aux roches métamorphiques dans la lithologie du Massif Central et spécifiquement sur le bassin du Tarn plus que sur celui de l'Agout.

Enfin, les mauvais coefficients de corrélation (0.36) attestant d'une dispersion des points sur l'Ariège $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/Na^+$ versus Sr^{2+}/Na^+ , tendent à démontrer que pour cette rivière ces éléments Ca^{2+} , Mg^{2+} et Sr^{2+} sont issus d'un mélange plus complexe (trois « end-member »).

Annexe III1 - 1 : Rapport entre la phase soluble et la phase totale S(%) des 11 sites.

Lieux	S(%) site n°1 : Ariège Pt Diable					S(%) site n°2 : Salat				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	100%	101%	84%	116%	11%	103%	100%	89%	117%	10%
Mg	99%	99%	90%	116%	8%	98%	97%	90%	118%	8%
Al	17%	16%	10%	26%	5%	7%	6%	2%	29%	7%
Ti	13%	13%	4%	35%	9%	6%	5%	1%	19%	5%
V	60%	62%	50%	77%	9%	57%	49%	19%	103%	33%
Cr	25%	21%	11%	63%	13%	20%	20%	9%	42%	9%
Mn	65%	74%	11%	102%	30%	63%	53%	24%	117%	30%
Fe	44%	42%	27%	60%	10%	47%	40%	19%	78%	16%
Co	63%	67%	38%	95%	20%	56%	49%	29%	71%	14%
Ni	37%	40%	18%	59%	20%	17%	21%	2%	30%	12%
Cu	32%	29%	9%	77%	25%	26%	21%	5%	82%	25%
Zn	24%	24%	10%	39%	9%	37%	34%	12%	57%	12%
Sr	97%	98%	93%	108%	4%	103%	102%	96%	113%	6%
Mo	92%	90%	78%	106%	12%	96%	91%	77%	116%	14%
Cd	40%	44%	9%	87%	22%	56%	52%	18%	104%	28%
Sn	2%	2%	0%	7%	2%	1%	1%	0%	3%	1%
Sb	38%	39%	2%	87%	32%	45%	44%	14%	101%	36%
La	27%	29%	4%	66%	19%	13%	11%	2%	25%	7%
Pb	26%	24%	5%	94%	25%	20%	14%	2%	73%	23%
U	97%	99%	80%	113%	10%	100%	102%	84%	113%	9%

Lieux	S(%) site n°3 : Garn Roquefort					S(%) site n°4 : Garn Muret				
	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	98%	98%	84%	111%	10%	96%	90%	75%	112%	10%
Mg	93%	93%	77%	105%	9%	92%	81%	57%	104%	12%
Al	3%	3%	1%	9%	2%	3%	2%	0%	6%	2%
Ti	2%	2%	1%	8%	2%	3%	3%	1%	12%	3%
V	34%	29%	10%	75%	24%	35%	20%	2%	79%	23%
Cr	17%	18%	6%	33%	9%	16%	13%	1%	35%	10%
Mn	50%	51%	28%	80%	19%	47%	36%	6%	87%	22%
Fe	28%	26%	13%	55%	13%	35%	23%	1%	62%	17%
Co	36%	35%	20%	61%	12%	46%	33%	5%	66%	16%
Ni	50%	51%	10%	115%	43%	37%	26%	16%	72%	22%
Cu	22%	22%	5%	39%	12%	37%	26%	9%	90%	26%
Zn	17%	16%	5%	31%	9%	24%	18%	2%	67%	18%
Sr	101%	100%	93%	111%	5%	99%	90%	72%	110%	11%
Mo	94%	91%	82%	109%	10%	90%	71%	49%	112%	21%
Cd	31%	33%	5%	73%	20%	40%	26%	5%	110%	29%
Sn	1%	1%	0%	2%	1%	1%	1%	0%	2%	1%
Sb	39%	37%	13%	87%	30%	45%	38%	5%	95%	37%
La	5%	5%	1%	13%	4%	7%	5%	0%	17%	5%
Pb	12%	12%	1%	48%	13%	16%	9%	1%	56%	16%
U	94%	92%	78%	108%	12%	94%	80%	45%	120%	19%

Lieux	S(%) site n°5 : Ariège Clermont le Frt					S(%) site n°6 : Tarn				
	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	98%	97%	86%	114%	9%	89%	86%	63%	115%	14%
Mg	93%	90%	71%	108%	9%	93%	91%	77%	106%	8%
Al	4%	3%	0%	11%	3%	3%	2%	1%	7%	2%
Ti	2%	2%	0%	9%	2%	6%	3%	1%	18%	6%
V	38%	31%	5%	76%	19%	63%	35%	11%	105%	34%
Cr	20%	18%	2%	47%	13%	13%	10%	3%	34%	9%
Mn	30%	28%	1%	73%	23%	49%	41%	10%	82%	23%
Fe	27%	25%	3%	54%	14%	48%	33%	10%	85%	24%
Co	40%	36%	6%	65%	14%	58%	42%	17%	77%	21%
Ni	33%	32%	21%	67%	19%	36%	41%	4%	74%	25%
Cu	27%	22%	10%	75%	21%	40%	33%	13%	80%	20%
Zn	26%	22%	4%	62%	19%	13%	12%	4%	33%	8%
Sr	99%	97%	82%	110%	8%	100%	99%	88%	108%	6%
Mo	89%	78%	65%	105%	16%	92%	86%	77%	102%	11%
Cd	36%	37%	3%	93%	27%	42%	36%	10%	79%	23%
Sn	1%	1%	0%	4%	1%	1%	1%	0%	3%	1%
Sb	44%	48%	11%	90%	35%	44%	48%	16%	103%	34%
La	6%	6%	0%	18%	6%	8%	5%	1%	28%	7%
Pb	10%	9%	1%	28%	8%	19%	13%	0%	46%	16%
U	95%	93%	62%	118%	15%	96%	96%	81%	106%	8%

Lieux	S(%) site n°7 : Agout					S(%) site n°8 : Garn Pt Gagnac				
	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	91%	89%	78%	99%	7%	92%	90%	70%	120%	13%
Mg	93%	88%	71%	120%	15%	94%	88%	68%	119%	16%
Al	2%	2%	1%	9%	2%	5%	4%	1%	17%	4%
Ti	2%	2%	0%	6%	2%	3%	2%	0%	11%	3%
V	37%	28%	9%	68%	21%	40%	28%	10%	77%	27%
Cr	22%	14%	2%	85%	24%	16%	15%	6%	38%	9%
Mn	35%	35%	1%	85%	29%	47%	38%	9%	99%	29%
Fe	18%	14%	6%	35%	10%	32%	26%	6%	72%	21%
Co	31%	26%	10%	58%	17%	44%	37%	12%	81%	20%
Ni	46%	42%	5%	95%	31%	35%	40%	14%	49%	14%
Cu	40%	30%	12%	82%	22%	40%	33%	19%	81%	21%
Zn	18%	16%	6%	44%	13%	24%	21%	11%	41%	10%
Sr	92%	91%	49%	118%	16%	101%	100%	97%	106%	3%
Mo	49%	38%	30%	75%	24%	91%	86%	71%	116%	13%
Cd	22%	20%	4%	86%	25%	49%	45%	20%	104%	22%
Sn	2%	2%	0%	5%	2%	1%	1%	0%	5%	2%
Sb	46%	46%	13%	118%	39%	52%	47%	10%	119%	39%
La	6%	5%	1%	13%	5%	7%	6%	1%	17%	6%
Pb	14%	9%	2%	30%	10%	18%	13%	3%	36%	12%
U	83%	82%	56%	107%	15%	98%	98%	81%	116%	11%

Lieux	S(%) site n°9 : Gers					S(%) site n°10 : Baïse				
	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	90%	84%	62%	109%	11%	91%	87%	78%	120%	11%
Mg	89%	82%	61%	99%	11%	93%	90%	70%	119%	13%
Al	0%	0%	0%	1%	0%	1%	1%	0%	4%	1%
Ti	1%	0%	0%	2%	1%	2%	1%	0%	5%	1%
V	23%	14%	3%	37%	12%	34%	19%	3%	65%	21%
Cr	4%	3%	0%	11%	3%	7%	5%	2%	15%	4%
Mn	28%	17%	1%	55%	20%	42%	25%	2%	80%	27%
Fe	15%	11%	3%	43%	11%	24%	17%	4%	59%	16%
Co	28%	20%	5%	52%	14%	39%	27%	7%	67%	18%
Ni	38%	30%	3%	92%	29%	39%	32%	5%	89%	28%
Cu	34%	23%	10%	64%	16%	40%	29%	17%	79%	20%
Zn	11%	8%	1%	42%	11%	13%	10%	3%	36%	11%
Sr	91%	85%	61%	115%	14%	87%	85%	76%	94%	6%
Mo	83%	66%	45%	98%	20%	87%	75%	57%	105%	17%
Cd	38%	21%	1%	102%	28%	51%	40%	10%	88%	24%
Sn	1%	1%	0%	2%	1%	1%	1%	0%	10%	3%
Sb	30%	26%	5%	76%	28%	31%	27%	6%	81%	29%
La	1%	1%	0%	3%	1%	3%	2%	0%	6%	2%
Pb	6%	3%	1%	17%	5%	11%	6%	1%	54%	14%
U	87%	81%	65%	105%	14%	95%	94%	73%	115%	12%

Lieux	S(%) site n°11 : Garn Prt St Marie					Totalité des 11 points prélevés sur le bassin				
	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy. géo	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	93%	93%	79%	107%	8%	95%	92%	62%	120%	21%
Mg	93%	90%	77%	119%	10%	94%	89%	57%	120%	21%
Al	2%	2%	0%	6%	2%	4%	3%	0%	29%	26%
Ti	3%	2%	0%	7%	2%	4%	2%	0%	35%	27%
V	47%	29%	7%	79%	26%	43%	29%	2%	105%	35%
Cr	20%	12%	1%	49%	16%	16%	14%	0%	85%	28%
Mn	23%	16%	1%	73%	22%	44%	31%	1%	117%	35%
Fe	29%	20%	4%	66%	18%	31%	24%	1%	85%	30%
Co	42%	27%	6%	80%	23%	44%	33%	5%	95%	30%
Ni	28%	25%	1%	93%	30%	36%	31%	1%	115%	40%
Cu	37%	23%	5%	99%	29%	34%	26%	5%	99%	32%
Zn	19%	14%	5%	45%	11%	21%	17%	1%	67%	28%
Sr	104%	103%	90%	115%	8%	98%	99%	49%	118%	20%
Mo	85%	74%	66%	102%	16%	86%	77%	30%	116%	31%
Cd	36%	23%	2%	81%	24%	40%	30%	1%	110%	34%
Sn	1%	1%	0%	6%	2%	1%	1%	0%	10%	30%
Sb	38%	37%	7%	86%	29%	41%	41%	2%	119%	40%
La	5%	4%	1%	16%	4%	8%	5%	0%	66%	27%
Pb	19%	10%	1%	67%	18%	16%	11%	0%	94%	30%
U	91%	91%	79%	106%	9%	94%	91%	45%	120%	22%

Annexe III1 - 2 : Composition moyenne (ppm) de la croûte continentale d'après Taylor and McLennan, 1985; Hofmann, 1988.

Upper Continental Crust.	Taylor and McLennan, 1985; Hofmann, 1988		
Na	28900	Pd	0.0005
B	15	Cd	0.098
Na	28900	Sn	5.5
Mg	13300	Sb	0.2
Al	80400	Cs	3.7
Si	308000	Ba	550
K	28000	La	30
Ca	30000	Ce	64
Sc	11	Pr	7.1
Ti	3000	Nd	26
V	60	Sm	4.5
Cr	35	Eu	0.88
Mn	600	Gd	3.8
Fe	35000	Tb	0.64
Co	10	Dy	3.5
Ni	20	Ho	0.8
Cu	25	Er	2.3
Zn	71	Tm	0.33
Ga	17	Yb	2.2
Ge	1.6	Lu	0.32
As	1.5	Hf	5.8
Rb	112	Ta	2.2
Sr	350	Tl	0.75
Y	22	Pb	20
Zr	190	Th	10.7
Nb	25	U	2.8
Mo	1.5		

Annexe III1 - 3 : Facteurs d'enrichissement crustaux pour les 11 sites étudiés.

Lieux	FE site n°1 : Ariège Pt Diable					FE site n°2 : Salat				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	47.86	40.48	19.53	113.05	24.39	122.74	62.57	8.24	479.02	147.20
Mg	70.38	57.58	25.82	173.77	38.03	124.57	93.13	29.85	386.65	95.51
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	0.78	0.78	0.42	1.17	0.22	1.11	1.14	0.67	1.59	0.25
V	3.21	2.75	1.77	5.85	1.30	4.80	3.63	1.86	15.79	4.00
Cr	9.70	9.09	4.35	15.60	3.47	10.82	8.90	4.07	22.62	5.88
Mn	7.43	5.43	2.58	17.39	4.90	4.26	3.32	2.18	7.62	1.95
Fe	2.26	2.03	1.65	4.25	0.70	3.15	2.70	1.73	7.17	1.55
Co	5.73	4.98	3.21	11.60	2.13	6.08	4.95	3.14	14.43	3.61
Ni	44.66	39.83	25.24	85.39	23.33	60.80	53.26	23.52	186.46	57.21
Cu	54.71	51.86	11.83	134.21	35.65	81.57	66.54	12.99	321.34	93.51
Zn	47.45	43.92	19.30	88.86	19.94	53.26	39.77	14.86	169.39	41.87
Sr	91.76	70.42	29.32	266.93	61.56	147.52	105.27	30.86	479.87	118.94
Mo	126.14	97.48	64.84	290.82	82.82	114.75	90.12	39.44	247.72	75.28
Cd	95.52	86.87	40.01	164.69	44.90	191.51	153.55	49.41	506.58	146.32
Sn	219.51	207.01	22.38	444.88	150.62	179.30	135.01	16.50	583.86	200.47
Sb	611.40	636.90	74.94	2209.66	663.34	844.33	534.33	106.99	2392.70	745.72
La	1.81	1.73	0.63	5.82	1.40	1.53	1.46	0.88	3.72	0.80
Pb	20.53	20.34	3.24	149.40	41.07	33.13	21.68	4.05	264.18	73.09
U	111.73	89.34	37.87	262.26	60.47	59.97	42.83	13.18	179.49	45.05

Lieux	FE site n°3 : Garn Roquefort					FE site n°4 : Garn Muret				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	47.84	37.15	11.28	180.22	53.81	44.06	22.34	0.51	138.87	41.35
Mg	35.39	32.49	13.10	84.15	22.75	59.55	35.72	1.76	168.40	46.68
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	1.20	1.17	0.82	1.49	0.18	1.12	1.21	0.76	1.76	0.29
V	3.32	3.14	2.35	5.20	1.03	3.41	3.00	2.43	4.77	0.91
Cr	5.24	5.01	3.05	10.29	2.00	7.44	5.87	3.37	17.49	5.13
Mn	5.04	4.40	2.38	14.64	3.57	4.33	3.28	1.66	8.89	1.74
Fe	2.10	2.07	1.33	3.43	0.66	2.32	1.86	1.31	4.64	1.07
Co	3.65	3.49	2.59	6.56	1.14	3.98	3.12	2.06	8.25	1.74
Ni	10.71	10.86	7.05	17.53	4.13	15.43	7.41	3.03	37.33	13.64
Cu	29.79	22.05	6.07	182.54	54.07	21.32	12.21	2.79	84.83	26.10
Zn	26.48	31.09	8.91	74.11	18.54	19.88	12.90	3.65	52.44	14.17
Sr	54.11	48.99	20.48	139.21	38.96	75.75	43.36	1.80	221.71	61.88
Mo	48.69	41.72	13.72	119.05	39.09	63.29	27.05	2.03	129.84	46.83
Cd	66.23	59.98	21.98	190.96	54.51	39.59	28.38	10.71	106.13	23.66
Sn	38.99	33.41	4.74	126.79	35.55	63.08	38.75	3.41	272.52	75.84
Sb	287.96	275.12	68.38	961.45	256.00	504.59	263.12	59.94	2010.93	562.27
La	1.41	1.37	0.82	3.26	0.62	1.49	1.36	0.76	3.98	1.03
Pb	11.00	8.98	2.74	81.40	22.23	12.57	7.58	2.61	100.05	27.62
U	35.60	33.15	11.51	87.52	25.24	39.65	22.63	1.79	102.60	30.11

Lieux	FE site n°5 : Ariège Clermont le Frt					FE site n°6 : Tarn				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	25.96	22.80	1.52	80.15	22.50	100.55	44.35	4.74	299.53	85.23
Mg	38.48	34.41	2.65	123.93	32.91	447.43	187.27	22.65	1577.54	462.72
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	1.18	1.23	0.92	1.56	0.18	0.90	0.94	0.60	1.11	0.15
V	2.50	2.39	1.71	3.17	0.47	6.10	3.61	2.03	12.11	3.71
Cr	5.30	5.34	3.26	10.79	2.04	17.28	11.35	3.13	71.59	18.83
Mn	3.55	3.22	2.10	6.78	1.27	8.12	4.52	1.25	18.88	5.53
Fe	1.95	1.90	1.33	4.21	0.81	4.33	2.49	1.23	18.06	4.50
Co	3.40	3.25	2.06	7.84	1.64	7.42	4.44	1.75	17.03	4.57
Ni	10.98	8.59	2.60	30.90	10.22	86.48	37.25	2.38	499.22	158.34
Cu	27.51	25.60	2.61	122.89	32.61	51.78	30.75	2.97	101.45	31.26
Zn	13.45	12.21	3.64	33.86	8.43	44.90	24.04	4.98	113.04	33.99
Sr	52.95	47.04	3.50	178.36	44.98	194.45	78.11	11.06	755.13	213.45
Mo	20.68	14.28	2.30	32.36	10.17	198.19	158.92	99.90	329.24	98.54
Cd	24.54	21.88	7.05	77.85	19.32	64.48	38.27	6.43	212.25	57.52
Sn	39.99	30.88	3.82	91.89	31.23	183.99	76.96	7.41	784.08	232.91
Sb	504.33	374.84	64.54	1387.46	406.44	2832.84	971.15	44.68	10554.88	3484.69
La	1.79	1.71	0.94	8.91	2.25	1.64	1.49	0.66	4.49	1.01
Pb	15.51	14.08	2.21	135.58	38.17	13.46	9.02	2.22	74.23	19.43
U	41.36	36.60	3.79	145.82	37.51	92.77	42.30	6.21	268.24	82.25

Lieux	FE site n°7 : Agout					FE site n°8 : Garn Pt Gagnac				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	38.30	30.15	4.81	145.76	37.92	56.76	36.82	3.88	172.30	56.27
Mg	31.23	28.35	8.66	103.01	29.54	43.04	34.02	6.80	109.08	34.77
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	1.14	1.15	0.97	1.32	0.13	1.11	1.11	0.87	1.38	0.19
V	2.60	2.37	1.84	4.58	0.86	3.24	2.64	1.90	6.65	1.40
Cr	42.33	30.75	3.68	229.87	65.53	5.55	4.81	3.42	14.19	2.95
Mn	5.15	4.58	3.34	7.57	1.42	3.20	2.78	1.45	5.31	1.11
Fe	1.95	1.83	1.22	5.87	1.26	1.89	1.81	1.43	3.17	0.51
Co	3.22	3.13	2.38	7.16	1.29	3.47	3.01	2.10	6.33	1.41
Ni	10.04	8.27	3.09	41.44	10.90	12.68	8.73	4.05	26.84	8.02
Cu	11.75	11.82	5.54	32.52	8.81	16.58	13.99	2.53	49.37	14.42
Zn	31.83	29.80	6.65	230.17	62.73	18.50	15.01	4.44	44.49	12.14
Sr	24.74	21.39	5.13	139.18	37.88	53.85	40.48	7.91	148.65	43.60
Mo	30.24	32.10	5.87	113.01	41.04	39.01	25.94	5.08	106.25	33.78
Cd	50.76	52.45	16.21	108.97	27.75	44.84	36.57	14.56	148.60	38.09
Sn	28.45	20.22	2.84	101.48	31.42	65.50	43.55	2.77	261.43	77.23
Sb	302.27	206.36	34.17	637.16	211.75	400.87	261.23	43.03	1397.35	414.82
La	1.52	1.46	1.06	2.89	0.64	3.69	2.63	0.92	32.28	9.00
Pb	13.48	12.45	5.77	79.40	20.85	12.51	9.11	2.70	91.98	25.12
U	17.38	15.63	3.87	81.94	22.83	33.20	24.85	4.93	86.72	26.24

Lieux	FE site n°9 : Gers					FE site n°10 : Baise				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Q m3/s	5.70	10.53	0.74	18.70	5.48	15.45	27.56	2.63	53.01	14.29
Na	13.78	10.00	1.40	36.81	10.76	26.18	15.71	2.13	55.72	17.75
Mg	22.00	17.12	2.81	65.96	19.33	37.14	23.31	3.65	91.42	26.93
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	1.24	1.24	0.99	1.60	0.17	1.19	1.15	0.99	1.57	0.15
V	2.56	2.37	1.90	3.31	0.45	3.16	2.59	2.08	4.91	0.84
Cr	3.28	2.91	1.83	4.94	0.78	3.93	3.33	2.32	5.75	1.03
Mn	2.06	1.82	1.31	3.32	0.62	3.61	2.49	1.26	7.10	1.77
Fe	1.47	1.43	1.06	2.04	0.32	2.31	1.68	1.12	8.29	1.94
Co	2.55	2.29	1.71	3.71	0.59	3.44	2.66	1.76	5.95	1.25
Ni	5.48	4.44	2.14	9.45	2.22	8.48	5.53	2.48	20.75	5.18
Cu	4.31	3.80	2.11	10.09	2.09	9.16	6.43	1.89	16.57	5.11
Zn	5.78	4.91	2.72	19.33	4.49	13.76	5.88	1.92	83.21	22.54
Sr	37.79	27.80	5.14	94.19	30.83	68.46	40.34	6.22	132.27	45.39
Mo	8.21	4.95	1.17	14.77	4.41	20.34	10.12	1.61	55.29	15.49
Cd	7.65	7.66	4.15	13.45	2.51	49.26	26.34	3.67	133.62	47.63
Sn	11.20	10.22	1.27	23.63	7.96	30.67	14.12	1.19	156.54	44.42
Sb	138.38	86.94	16.34	318.54	98.93	775.46	316.92	22.10	3755.45	1050.23
La	1.09	1.06	0.85	1.59	0.21	1.20	1.11	0.90	1.44	0.16
Pb	2.68	2.33	1.61	7.68	1.74	4.98	3.26	1.43	13.62	3.73
U	13.00	10.15	1.79	37.34	10.67	27.43	16.61	2.55	60.28	18.69

Lieux	FE site n°11 : Garn Prt St Marie					Totalité des 11 points prélevés sur le bassin				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Na	46.54	25.75	2.42	109.10	36.59	51.87	30.38	0.51	479.02	66.26
Mg	62.99	40.37	6.36	169.29	48.25	88.38	51.88	1.76	1577.54	182.10
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.17
Ti	1.12	1.11	0.74	1.41	0.18	1.10	1.12	0.42	1.76	0.28
V	3.27	2.45	1.79	6.55	1.49	3.47	2.74	1.71	15.79	2.00
Cr	10.30	9.20	3.32	48.94	12.41	11.01	8.74	1.83	229.87	22.91
Mn	3.28	2.81	2.04	5.10	0.96	4.55	3.28	1.25	18.88	3.16
Fe	1.78	1.59	1.15	3.46	0.60	2.32	1.84	1.06	18.06	1.79
Co	3.46	2.83	1.79	6.62	1.36	4.22	3.23	1.71	17.03	2.54
Ni	39.68	45.10	1.93	173.31	61.46	27.77	27.45	1.93	499.22	59.42
Cu	19.20	16.07	2.50	40.85	13.23	29.79	19.49	1.89	321.34	41.34
Zn	15.02	11.88	4.26	42.20	9.99	26.39	16.98	1.92	230.17	30.87
Sr	49.04	29.06	4.03	131.60	37.03	77.31	42.65	1.80	755.13	94.51
Mo	32.11	16.08	2.04	66.39	23.26	63.79	37.94	1.17	329.24	65.50
Cd	43.51	37.68	14.12	167.83	43.51	61.63	42.35	3.67	506.58	72.57
Sn	79.30	53.46	2.94	472.90	136.25	85.45	54.59	1.19	784.08	134.41
Sb	535.23	247.13	28.32	1601.78	533.84	703.42	339.18	16.34	10554.88	1330.96
La	1.40	1.36	1.04	3.73	0.76	1.69	1.58	0.63	32.28	2.85
Pb	7.62	6.92	3.43	34.23	8.55	13.41	9.02	1.43	264.18	31.65
U	35.68	21.85	3.56	74.71	24.31	46.16	27.44	1.79	268.24	48.38

Annexe III1 - 4: Relations de corrélation entre S (%) et les concentrations en aluminium total ($[Al]_T = X$).

S(%)	Ariège Pt Diabie	Salat	Garn Roquefort	Garn Muret	Garn Muret - crue	Ariège Clermont
Sn	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%
Al	$2.6418x^{-0.5644}$	$4.9507x^{-0.8257}$	$5.3038x^{-0.8185}$	$10.129x^{-0.9706}$	$1.3355x^{-0.6272}$	$8.0807x^{-0.8964}$
r	0.69	0.91	0.75	0.98	0.97	0.97
Pb	$0.0005x^{1.1305}$	$0.3327x^{-0.1903}$	$0.6248x^{-0.3556}$	$5.341x^{-0.6328}$	$2.3061x^{-0.4909}$	$1.6682x^{-0.5131}$
r	0.52	0.10	0.20	0.68	0.31	0.51
Cr	$2.4223x^{-0.4793}$	20%	$9.0376x^{-0.6458}$	$4.7264x^{-0.5965}$	$0.0067x^{0.5155}$	$9.1539x^{-0.6366}$
r	0.40	0.11	0.64	0.64	0.47	0.81
Zn	$0.1996x^{0.0182}$	$1.204x^{-0.2332}$	$1.3299x^{-0.3403}$	$3.4614x^{-0.4718}$	$0.0169x^{0.4301}$	$7.6959x^{-0.5569}$
r	0.02	0.36	0.33	0.61	0.43	0.65
Fe	$6.3131x^{-0.5398}$	$5.4886x^{-0.47}$	$16.247x^{-0.6553}$	$35.15x^{-0.773}$	$4.4573x^{-0.423}$	$13.395x^{-0.636}$
r	0.81	0.83	0.81	0.95	0.72	0.93
Cu	$24.066x^{-0.9194}$	$0.0361x^{0.3137}$	22%	$1.3333x^{-0.2392}$	$0.1776x^{0.1035}$	$0.4193x^{-0.108}$
r	0.45	0.22		0.41	0.09	0.16
V	$45.184x^{-0.8838}$	$20.099x^{-0.7121}$	$296.87x^{-1.106}$	$29.077x^{-0.7457}$	$45.615x^{-0.8223}$	$16.499x^{-0.6136}$
r	0.80	0.66	0.87	0.97	0.90	0.90
Ni	37%	$0.0067x^{0.5538}$	$56.06x^{-0.7832}$	$1.0979x^{-0.1899}$	$0.5591x^{-0.0672}$	$0.5026x^{-0.0779}$
r		0.26	0.47	0.64	0.11	0.28
Cd	$0.1475x^{0.1657}$	$1.265x^{-0.1777}$	$0.5558x^{-0.13}$	$6.6276x^{-0.4906}$	$4.0659x^{-0.4078}$	$4.5192x^{-0.4511}$
r	0.10	0.21	0.09	0.67	0.32	0.49
Co	63%	$2.7297x^{-0.302}$	$9.307x^{-0.5222}$	$10.302x^{-0.512}$	$2.3346x^{-0.2604}$	$8.6377x^{-0.4973}$
r		0.71	0.87	0.95	0.75	0.85
Mn	65%	$27.352x^{-0.7116}$	$7.9817x^{-0.4476}$	$8.3506x^{-0.4825}$	$2.2753x^{-0.2621}$	$238.51x^{-1.1156}$
r		0.73	0.63	0.85	0.38	0.93
Sb	0.38	$5.5112x^{-0.5293}$	$8.7892x^{-0.5361}$	$5.0843x^{-0.4477}$	$1.0335x^{-0.1777}$	$4.4396x^{-0.4129}$
r		0.41	0.36	0.56	0.12	0.49
Mo	90%	96%	97%	$2.2139x^{-0.1461}$	$1.1957x^{-0.0374}$	$2.403x^{-0.1439}$
r				0.88	0.22	0.86
U	97%	100%	94%	$2.778x^{-0.1758}$	$1.4798x^{-0.069}$	$2.2821x^{-0.1391}$
r				0.86	0.33	0.83
Q	$31.54\ln(x) - 121.48$	$33.364\ln(x) - 138.43$	$36.0734\ln(x) + 14.845$	$104.13\ln(x) - 529.15$	$49.209\ln(x) - 205.05$	$14.881\ln(x) - 42.144$
r	0.64	0.75	0.12	0.94	0.63	0.53

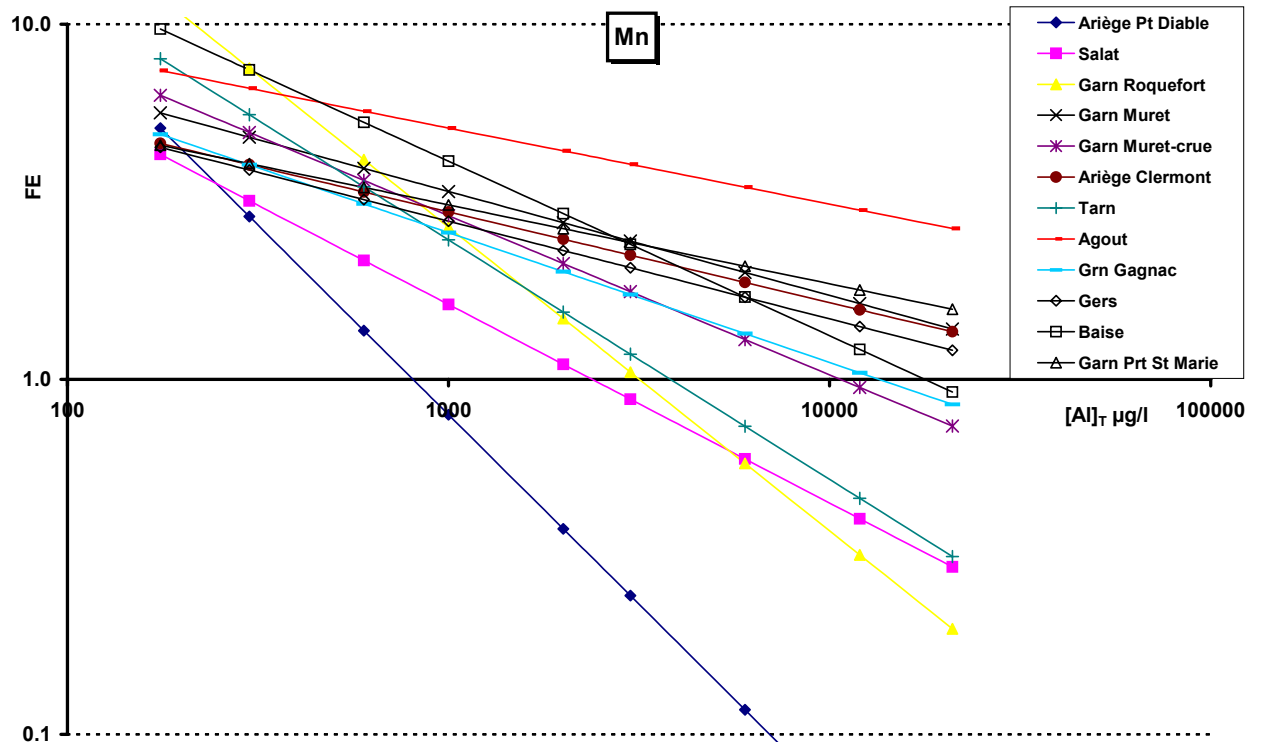
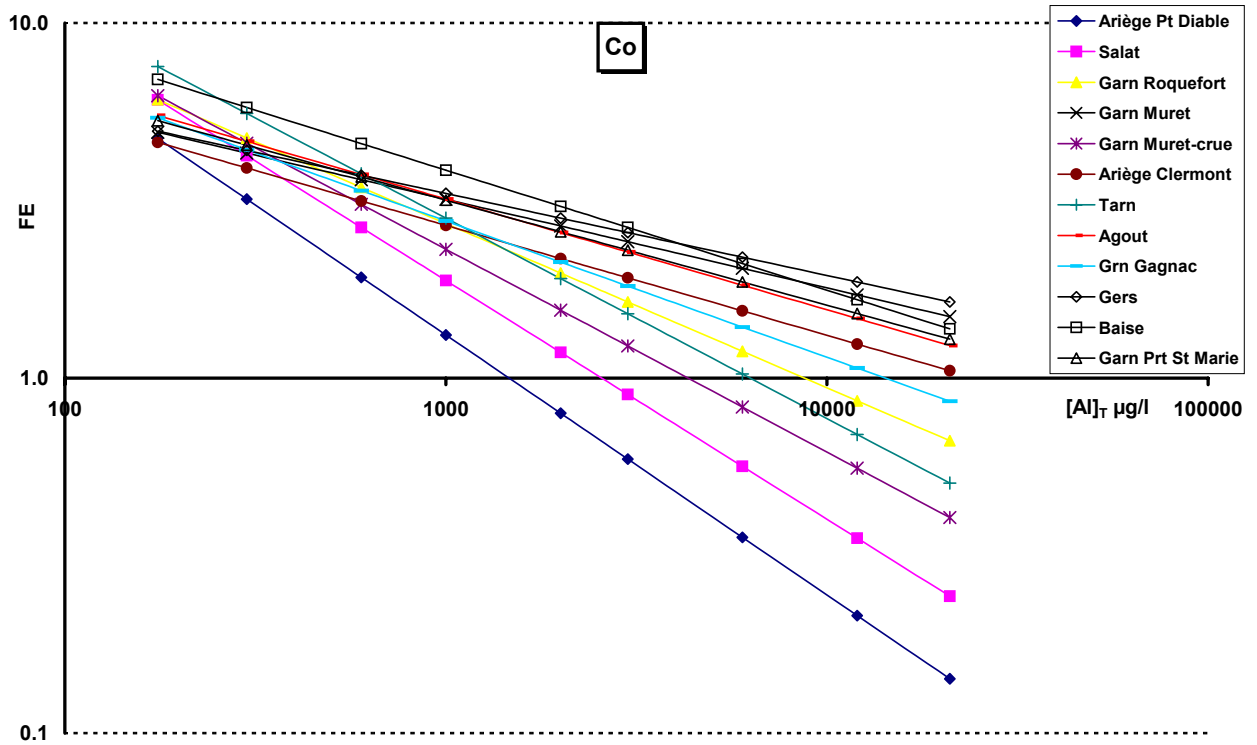
S(%)	Tarn	Agout	Garn Gagnac	Gers	Baïse	Garn Prt St Marie
Sn	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%	≈ 0%
Al	$0.3474x^{-0.4677}$	$7.0957x^{-0.8752}$	$12.502x^{-0.9056}$	$1.2285x^{-0.7049}$	$9.0466x^{-0.9356}$	$4.5295x^{-0.8191}$
r	0.90	0.86	0.93	0.83	0.89	0.91
Pb	$13.028x^{-0.8433}$	$3.6464x^{-0.5181}$	$2.549x^{-0.4493}$	$23.714x^{-0.7847}$	$38.607x^{-0.858}$	$82.147x^{-0.9679}$
r	0.68	0.44	0.51	0.72	0.86	0.85
Cr	$0.2121x^{-0.1323}$	$1163.1x^{-1.2627}$	$2.2418x^{-0.4304}$	$0.5462x^{-0.377}$	$3.894x^{-0.5577}$	$183.63x^{-1.0697}$
r	0.20	0.70	0.73	0.34	0.89	0.93
Zn	$0.2276x^{-0.1266}$	$3.8211x^{-0.4633}$	$1.4805x^{-0.2904}$	$79.58x^{-0.8487}$	$1.1969x^{-0.343}$	$4.3588x^{-0.479}$
r	0.23	0.60	0.65	0.81	0.43	0.80
Fe	$5.5384x^{-0.4699}$	$13.01x^{-0.6372}$	$31.285x^{-0.7367}$	$93.386x^{-0.821}$	$22.488x^{-0.6483}$	$45.294x^{-0.7767}$
r	0.80	0.83	0.96	0.94	0.80	0.96
Cu	$1.381x^{-0.2504}$	$4.4879x^{-0.3655}$	$0.7989x^{-0.125}$	$20.25x^{-0.5179}$	$4.7447x^{-0.3483}$	$4.5612x^{-0.4082}$
r	0.49	0.50	0.22	0.81	0.73	0.55
V	$15.591x^{-0.632}$	$27.56x^{-0.6496}$	$52.835x^{-0.7759}$	$218.21x^{-0.8729}$	$211.96x^{-0.9104}$	$81.622x^{-0.7924}$
r	0.97	0.81	0.89	0.90	0.98	0.99
Ni	$0.1154x^{0.1469}$	$1.0482x^{-0.1581}$	$0.6958x^{-0.1219}$	$95.386x^{-0.7187}$	$17.771x^{-0.5255}$	$1.0525x^{-0.2901}$
r	0.20	0.14	0.28	0.65	0.61	0.25
Cd	$1.9805x^{-0.3182}$	$196.29x^{-1.0383}$	$5.6603x^{-0.3898}$	$28090x^{-1.4392}$	$60.589x^{-0.6814}$	$201.43x^{-0.9826}$
r	0.52	0.84	0.78	0.88	0.94	0.91
Co	$5.3719x^{-0.4172}$	$16.617x^{-0.5844}$	$13.596x^{-0.5454}$	$113.59x^{-0.758}$	$46.44x^{-0.6678}$	$56.903x^{-0.7535}$
r	0.93	0.84	0.94	0.98	0.97	0.96
Mn	$1.3683x^{-0.2162}$	$195.38x^{-0.948}$	$53.155x^{-0.7642}$	$8415.8x^{-1.3229}$	$1731.3x^{-1.1812}$	$239.59x^{-1.1123}$
r	0.35	0.45	0.88	0.95	0.98	0.82
Sb	$0.084x^{0.2502}$	$13.729x^{-0.5304}$	$3.8339x^{-0.3607}$	$33.859x^{-0.6221}$	$1.7319x^{-0.2812}$	$1.6304x^{-0.2558}$
r	0.36	0.50	0.36	0.63	0.34	0.35
Mo	92%	50%	$1.927x^{-0.1138}$	$8.4996x^{-0.2876}$	$3.0399x^{-0.1719}$	$1.8115x^{-0.1131}$
r			0.65	0.91	0.88	0.75
U	96%	83%	$1.1874x^{-0.0272}$	$2.3588x^{-0.1236}$	$1.1267x^{-0.0241}$	91%
r			0.20	0.65	0.20	
Q	$58.736\text{Ln}(x) - 253.19$	$16.521\text{Ln}(x) - 66.291$	$78.462\text{Ln}(x) - 354.33$	$4.7582\text{Ln}(x) - 33.095$	$11.762\text{Ln}(x) - 71.981$	$264.27\text{Ln}(x) - 1433.7$
r	0.95	0.37	0.66	0.77	0.89	0.92

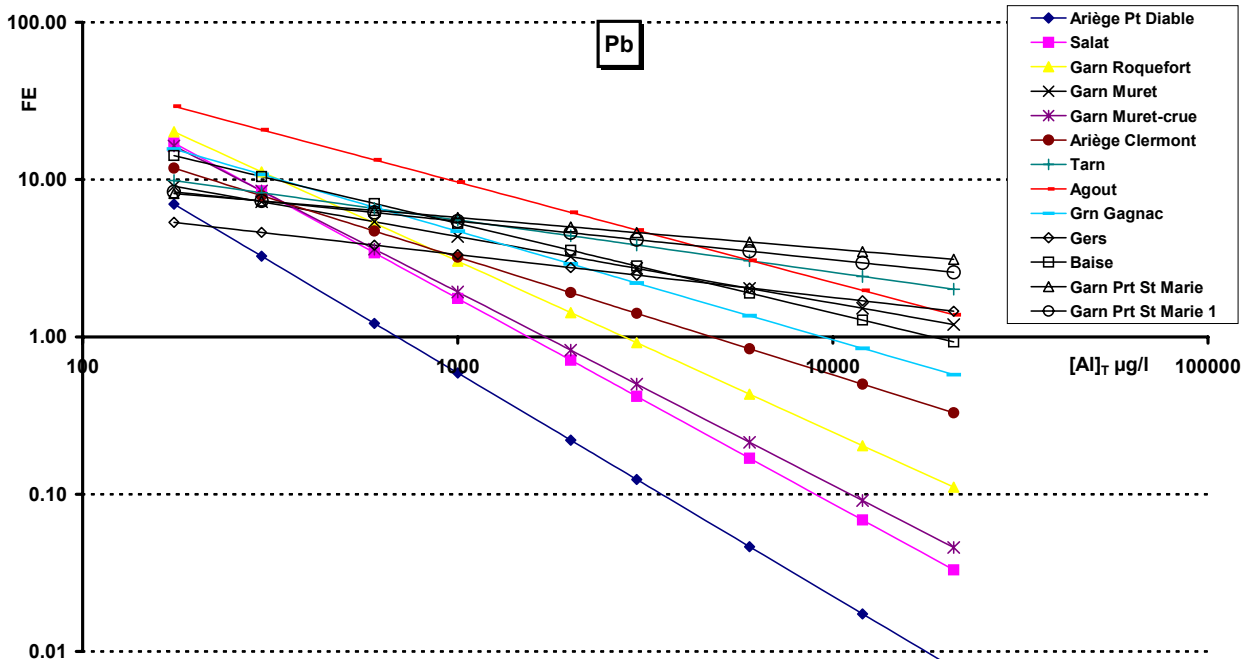
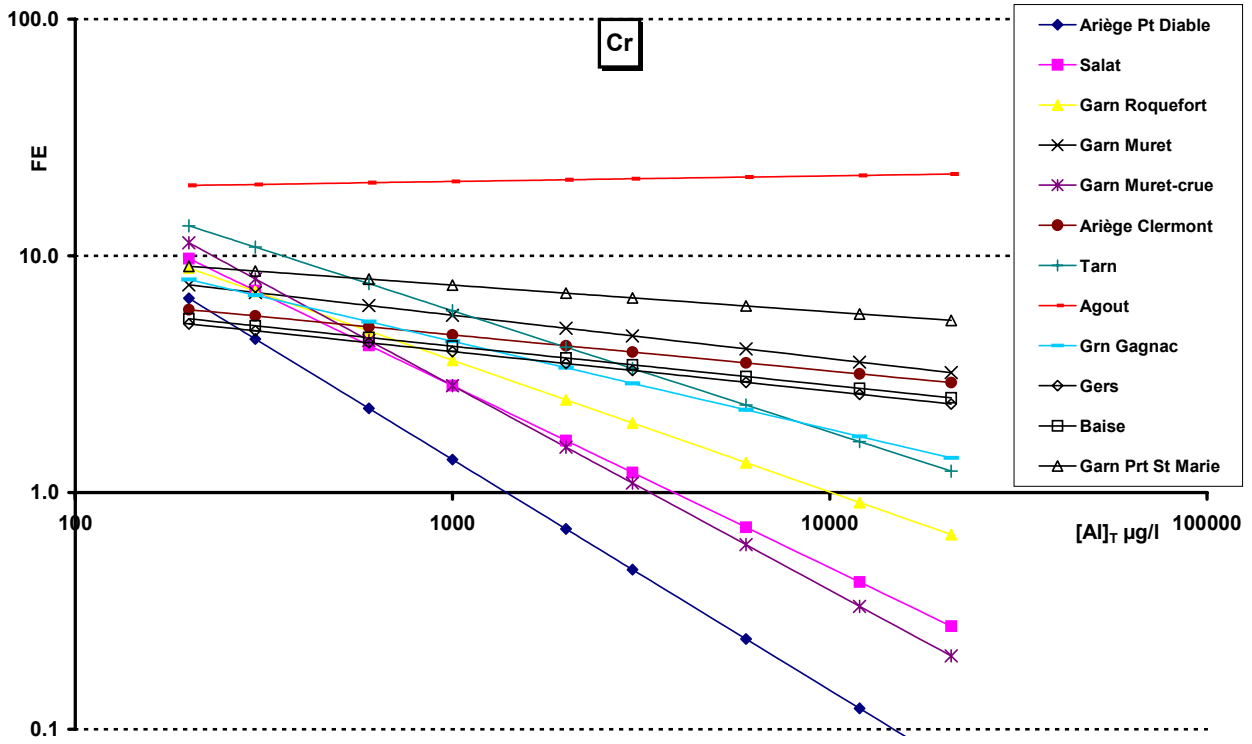
Annexe III1 - 5 : Relations de corrélation entre facteurs d'enrichissement crustaux (FE) et concentrations en aluminium total ($X=[Al]_T$)

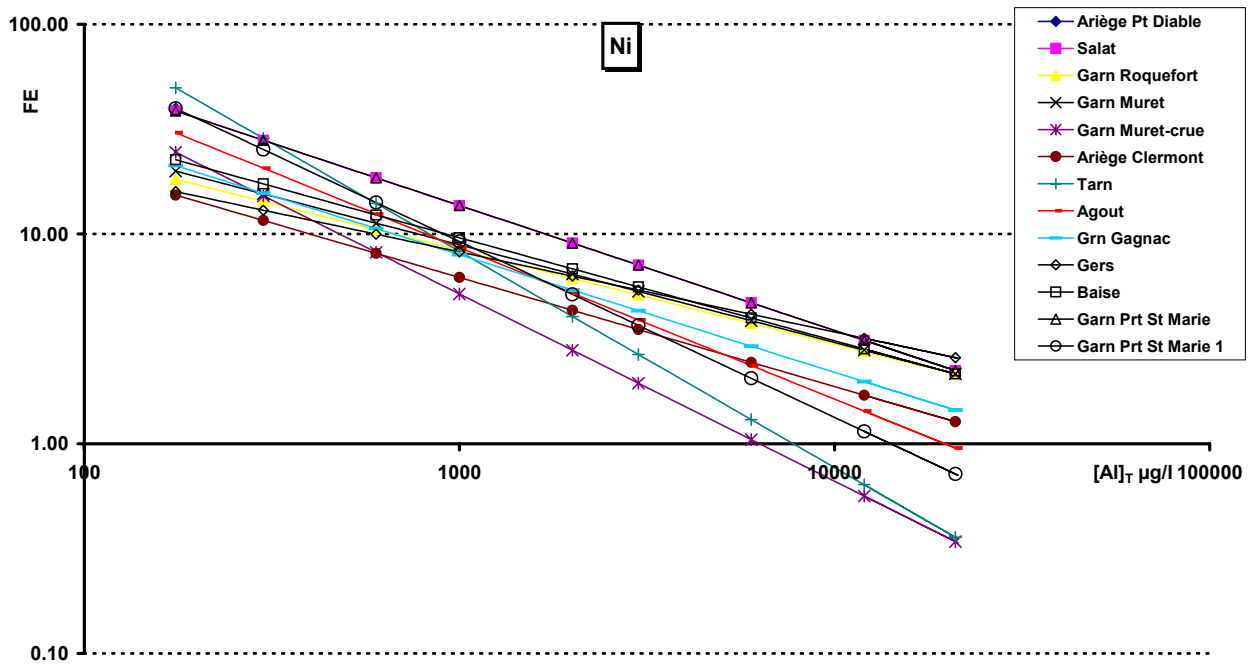
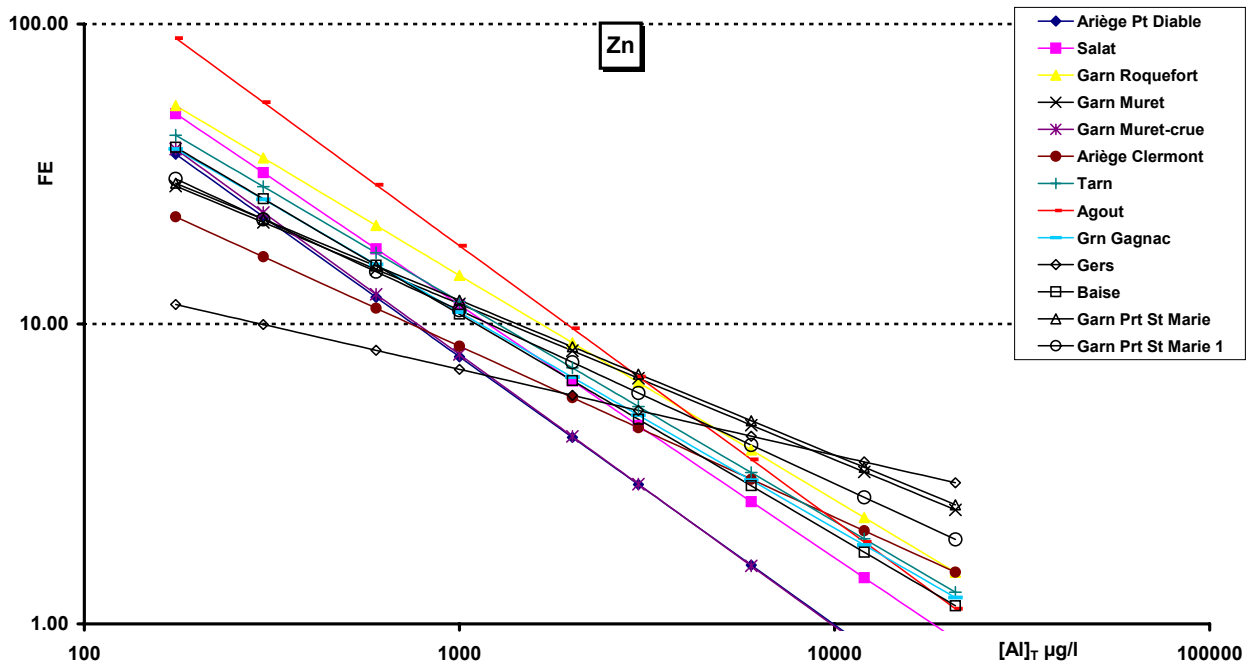
FE	Ariège Pt Diable	Salat	Garn Roquefort	Garn Muret	Garn Muret-cruie	Ariège Clermont	Tarn
Co r	$207.78x^{-0.7322}$ 0.83	$196.49x^{-0.6728}$ 0.90	$66.16x^{-0.462}$ 0.93	$17.882x^{-0.2497}$ 0.82	$119.41x^{-0.5714}$ 0.95	$22.824x^{-0.3095}$ 0.84	$139.02x^{-0.5643}$ 0.92
Mn r	$1267.3x^{-1.0676}$ 0.66	$77.198x^{-0.559}$ 0.81	$990.17x^{-0.8557}$ 0.89	$25.553x^{-0.2928}$ 0.91	$63.986x^{-0.4484}$ 0.77	$17.241x^{-0.2551}$ 0.81	$261.09x^{-0.6747}$ 0.91
Cr r	$1153.9x^{-0.9743}$ 0.89	$570.63x^{-0.7684}$ 0.87	$169.48x^{-0.5567}$ 0.88	$19.877x^{-0.1831}$ 0.40	$1102.2x^{-0.8636}$ 0.71	$13.307x^{-0.1526}$ 0.47	$202.68x^{-0.5128}$ 0.65
Pb r	$10647x^{-1.4189}$ 0.48	$14502x^{-1.3056}$ 0.77	$5511.5x^{-1.0866}$ 0.65	$80.461x^{-0.4227}$ 0.54	$9345.9x^{-1.2285}$ 0.53	$565.38x^{-0.7485}$ 0.64	$54.725x^{-0.3319}$ 0.45
Zn r	$3718.1x^{-0.8932}$ 0.76	$3913.1x^{-0.843}$ 0.83	$2554.8x^{-0.7484}$ 0.66	$422.47x^{-0.5196}$ 0.91	$4126.3x^{-0.9058}$ 0.90	$2433.09x^{-0.5702}$ 0.93	$1877.8x^{-0.733}$ 0.88
Ni r	- -	$837.65x^{-0.5957}$ 0.47	$182.91x^{-0.4466}$ 0.71	$220.3x^{-0.4649}$ 0.90	$2478.4x^{-0.8932}$ 0.91	$225.13x^{-0.5199}$ 0.93	$10229x^{-1.0309}$ 0.78
Cu r	$10.85x^{0.2831}$ 0.15	$109517x^{-1.4741}$ 0.81	$85497x^{-1.3678}$ 0.74	$370.29x^{-0.538}$ 0.67	$4917.8x^{-0.9777}$ 0.38	$2287.6x^{-0.7643}$ 0.78	$2958.1x^{-0.8028}$ 0.85
U r	$62758x^{-1.2996}$ 0.85	$13308x^{-1.0509}$ 0.99	$26631x^{-1.071}$ 0.97	$5035.2x^{-0.8223}$ 0.99	$11322x^{-0.9596}$ 0.93	$5035.2x^{-0.8223}$ 0.99	$13277x^{-0.9805}$ 0.97
Mo r	$442795x^{-1.7302}$ 0.77	$10293x^{-0.9148}$ 0.87	$39791x^{-1.0993}$ 0.96	$9087.5x^{-0.8578}$ 0.98	$9327.6x^{-0.8624}$ 0.77	$5976.8x^{-0.8654}$ 0.97	$347047x^{-1.6406}$ 0.87
Cd r	$432.8x^{-0.3251}$ 0.24	$12460x^{-0.8243}$ 0.77	$14036x^{-0.8819}$ 0.69	$381.86x^{-0.3809}$ 0.88	$1113.1x^{-0.5622}$ 0.64	$524.05x^{-0.5122}$ 0.80	$1186.8x^{-0.5853}$ 0.74
Sn r	$6.3445x^{0.6404}$ 0.23	$1976.5x^{-0.5718}$ 0.27	$3990.3x^{-0.7923}$ 0.44	$879.85x^{-0.5191}$ 0.50	$7368.3x^{-0.8793}$ 0.17	$630.55x^{-0.4864}$ 0.52	$27334x^{-1.0775}$ 0.75
Sb r	$13.678x^{0.654}$ 0.21	$10670x^{-0.5531}$ 0.36	$3866.6x^{-0.4609}$ 0.29	$4738.9x^{-0.4384}$ 0.50	$73311x^{-0.9025}$ 0.24	$5596.2x^{-0.4354}$ 0.45	$3E+06x^{-1.4531}$ 0.87
Q r	$31.54\ln(x) - 121.48$ 0.64	$33.364\ln(x) - 138.43$ 0.75	$6.0734\ln(x) + 14.845$ 0.12	$104.13\ln(x) - 529.15$ 0.94	$49.209\ln(x) - 205.05$ 0.63	$14.881\ln(x) - 42.144$ 0.53	$58.736\ln(x) - 253.19$ 0.95

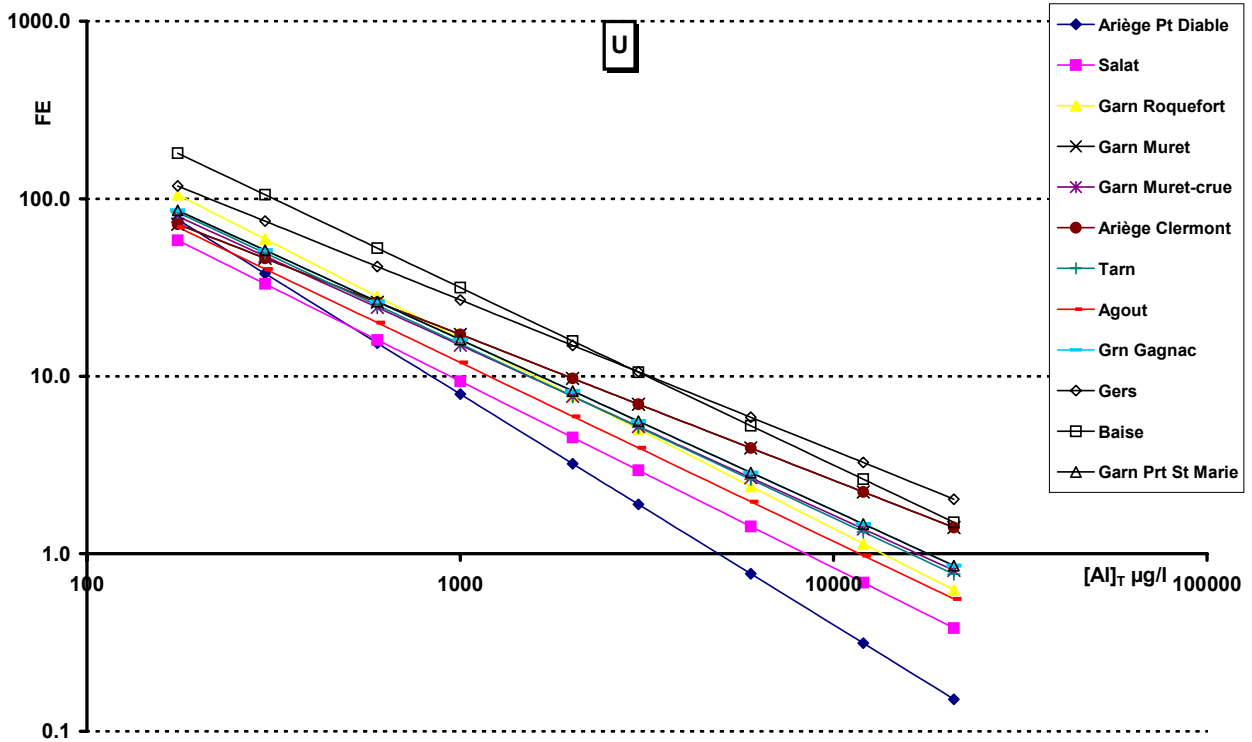
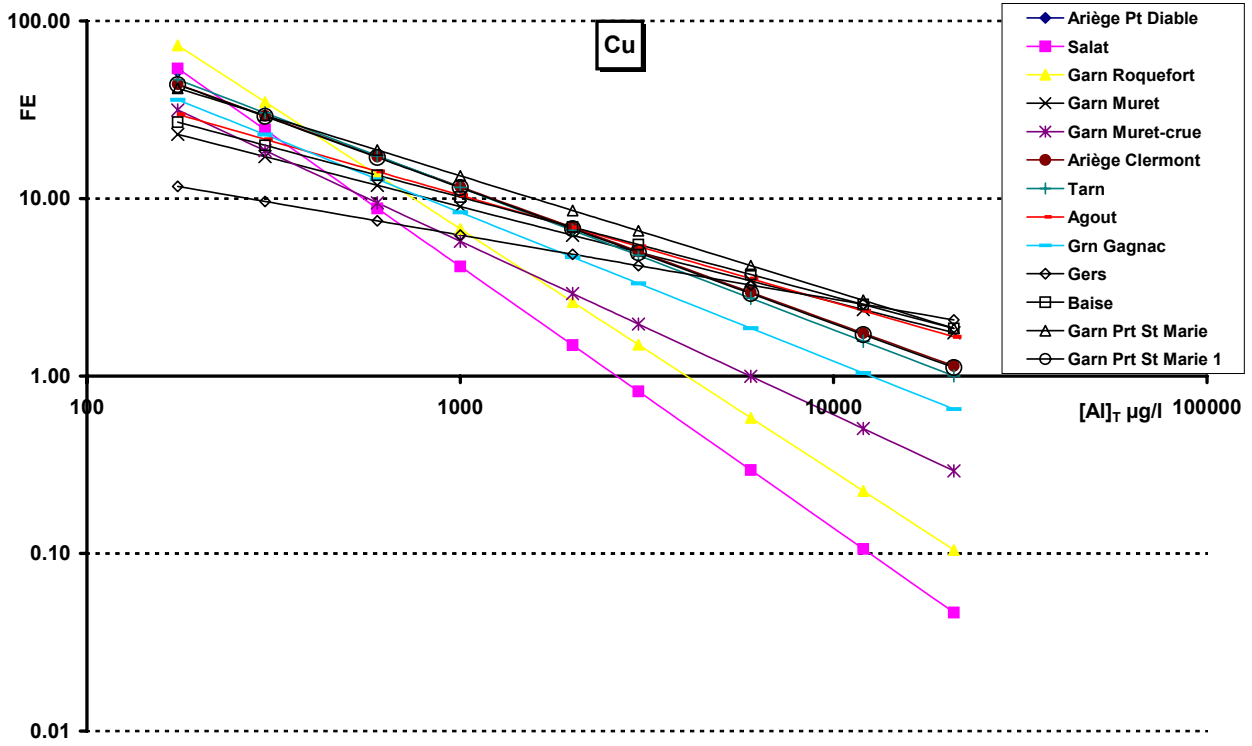
FE	Agout	Grn Gagnac	Gers	Baise	Garn Prt St Marie 0	Garn Prt St Marie 1
Co r	$27.453x^{-0.3116}$ 0.88	$39.296x^{-0.384}$ 0.94	$16.359x^{-0.2312}$ 0.90	$39.724x^{-0.3379}$ 0.94	$24.506x^{-0.296}$ 0.86	
Mn r	$22.39x^{-0.2141}$ 0.62	$32.378x^{-0.3657}$ 0.90	$18.647x^{-0.2751}$ 0.85	$122.93x^{-0.4917}$ 0.96	$14.383x^{-0.2222}$ 0.80	
Cr r	$17.484x^{0.0238}$ 0.02	$57.158x^{-0.3726}$ 0.86	$12.529x^{-0.1674}$ 0.63	$13.021x^{-0.1654}$ 0.69	$16.449x^{-0.1132}$ 0.18	
Pb r	$788.81x^{-0.6378}$ 0.73	$551.47x^{-0.69}$ 0.68	$21.749x^{-0.2717}$ 0.52	$269.44x^{-0.5696}$ 0.85	$23.079x^{-0.2013}$ 0.34	$29.716x^{-0.2458}$ 0.41
Zn r	$10148x^{-0.9152}$ 0.82	$1577x^{-0.7196}$ 0.88	$50.907x^{-0.2861}$ 0.50	$1732.3x^{-0.7353}$ 0.77	$423.79x^{-0.516}$ 0.85	$603.65x^{-0.5782}$ 0.93
Ni r	$1271.2x^{-0.7229}$ 0.82	$383.41x^{-0.5607}$ 0.89	$114.1x^{-0.381}$ 0.81	$285.79x^{-0.4913}$ 0.86	$837.65x^{-0.5957}$ 0.47	$3018.1x^{-0.8385}$ 0.80
Cu r	$671.46x^{-0.603}$ 0.82	$2730.9x^{-0.8383}$ 0.87	$75.789x^{-0.3618}$ 0.81	$485.11x^{-0.5595}$ 0.87	$1202.2x^{-0.6506}$ 0.78	$2299.4x^{-0.7668}$ 0.92
U r	$12622x^{-1.0078}$ 0.89	$12437x^{-0.9628}$ 0.99	$9467.3x^{-0.8488}$ 0.85	$31679x^{-1.0003}$ 0.98	$12437x^{-0.9628}$ 0.99	
Mo r	$29227x^{-1.0632}$ 0.91	$13090x^{-0.9409}$ 0.97	$5972.1x^{-0.8308}$ 0.96	$28616x^{-1.0349}$ 0.98	$33670x^{-1.0919}$ 0.99	
Cd r	$699.24x^{-0.3934}$ 0.57	$1878.7x^{-0.6135}$ 0.80	$8E-05x + 7.2103$ 0.20	$109994x^{-1.1212}$ 0.92	$358.94x^{-0.3527}$ 0.51	$641.18x^{-0.4548}$ 0.68
Sn r	$2628x^{-0.7397}$ 0.55	$2093.1x^{-0.6508}$ 0.44	$157.11x^{-0.3681}$ 0.34	$4166.2x^{-0.7714}$ 0.60	$2413.1x^{-0.631}$ 0.51	
Sb r	$3749.9x^{-0.4065}$ 0.35	$15140x^{-0.639}$ 0.52	$153.9e^{-8E-05x}$ 0.54	$838306x^{-1.0579}$ 0.74	$82644x^{-0.8285}$ 0.68	
Q r	$16.521\ln(x) - 66.291$ 0.37	$78.462\ln(x) - 354.33$ 0.66	$4.7582\ln(x) - 33.095$ 0.77	$11.762\ln(x) - 71.981$ 0.89	$264.27\ln(x) - 1433.7$ 0.92	

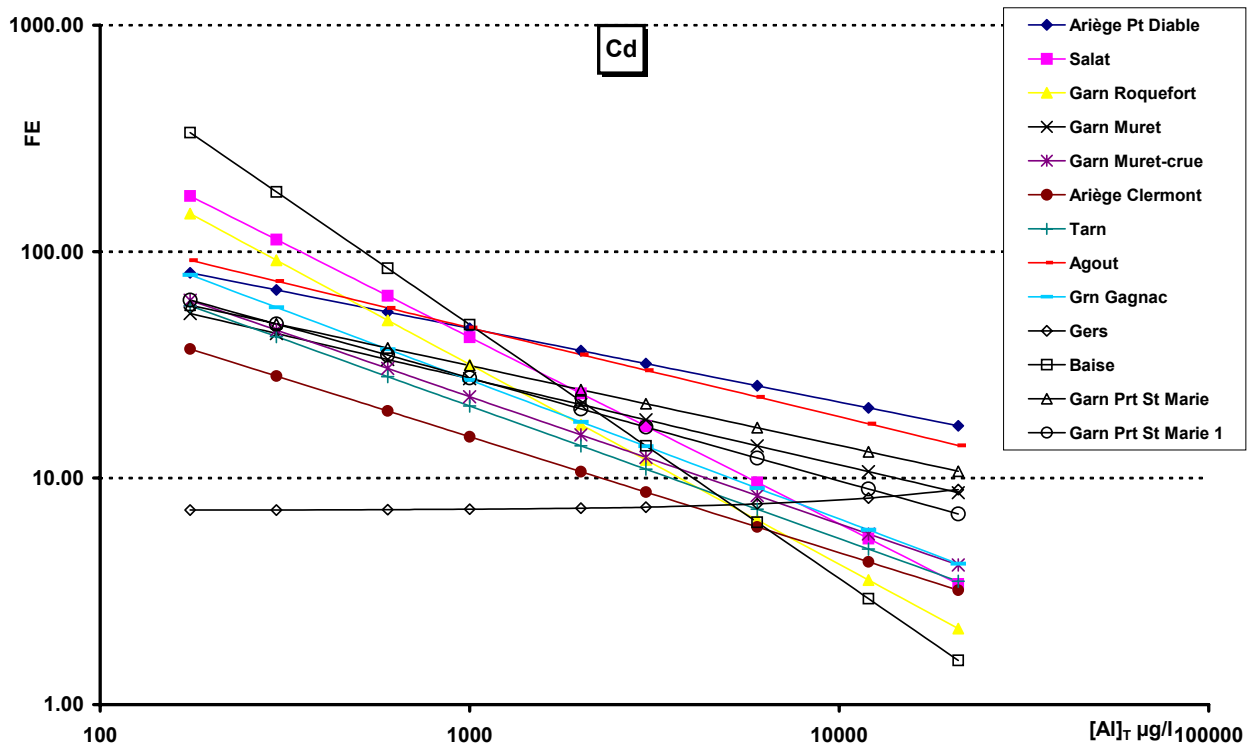
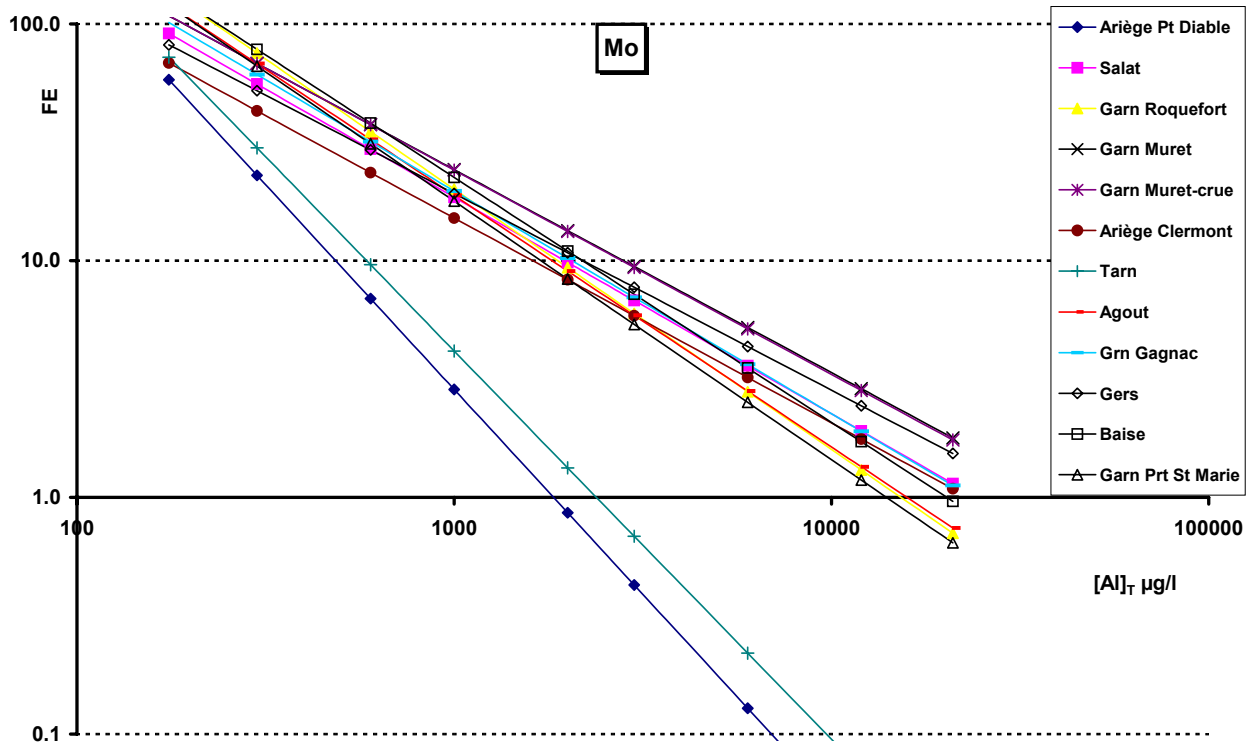
Annexe III1 - 6 : Reconstruction des facteurs d'enrichissement de chaque élément pour les 11 sites de prélèvement d'après les équations de l'Annexe III1 - 5.











En tenant compte des mauvaises corrélations sur certains éléments, localement sur certains sites, et d'autres artéfacts (effet de crue, problème de mesure), les principales informations que nous pouvons tirer des graphiques ci-dessus sont :

– **Co** : C'est sur la Baïse que le FE est pour la majorité du temps enrichi mais de façon peu significative (<7). Viennent ensuite le Gers, la Garonne à Port Sainte Marie avec l'Agout. Le Salat puis l'Ariège à Foix sont les moins enrichis.

– **Mn** : C'est sur l'Agout puis la Baïse que les FE sont le plus souvent enrichis mais faiblement ($<7,5$), alors que ceux du Salat et de l'Ariège comptent toujours parmi les plus faibles.

– **Cr** : Dans cette large gamme de concentration en Al, c'est l'Agout qui de loin est le plus enrichi (>20) ; puis viennent la Garonne à Port sainte Marie et le Tarn mais de façon moins significative (<10). Le Salat avec la Garonne à Muret et enfin l'Ariège à Foix clôturent le classement avec des FE toujours inférieurs à 10.

– **Pb** : Pour les trois quarts de la gamme des concentrations en aluminium, c'est l'Agout qui est la plus significativement enrichie ($30 < FE < 5$) ; puis viennent en suite la Garonne à Port Sainte Marie et le Tarn entre ($9 < FE < 2$) non loin du Gers, de la Garonne à Muret et de la Baïse. Le Salat et l'Ariège à Foix sont encore les moins enrichis.

– **Zn** : Jusqu'à entre 1000 à 2000 $\mu\text{g/l}$ d'Al la plupart de rivières sont enrichies significativement (> 10) avec en tête l'Agout puis la Garonne à Roquefort. Au delà de 3000 $\mu\text{g/l}$, c'est la Garonne à Port Sainte Marie et à Roquefort qui est la plus enrichie. Les courbes du Gers et de l'Ariège restent en générale en dessous des autres.

– **Ni** : Jusqu'à 1000 à 2000 $\mu\text{g/l}$ d'Al la plupart de rivières sont enrichies significativement (> 10) avec en tête le Salt. Puis après 2000 $\mu\text{g/l}$ cette rivière reste en tête mais elle est rejointe par le Gers, la Baïse et la Garonne à Roquefort. Néanmoins, ce résultat est à prendre avec précaution car le coefficient de corrélation du Ni pour le Salat n'est que de 0,5 (uniquement 7 mesures).

– **Cu** : Jusqu'à 1000 $\mu\text{g/l}$ d'Al la plupart des rivières sont enrichies significativement (> 10).

– **U** : En dessous d'une fourchette de 1000 à 3000 $\mu\text{g/l}$ la plupart des rivières ont un FE supérieur à 10. D'un côté le Gers et la Baïse se détachent vers les valeurs fortes et à l'opposé vers les valeurs faibles ; ce sont l'Agout, le Salat et l'Ariège à Foix qui se distinguent. On retrouve ici les caractéristiques géologiques de ces rivières : roches carbonatées / silicatées.

– **Mo** : Les courbes du Tarn et le l'Ariège sont très nettement moins enrichies que les autres surtout au delà de 600 $\mu\text{g/l}$. Les courbes des 11 autres sites forment un paquet de courbes similaires et significativement enrichies au-dessous de 2000 $\mu\text{g/l}$, la Garonne à Muret, le Gers et la Baïse ayant des FE légèrement plus élevés.

– **Cd** : Les courbes du Gers et de l'Ariège étant laissées pour compte (r : trop faible), en dessous de 3000 $\mu\text{g/l}$ d'aluminium l'ensemble des rivières sont enrichies ($FE > 10$). Par ordre décroissant, l'Agout et la Garonne à Port Sainte Marie ont toujours des FE supérieurs à 10, l'Ariège à Clermont semble la moins enrichie.

Le Sn et Sb ne sont pas traités car leurs coefficient de corrélations sont médiocres sur l'ensemble du bassin.

Annexe III1 - 7 : Facteurs d'enrichissement crustaux recalculés, à Muret en rectifiant le décalage de prélèvement en plein pic de crue au mois de mai, à Port Sainte Marie en rectifiant le problème de mesure sur Ni, Cd, Cu, Zn et Pb en février.

Lieux	FE site n° 4 : Garn Muret				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	Ecart-type
Q m3/s	103.83	143.11	27.38	263.82	66.70
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00
Ti	1.12	1.17	0.76	1.76	0.29
V	3.41	3.04	2.43	4.77	0.91
Cr	7.09	4.93	1.77	17.49	5.38
Mn	4.44	3.90	2.82	8.89	1.60
Fe	2.32	1.99	1.31	4.64	1.07
Co	3.95	3.27	1.69	8.25	1.78
Ni	16.08	10.49	6.91	37.33	13.01
Cu	21.68	15.35	5.29	84.83	25.84
Zn	20.31	16.05	8.06	52.44	13.70
Mo	64.95	41.15	15.27	129.84	44.53
Cd	40.56	34.78	22.38	106.13	22.58
Sn	64.00	48.02	3.41	272.52	75.17
Sb	511.56	317.67	59.94	2010.93	557.25
Pb	12.64	8.87	3.11	100.05	27.60

Lieux	FE site N° 11 : Garn Prt St Marie					Totalité des 11 points prélevés sur le bassin.				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	Ecart-type	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	Ecart-type
Q m3/s	370.71	605.41	64.71	1009.53	308.08	85.95	327	0.74	1009.53	139.84
Al	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.17
Ti	1.12	1.11	0.74	1.41	0.18	1.10	1.10	0.42	1.76	0.28
V	3.27	2.45	1.79	6.55	1.49	3.47	2.73	1.71	15.79	2.00
Cr	10.30	9.20	3.32	48.94	12.41	10.98	8.88	1.77	229.87	22.92
Mn	3.28	2.81	2.04	5.10	0.96	4.56	3.34	1.25	18.88	3.16
Fe	1.78	1.59	1.15	3.46	0.60	2.32	1.85	1.06	18.06	1.79
Co	3.46	2.83	1.79	6.62	1.36	4.22	3.26	1.69	17.03	2.55
Ni	20.93	11.28	1.93	114.69	36.11	26.12	15.31	1.93	499.22	57.38
Cu	16.99	11.85	2.50	40.85	13.22	29.62	18.64	1.89	321.34	41.37
Zn	14.25	10.37	4.26	42.20	10.25	26.36	17.00	1.92	230.17	30.88
Mo	32.11	16.08	2.04	66.39	23.26	63.94	40.24	1.17	329.24	65.39
Cd	38.69	28.21	14.12	167.83	42.69	61.28	40.19	3.67	506.58	72.60
Sn	79.30	53.46	2.94	472.90	136.25	85.54	56.82	1.19	784.08	134.36
Sb	535.23	247.13	28.32	1601.78	533.84	704.06	350.86	16.34	10554.88	1330.69
Pb	7.31	6.31	3.43	34.23	8.59	13.38	9.01	1.43	264.18	31.65

Annexe III1 - 8 : Facteurs d'enrichissement corrigés FE corr.

N° du site	1	2	3	4	5	6
Site	Ariège Pt Diabie	Salat	Garn Roquefort	Garn Muret	Ariège Clermont le Frt	Tarn
Km2	1340	1570	2325	5693	3450	6203
Q m3/s	43.9	59.8	65.4	143.1	67.9	131.7
Na	11.11	20.23	30.88	19.80	19.89	22.53
Mg	14.84	37.26	27.78	35.89	28.18	102.37
Al	1.37	0.75	0.92	0.66	0.92	0.72
Ti	1.05	0.70	0.82	0.69	0.81	1.02
V	0.90	1.25	1.72	2.50	1.93	2.00
Cr	2.82	4.36	4.68	5.04	5.51	4.32
Mn	2.48	2.04	5.04	5.61	1.80	3.71
Fe	0.71	1.47	1.56	1.71	1.48	1.86
Co	1.78	2.14	2.32	4.26	2.51	2.95
Ni	8.30	14.19	13.71	19.52	11.39	13.20
Cu	10.72	10.89	10.44	18.06	13.70	17.42
Zn	12.48	25.02	17.27	13.87	16.02	9.87
Sr	15.83	38.34	39.34	40.75	37.23	40.57
Mo	33.69	36.41	60.72	52.60	34.33	28.77
Cd	31.01	82.88	38.87	36.21	28.38	21.40
Sn	103.95	57.31	49.35	88.23	51.49	40.51
Sb	67.02	203.12	196.90	348.00	404.87	385.35
La	1.78	1.17	0.99	1.48	1.48	1.32
Pb	5.52	6.35	6.01	7.57	5.67	7.17
U	21.90	16.60	27.00	23.37	28.37	26.19

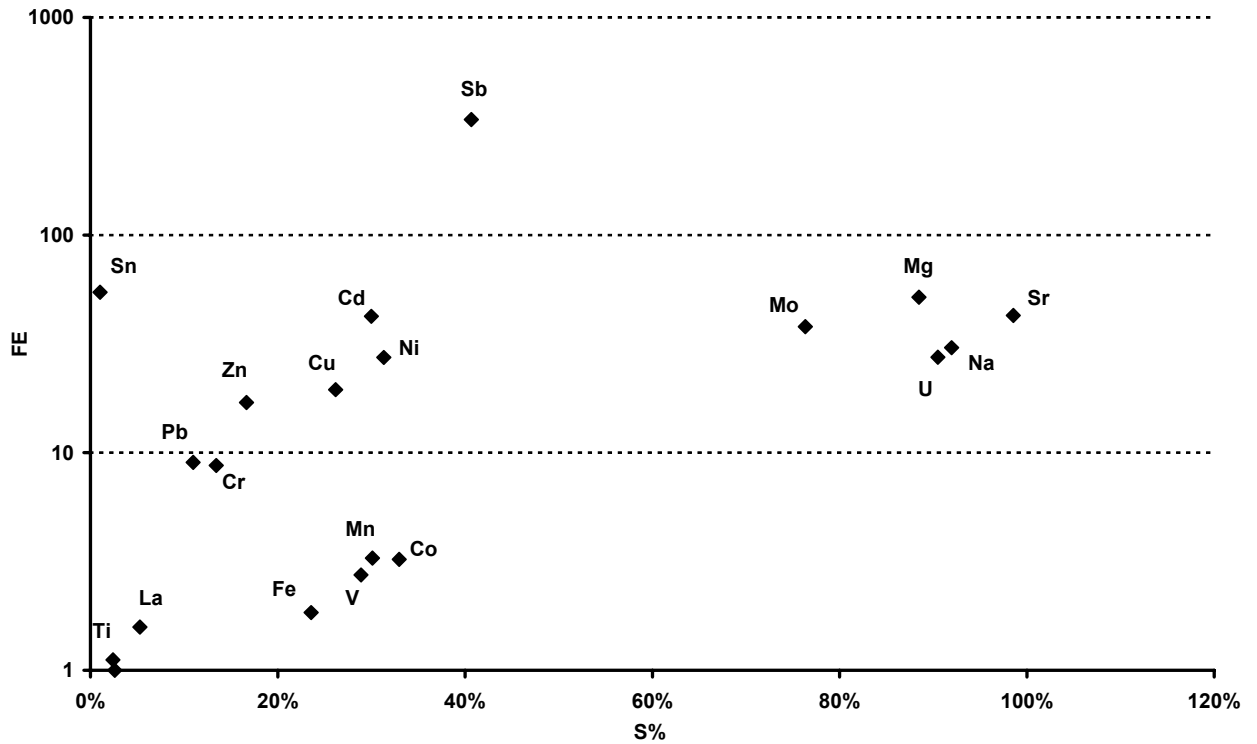
N° du site	7	8	9	10	11
Site	Agout	Garn Pt Gagnac	Gers	Baïse	Garn Prt St Marie
Km2	2897	11142	1195	2538	34008
Q m3/s	75.3	223.9	10.5	27.6	605.4
Na	41.32	34.98	61.80	51.06	38.67
Mg	43.74	35.47	105.31	71.70	67.79
Al	1.12	1.26	0.95	0.91	1.12
Ti	1.13	0.97	1.75	1.66	1.42
V	2.62	2.46	5.45	4.45	3.45
Cr	58.04	6.20	5.73	5.52	8.46
Mn	9.15	3.25	4.34	5.18	1.74
Fe	1.43	1.83	3.82	3.50	2.06
Co	3.18	3.01	7.18	6.23	3.29
Ni	13.70	15.06	26.09	25.64	15.44
Cu	22.60	16.85	27.38	32.59	22.04
Zn	28.21	18.66	11.93	9.89	18.53
Sr	22.98	43.56	161.03	114.09	46.27
Mo	20.43	52.29	50.40	49.04	38.36
Cd	45.02	61.08	23.68	107.61	33.93
Sn	57.49	57.36	59.07	83.58	45.24
Sb	405.79	319.12	380.51	550.18	395.58
La	2.03	1.63	1.58	1.70	1.75
Pb	14.51	9.98	6.19	6.90	10.74
U	19.23	26.33	60.80	51.05	34.79

Annexe III1 - 9 : Facteurs d'enrichissement des alluvions anciennes collectées près des sites de prélèvement des eaux.

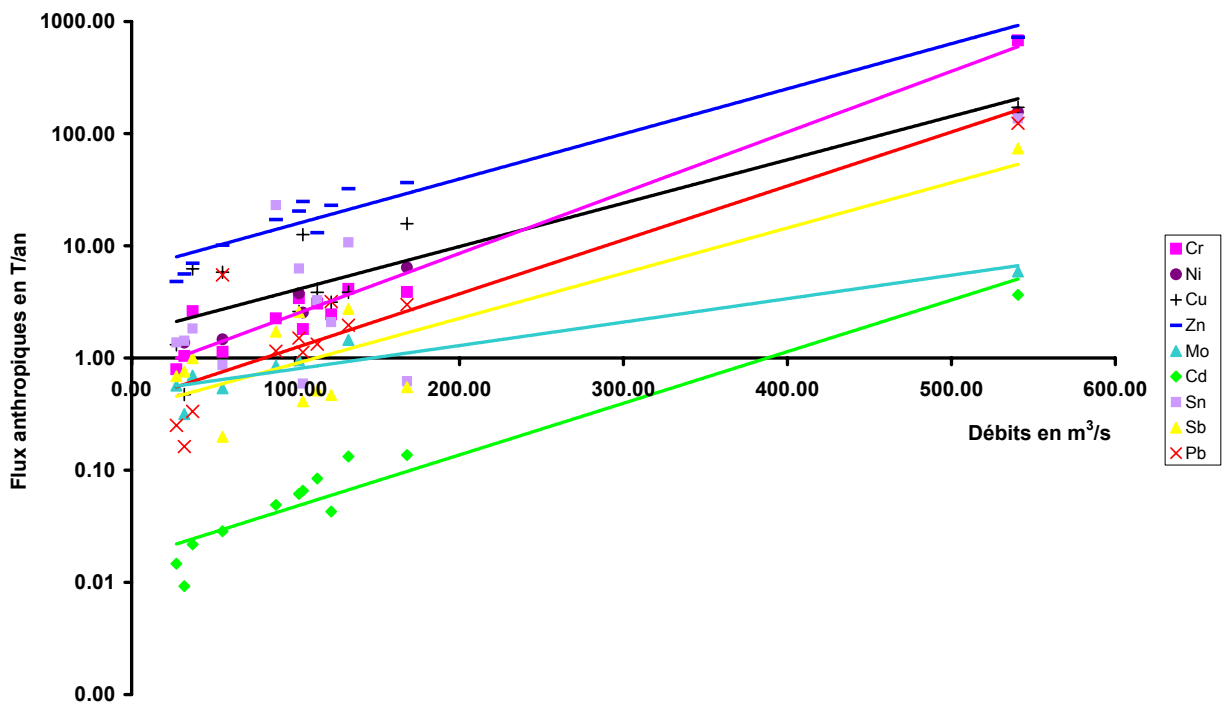
Site	S1 Ariège amont Pt Diable (Mercus)		S2 Salat		S3 Garn aval St Gaudens (La Gentille)	
	S1 (C)	S1 (D)	S2 (E)	S2 (E')	S3 (B)	S3 (D)
Ti	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V	1.06	1.17	1.49	1.63	1.18	1.03
Cr	1.23	1.26	1.40	1.38	1.21	1.02
Co	0.93	1.47	0.80	0.84	1.13	0.68
Ni	1.22	1.38	1.36	1.41	1.41	1.05
Cu	0.45	0.74	0.66	0.71	0.55	0.44
Zn	0.56	0.67	4.35	10.84	1.07	0.92
Ga	0.68	0.63	0.60	0.65	0.62	0.54
Ge	0.69	0.57	0.69	0.73	0.67	0.61
Rb	0.43	0.42	0.48	0.52	0.49	0.42
Sr	0.48	0.38	0.27	0.28	0.25	0.21
Y	1.07	0.95	1.03	0.97	1.00	1.08
Zr	0.76	1.31	1.57	1.03	1.13	1.39
Nb	0.39	0.41	0.39	0.41	0.39	0.39
Cd	1.49	1.54	11.05	16.66	2.92	2.29
Sn	0.41	0.41	0.52	0.44	0.34	0.33
Sb	1.80	2.68	9.96	10.52	5.12	3.26
Cs	0.71	0.61	0.80	0.89	0.96	0.74
Ba	0.38	0.35	0.42	0.44	0.40	0.39
La	0.76	0.76	1.03	0.95	0.88	1.03
Ce	0.74	0.76	0.93	0.86	0.82	0.95
Pr	0.77	0.78	1.00	0.93	0.88	1.01
Nd	0.81	0.80	1.01	0.95	0.92	1.04
Sm	0.97	0.93	1.11	1.05	1.09	1.18
Eu	0.85	0.75	1.03	1.03	1.12	1.18
Gd	1.08	1.03	1.13	1.08	1.11	1.24
Tb	1.02	0.94	0.98	0.95	1.02	1.10
Dy	1.14	1.01	1.09	1.00	1.10	1.16
Ho	1.01	0.86	0.93	0.85	0.96	0.99
Er	1.03	0.91	0.98	0.89	0.96	1.00
Tm	0.99	0.92	0.98	0.84	0.94	0.97
Yb	0.94	0.87	0.94	0.80	0.90	0.92
Lu	0.98	0.95	1.01	0.84	0.96	1.00
Hf	0.62	1.04	1.27	0.81	0.92	1.12
Ta	0.38	0.39	0.45	0.38	0.41	0.39
Tl	0.23	0.21	0.46	0.49	0.36	0.33
Pb	0.35	0.50	5.77	8.76	0.69	0.51
Th	0.78	0.85	0.78	0.66	0.77	0.72
U	0.75	0.85	0.93	0.80	0.93	0.83

Site	S4 Garn Muret (Bajouville)		S7 Agout		S9 Gers Astafort (Manleche)	S11 Garn nord d'Agen (Brax)	
	S4 (B)	S4 (D)	S7 (D)	S7 (E)	S9	S11(A)	S11 (E)
Ti	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V	1.49	1.11	1.06	1.37	0.82	0.97	1.07
Cr	1.45	1.24	1.18	1.59	0.94	1.14	1.29
Co	0.93	0.75	1.19	0.81	0.63	0.80	1.92
Ni	1.54	1.22	1.29	1.04	0.78	1.04	1.65
Cu	0.57	0.43	0.59	0.85	0.30	0.44	0.65
Zn	1.33	0.92	1.34	0.96	0.53	0.70	0.96
Ga	0.71	0.59	0.73	0.80	0.45	0.56	0.61
Ge	0.70	0.67	0.85	0.66	0.59	0.68	0.79
Rb	0.64	0.55	0.73	0.67	0.43	0.52	0.61
Sr	0.22	0.41	0.14	0.52	0.20	0.38	0.32
Y	1.00	0.85	1.58	1.53	0.88	1.14	1.21
Zr	1.36	1.27	1.56	1.42	1.47	1.76	1.29
Nb	0.40	0.39	0.40	0.40	0.40	0.42	0.43
Cd	3.74	2.49	3.88	4.53	2.21	3.92	5.21
Sn	0.42	0.48	0.58	0.75	0.39	0.39	0.46
Sb	6.74	5.12	7.18	1.70	4.57	5.46	13.02
Cs	1.11	1.10	1.45	0.98	0.77	0.89	1.15
Ba	0.47	0.42	0.95	0.73	0.28	0.40	0.49
La	0.91	0.89	1.11	1.23	0.79	1.12	1.11
Ce	0.85	0.86	1.07	1.18	0.77	1.05	1.07
Pr	0.90	0.88	1.22	1.24	0.78	1.11	1.11
Nd	0.93	0.91	1.30	1.25	0.79	1.13	1.14
Sm	1.05	0.98	1.67	1.44	0.94	1.26	1.33
Eu	1.07	0.92	1.56	1.30	2.06	1.14	1.21
Gd	1.12	0.99	1.87	1.54	0.90	1.32	1.41
Tb	1.03	0.88	1.69	1.48	0.84	1.18	1.25
Dy	1.11	0.95	1.82	1.62	0.93	1.25	1.35
Ho	0.95	0.80	1.52	1.37	0.80	1.06	1.11
Er	0.99	0.85	1.58	1.45	0.85	1.11	1.14
Tm	0.98	0.84	1.59	1.42	0.87	1.09	1.13
Yb	0.93	0.80	1.53	1.35	0.85	1.08	1.08
Lu	1.01	0.87	1.61	1.44	0.94	1.16	1.14
Hf	1.15	1.07	1.33	1.11	1.18	1.44	1.08
Ta	0.43	0.41	0.51	0.47	0.43	0.97	0.50
Tl	0.50	0.40	0.52	0.41	0.28	0.37	0.50
Pb	0.78	0.60	1.25	0.66	0.58	0.56	1.08
Th	0.86	0.77	0.97	0.95	0.67	0.87	0.94
U	0.76	0.67	1.07	13.68	0.65	0.76	0.81

Annexe III1 - 10 : Facteurs d'enrichissement crustaux (FE) en fonction du rapport phase dissoute / phase totale (S%) (moyennes du bassin de la Garonne).



Annexe III1 - 11 : Flux anthropiques en fonction des débits sur le site de Muret.

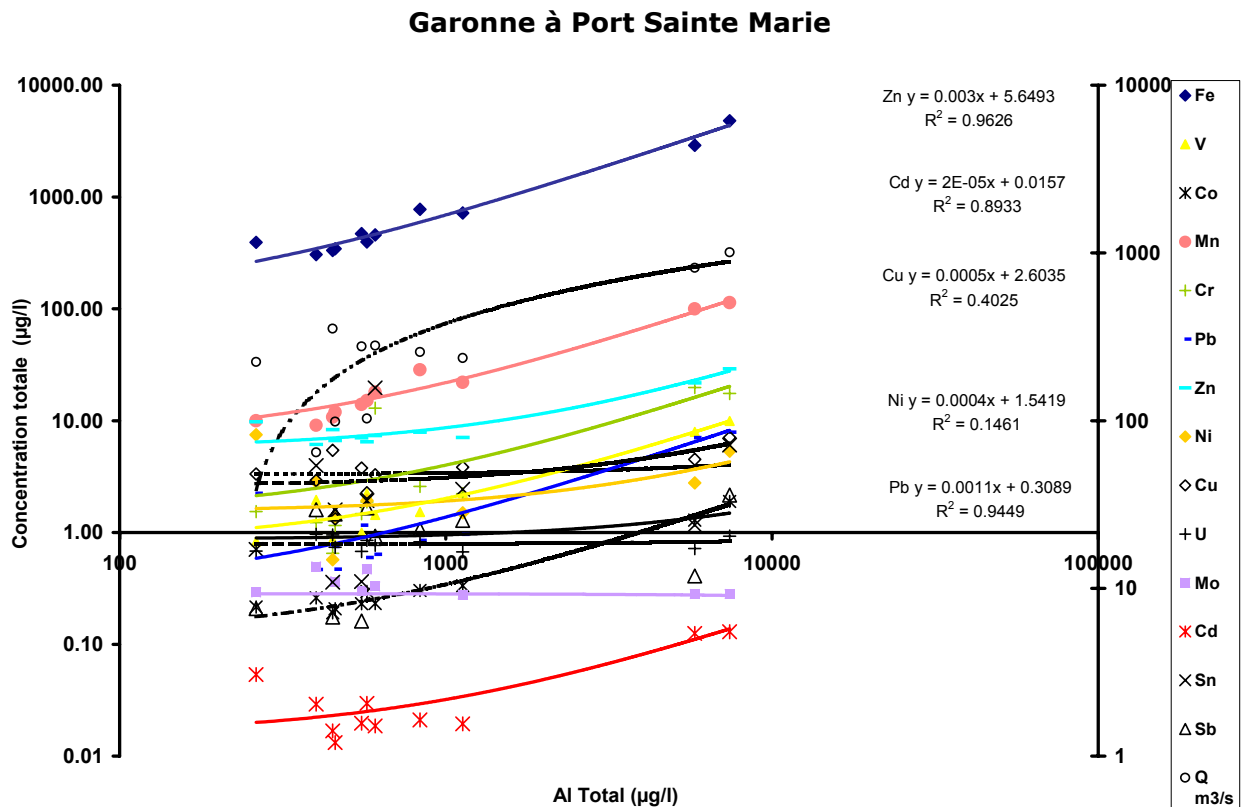
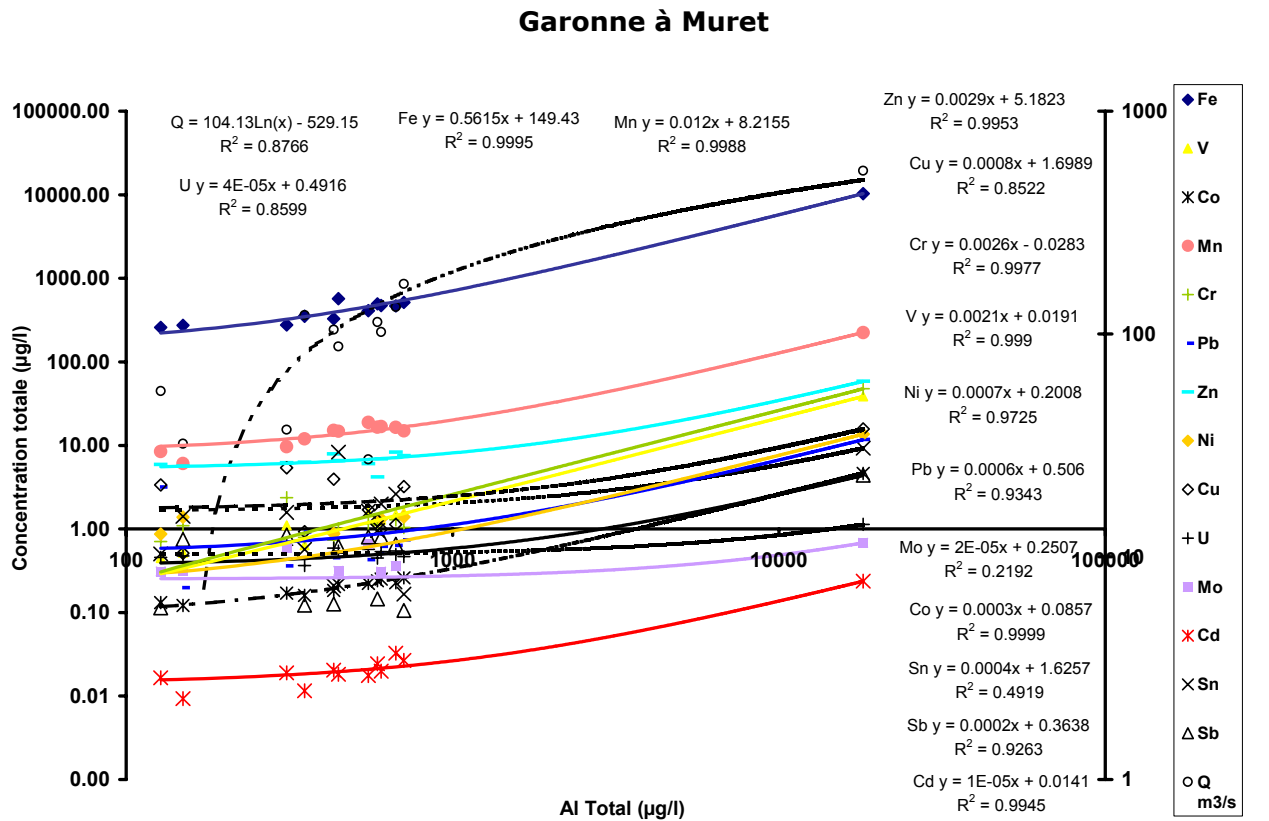


Annexe III1 - 12 : Proportion de métaux d'origine anthropique dans les eaux des 11 sites prélevés.

N° Site	1	2	3	4	5	6
Lieux Prélèvement	Ariège Pt Diable	Salat	Garn Roquefort	Garn Muret	Ariège Clermont le Frt	Tarn
Km2	1340	1570	2325	5693	3450	6203
Q m3/s	43.9	59.8	65.4	143.1	67.9	131.7
Ti	5%	-	-22%	-	-24%	2%
Fe	-	32%	36%	41%	32%	46%
V	-11%	20%	42%	60%	48%	50%
Co	44%	53%	57%	77%	60%	66%
Mn	60%	51%	80%	82%	45%	73%
Cr	65%	77%	79%	80%	82%	77%
Pb	82%	84%	83%	87%	82%	86%
Ni	88%	93%	93%	95%	91%	92%
Zn	92%	96%	94%	93%	94%	90%
Cu	91%	91%	90%	94%	93%	94%
Cd	97%	99%	97%	97%	96%	95%
Mo	97%	97%	98%	98%	97%	97%
Sn	99%	98%	98%	99%	98%	98%
Sb	99%	100%	99%	100%	100%	100%

N° Site	BDGAR7	BDGAR8	BDGAR9	BDGAR10	BDGAR11	Moy. pond. des 11 sites Garonne.
Lieux Prélèvement	Agout	Garn Pt Gagnac	Gers	Baise	Garn Prt St Marie	
Km2	2897	11142	1195	2538	34008	-
Q m3/s	75.3	223.9	10.5	27.6	605.4	326.9
Ti	12%	-4%	43%	40%	30%	9%
Fe	30%	45%	74%	71%	51%	46%
V	62%	59%	82%	78%	71%	63%
Co	69%	67%	86%	84%	70%	70%
Mn	89%	69%	77%	81%	42%	70%
Cr	98%	84%	83%	82%	88%	89%
Pb	93%	90%	84%	86%	91%	89%
Ni	93%	93%	96%	96%	94%	94%
Zn	96%	95%	92%	90%	95%	94%
Cu	96%	94%	96%	97%	95%	95%
Cd	98%	98%	96%	99%	97%	98%
Mo	95%	98%	98%	98%	97%	98%
Sn	98%	98%	98%	99%	98%	98%
Sb	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Annexe III1 - 13 : Courbes de régression des concentrations totales des métaux en fonction de celles en Al pour les sites de Muret et Port Saintes Marie.



Annexe III1 - 14 : Concentrations totales en métaux ($\mu\text{g/l}$) recalculées après reconstruction des campagnes de mai et février respectivement à Muret et Port Sainte Marie.

Lieux	Site n°4 : Garn Muret					Site n°11 : Garn Prt St Marie				
	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ	Moy.	Moy. Pond.	Min.	Max.	σ
Km ²	5693	5693	5693	5693	0	34008	34008	34008	34008	0
Q m ³ /s	103.83	143.11	27.38	263.82	66.70	370.71	605.41	64.71	1009.53	308.08
pH	8.21	8.22	7.66	8.87	0.35	8.07	8.06	7.78	8.35	0.19
Al	554.94	766.36	127.63	1716.24	411.66	1730.20	3379.83	261.84	7405.96	2362.04
Ti	24.901	35.544	3.643	86.678	22.314	73.994	146.498	12.500	358.173	107.138
V	1.305	1.711	0.449	3.623	0.872	2.914	4.877	0.828	9.920	2.938
Cr	1.421	1.791	0.706	4.434	1.042	5.788	10.061	0.650	19.768	6.931
Mn	14.87	17.45	6.07	28.81	5.83	32.33	56.77	9.07	113.52	35.73
Fe	460.82	576.41	258.04	1113.10	230.44	1091.72	2027.47	306.00	4802.72	1374.97
Co	0.232	0.294	0.121	0.601	0.125	0.524	0.909	0.191	1.892	0.543
Ni	1.21	1.27	0.87	1.40	0.26	2.91	3.36	0.57	7.47	2.17
Cu	2.32	2.35	0.51	5.40	1.57	3.77	4.68	1.32	7.07	1.54
Zn	6.81	7.46	4.19	10.16	1.52	10.83	15.92	6.12	29.07	7.21
As	nm	nm	nm	nm	Nm	nm	nm	nm	nm	nm
Mo	0.394	0.338	0.285	0.666	0.149	0.344	0.302	0.278	0.496	0.083
Cd	0.0206	0.0236	0.0093	0.0326	0.0071	0.0447	0.0724	0.0132	0.1292	0.0412
Sn	1.86	1.84	0.17	8.33	2.19	4.15	4.67	0.36	19.63	5.64
Sb	0.483	0.447	0.106	0.849	0.324	0.949	0.928	0.161	2.161	0.693
Pb	0.842	0.921	0.198	3.176	0.810	2.155	3.958	0.465	7.858	2.585
U	0.512	0.506	0.365	0.637	0.074	0.802	0.816	0.671	0.961	0.109

Lieux	Totalité des 11 points prélevés sur le bassin.					
	Moy.	Moy. Pond.	Médiane	Min.	Max.	σ
Km ²	6578	17585	2897	1195	34008	9105
Q m ³ /s	85.95	326.57	46.20	0.74	1009.53	139.84
pH	8.01	8.04	8.08	6.49	8.91	0.58
Al	1450.81	2228.3	591.28	57.93	21744.93	2821.09
Ti	63.127	97.236	24.565	1.778	805.069	120.427
V	2.724	3.544	1.490	0.151	36.270	4.867
Cr	4.779	6.569	1.371	0.470	143.006	13.841
Mn	27.03	38.31	16.67	3.29	212.26	31.76
Fe	964.60	1398.0	469.15	95.67	10372.29	1540.75
Co	0.452	0.629	0.242	0.077	4.618	0.671
Ni	2.66	2.74	2.03	0.57	24.94	3.22
Cu	3.54	3.95	3.07	0.51	14.30	2.44
Zn	11.12	13.19	7.99	3.03	77.41	9.48
As	nm	nm	Nm	nm	nm	nm
Mo	0.362	0.32	0.360	0.150	0.666	0.306
Cd	0.0389	0.054	0.0271	0.0061	0.2848	0.2597
Sn	2.43	3.280	1.67	0.14	19.82	3.08
Sb	0.818	0.745	0.567	0.028	5.365	0.879
Pb	1.511	2.530	0.845	0.138	9.549	1.650
U	0.668	0.673	0.593	0.224	2.588	0.397

*Annexe IV 1 : Concentrations en éléments majeurs (ppm) lors de la campagne préliminaire
état des lieux.*

Lieux Prélèvement	Date	Q m3/s	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Garonne G1	17/4/97	110.00	6.1	1.0	32.9	2.9
Pont d'Empalot	20/5/97	132.00	5.3	1.2	32.1	2.8
	20/6/97	94.60	7.1	1.1	29.2	2.3
	22/7/97	58.50	6.7	1.1	34.1	2.8
	01 au					
Etiages Oct. 97	06/10/97	51.75	7.91	0.83	33.64	2.63
	22/12/97	126.00	4.6	0.9	28.8	2.2
	5/2/98	121.00	5.8	0.8	30.0	2.8
	6/3/98	107.00	7.0	1.1	32.5	3.0
Etiage Juil. 99	26/7/99	57.10	8.4	1.2	32.8	2.9
Touch T1	17/4/97	1.99	13.6	1.6	37.3	4.3
Pont D2 Purpan-Blagnac	20/5/97	2.65	13.2	1.7	38.4	4.8
	20/6/97	1.93	11.8	1.7	33.8	3.6
	22/7/97	0.96	16.0	1.9	38.6	4.2
	01 au					
Etiages Oct. 97	06/10/97	1.78	16.20	1.63	41.94	3.66
	22/12/97	3.13	11.7	1.8	36.9	3.7
	5/2/98	2.84	16.9	1.7	46.3	5.8
	6/3/98	0.48	34.0	3.3	54.6	9.2
	26 au					
Etiage Juil. 99	27/07/99	1.01	22.8	2.7	39.8	4.6
Garonne	17/4/97	87.81	9.5	1.2	33.3	2.9
Pont Gagnac	20/5/97	118.22	8.9	1.7	32.4	2.9
	20/6/97	84.32	12.2	1.3	29.8	2.4
	22/7/97	45.68	14.3	1.5	35.4	3.0
	01 au					
G2 étiages Oct. 97	06/10/97	49.91	15.94	1.43	36.10	3.03
	22/12/97	127.57	7.1	1.1	28.0	2.2
	5/2/98	113.91	10.4	1.2	31.5	3.0
	6/3/98	87.61	10.7	1.5	33.0	3.2
G2 étiages Juil. 99	27/7/99	55.44	16.0	1.6	33.8	3.0
Aussonnelle T2	17/4/97	0.24	74.0	5.6	77.3	14.1
Seilh Rt Gagnac	20/5/97	0.37	53.3	5.5	57.8	10.7
aval station épuration	20/6/97	0.20	57.0	6.2	59.7	11.0
	22/7/97	0.14	76.2	6.4	63.8	12.9
	01 au					
Etiages Oct. 97	06/10/97	0.15	83.35	8.80	63.71	11.84
	22/12/97	0.45	55.8	5.7	47.5	9.0
	5/2/98	0.48	69.5	4.3	55.6	13.7
	6/3/98	0.24	80.3	7.5	68.3	13.5
	17/4/97	nm	72.7	5.7	77.2	14.4
Etiages Juil. 99	27/7/99	0.09	68.7	7.3	68.3	12.6
	26 au					
Garonne G'4 étiage Juil. 99	27/07/99	55.52	16.35	1.86	34.32	3.16

Lieux Prélèvement	Date	Q m3/s	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Hers T3	17/4/97	1.97	22.6	2.6	87.2	10.0
pont D20 Ondes-St Caprais	20/5/97	3.25	22.8	3.0	102.7	10.7
	20/6/97	1.15	29.6	3.8	88.0	10.4
	22/7/97	0.89	25.7	3.3	63.0	6.9
	01 au					
Etiages Oct. 97	06/10/97	1.32	23.79	3.40	66.01	7.93
	22/12/97	3.86	21.4	2.8	109.4	11.5
	5/2/98	4.12	18.0	2.0	94.6	9.7
	6/3/98	2.46	22.7	2.6	82.2	9.6
Etiages Juil. 99	27/7/99	1.08	19.5	2.4	52.6	5.3
Garonne G4 étiage Oct. 97	01 au					
	06/10/97	49.58	15.67	1.43	38.17	3.51
Save T4	17/4/97	1.08	22.5	2.2	77.1	15.5
pont D2 Grenade-Verdun	20/5/97	3.16	13.4	2.6	65.5	10.4
	20/6/97	1.64	12.7	2.2	53.3	7.6
	22/7/97	1.19	12.4	2.2	50.8	7.1
	01 au					
Etiages Oct. 97	06/10/97	0.75	13.81	2.46	52.90	6.67
	22/12/97	2.12	14.0	3.3	56.5	7.7
	5/2/98	2.49	18.3	2.5	81.8	13.4
	6/3/98	1.59	16.1	2.3	65.3	10.3
Etiage Juil. 99	27/7/99	1.00	17.7	2.5	57.8	7.8
Garonne G'5	17/4/97	91.10	10.8	1.4	38.6	3.5
pont Verdun	20/5/97	125.00	10.0	1.4	35.1	3.2
	20/6/97	87.30	11.9	1.3	33.4	2.9
	22/7/97	47.90	17.0	1.7	37.6	3.3
	22/12/97	134.00	8.1	1.1	31.6	2.6
	5/2/98	121.00	11.5	1.2	37.5	3.6
	6/3/98	91.90	13.6	1.6	37.0	3.7
Etiage Juil. 99	28/7/99	57.60	16.4	1.7	36.0	3.4
Monbéqui Village	17/4/97	nm	41.8	3.0	135.0	19.2
Monbéqui Chateaux	17/4/97	nm	33.4	5.4	136.2	23.3
Gimone Gi 12	17/4/97	0.47	23.4	2.1	92.7	18.6
pont D26 Castelferus et Belleperche	20/5/97	1.22	18.6	2.6	90.3	13.8
	20/6/97	0.53	13.9	2.4	72.1	11.0
	22/7/97	0.19	17.4	2.6	77.0	13.0
	01 au					
Etiage Oct. 97	06/10/97	0.74	12.73	2.78	64.37	8.63
	22/12/97	1.44	18.3	3.2	81.2	11.8
	5/2/98	1.61	20.9	2.1	117.9	17.8
	6/3/98	1.22	17.4	2.0	88.4	13.6
Garonne G5	17/4/97	91.57	12.7	1.5	40.1	3.7
pont Trescasses D12 Castelsarrasin-St Aignan	20/5/97	126.22	10.3	1.5	37.6	3.4
	20/6/97	87.83	11.7	1.3	34.3	3.0
	22/7/97	48.09	13.0	1.5	39.1	3.5
	01 au					
Etiage Oct. 97	06/10/97	48.82	14.86	1.21	37.33	3.56
	22/12/97	135.44	7.7	1.2	32.2	2.7
	5/2/98	122.61	10.8	1.3	40.4	4.1
	6/3/98	93.12	12.6	1.5	40.3	4.1

Lieux Prélèvement	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²
Garonne G1	17/4/97	4.96	3.9	19.5
Pont d'Empalot	20/5/97	4.25	4.1	15.6
	20/6/97	4.03	2.4	17.4
	22/7/97	4.75	3.3	15.5
	01 au			
Etiages Oct. 97	06/10/97	7.15	1.79	21.20
	22/12/97	3.07	2.8	12.0
	5/2/98	3.17	3.6	15.7
	6/3/98	4.23	3.0	19.0
Etiage Juil. 99	26/7/99	6.56	3.4	20.8
Touch T1	17/4/97	10.63	5.5	26.0
Pont D2 Purpan-Blagnac	20/5/97	11.30	8.0	23.5
	20/6/97	7.52	4.4	20.9
	22/7/97	11.08	6.8	25.1
	01 au			
Etiages Oct. 97	06/10/97	11.82	1.97	34.69
	22/12/97	10.18	6.2	20.0
	5/2/98	14.19	8.9	31.0
	6/3/98	32.22	16.0	44.8
	26 au			
Etiage Juil. 99	27/07/99	16.41	9.9	35.1
Garonne	17/4/97	9.55	5.7	21.3
Pont Gagnac	20/5/97	8.67	4.2	18.2
	20/6/97	11.29	5.3	19.5
	22/7/97	17.81	5.7	19.2
	01 au			
G2 étiages Oct. 97	06/10/97	20.88	7.59	25.89
	22/12/97	6.23	5.1	12.8
	5/2/98	8.93	6.6	18.2
	6/3/98	10.19	3.5	22.0
G2 étiages Juil. 99	27/7/99	17.07	6.7	22.0
Aussonnelle T2	17/4/97	57.46	38.7	61.1
Seilh Rt Gagnac aval station épuration	20/5/97	36.51	23.0	42.0
	20/6/97	37.53	27.1	44.1
	22/7/97	69.23	24.8	50.2
	01 au			
Etiages Oct. 97	06/10/97	70.16	26.70	59.48
	22/12/97	44.55	28.1	35.0
	5/2/98	67.29	35.6	47.2
	6/3/98	67.58	27.6	52.0
	17/4/97	55.39	36.3	60.9
Etiages Juil. 99	27/7/99	61.16	18.3	50.1
Garonne G'4 étiage Juil. 99	26 au			
	27/07/99	19.01	7.57	22.68

Lieux Prélèvement	Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Hers T3	17/4/97	31.89	21.8	43.2
pont D20 Ondes-St Caprais	20/5/97	29.21	26.0	39.8
	20/6/97	31.42	15.2	43.5
	22/7/97	24.61	9.6	32.3
	01 au			
Etiages Oct. 97	06/10/97	27.90	13.26	33.27
	22/12/97	27.54	25.3	34.9
	5/2/98	21.33	24.8	32.3
	6/3/98	24.27	18.7	33.7
Etiages Juil. 99	27/7/99	20.77	6.4	27.2
	01 au			
Garonne G4 étiage Oct. 97	06/10/97	20.97	6.57	26.22
Save T4	17/4/97	40.20	20.9	31.3
pont D2 Grenade-Verdun	20/5/97	21.38	12.9	18.8
	20/6/97	15.84	9.4	16.7
	22/7/97	13.60	10.1	15.6
	01 au			
Etiages Oct. 97	06/10/97	17.13	4.11	16.76
	22/12/97	18.87	11.7	17.4
	5/2/98	30.76	27.9	25.2
	6/3/98	22.68	13.7	18.9
Etiage Juil. 99	27/7/99	21.27	12.3	19.4
Garonne G'5	17/4/97	12.16	6.9	22.7
pont Verdun	20/5/97	10.24	5.7	18.1
	20/6/97	10.60	6.1	19.7
	22/7/97	20.51	9.6	20.5
	22/12/97	7.16	6.0	13.4
	5/2/98	10.63	7.1	19.5
	6/3/98	14.89	6.0	23.1
Etiage Juil. 99	28/7/99	20.06	8.2	23.0
Monbéqui Village	17/4/97	86.18	89.8	64.6
Monbéqui Chateaux	17/4/97	75.28	-	88.8
Gimone Gi 12	17/4/97	45.63	24.9	40.1
pont D26 Castelferus et Belleperche	20/5/97	32.27	23.3	32.2
	20/6/97	23.29	11.1	23.3
	22/7/97	28.50	13.9	27.4
	01 au			
Etiage Oct. 97	06/10/97	21.12	4.56	18.13
	22/12/97	28.41	13.2	26.8
	5/2/98	41.00	43.2	39.4
	6/3/98	30.77	21.9	29.6
Garonne G5	17/4/97	14.23	8.0	23.7
pont Trescasses D12 Castelsarrasin-St Aignan	20/5/97	11.35	7.4	19.5
	20/6/97	10.53	6.5	19.6
	22/7/97	15.04	6.8	20.2
	01 au			
Etiage Oct. 97	06/10/97	20.61	6.02	25.11
	22/12/97	7.54	6.5	13.5
	5/2/98	12.83	8.8	21.0
	6/3/98	14.19	6.5	23.2

Annexe V1 - 1 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Tauris, Garonne, Pi).

N° point:	Date	Heure	Coord. X	Coord. Y	Côte béton IGN	Côte mol. IGN	Côte nappe IGN	Côte sabl. grav. IGN	Prof. mol. m
R. Tauris amont	30/3/00	19:40	nm	nm	94.25	nm	91.33	nm	nm
R. Tauris aval	30/3/00	18:00	nm	nm	89.02	nm	87.17	nm	nm
Garonne amont	30/3/00	20:10	nm	nm	89.56	nm	87.91	nm	nm
Garonne aval	30/3/00	16:35	nm	nm	87.09	nm	86.09	nm	nm
B.G Garonne	29/3/00	12:08	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
P1	30/3/00	10:45	509088.58	177145.35	89.95	83.65	86.95	89.35	6.30
P2	30/3/00	10:20	509146.82	177304.84	91.24	84.64	86.97	89.54	6.60
P3	30/3/00	14:30	509215.74	177263.71	90.87	85.27	86.89	89.77	5.60
P4	30/3/00	11:00	509236.22	177136.56	91.23	84.63	87.03	89.83	6.60
P5	30/3/00	14:40	509313.18	177258.19	89.41	84.51	86.93	87.41	4.90
P6	29/3/00	17:20	509146.34	177557.07	88.22	83.62	86.84	88.22	4.60
P7	30/3/00	14:55	509276.29	177370.38	90.17	84.67	86.88	87.97	5.50
P8	30/3/00	11:45	509342.62	177313.70	88.78	84.48	86.91	85.38	4.30
P9	29/3/00	16:45	509214.63	177568.55	88.82	83.72	86.74	88.32	5.10
P10	30/3/00	15:10	509302.81	177466.50	90.08	84.48	86.79	89.08	5.60
P11	30/3/00	17:05	509409.17	177584.17	90.32	82.62	86.70	87.62	7.70
P13	30/3/00	15:30	509315.12	177731.27	87.55	84.75	86.48	86.55	2.80
P14	30/3/00	16:30	509409.53	177826.40	89.45	85.75	86.29	88.85	3.70
P15	30/3/00	16:00	509379.51	177790.46	89.08	84.68	86.42	88.48	4.40
P16	30/3/00	16:50	509514.10	177906.45	90.13	83.83	86.33	85.83	6.30
P17	30/3/00	11:15	509259.98	177023.98	91.61	84.91	87.06	88.01	6.70
P18	30/3/00	11:30	509380.71	177023.09	91.71	84.31	87.09	89.91	7.40
P19	30/3/00	13:15	509558.75	176970.24	91.85	85.05	87.58	89.15	6.80
P20	30/3/00	13:00	509571.24	177076.31	91.05	85.05	87.03	89.65	6.00
PU21	30/3/00	18:30	509922.18	177913.05	90.88	83.68	86.88	nm	7.20
P22	30/3/00	17:30	509529.53	177529.36	90.05	85.05	86.94	88.45	5.00
P23	30/3/00	18:15	509970.00	178700.00	89.60	83.90	86.31	88.40	5.70
PU 24	30/3/00	18:45	510319.90	177973.21	90.75	84.55	87.59	89.85	6.20
P26	30/3/00	19:30	510348.62	177258.29	90.65	85.55	88.33	88.25	5.10
P27	30/3/00	19:00	511589.10	177370.05	91.83	87.33	89.69	88.43	4.50
P28	30/3/00	20:20	510271.44	176572.93	93.44	85.84	88.28	90.34	7.60
P29	30/3/00	20:00	510826.18	176519.34	92.56	85.46	89.01	90.96	7.10
P30	30/3/00	19:45	511545.02	176384.67	93.79	86.69	89.83	91.29	7.10
PU31	30/3/00	19:10	511036.81	177273.21	92.06	84.96	88.67	90.76	7.10
P32	30/3/00	12:45	510050.12	176873.46	91.79	85.29	88.01	87.29	6.50

Coord. : coordonnées Lambert

Prof. : profondeur

nm : nom mesurée

mol. : molasse

grav. : graviers

sabl. : sables

Annexe V1 - 2 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Banc de galets, ripisylve).

N° point:	Date	Heure	Coord. X	Coord. Y	Côte béton IGN	Côte mol. IGN	Côte nappe IGN	Côte sabl. grav. IGN	Prof. mol. m
BG Chenal	29/3/00	13:10	509326.26	177775.63	nm	nm	nm	nm	nm
BG - 1	29/3/00	11:10	509191.29	177640.91	87.26	nm	86.63	nm	nm
BG - 9	29/3/00	10:50	509232.15	177688.38	nm	nm	nm	nm	nm
BG - 10	29/3/00	10:30	509225.83	177703.96	87.15	nm	86.55	nm	nm
BG - 14t	29/3/00	11:30	509369.51	177790.31	87.02	nm	86.47	nm	nm
BG - 16	29/3/00	11:40	509341.53	177818.64	86.68	nm	86.51	nm	nm
BG - 17b	29/3/00	11:54	509285.77	177833.12	87.28	nm	86.44	nm	nm
BG - 18n	29/3/00	12:15	509259.02	177861.10	nm	nm	nm	nm	nm
RI - 1	29/3/00	17:00	509199.31	177542.89	89.07	nm	87.57	nm	nm
RI - 2	29/3/00	14:26	509299.03	177680.73	88.55	nm	87.32	nm	nm
RI - 59	29/3/00	14:50	509282.53	177634.45	90.74	nm	87.43	nm	nm
RI - 60	29/3/00	15:30	509264.48	177608.19	91.12	nm	87.54	nm	nm
RI - 63	29/3/00	16:30	509230.96	177593.99	88.77	nm	87.47	nm	nm
RI - 64	29/3/00	16:15	509224.02	177608.17	89.21	nm	87.20	nm	nm
RI - 65	29/3/00	16:00	509219.95	177623.13	89.37	nm	87.35	nm	nm
RI - 66	29/3/00	15:45	509241.73	177618.48	90.06	nm	87.54	nm	nm
RI - 68	29/3/00	14:35	509273.28	177650.91	89.28	nm	87.43	nm	nm

Coord. : coordonnées Lambert

Prof. : profondeur

nm : nom mesurée

mol. : molasse

grav. : graviers

sabl. : sables

Annexe V1 - 3 : Paramètres physico-chimiques (suite) mesurés dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Tauris, Garonne, P_i).

N° point:	Prof. Nappe m	Prof. sabl. grav. m	pH	T °C	Cond. mS/cm	O ₂ mg/l	O ₂ % sat.	Pot. Redox mV	Eh/ ENH
R. Tauris amont	2.92	nm	8.27	13.7	379	9.76	87.90	270.00	584.79
R. Tauris aval	1.85	nm	7.86	14.9	510	9.66	97.80	227.00	516.28
Garonne amont	1.65	nm	7.94	11.2	354	10.00	94.50	259.00	555.89
Garonne aval	1.00	nm	7.82	11.2	371	10.32	95.00	208.00	497.69
B.G Garonne	nm	nm	nm	9.0	285	nm	nm	nm	nm
P1	3.00	0.60	6.90	10.9	418	7.17	66.00	86.00	320.72
P2	4.27	1.70	6.68	13.4	573	7.50	73.50	41.00	260.62
P3	3.98	1.10	6.83	13.3	626	5.30	51.40	128.00	356.69
P4	4.20	1.40	6.78	13.9	617	3.66	35.50	70.00	295.24
P5	2.48	2.00	6.67	13.4	946	4.00	38.00	80.00	299.02
P6	1.38	0.00	6.93	11.4	443	2.11	19.60	-71.00	165.14
P7	3.29	2.20	6.62	12.8	1052	3.55	33.60	76.00	292.47
P8	1.87	3.40	6.63	13.3	947	6.15	59.60	117.00	333.69
P9	2.08	0.50	6.80	11.8	804	2.82	26.60	91.00	319.03
P10	3.29	1.00	6.60	13.7	1029	4.45	43.10	108.00	322.59
P11	3.62	2.70	6.72	13.2	1022	7.76	74.60	145.00	367.17
P13	1.07	1.00	6.80	12.9	1289	2.60	24.80	15.00	242.20
P14	3.16	0.60	6.65	12.5	1209	0.55	5.50	221.00	439.50
P15	2.66	0.60	6.71	12.8	1042	4.50	43.30	144.00	365.87
P16	3.80	4.30	6.70	13.9	1027	7.38	73.30	153.00	373.44
P17	4.55	3.60	6.96	14.1	475	4.13	40.10	37.00	272.88
P18	4.62	1.80	6.74	13.5	444	3.40	33.00	93.00	316.14
P19	4.27	2.70	6.68	13.4	390	6.67	64.80	132.00	351.62
P20	4.02	1.40	6.65	14.1	779	4.80	47.10	96.00	313.28
PU21	4.00	nm	6.87	13.2	1037	6.80	66.80	279.00	510.17
P22	3.11	1.60	6.79	12.3	1012	3.94	37.50	228.00	455.05
P23	3.29	1.20	6.69	12.6	1100	1.26	12.60	177.00	397.82
PU 24	3.16	0.90	6.94	11.9	956	7.78	73.30	285.00	521.36
P26	2.32	2.40	6.86	11.9	928	8.03	75.80	183.00	414.56
P27	2.14	3.40	6.96	12.3	730	0.16	1.40	285.00	522.25
P28	5.16	3.10	6.70	13.5	980	6.36	62.20	184.00	404.74
P29	3.55	1.60	6.89	13.4	924	8.22	80.00	161.00	393.22
P30	3.96	2.50	6.91	13.1	864	7.62	74.10	166.00	399.64
PU31	3.39	1.30	6.96	12.6	919	7.74	73.00	286.00	523.02
P32	3.78	4.50	6.78	13.2	933	8.48	82.30	110.00	335.77

Coord. : coordonnées Lambert

Prof. : profondeur

Cond. : conductivité

sat. : saturation

Pot. : potentiel

nm : nom mesure

grav. : graviers

sabl. : sables

Annexe V1 - 4 : Paramètres physico-chimiques (suite) mesurés dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Banc de galets, ripisylve).

N° point:	Prof. Nappe m	Prof. sabl. grav. m	pH	T °C	Conduc. mS/cm	O ₂ mg/l	O ₂ % sat.	Pot. Redox mV	Eh/ ENH
BG Chenal	nm	nm	nm	9.5	659	nm	nm	nm	nm
BG - 1	0.63	nm	7.15	10.0	558	11.31	103.60	144.00	394.40
BG - 9	0.53	nm	7.00	10.9	599	2.86	26.50	155.00	395.72
BG - 10	0.60	nm	7.06	11.0	500	9.50	87.70	171.00	415.24
BG - 14t	0.55	nm	nm	11.0	960	nm	nm	nm	nm
BG - 16	0.17	nm	nm	10.0	903	nm	nm	nm	nm
BG - 17b	0.84	nm	nm	10.0	766	nm	nm	nm	nm
BG - 18n	1.10	nm	nm	10.0	717	nm	nm	nm	nm
RI - 1	1.50	nm	6.78	12.3	766	2.10	20.50	82.00	308.45
RI - 2	1.23	nm	6.80	11.8	865	5.24	49.50	78.00	306.03
RI - 59	3.31	nm	6.79	12.7	870	5.00	48.32	228.00	454.75
RI - 60	3.58	nm	6.89	12.0	737	7.68	71.80	130.00	363.28
RI - 63	1.30	nm	6.81	11.9	800	3.85	36.30	104.00	332.56
RI - 64	2.01	nm	6.84	11.8	776	3.74	35.50	102.00	332.43
RI - 65	2.02	nm	6.85	11.6	735	2.30	21.20	92.00	323.18
RI - 66	2.52	nm	6.88	11.7	730	5.19	48.30	77.00	309.91
RI - 68	1.85	nm	6.73	12.8	890	5.98	57.00	66.00	289.07

Coord. : coordonnées Lambert

Prof. : profondeur

Conduc. : conductivité

sat. : saturation

Pot. : potentiel

nm : nom mesurée

grav. : graviers

sabl. : sables

Annexe V1 - 5 : Concentrations en éléments majeurs mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Tauris, Garonne, P.).

N° point:	F ⁻ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ⁻⁻ ppm	PO ₄ ³⁻ ppm	HCO ₃ ⁻ ppm	Ca ²⁺ ppm	Mg ²⁺ ppm
R. Tauris amont	0.13	20.49	7.50	25.69	0.245	173.77	49.85	6.60
R. Tauris aval	0.16	35.74	9.75	32.03	0.153	209.92	62.31	10.44
Garonne amont	0.11	13.12	11.67	21.63	0.092	163.40	51.90	5.14
Garonne aval	0.11	16.44	12.51	22.87	0.123	175.77	52.85	5.28
B.G Garonne	0.15	14.31	13.93	21.29	0.184	177.36	52.40	5.27
P1	0.11	16.07	17.30	27.57	0.245	185.80	63.26	4.83
P2	0.14	17.55	14.75	31.47	0.031	205.32	92.24	7.10
P3	0.12	23.51	14.39	37.93	0.031	346.67	106.02	10.16
P4	0.12	18.12	7.40	33.29	0.031	348.23	103.75	9.86
P5	0.13	55.09	32.43	74.24	0.031	418.73	140.23	18.67
P6	0.08	16.73	3.69	25.50	0.123	277.34	76.53	5.93
P7	0.10	66.61	18.55	99.62	0.031	457.49	137.29	19.64
P8	0.16	58.02	50.87	66.77	0.061	389.52	132.63	19.72
P9	0.12	28.41	44.63	61.48	0.031	401.98	135.12	11.97
P10	0.15	66.22	55.57	74.44	0.031	421.85	148.20	20.61
P11	0.22	71.96	70.70	76.55	0.031	388.35	140.63	23.06
P13	0.19	94.90	40.27	58.88	0.031	609.60	183.23	26.85
P14	0.17	67.25	120.96	91.08	0.031	457.69	170.59	27.14
P15	0.19	62.95	82.00	79.34	0.031	398.48	145.96	22.51
P16	0.19	73.58	73.94	76.98	0.031	386.69	139.17	23.26
P17	0.09	14.11	3.68	26.17	0.031	281.23	77.52	4.96
P18	0.10	15.70	5.15	25.84	0.031	226.99	66.75	6.44
P19	0.15	14.25	10.19	24.82	0.061	186.19	57.28	6.38
P20	0.16	37.48	20.82	62.68	0.061	369.12	110.46	16.23
PU21	0.21	77.62	76.42	73.20	nm	395.14	137.68	24.50
P22	0.18	66.34	59.50	72.74	0.031	416.18	138.08	21.67
P23	0.19	76.35	48.56	74.62	nm	467.74	143.16	26.52
PU 24	0.20	65.01	56.98	64.62	0.031	396.79	126.43	21.43
P26	0.20	75.89	81.97	70.74	nm	375.76	124.60	21.49
P27	0.33	42.02	7.48	38.93	0.123	383.18	94.85	16.25
P28	0.20	75.16	58.47	59.42	0.061	408.34	135.85	19.98
P29	0.24	65.58	52.02	62.88	0.061	nm	nm	nm
P30	0.22	55.98	45.06	44.82	nm	396.79	114.47	19.94
PU31	0.21	66.27	63.28	65.38	0.031	372.87	118.81	20.09
P32	0.22	63.89	53.69	58.87	0.092	392.09	127.97	20.85

nm : nom mesurée

Annexe V1 - 6 : Concentrations en éléments majeurs mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Banc de galets, ripisylve).

N° point:	F⁻ ppm	Cl⁻ ppm	NO₃⁻ ppm	SO₄⁻ ppm	PO₄³⁻ ppm	HCO₃⁻ ppm	Ca²⁺ ppm	Mg²⁺ ppm
BG Chenal	0.13	36.83	48.47	65.49	0.153	343.17	124.08	15.61
BG - 1	0.92	15.59	5.41	41.37	0.184	337.81	99.66	6.99
BG - 9	0.09	20.16	3.61	36.53	0.123	364.62	103.62	8.93
BG - 10	0.07	16.43	18.00	28.59	0.184	323.58	85.63	6.90
BG - 14t	0.19	59.13	73.32	80.11	0.031	434.95	145.84	22.47
BG - 16	0.13	54.25	74.76	71.39	0.123	398.09	140.34	18.82
BG - 17b	0.10	35.51	30.59	61.24	0.215	433.15	140.78	12.27
BG - 18n	0.09	29.36	29.31	56.78	0.276	392.67	128.51	10.50
RI - 1	0.10	28.20	27.56	52.48	0.037	445.88	136.29	12.13
RI - 2	0.19	59.30	97.52	75.15	0.055	411.23	142.82	21.21
RI - 59	0.13	60.39	78.11	73.93	0.061	430.45	151.06	19.01
RI - 60	0.13	56.08	62.22	71.52	0.031	423.95	149.48	17.95
RI - 63	0.13	39.03	42.27	63.08	0.031	425.20	141.42	14.72
RI - 64	0.10	26.71	42.03	57.19	0.092	427.32	133.10	11.78
RI - 65	0.10	37.45	17.61	62.92	0.031	457.01	140.93	12.23
RI - 66	0.12	35.85	44.55	63.11	0.058	440.52	140.64	15.64
RI - 68	0.14	54.37	88.11	72.93	0.031	438.87	149.85	18.86

nm : nom mesurée

Annexe V1 - 7 : Concentrations en éléments majeurs (suite) et traces mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Tauris, Garonne, P).

N° point:	Na ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Si ppm	COD ppm	δ ¹⁸ O ‰	Al ppb	Mn ppb	Fe ppb
R. Tauris amont	14.35	2.35	1.79	1.92	-8.32	14.63	0.89	151.82
R. Tauris aval	23.75	2.81	2.10	1.73	-7.99	267.11	25.88	448.26
Garonne amont	9.36	1.55	2.38	2.43	-8.14	20.65	2.36	148.75
Garonne aval	11.39	1.60	2.39	2.59	-8.13	14.70	3.11	143.08
B.G Garonne	9.53	1.81	2.37	2.81	-8.19	31.06	4.31	172.04
P1	10.14	1.62	3.67	1.65	-8.38	2.22	4.64	244.75
P2	12.60	1.28	3.95	0.58	-8.22	1.83	2.51	266.58
P3	16.04	1.51	3.94	0.57	-8.17	0.78	1.84	298.32
P4	14.11	1.70	3.87	0.53	-8.33	1.95	10.51	345.05
P5	26.34	3.89	6.02	0.77	-7.26	1.10	30.26	549.98
P6	11.40	1.18	4.22	1.20	-8.20	1.74	91.50	456.11
P7	30.66	2.84	4.80	0.91	-7.43	1.25	19.48	507.67
P8	27.69	4.50	6.55	0.49	-7.17	0.59	2.86	442.44
P9	18.19	1.93	5.36	1.83	-7.54	0.91	0.57	424.12
P10	29.51	3.69	6.35	0.62	-6.94	1.88	3.77	453.94
P11	30.42	1.95	7.45	0.65	-6.72	42.23	10.15	1486.66
P13	37.81	2.28	10.37	2.00	-6.89	0.96	357.28	1059.80
P14	31.11	2.17	8.50	1.31	-6.77	12.63	4.53	549.97
P15	29.94	2.34	7.45	1.23	-6.88	0.52	0.49	461.91
P16	29.11	2.78	8.03	0.87	-7.16	1.43	7.51	415.16
P17	10.94	1.41	2.76	1.32	-8.25	1.51	4.11	275.66
P18	12.11	1.82	3.66	0.63	-8.29	60.19	6.32	227.06
P19	9.76	0.97	3.67	0.70	-7.69	6.96	5.64	151.37
P20	22.55	3.94	5.19	0.89	-7.84	3.16	29.70	1032.74
PU21	31.19	3.58	7.76	0.57	-6.61	0.88	0.15	393.65
P22	30.90	2.14	7.69	0.77	-6.87	2.23	0.83	667.67
P23	37.94	5.06	8.03	0.70	-6.71	1.08	2.94	454.19
PU 24	31.18	6.89	8.12	0.56	-6.97	2.23	0.11	402.66
P26	27.83	3.75	8.10	0.53	-6.99	251.21	29.26	525.44
P27	28.98	12.19	7.97	1.30	-7.35	0.65	168.08	242.39
P28	30.59	2.59	8.50	0.51	-6.94	87.45	6.71	529.31
P29	nm	nm	nm	0.52	-6.88	nm	nm	nm
P30	28.67	4.72	8.47	0.56	-7.07	1.02	2.61	327.91
PU31	31.66	9.01	8.98	0.56	-7.00	1.43	0.49	371.33
P32	29.14	3.43	7.83	0.48	-7.10	2.79	33.68	817.20

nm : nom mesurée

Annexe VI - 8 : Concentrations en éléments majeurs (suite) et traces mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Banc de galets, ripisylve).

N° point:	Na⁺ ppm	K⁺ ppm	Si ppm	COD ppm	δ¹⁸O ‰	Al ppb	Mn ppb	Fe ppb
BG Chenal	20.76	2.29	4.94	3.34	-7.55	1.71	8.33	326.04
BG - 1	12.04	1.08	5.10	2.20	-7.81	1.67	0.15	257.08
BG - 9	14.39	1.24	6.47	1.78	-8.00	1.51	0.15	262.31
BG - 10	10.72	1.52	4.51	1.83	-8.66	1.67	0.28	228.44
BG - 14t	29.36	2.30	8.18	1.66	-6.98	0.68	0.20	452.21
BG - 16	26.02	2.31	5.06	1.64	-6.84	0.46	0.10	462.16
BG - 17b	21.03	1.36	10.22	2.53	-7.81	0.79	224.56	372.15
BG - 18n	16.97	0.66	9.70	2.55	-7.94	0.97	0.16	324.83
RI - 1	18.57	1.96	4.96	1.15	-7.83	1.67	6.31	467.43
RI - 2	26.69	2.51	6.95	1.45	-6.72	1.48	40.10	459.63
RI - 59	26.56	2.92	5.36	1.01	-7.01	0.62	0.36	447.65
RI - 60	20.58	2.79	5.34	0.97	-7.28	0.78	3.57	467.07
RI - 63	21.70	2.13	5.34	0.33	-7.80	0.77	0.90	449.35
RI - 64	17.97	1.75	6.41	1.61	-7.82	0.74	0.70	421.36
RI - 65	21.17	1.70	6.95	1.92	-7.85	2.23	101.12	2768.14
RI - 66	21.04	1.98	6.76	1.61	-7.65	0.73	3.27	429.82
RI - 68	26.20	2.76	7.20	1.55	-7.01	1.46	7.96	658.74

nm : nom mesurée

Annexe V1 - 9 : Concentrations en terres rares mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Tauris, Garonne, P_i).

N° point:	La ppb	Ce ppb	Pr ppb	Nd ppb	Sm ppb	Yb ppb	Lu ppb
R. Tauris amont	0.0216	0.0367	0.0057	0.0249	0.0048	0.0046	0.00065
R. Tauris aval	0.3345	0.7190	0.0828	0.3280	0.0770	0.0271	0.00373
Garonne amont	0.0137	0.0221	0.0038	0.0186	0.0032	0.0034	0.00038
Garonne aval	0.0098	0.0152	0.0027	0.0134	0.0028	0.0033	0.00038
B.G Garonne	0.0266	0.0493	0.0074	0.0295	0.0069	0.0042	0.00084
P1	0.0098	0.0074	0.0025	0.0144	0.0028	0.0062	0.00077
P2	0.0187	0.0117	0.0038	0.0174	0.0033	0.0094	0.00201
P3	0.0191	0.0141	0.0039	0.0159	0.0042	0.0071	0.00180
P4	0.0278	0.0449	0.0051	0.0249	0.0047	0.0134	0.00290
P5	0.0327	0.0410	0.0065	0.0281	0.0041	0.0055	0.00108
P6	0.0081	0.0112	0.0021	0.0118	0.0020	0.0068	0.00101
P7	0.0244	0.0827	0.0045	0.0193	0.0040	0.0039	0.00039
P8	0.0512	0.0400	0.0089	0.0440	0.0062	0.0058	0.00095
P9	0.0325	0.0218	0.0052	0.0235	0.0051	0.0060	0.00106
P10	0.0374	0.0505	0.0067	0.0320	0.0066	0.0040	0.00062
P11	0.1326	0.2709	0.0274	0.1089	0.0229	0.0158	0.00336
P13	0.0156	0.0228	0.0030	0.0130	0.0027	0.0048	0.00064
P14	0.0527	0.0715	0.0114	0.0481	0.0094	0.0054	0.00058
P15	0.0372	0.0062	0.0072	0.0313	0.0065	0.0048	0.00054
P16	0.0276	0.0362	0.0045	0.0221	0.0034	0.0026	0.00035
P17	0.0092	0.0149	0.0022	0.0128	0.0030	0.0175	0.00362
P18	0.0751	0.1485	0.0171	0.0755	0.0198	0.0284	0.00581
P19	0.0232	0.0397	0.0052	0.0245	0.0054	0.0205	0.00401
P20	0.0184	0.0134	0.0030	0.0150	0.0027	0.0045	0.00119
PU21	0.0261	0.0038	0.0044	0.0163	0.0026	0.0018	0.00035
P22	0.0400	0.0293	0.0070	0.0298	0.0049	0.0055	0.00103
P23	0.0312	0.0257	0.0058	0.0245	0.0038	0.0127	0.00272
PU 24	0.0275	0.0053	0.0047	0.0215	0.0039	0.0018	0.00031
P26	0.2499	1.2448	0.0658	0.2770	0.0647	0.0303	0.00447
P27	0.0127	0.0231	0.0024	0.0120	0.0028	0.0065	0.00116
P28	0.1608	0.3652	0.0369	0.1644	0.0317	0.0191	0.00311
P29	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
P30	0.0211	0.0395	0.0047	0.0176	0.0039	0.0031	0.00064
PU31	0.0170	0.0053	0.0031	0.0113	0.0018	0.0032	0.00053
P32	0.0499	0.0784	0.0089	0.0430	0.0090	0.0072	0.00109

nm : nom mesurée

Annexe V1 - 10 : Concentrations en terres rares mesurées dans la zone humide de Monbéqui lors de la campagne du 29 et 30 mars 2000 (Banc de galets, ripisylve).

N° point:	La ppb	Ce ppb	Pr ppb	Nd ppb	Sm ppb	Yb ppb	Lu ppb
BG Chenal	0.0147	0.0199	0.0041	0.0166	0.0038	0.0045	0.00050
BG - 1	0.0119	0.0080	0.0026	0.0126	0.0020	0.0068	0.00095
BG - 9	0.0103	0.0063	0.0022	0.0097	0.0020	0.0061	0.00108
BG - 10	0.0107	0.0060	0.0025	0.0116	0.0026	0.0062	0.00081
BG - 14t	0.0278	0.0063	0.0053	0.0231	0.0040	0.0045	0.00054
BG - 16	0.0183	0.0077	0.0032	0.0157	0.0034	0.0043	0.00062
BG - 17b	0.0261	0.0327	0.0049	0.0244	0.0060	0.0070	0.00097
BG - 18n	0.0156	0.0060	0.0034	0.0169	0.0042	0.0072	0.00117
RI - 1	0.0260	0.0319	0.0054	0.0225	0.0049	0.0079	0.00123
RI - 2	0.0267	0.0336	0.0060	0.0243	0.0045	0.0033	0.00042
RI - 59	0.0346	0.0173	0.0062	0.0255	0.0045	0.0047	0.00058
RI - 60	0.0303	0.0103	0.0059	0.0252	0.0057	0.0046	0.00052
RI - 63	0.0301	0.0044	0.0050	0.0228	0.0044	0.0046	0.00090
RI - 64	0.0231	0.0039	0.0043	0.0164	0.0041	0.0063	0.00135
RI - 65	0.0975	0.0287	0.0183	0.0887	0.0204	0.0408	0.00770
RI - 66	0.0276	0.0090	0.0049	0.0265	0.0048	0.0046	0.00064
RI - 68	0.0197	0.0085	0.0037	0.0160	0.0027	0.0044	0.00081

nm : nom mesurée

Annexe V2 - 1 : Grandeurs G_j , P_j et $\Delta C_j(\%)$ calculées à partir du modèle de mélange pour les différents points de prélèvements de la zone humide.

N°	G_j	P_j	ΔNO_3	ΔCOD	ΔO_2	ΔHCO_3	ΔCa	ΔMn	ΔFe	Ω
Tauris amont	95%	7%	-57%	-24%	-4%	-9%	-16%	-83%	-41%	3.79
Tauris aval	70%	33%	-71%	-14%	1%	-15%	-23%	118%	-25%	2.21
Garonne amont	102%	-4%	18%	-8%	-1%	2%	8%	9%	51%	1.61
Garonne aval	98%	1%	-7%	1%	3%	1%	0%	-13%	-16%	1.33
B.G Garonne	101%	-2%	25%	7%	nc	7%	5%	63%	39%	nc
P1	102%	0%	34%	-38%	-31%	6%	19%	40%	56%	0.20
P2	97%	3%	1%	-77%	-26%	15%	68%	-37%	38%	0.20
P3	89%	13%	-31%	-76%	-47%	72%	67%	-72%	-8%	0.51
P4	98%	3%	-51%	-80%	-64%	91%	85%	150%	70%	0.46
P5	34%	66%	-41%	-39%	-52%	33%	32%	48%	-47%	0.52
P6	98%	2%	-73%	-53%	-79%	58%	43%	2391%	159%	0.37
P7	21%	84%	-72%	-12%	-58%	27%	11%	-23%	-60%	0.48
P8	28%	71%	-12%	-58%	-26%	20%	20%	-87%	-60%	0.42
P9	73%	22%	69%	-10%	-69%	89%	97%	-94%	-5%	0.64
P10	14%	85%	-17%	-29%	-43%	19%	22%	-85%	-65%	0.47
P11	3%	95%	-3%	1%	3%	4%	9%	-64%	5%	0.54
P13	-24%	131%	-59%	1446%	-65%	31%	12%	849%	-45%	1.24
P14	10%	87%	78%	68%	-93%	29%	39%	-82%	-58%	0.61
P15	18%	80%	29%	32%	-43%	17%	25%	-98%	-62%	0.55
P16	8%	96%	-1%	14%	-8%	0%	4%	-74%	-71%	0.52
P17	102%	-3%	-66%	-50%	-59%	70%	55%	62%	134%	0.45
P18	101%	0%	-59%	-76%	-67%	32%	27%	98%	50%	0.19
P19	94%	-1%	-10%	-71%	-30%	17%	19%	99%	13%	0.12
P20	66%	36%	-42%	-54%	-49%	46%	33%	134%	62%	0.37
PU21	-6%	104%	-3%	23%	-7%	0%	0%	-100%	-75%	0.75
P22	13%	86%	-11%	-8%	-49%	18%	13%	-97%	-48%	0.65
P23	-3%	102%	-37%	32%	-83%	20%	5%	-90%	-70%	0.59
PU 24	16%	83%	-13%	-38%	-2%	14%	5%	-100%	-68%	0.80
P26	2%	101%	6%	-18%	3%	-4%	-8%	-1%	-65%	0.62
P27	52%	45%	-82%	-20%	-98%	45%	8%	1032%	-68%	0.65
P28	2%	99%	-23%	-21%	-18%	5%	1%	-77%	-64%	0.53
P29	14%	84%	-21%	-40%	5%	nc	nc	nc	nc	nc
P30	30%	68%	-19%	-52%	-7%	26%	7%	-88%	-69%	0.72
PU31	15%	85%	-5%	-37%	-2%	5%	-3%	-98%	-71%	0.76
P32	20%	81%	-16%	-51%	5%	13%	8%	39%	-34%	0.58

nc : non calculé

N°	G _j	P _j	ΔNO ₃	ΔCOD	ΔO ₂	ΔHCO ₃	ΔCa	ΔMn	ΔFe	Ω
BG Chenal	62%	36%	37%	82%	nc	40%	54%	-34%	-48%	nc
BG - 1	94%	1%	-57%	-11%	17%	104%	97%	-95%	61%	0.89
BG - 9	91%	8%	-79%	-26%	-71%	96%	79%	-97%	3%	0.72
BG - 10	105%	0%	37%	-33%	-11%	79%	56%	-92%	44%	0.63
BG - 14t	24%	74%	24%	56%	nc	33%	31%	-99%	-60%	nc
BG - 16	29%	66%	38%	45%	nc	31%	35%	-100%	-55%	nc
BG - 17b	68%	33%	-10%	29%	nc	77%	76%	1792%	-38%	nc
BG - 18n	78%	23%	8%	18%	nc	77%	80%	-98%	-29%	nc
RI - 1	78%	21%	6%	-47%	-78%	107%	97%	-28%	7%	0.69
RI - 2	20%	75%	64%	51%	-32%	27%	29%	78%	-60%	0.66
RI - 59	23%	76%	29%	-3%	-38%	30%	33%	-98%	-61%	0.74
RI - 60	33%	68%	11%	-22%	-9%	33%	38%	-83%	-56%	0.89
RI - 63	63%	39%	13%	-82%	-59%	65%	67%	-93%	-33%	0.71
RI - 64	79%	19%	72%	-26%	-61%	104%	99%	-91%	5%	0.73
RI - 65	66%	36%	-51%	0%	-75%	81%	70%	697%	334%	0.83
RI - 66	65%	34%	30%	-15%	-43%	81%	76%	-73%	-29%	0.86
RI - 68	31%	66%	63%	30%	-26%	43%	43%	-61%	-36%	0.65

nc : non calculé

Annexe V2 - 2 : Méthode d'évaluation des incertitudes sur les variables G et P, G_j et P_j et ΔC_j

EVALUATION DES ERREURS LIEES AUX MODELES

METHODE DE MONTE-CARLO

Pour évaluer les erreurs inhérentes à la modélisation, nous avons choisi d'utiliser la méthode de Monté Carlo. La méthode classique des dérivées partielles maximise l'erreur sur la variable calculée en additionnant les erreurs commises sur chaque variable. Si les variables sont nombreuses avec des erreurs non négligeables (de l'ordre de 5%), on obtient rapidement une erreur totale de l'ordre de 50%. Cette valeur élevée ne reflète pas forcément une réalité physique. La méthode de Monté Carlo a l'avantage de répercuter de façon aléatoire l'erreur commise sur chaque variable de calcul pour après évaluer l'erreur sur la variable calculée. Ainsi pour une probabilité tirée aléatoirement entre 0 et 1 certaines erreurs s'additionneront, d'autres se retrancheront. Pour un autre tirage on obtiendra une configuration différente. Cette méthode est donc physiquement plus proche de la réalité.

La méthode générale de Monté Carlo est basée sur l'hypothèse suivante :

Chacune des sous variables X_j constitutive de la formule de calcul de la variable Y_j dont on veut évaluer l'incertitude suit une loi normale de moyenne m et d'écart type s noté $X_j(m, \sigma)$.

Pour chacune de ces sous variables X_j on calculera alors cent valeurs selon leurs lois normales en tirant pour chacune d'elle une valeur aléatoire de probabilité comprise entre 0 et 1.

On applique alors à ces nouvelles valeurs des X_j la formule de calcul de la variable Y_j dont on veut évaluer l'erreur.

On obtient alors cent valeurs de Y dont on peut calculer l'écart type. L'incertitude avec un intervalle de confiance de 95% est alors égale à deux fois l'écart type (1,96 en toute rigueur).

APPLICATION DE LA METHODE DE MONTE-CARLO AUX MODELES

Nous avons appliqué cette méthode de Monte-Carlo aux différents modèles pour évaluer l'incertitude sur les variables suivantes :

⇒ **G et P respectivement concentrations des pôles Garonne et nappe stable.**

Il est fondamental d'évaluer l'erreur commise sur les concentrations de ces pôles car ils sont la base même des modèles. Ces erreurs se répercutent alors en cascade sur toutes les variables dans lesquelles ces pôles interviennent (voir variables citées ci-dessous). Les écarts types donnés précédemment sur les concentrations de ces pôles rendent compte de la dispersion des points choisis pour leur calcul. En effet, ces pôles résultent de la moyenne des concentrations de points de prélèvements choisis selon des critères bien définis. Le calcul de l'écart type à partir de la méthode de Monte-Carlo permettra de tenir compte, en plus de la dispersion, de l'erreur instrumentale liée à la mesure des concentrations.

⇒ **G_j et P_j respectivement pourcentages d'eau de Garonne et de nappe stable en chaque point i de prélèvement évalués à l'aide du modèle ($\delta^{18}O$, Cl).**

L'évaluation des incertitudes sur ces deux variables est essentielle dans l'interprétation et la compréhension de l'hydrologie de la zone humide. Pour un modèle donné, ces incertitudes jouent un rôle d'autant plus important, qu'elles se répercutent directement sur le calcul des concentrations théoriques et donc sur leur écart par rapport aux concentrations mesurées.

⇒ **$\Delta C_j / C_j$ écart entre la concentration mesurée et celle calculée par les modèles.**

Afin interpréter le plus correctement possible ces écarts, il est primordial de connaître l'ordre de grandeur des erreurs commises sur ces derniers. Sans quoi, après, il est difficile de les relier à des processus physico-chimiques ou biologiques.

Etant donné, le grand nombre de sous variables X_j , elles-mêmes interdépendantes, faire un calcul d'erreur selon la méthode de Monte-Carlo pour les quarante huit points modélisés serait fastidieux. En effet, cela aurait nécessité un grand nombre de calculs et de tirages aux sorts. De ce fait, pour effectuer ces calculs d'incertitudes, on se cantonnera uniquement aux trois points P9, P27 et RI59. Ils ont été choisis car leurs pourcentages d'eau de Garonne sont répartis régulièrement sur la droite du modèle $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl^- , respectivement 25%, 50% et 75%. Par conséquent, cela permettra d'évaluer pour chaque modèle, les erreurs commises en fonction de différents enrichissements en eau de Garonne.

Les résultats du calcul des écarts types par la méthode de Monte-Carlo pour les variables évoquées précédemment (G et P , G_j et P_j , $\Delta C_j/C_j$) sont exposés les tableaux qui figurent dans l'Annexe V2 - 3. Les erreurs sur la mesure des concentrations qui ont servi de base à ces calculs ont été fixées à 5% (intervalle de confiance de 95% : $5\% = 2\sigma/m$). Dans le cas du $\delta^{18}\text{O}$ cette erreur est largement surestimée. Voici les principaux enseignements que l'on peut en tirer :

ERREURS SUR LES CONCENTRATIONS DES POLES P ET G :

Les faibles écarts-types (2 à 3%) sur les concentrations des pôles montre bien que cette méthode de calcul d'erreur est moins sensible (par rapport à une méthode des moindres carrés) à la dispersion des points utilisés pour leur calcul.

ERREURS SUR LES POURCENTAGES DE MELANGE P_j ET G_j :

Les écarts-types sur les pourcentages de mélange sont au maximum de l'ordre 3%. Ils ne semblent pas dépendre fortement du pourcentage d'eau de Garonne ou de nappe profonde au point étudié (aucune variation cohérente respectivement entre les pourcentages de mélange et leurs erreurs).

ERREUR SUR LES ECARTS ENTRE LA CONCENTRATION MESUREE ET LES CONCENTRATIONS THEORIQUES ΔC_j :

Les écart-types sur la variable ΔC_j sont compris entre 3% et 10%. Ecart-type et variable suivent la même évolution. C'est à dire : si l'on ordonne les ΔC_j par ordre croissant, automatiquement les écart-types le seront aussi. Cela est flagrant dans le cas des nitrates ou les variations entre $\sigma_{\Delta C_j}$ et ΔC_j sont linéaires croissantes, respectivement pour les deux variables -82%, 0%, 0%, 29%, 69% et 1%, 3%, 2%, 6%, 9%. C'est également le cas de l'oxygène et du COD (si l'on exclut le point G). Ce comportement est logique si l'on s'intéresse de plus près aux variations de la formule de calcul de ΔC_j :

- Lorsque ΔC_j tend vers 100%, C_j (concentration mesurée) tend vers $2C_j^{\text{Th}}$ (concentration théorique), les erreurs « ont tendance à s'additionner entre elles», ce qui explique des écarts types plus élevés.
- Au contraire quand ΔC_j tend vers -100%, C_j est négligeable devant C_j^{Th} , les erreurs « ont tendance à se soustraire entre elles», ce qui explique des écarts types plus faibles.
- Pour ΔC_j tendant vers 0%, on se retrouve dans une situation intermédiaire aux deux précédentes.
-

ÉVALUATION DES ERREURS D'INTERPOLATIONS

Les erreurs estimées par le fournisseur du logiciel d'interpolation, pour la méthode « kriging » que nous avons utilisé, sont de l'ordre de 5% à 10% selon l'éloignement des points. Celle-ci croit bien évidemment avec l'éloignement des points entre eux.

ÉVALUATION DE L'ERREUR GLOBALE

On peut sans se tromper, en prenant une large marge de sécurité, évaluer à 15% à 20% l'erreur globale qui cumule celle du modèle de mélange et celle du modèle numérique d'interpolation de terrain.

Annexe V2 - 3 : Calcul des écarts types par la méthode de Monté-Carlo des variables C (ppm), G_j et P_j et ΔC_j^i (%) pour les points P, G (pôles), P9, P27, RI59 de différents modèles de mélange.

Modèle	$\delta^{18}\text{O}$ vs Cl^-									
	Cl^-			$\delta^{18}\text{O}$			%			
Élément	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	G_j	σ_G	P_j	σ_P
G	15,79	0,13	1%	-8,24	0,06	1%	100%	1%	0%	3%
P	75,16	1,00	1%	-6,77	0,10	1%	0%	0,4%	100%	2%
P9	28,41	0,71	2,5%	-7,54	0,19	2,5%	73%	3%	22%	1%
P27	42,02	1,05	2,5%	-7,35	0,18	2,5%	52%	3%	45%	2%
RI59	60,39	1,51	2,5%	-7,01	0,18	2,5%	23%	3%	76%	3%

Modèle	NO_3^- vs Cl^-									
	Cl^-					NO_3^-				
Élément	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$
G	14,62	0,21	1%	0%	3%	12,70	0,34	3%	0%	3%
P	75,16	1,10	1%	0%	2%	76,36	1,57	2%	0%	2%
P9	28,41	0,71	2,5%	3%	5%	44,63	1,12	2,5%	69%	9%
P27	42,02	1,05	2,5%	1%	5%	7,48	0,19	2,5%	-82%	1%
RI59	60,39	1,51	2,5%	0%	4%	78,11	1,95	2,5%	29%	6%

Modèle	COD vs Cl^-									
	Cl^-					COD				
Élément	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$
G	14,62	0,21	1%	0%	3%	2,61	0,05	2%	0%	3%
P	75,16	1,10	1%	0%	2%	0,58	0,05	9%	0%	11%
P9	28,41	0,71	2,5%	3%	5%	1,83	0,05	2,5%	-10%	5%
P27	42,02	1,05	2,5%	1%	5%	1,30	0,03	2,5%	-20%	5%
RI59	60,39	1,51	2,5%	0%	4%	1,01	0,03	2,5%	-3%	8%

Modèle	O_2 vs Cl^-									
	Cl^-					O_2				
Élément	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$
G	14,62	0,21	1%	0%	3%	10,16	0,21	2%	0%	3%
P	75,16	1,10	1%	0%	2%	7,53	0,19	3%	0%	3%
P9	28,41	0,71	2,5%	3%	5%	2,82	0,07	2,5%	-69%	1%
P27	42,02	1,05	2,5%	1%	5%	0,16	0,00	2,5%	-98%	0%
RI59	60,39	1,51	2,5%	0%	4%	5,00	0,13	2,5%	-38%	3%

Modèle	HCO_3^- vs Cl^-									
	Cl^-					HCO_3^-				
Élément	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$
G	14,62	0,21	1%	0%	3%	172,18	3,09	2%	0%	2%
P	75,16	1,10	1%	0%	2%	386,42	8,01	2%	0%	2%
P9	28,41	0,71	2,5%	3%	5%	401,98	10,05	2,5%	89%	8%
P27	42,02	1,05	2,5%	1%	5%	383,18	9,58	2,5%	45%	6%
RI59	60,39	1,51	2,5%	0%	4%	430,45	10,76	2,5%	30%	6%

Modèle	Ca ²⁺ vs Cl ⁻									
	Cl ⁻					Ca ²⁺				
Elément										
Grandeur	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$	C	σ_c	$\sigma_c(\%)$	ΔC	$\sigma_{\Delta C}$
G	14,62	0,21	1%	0%	3%	52,38	0,97	2%	0%	2%
P	75,16	1,10	1%	0%	2%	134,30	2,33	2%	0%	9%
P9	28,41	0,71	2,5%	3%	5%	135,12	3,38	2,5%	97%	9%
P27	42,02	1,05	2,5%	1%	5%	94,85	2,37	2,5%	8%	4%
RI59	60,39	1,51	2,5%	0%	4%	151,06	3,78	2,5%	33%	6%

C concentrations d'un élément i en ppm

O₂ en mg/l

$\delta^{18}\text{O}$ en ‰

Annexe V2 - 4 : Coefficient de saturation par rapport à la calcite.

$$\Omega = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{\text{CaCO}_3}}$$

Avec pour un élément i :

K_i : Constante de dissociation.

$$a_i = \gamma_i m_i$$

a_i : Activité.

m_i : Molarité.

Et d'autre part :

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$a_{\text{H}^+} \approx 10^{-\text{pH}}$$

Dans cette équation de calcul de Ω :

- 1) Les coefficients d'activité γ ont été calculés à partir de la relation de Debye-Huckel .
- 2) Les constantes d'équilibres K , elles, ont été calculées à partir de la thermodynamique en considérant que la solution solide est idéale, les principaux paramètres sont alors l'enthalpie libre de formation (ΔG°) et la température.

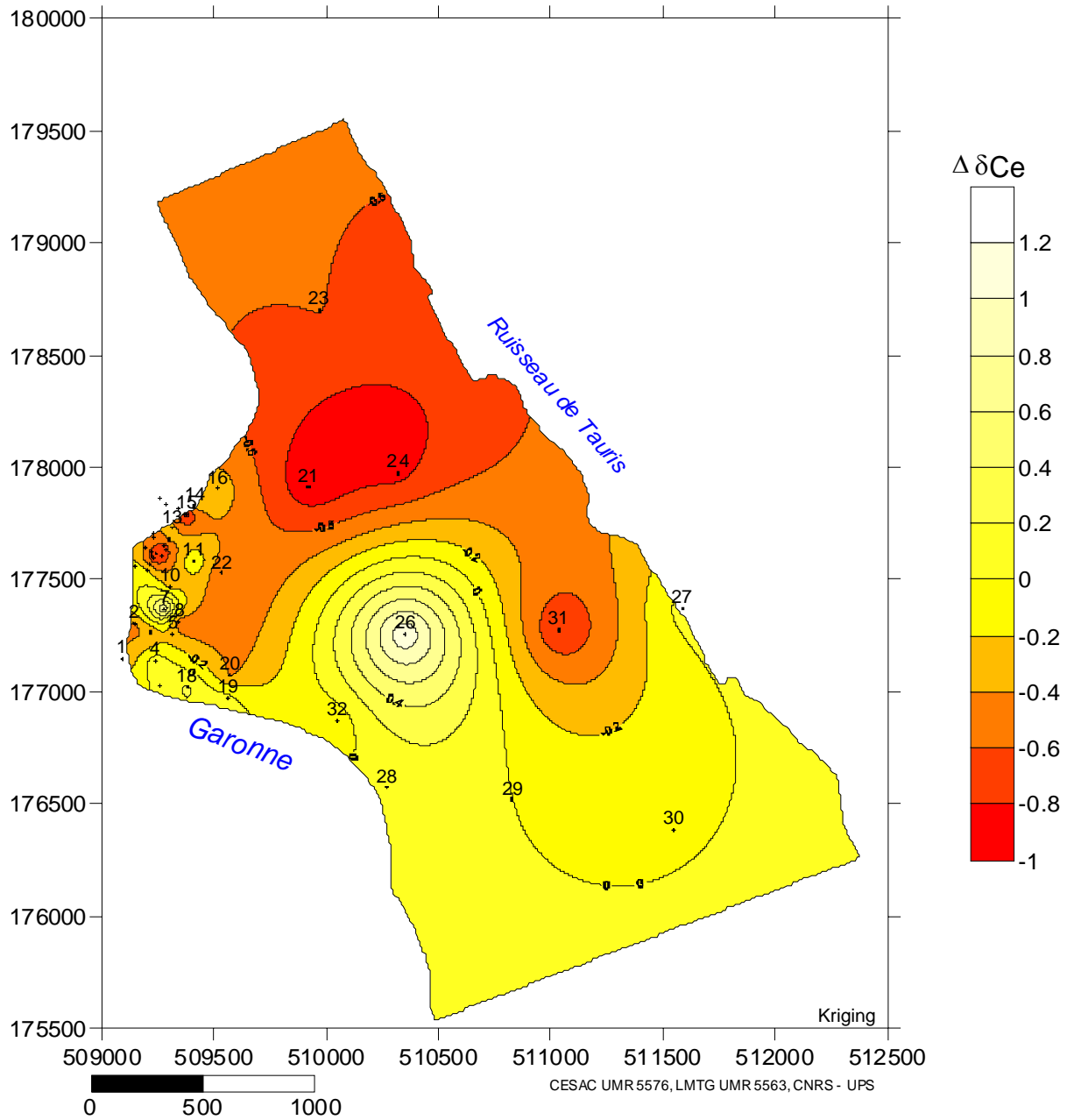
Annexe V3 - 1: Paramètres calculés à partir des concentrations en terres rares (Garonne, Tauris, P_i) de la zone humide de Montbequi (campagne du 29 au 30 mars 2000).

	Enrich. moy. REE- Ce.10 ⁶	δCe	La_N / Yb_N
R. Tauris amont	1.28	-0.25	0.34
R. Tauris aval	12.75	-0.02	0.91
Garonne amont	0.86	-0.30	0.30
Garonne aval	0.75	-0.32	0.22
B.G Garonne	1.53	-0.20	0.46
P1	1.18	-0.66	0.12
P2	2.19	-0.68	0.15
P3	1.93	-0.63	0.20
P4	3.13	-0.15	0.15
P5	1.65	-0.36	0.43
P6	1.28	-0.38	0.09
P7	1.02	0.79	0.46
P8	1.94	-0.58	0.64
P9	1.65	-0.62	0.39
P10	1.43	-0.28	0.69
P11	5.87	0.02	0.62
P13	1.03	-0.24	0.24
P14	1.93	-0.33	0.71
P15	1.47	-0.91	0.56
P16	0.91	-0.27	0.77
P17	3.51	-0.24	0.04
P18	7.22	-0.06	0.19
P19	4.25	-0.17	0.08
P20	1.33	-0.60	0.30
PU21	0.77	-0.92	1.05
P22	1.71	-0.60	0.53
P23	2.99	-0.57	0.18
PU 24	0.84	-0.90	1.13
P26	11.73	1.21	0.60
P27	1.40	-0.05	0.14
P28	7.05	0.08	0.62
P29	nc	nc	nc nc
P30	1.05	-0.09	0.50
PU31	0.82	-0.84	0.40
P32	2.21	-0.16	0.51

Annexe V3 - 2 : Paramètres calculés à partir des concentrations en terres rares (banc de galets, ripisylve) de la zone humide de Montbequi (campagne du 29 au 30 mars 2000).

	Enrich. moy. REE Ce.10 ⁶	δCe	La_N / Yb_N
BG Chenal	1.03	-0.42	0.24
BG - 1	1.29	-0.67	0.13
BG - 9	1.26	-0.69	0.12
BG - 10	1.18	-0.74	0.13
BG - 14t	1.20	-0.88	0.45
BG - 16	1.05	-0.77	0.31
BG - 17b	1.68	-0.35	0.27
BG - 18n	1.58	-0.81	0.16
RI - 1	1.83	-0.39	0.24
RI - 2	1.08	-0.40	0.59
RI - 59	1.33	-0.73	0.54
RI - 60	1.30	-0.82	0.49
RI - 63	1.41	-0.92	0.48
RI - 64	1.67	-0.91	0.27
RI - 65	9.40	-0.85	0.18
RI - 66	1.30	-0.82	0.44
RI - 68	1.15	-0.77	0.33

Annexe V3 - 3 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production d'anomalies en cérium (en $\% \cdot 10^{-2}$).



LISTE DES EQUATIONS

<i>Equation II 1 : Calcul des concentrations par la méthode des étalons externes appliquée à l'ICP-MS.</i>	35
<i>Equation II 2 : Calcul des concentrations par la méthode des étalons externes avec standard interne appliquée à l'ICP-MS.</i>	35
<i>Equation III 1 : Calcul des débits du site de prélèvement n°3.</i>	86
<i>Equation III 2 : Calcul des débits du site de prélèvement n°4.</i>	86
<i>Equation III 3 : Calcul des débits au site de prélèvement n°6.</i>	86
<i>Equation III 4 : Calcul des débits au site de prélèvement n°7.</i>	86
<i>Equation III 5 : Calcul des débits au site de prélèvement n°8.</i>	87
<i>Equation III 6 : Calcul des débits au site de prélèvement n°10.</i>	87
<i>Equation III 7 : Calcul des débits au site de prélèvement n°11.</i>	87
<i>Equation III 8 : Formule du calcul de la moyenne pondérée des débits d'une grandeur X_j.</i>	98
<i>Equation III1 - 1 : Relation liant les matières en suspension et les concentrations dans les différentes phases (totale, dissoute et particulaire).</i>	107
<i>Equation III1 - 2 : Relation liant la proportion de phase soluble, le coefficient de partage d'un élément et les MES.</i>	108
<i>Equation III1 - 3 : Equation liant $S(\%)$ et $[Al]_T (\mu\text{g/l})$.</i>	115
<i>Equation III1 - 4 : Définition du facteur d'enrichissement crustal.</i>	125
<i>Equation III1 - 5 : Equation liant le facteur d'enrichissement et les MES</i>	127
<i>Equation III1 - 6 : Facteur d'enrichissement exprimé en fonction des MES et du coefficient de partage $K_{d,i}$.</i>	133
<i>Equation III1 - 7 : Définition du facteur d'enrichissement corrigé.</i>	136
<i>Equation III1 - 8 : Proportion d'origine anthropique d'un élément dans les eaux de rivière exprimée en %.</i>	143
<i>Equation III1 - 9 : Estimation du flux moyen annuel d'un élément X exporté par une rivière.</i>	149
<i>Equation V 1 : Schématisation du processus de nitrification.</i>	211
<i>Equation V 2 : Schématisation de la transformation assimilative des nitrates en protéine azotée.</i>	212
<i>Equation V 3 : Couplage oxydation de la matière organique/dénitrification.</i>	213
<i>Equation V 4 : Couplage oxydation de la pyrite/dénitrification.</i>	213

Equation V2 - 1 : Bilan des entrées-sorties en nitrates au sein de la zone humide.	227
Equation V2 - 2 : Concept de modèle géochimique de mélange.....	228
Equation V2 - 3 : Concentrations en chlore en fonction de la distance à l'océan (Ulrich et al. 1994).	231
Equation V2 - 4 : Définition de la grandeur $\delta^{18}O$ exprimé en ‰.....	232
Equation V2 - 5 : Equation de Rayleigh.....	232
Equation V2 - 6 : Modèle de mélange appliqué à deux éléments conservatifs le Cl et $\delta^{18}O$	235
Equation V2 - 7 : Proportions d'eau de Garonne et d'eau de nappe (%) pour un point j de prélèvement de la zone humide.	235
Equation V2 - 8 : Calcul des taux de perte ou de production par les processus biogéochimiques d'un élément i en un point j de prélèvement.	244
Equation V2 - 9 : Schéma de la dégradation de la matière organique par les microorganismes.	264
Equation V2 - 10 : Couplage oxydation de la matière organique et respiration aérobie.	265
Equation V2 - 11 : Couplage oxydation de la matière organique et réduction des nitrates.	265
Equation V2 - 12 : Demi-réactions de réduction du manganèse (1) et du fer (4).	265
Equation V2 - 13 : Nitrification	286
Equation V2 - 14: Dissolution de la calcite (1) et de la dolomite (2) par les protons.....	286
Equation V2 - 15 : Dissolution du CO ₂ atmosphérique dans l'eau.....	286
Equation V2 - 16 : Dissolution des carbonates dans l'eau.....	286
Equation V2 - 17 : Equations bilan équilibre CO ₂ atmosphérique / eau / roches carbonatées.	286
Equation V2 - 18 : Dénitrification couplée à l'oxydation de la matière organique.	286
Equation V3 - 1: Correction du potentiel redox pour se ramener à l'électrode normale à hydrogène.	292
Equation V3 - 2 : Demi-réactions de réduction du manganèse (1) et du fer (4).	293
Equation V3 - 3 : Demi-réaction d'oxydation de Ce ³⁺ (Riou 1999).	304
Equation V3 - 4 : Formule de calcul de l'anomalie en cérium (δCe).	304
Equation V3 - 5 : Oxydation du Ce ³⁺ par l'oxyhydroxyde de manganèse (Koppi et al. 1996).	306
Equation V3 - 6 : Réduction de la cérianite par la matière organique (de Baar et Al. 1988).	306

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I 1 : Situation du Bassin d'Aquitaine au sein de l'Europe.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I 2 : Réseau hydrographique et principales stations de mesure des débits du Bassin d'Aquitaine.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I 3 : Carte géologique du bassin d'Aquitaine (Revel, 1982).....</i>	<i>17</i>
<i>Figure III 1 : Circuit des métaux polluants dans l'environnement d'après Forstner et Wittmann, 1981.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure III 2: Proportion (en masse) d'éléments transportés par la phase dissoute en fonction de la concentration en matière en suspension, avec Kd coefficient de partage tel que défini précédemment.....</i>	<i>48</i>
<i>Figure III 3 : Composition chimique des particules en suspension des rivières et fleuves du monde (Viers, com. pers.) normalisées à la composition moyenne de la croûte continentale.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III 4 : Classification des éléments considérés comme des « métaux lourds » (Leygonie, 1993), toxiques et/ou essentiels à la vie (Batley, 1989).....</i>	<i>55</i>
<i>Figure III 5 : Répartition des sites d'échantillonnage des eaux de rivières et des sédiments.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure III 6 : Carte des différentes régions hydroclimatiques du bassin d'Aquitaine d'après Probst et Tardy, 1985.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure III 7 : Débits spécifiques (l/s/m²) mensuels moyens (m et courbe ---), journalier le jour (j) du prélèvement, minimums (Min.), maximums (Max.) du mois considéré pour la Garonne et le Tarn (ma moyennes annuelles).....</i>	<i>76</i>
<i>Figure III 8 : Débits spécifiques (l/s/m²) mensuels moyens (m et courbe ---), journalier le jour (j) du prélèvement, minimums (Min.), maximums (Max.) du mois considéré pour le Gers et la Baise (ma moyennes annuelles).....</i>	<i>77</i>
<i>Figure III 9 : Comparaison des débits moyens mensuels (Qmm) et moyens mensuels interannuels (Qmmi) sur des périodes de références données, pour la Garonne et le Tarn... </i>	<i>82</i>
<i>Figure III 10 : Comparaison des débits moyens mensuels (Qmm) et annuels (Qma) aux débits moyens mensuels (Qmmi) et annuels (Qmi) interannuels sur des périodes de références données, pour le Gers, la Baise et l'ensemble des rivières.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure III 11 : Principales stations de mesure de débits utilisées dans le cadre de la reconstruction des débits.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure III 12 : Comparaison de la moyenne des débits journaliers lors des 12 prélèvements mensuels (Qja) au débit annuel (Qma), (1) cas avec décalage des prélèvements sur les sites n°4, 5, 6 et 7 (Qja1), (2) après « synchronisation » (Qja2).....</i>	<i>90</i>
<i>Figure III 13 : Comparaison de la moyenne des débits journaliers lors des 12 prélèvements mensuels (Qja) au débit annuel (Qma) après rectification du décalage d'échantillonnage sur le site n°4.....</i>	<i>92</i>
<i>Figure III 14 : Concentrations moyennes en éléments trace de la phase dissoute des rivières étudiées du bassin de la Garonne.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure III 15 : Comparaison, avec d'autres études, des concentrations en métaux trace de la phase dissoute des eaux du bassin de la Garonne.....</i>	<i>104</i>

Figure III1 - 1 : Variations théoriques de la proportion de phase dissoute S, en fonction des MES d'après l'Equation III1 - 2.	108
Figure III1 - 2 : Proportions de la phase dissoute S (%) moyennes annuelles pour les 11 sites de prélèvement du bassin de la Garonne.....	111
Figure III1 - 3 : Proportion d'éléments en solution S(%) moyenne annuelle en 3 sites de la Garonne comparée à d'autres rivières (Seine, fleuves mondiaux non pollués).....	112
Figure III1 - 4 : Proportion de phase dissoute S(%) et débits en fonction de la concentration en Al total (moyennes annuelles) pour chacun des 11 sites prélevés sur le bassin de la Garonne.....	112
Figure III1 - 5 : Proportion de phase dissoute S (%) et débits en fonction de la concentration en Al total ($\mu\text{g/l}$) de la Garonne à Port Sainte Marie (exutoire).....	113
Figure III1 - 6 : Proportion de phase dissoute (%) et débits en fonction de la concentration en Al total ($\mu\text{g/l}$) de la Garonne à Muret.	113
Figure III1 - 7 : Proportion de phase dissoute S (%) en fonction de la concentration en Al total ($\mu\text{g/l}$) de la Seine (Paris île Saint Louis, Roy, 1996).....	116
Figure III1 - 8 : Facteurs d'enrichissement (relativement à une moyenne crustale) (FE) moyennes annuelles des 11 sites de prélèvements du bassin de la Garonne.	128
Figure III1 - 9 : Facteurs d'enrichissement crustal en fonction des concentrations en aluminium total (moyennes annuelles) pour les 11 sites étudiés.	128
Figure III1 - 10 : Facteurs d'enrichissement crustaux et débits en fonction des concentrations en aluminium total pour la Garonne à Muret.	129
Figure III1 - 11 : Facteurs d'enrichissement crustaux et débits en fonction des concentrations en aluminium total pour la Garonne à Port Sainte Marie.	129
Figure III1 - 12 : Facteurs d'enrichissement corrigés d'après l'Equation III1 - 7 pour les 11 sites de prélèvements.	137
Figure III1 - 13 : Facteurs d'enrichissement crustaux des sédiments alluviaux anciens du bassin de la Garonne.	139
Figure III1 - 14 : Facteurs d'enrichissement crustaux des pluies et des aérosols au dessus de la ville de Toulouse et des rejets atmosphériques (industries, combustions fossiles)	142
Figure III1 - 15 : Facteurs d'enrichissement crustaux de la Garonne, de la Seine, des pluies et des aérosols au-dessus de la ville de Toulouse.....	142
Figure III1 - 16 : Facteurs d'enrichissement annuel corrigé reportés pour les différents points de prélèvement d'amont en aval du bassin de la Garonne (à droite la moyenne de l'ensemble du bassin).	147

Figure IV 1 : Geographical stretch and localization of the sampling sites of the two campaigns.....	186
Figure IV 2 : Hydrologic context (Verdun gauging station) of the 1997 and 1999 studies. ...	187
Figure IV 3 : Fluxes of Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- calculated from mean six days values of concentrations and discharges. 1997 campaign.....	188
Figure IV 4 : Computed $\Delta\text{C}_i/\text{C}_i$ values in the G2, G3, G4, G5 Garonne main stream sampling points. 1997 campaign.	189
Figure IV 5 : Fluxes of Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- calculated for one mass water starting up from G1 the 26/07/99 18h-20h. 1999 campaign.....	190
Figure IV 6 : Graphic of $\Delta\text{C}_i/\text{C}_i$ for G2, G'4, G'5 sampling point. 1999 campaign. AEG Agence de l'Eau Adour Garonne, Géoch Laboratoire de Géochimie (LMTG).....	191

Figure V 1 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique de l'azote. ..	201
Figure V 2 : Cycle de l'azote dans une zone humide d'après Misch et Gossselink, 1993. ...	208
Figure V 3 : Représentation schématique des flux de nitrates au sein d'une zone humide.	209
Figure V 4 : Emission des gaz azotes au cours des processus microbiologiques de la nitrification et de la dénitrification.	216

<i>Figure V1 - 1 : Répartition géographique des piézomètres plus anciens de la zone humide de Monbéqui (RI ripisylve, BG banc de galets).....</i>	<i>223</i>
<i>Figure V1 - 2 : Répartition géographique de la zone humide de Monbéqui et de ces nouveaux équipements implantés en décembre 1999, janvier 2000.</i>	<i>224</i>
<i>Figure V2 - 1 : Répartition des concentrations en nitrates.....</i>	<i>226</i>
<i>Figure V2 - 2 : Formalisation graphique du modèle de mélange, diagramme de mélange (C^i, C^j).....</i>	<i>230</i>
<i>Figure V2 - 3 : Modèle de mélange idéal, utilisation de deux éléments conservatifs $\delta^{18}O$ et Cl.....</i>	<i>236</i>
<i>Figure V2 - 4 : Répartition spatiale des pourcentages d'eau de Garonne dans la zone humide.....</i>	<i>237</i>
<i>Figure V2 - 5 : Répartition spatiale (après interpolation) du niveau de la nappe (côte IGN).....</i>	<i>239</i>
<i>Figure V2 - 6 : Répartition spatiale de la profondeur de la nappe.....</i>	<i>240</i>
<i>Figure V2 - 7 : Répartition spatiale de la profondeur de la molasse.....</i>	<i>241</i>
<i>Figure V2 - 8 : Concentrations en nitrates en fonction des concentrations en chlore....</i>	<i>248</i>
<i>Figure V2 - 9 : Répartition spatiale des taux de production ou de consommation en nitrates.....</i>	<i>249</i>
<i>Figure V2 - 10 : Concentrations en oxygène en fonction des concentrations en chlore.....</i>	<i>250</i>
<i>Figure V2 - 11 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production en oxygène....</i>	<i>251</i>
<i>Figure V2 - 12 : Concentrations en COD en fonction des concentrations en chlore.....</i>	<i>252</i>
<i>Figure V2 - 13 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production de COD.....</i>	<i>253</i>
<i>Figure V2 - 14 : Concentrations en manganèse en fonction des concentrations en chlore.....</i>	<i>254</i>
<i>Figure V2 - 15 : Répartition spatiale des taux de production ou de perte en manganèse.....</i>	<i>255</i>
<i>Figure V2 - 16 : Concentrations en fer en fonction des concentrations en chlore.....</i>	<i>256</i>
<i>Figure V2 - 17 : Répartition spatiale en taux de production ou de perte de fer.....</i>	<i>257</i>
<i>Figure V2 - 18 : Concentrations en ions hydrogénocarbonates en fonction des concentrations en chlore.....</i>	<i>258</i>
<i>Figure V2 - 19 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production d'ions hydrogénocarbonates.....</i>	<i>259</i>
<i>Figure V2 - 20 : Concentrations en calcium en fonction des concentrations en chlore....</i>	<i>260</i>
<i>Figure V2 - 21 : Répartition spatiale des taux de perte ou de production en calcium....</i>	<i>261</i>
<i>Figure V2 - 22 : Séquence de réduction des accepteurs d'électrons dans une zone humide (Reddy et D'Angelo, 1994).....</i>	<i>264</i>
<i>Figure V2 - 23 : Photographie aérienne de la zone humide de Monbéqui lors de la crue du 18/02/2000.....</i>	<i>266</i>
<i>Figure V2 - 24 : Hydrographe de la Garonne à Verdun du 01/01/2000 au 01/05/2000.....</i>	<i>270</i>
<i>Figure V2 - 25 : Répartition spatiale des pourcentages d'eau de Garonne (zoom).....</i>	<i>274</i>
<i>Figure V2 - 26 : Répartition spatiale de l'épaisseur de la couche de sédiment constituée de sable et de gravier.....</i>	<i>275</i>
<i>Figure V2 - 27 : Répartition spatiale de la profondeur de la nappe.....</i>	<i>276</i>
<i>Figure V2 - 28 : Répartition spatiale de la température.....</i>	<i>277</i>
<i>Figure V2 - 29 : Concentrations en HCO_3^- en fonction des concentrations $Ca^{2+} + Mg^{2+}$....</i>	<i>284</i>
<i>Figure V2 - 30 : Répartition spatiale des pH.....</i>	<i>285</i>
<i>Figure V2 - 31 : Indice de saturation Ω des eaux de la zone humide par rapport à la calcite.....</i>	<i>288</i>

Figure V3 - 1 : Répartition spatiale du potentiel redox par rapport à l'électrode normale à hydrogène Eh/ENH.	295
Figure V3 - 2 : Potentiel redox par rapport à l'électrode normale à hydrogène Eh/ENH en fonction du pH.	296
Figure V3 - 3 : Concentrations en oxygène dissous en fonction du potentiel redox Eh/ENH.	296
Figure V3 - 4 : Concentrations en manganèse en fonction du potentiel redox Eh/ENH.	297
Figure V3 - 5 : Concentrations en fer en fonction du potentiel redox Eh/ENH.	297
Figure V3 - 6 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (Garonne, Tauris, moyenne Garonne et Tauris amont, P11, P26).	301
Figure V3 - 7 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P1,2,3,5,6,8,9,14,20,22,23, le 29 et 30/03/2000).	301
Figure V3 - 8 : Spectre des terres rares moyenne de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P4, P7, 10, 11, 13, 17, 16, 18, 26, 27, 28,30, 32).	302
Figure V3 - 9 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (moyenne Garonne et Tauris amont, Tauris aval, P15, PU21, PU24, PU31).	302
Figure V3 - 10 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (ripisylve).	303
Figure V3 - 11 : Spectre des terres rares de la phase dissoute des eaux de la zone humide de Monbéqui (banc de galets).	303
Figure V3 - 12 : Enrichissements moyens en terres rares (sauf le cérium), pour les différents points d'échantillonnages des compartiments fonctionnels de la zone humide.	304
Figure V3 - 13 : Anomalies en cérium en fonction des différents points d'échantillonnages dans les compartiments fonctionnels étudiés.	307
Figure V3 - 14 : Répartition spatiale des anomalies en cérium.	308
Figure V3 - 15 : Répartition spatiale des $\delta^{13}C$ au sein du méandre de la zone humide.	310
Figure V3 - 16 : Anomalies en cérium $\delta^{13}C$ en fonction du pH.	311
Figure V3 - 17 : Anomalies en cérium $\delta^{13}C$ en fonction du potentiel redox Eh/ENH à l'exclusion des points P7 et P26.	311
Figure V3 - 18 : Concentrations en manganèse en fonction des anomalies en cérium $\delta^{13}C$	312

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II 1 : Techniques de stockage des eaux étudiées.</i>	23
<i>Tableau II 2 : Techniques de lavage des récipients utilisés à des fins analytiques.</i>	24
<i>Tableau II 3 : Comparaison entre les concentrations mesurées et certifiées d'un standard d'eau de rivière (SLRS-4).</i>	37
<i>Tableau II 4 : Limites de détections pour les séries de mesures ICP-MS du 30/06/99 et du 05/05/2000.</i>	38
<i>Tableau III 1 : Concentrations seuils ($\mu\text{g/l}$) concernant l'eau potable destinée à la consommation humaine.</i>	57
<i>Tableau III 2 : Concentrations maximales ($\mu\text{g/l}$) pour les eaux brutes, (A) destinées à la production d'eau potable et (B) à l'irrigation.</i>	58
<i>Tableau III 3 : Concentrations ($\mu\text{g/l}$) de la phase dissoute au-delà des quelles une eau de rivière est considérée comme polluée selon (I) Merian (1991) et (II) Forstner et Wittmann, (1981).</i>	58
<i>Tableau III 4 : Concentrations ($\mu\text{g/l}$) et proportions (% par rapport à la phase totale) moyennes en éléments trace de la phase dissoute pour les principaux fleuves mondiaux considérés comme non pollués.</i>	59
<i>Tableau III 5 : Répartition fréquentielle de la variable Q_j / Q_{mm-1} et valeur de cette dernière calculée à partir des moyennes annuelles. Rep. : variable qualitative qui juge de la représentativité de l'échantillonnage.</i>	91
<i>Tableau III 6 : Estimations des concentrations en éléments majeurs dissous des précipitations en fonction des distances à l'océan d'après Meybeck, 1986 et Ulrich et al., 1994.</i>	101
<i>Tableau III 7 : Concentrations en éléments majeurs des précipitations (phase dissoute et totale) et des aérosols au dessus de la ville de Toulouse (Ferrier, 1998).</i>	101
<i>Tableau III1 - 1 : Reconstruction des valeurs de S du site de la Garonne à Muret.</i>	123
<i>Tableau III1 - 2 : Paramètres de l'équation liant FE et $[AI]_T$ (équation ci-dessus pour la Figure III1 - 9)</i>	133
<i>Tableau III1 - 3 : Nature des rejets atmosphériques métalliques par secteur d'activité.</i>	141
<i>Tableau III1 - 4 : Estimation des rejets atmosphériques dans la région Midi-Pyrénées et globalement sur la France en tonnes / an.</i>	141
<i>Tableau III1 - 5 : Estimation des flux en métaux en $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur les 11 sites d'étude du bassin de la Garonne.</i>	150
<i>Tableau III1 - 6 : Bilan en tonne / an entre les flux exportés par la Garonne à Gagnac et à Port Sainte Marie et les apports atmosphériques.</i>	152

Table IV 1 : Major element concentrations in the different sampling points of the 1997 campaign. Min. Max. Mean and s/m were calculated only for 01 to 06/10/97 sampling days (excluding Hers flood day). NH_4^+ was measured by the "Laboratoire d'analyse des eaux de Toulouse" for G1, T1, G2, G3, T2, T3, G4 and G5. < : Lower than the detection limit, NM: Non-measured..... 194

Table IV 2 : Computed $\Delta\text{Ci}/\text{Ci}$ of seven major cations and anions on the respective G2, G3, G4 and G5 sampling points of the Garonne river. 1997 campaign. + or - : between 5% and 10%, ++ or -- : between 10% and 20%, +++ or --- : upper than 50%. 195

Table IV 3 : Major element concentrations measured in the different sampling points during the 1999 campaign. < : Lower than the detection limit, NM: Non-measured, Pol.: Sample polluted. 196

Table IV 4 : Computed $\Delta\text{Ci}/\text{Ci}$ of 7 major cations and anions, on the respective G2, G3, G4 and G5 sampling points of the Garonne river (1999 campaign). + or - : between 5% and 10%, ++ or -- : between 10% and 20%, +++ or --- : upper than 50%. 197

Tableau V 1 : Concentrations moyennes pondérées de la hauteur d'eau des pluies de Toulouse entre novembre 1997 et avril 1998 (ppm) d'après Ferrier, 1998. 205

Tableau V 2 : Concentrations moyennes entre le 21 et le 26 janvier 1998 des aérosols de la ville de Toulouse (ppm). 205

Tableau V 3 : Rejet atmosphérique par branche d'activités en région Midi-Pyrénées ($\text{kg}\cdot\text{jours}^{-1}$) d'après DRIRE 1995. 205

Tableau V 4 : Quantités d'azotes prélevées par la végétation. 213

Tableau V 5 : Concentrations moyennes en NH_4^+ , NO_3^- , Cl lors des campagnes d'étiages des étés 97 (6 jours) et 99 (4 jours). 215

Tableau V2 - 1 : Tableau récapitulatif des processus pouvant potentiellement se dérouler dans les différents secteurs de la zone humide (tels que définis sur la Figure V2 - 9) d'après les différentes grandeurs examinées dans cette étude. 290

Tableau V3 - 1 : Ordre de grandeur des potentiels redox de quelques couples rencontrés dans le milieu naturel. 292

Tableau V3 - 2 : Constantes de stabilité pour divers complexes inorganiques avec une LREE (La) et une HREE (Lu) calculées à $T=25^\circ\text{C}$ pour une force ionique égale à zéro. Données de Lee et Byrne (a) (1992) et de Wood (1990). 299

AUTEUR : David BAQUE

TITRE : « Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates »

Directeur de thèse : Michel Loubet

Résumé :

Le bassin de la Garonne, deuxième plus grand bassin français de par sa superficie (52000 km² au Mas d'Agenais), fait l'objet de pressions anthropiques liées aux activités humaines agricoles, domestiques et industrielles.

Le prélèvement des eaux de la Garonne et de ces principaux affluents sur une année hydrologique a permis de détecter des enrichissements significatifs pour un grand nombre d'éléments en trace métalliques (ETM : Pb, Cr, Ni, Cu, Zn...). Il s'avère que la plus part de ces éléments métalliques en quantité de trace (ppb) sont éventuellement transportés sous forme particulaire par les rivières. De nombreux arguments vont dans le sens d'une source majeure diffuse de pollution à l'origine de ces enrichissements : les pluies. Toutefois, certains enrichissements spécifiques liés à des activités industrielles locales sont observées (cas du Cr sur l'Agout). Les bilans des flux [entrée (pluies), sortie (exutoire)] ont mis en évidence le stockage de certains métaux, vraisemblablement dans les sols et les sédiments du lit de la Garonne.

Le suivi des flux d'éléments dissous majeurs (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺) et plus spécialement des nitrates, en période de basses eaux estivales (50 m³/s), dans les eaux d'un tronçon de Garonne Toulousaine, a permis la caractérisation et la quantification des apports anthropiques spécifiques en NO₃⁻, Cl⁻, K⁺ et Na⁺ liés à cette agglomération. Certains de ces éléments, nitrates et potassium, sont partiellement éliminés tout au long de ce tronçon. Cette consommation peut être attribuée à l'activité biologique qui se développe dans le lit de la Garonne (développement du biofilm) dans ces périodes critiques où les eaux sont plus anoxiques (moins oxygénées).

L'étude plus spécifique du devenir des nitrates dans une zone humide riveraine de la Garonne (site de Monbéqui) a mis en exergue les capacités de ces sites à éliminer ce composé azoté. Ces zones humides sont le théâtre de la rencontre entre les eaux de la Garonne et de la nappe, propice au développement de nombreux processus biogéochimiques. Nous avons identifié et quantifié de fortes consommations biologiques en nitrates dans les zones de mélange entre la Garonne et la nappe. Cela résulte des effets couplés de l'oxydation de la matière organique, de la respiration aérobie, de la dénitrification et de la réduction des oxydes et hydroxydes de Mn et de Fe. Au contraire, dans les zones de sortie de nappe vers la Garonne, il semblerait qu'il y ait nitrification de l'ammonium probablement originaire des profondeurs de la nappe et/ou des sols.

MOTS CLES : eau, rivière, anthropique, métaux, fraction dissoute, fraction totale, particules, facteur d'enrichissement, flux de matière, nitrates, agglomération urbaine, station d'épuration, oxydoréduction, respiration, aérobie, anaérobie, matière organique, carbone organique dissous, dénitrification, nitrification, oxydes, hydroxydes, Mn, Fe, Ce.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Sciences de la terre et de l'environnement

Spécialité : hydrogéochimie

UNITE ADMINISTRATIVE :

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563