



Etat de la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde : cas du cadmium et des butylétains

Frédérique Pougnet

► To cite this version:

Frédérique Pougnet. Etat de la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde : cas du cadmium et des butylétains. Biodiversité et Ecologie. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0011 . tel-01773964v1

HAL Id: tel-01773964

<https://theses.hal.science/tel-01773964v1>

Submitted on 23 Apr 2018 (v1), last revised 24 Apr 2018 (v2)

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.

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX

Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement

Par Mme Frédérique **POUGNET**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Géochimie et Ecotoxicologie

Etat de la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde : Cas du cadmium et des butylétains

Soutenue le 12 février 2018

Devant la commission d'examen formée de

Mme. Chrystelle Bancon-Montigny, Maître de conférences HDR, Université de Montpellier	Rapporteur
Mme. Frédérique Eyrolle-Boyer, Chercheur HDR, IRSN Cadarache	Rapporteur
M. Joël Knoery, Chercheur HDR, Ifremer de Nantes	Rapporteur
M. Philippe Martinez, Professeur, Université Bordeaux	Président
M. Jean Pierre Rebillard, Chef de Service DCSI Agence de l'Eau Adour Garonne	Examineur
M. Gérard Blanc, Professeur, Université Bordeaux	Co-Directeur
M. Jörg Schäfer, Professeur, Université Bordeaux	Co-Directeur
Mme. Alexandra Coynel, Maître de conférences, Université Bordeaux	Co-encadrant

REMERCIEMENTS

Cette aventure que représente ces années de travail autour de ma thèse fut autant un défi personnel qu'un moment de partage, d'échanges scientifiques et humains insatiablement enrichissant. La réalisation d'un tel projet nous fait émotionnellement passer par tout type de sentiment, de l'euphorie et l'excitation des débuts où l'on s'imagine parfois avoir le pouvoir de changer les choses et surtout de les améliorer en sensibilisant les gestionnaires et plus largement toute personne à la réalité des problèmes environnementaux ; aux instants de plénitude, de confort et de prise de confiance en nous, en notre travail qui se transforment relativement vite en moment de frustration, de fatigue et de stress surtout dans les derniers instants... Ces ascenseurs émotionnels sont des épreuves morales et même physiques qui, lorsque l'on est bien entouré, sont une source d'apprentissage des autres, de notre objectif scientifique mais surtout de nous-même. Je crois que ces dernières années m'ont appris que l'on devient «soi» tout au long de notre vie, de nos aventures et de nos rencontres. Je ne pense pas qu'il y ait de réelle finalité à cela. Alors, à tous ceux qui m'ont appris à grandir personnellement et scientifiquement et qui m'ont appris à remettre en question, à critiquer ce que l'on est et ce que l'on fait afin de devenir meilleur pour nous et pour les autres, à tous ceux à qui j'ai fait confiance pour m'apporter tout cela sans qu'ils en soient parfois même conscients, je vais tenter avec mon handicapante pudeur, de les remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier Chrystelle Bancon-Montigny, Frédérique Eyrolle-Boyer et Joël Knoery pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Je remercie également Philippe Martinez et Jean Pierre Rebillard d'avoir accepté d'examiner ma recherche. Merci à l'Agence de l'Eau Adour-Garonne de nous avoir permis de répondre à ce projet.

Merci également à Cécile Grosbois et Cédric Garnier pour leurs conseils et leur aide. Il est vraiment indispensable d'avoir un avis extérieur à notre travail et vous avez su m'aider à me réorienter quand je ne savais plus trop où j'allais.

Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour et aboutir sans l'aide de mes directeurs de thèse, Gérard Blanc, Jörg Schäfer et Alexandra Coynel. Je les remercie sincèrement pour la confiance qu'ils m'ont accordée dans la réalisation de ce travail, pour leur soutien, leurs conseils et pour leur patience. Je me souviens encore de ce jour où, en sortant d'un cours avec Jörg en 1^{ère} année

de Master, je suis venue me présenter afin d'obtenir un stage de quelques semaines, je n'ai jamais quitté le labo depuis...

Et comme je suis tombée dans la marmite TGM étant petite, je tiens à remercier tout particulièrement mes copains-collègues-amis de l'équipe (ou presque), ceux qui ont fait de chaque jour au travail un moment de rire, de joie, de réel déconnade et de partage. Ceux qui ont rendu les jours difficiles plus légers et les jours heureux plus fun ! Ceux avec qui on a formé ce groupe si soudé et m'ont également accompagnée dans mes événements de vie les plus douloureux mais surtout les plus heureux. Je pense à Lionel, Cécile B., Hervé, Matylde, Mélina, Teba, Antoine, Cécile C. Je repense à tous nos souvenirs ici et ailleurs avec tendresse et toujours un petit sourire...je tiens toujours le carnet des plus grosses bêtises de l'équipe, mais pour des raisons de confidentialité je ne citerai aucune histoire vous compromettant ! Bref, merci à vous tous pour tous les bons moments mais également pour votre aide au quotidien. Teba...ce serait trop long de faire la liste de tout ce que tu as fait pour moi alors merci et je termine vite ma thèse pour t'aider à mon tour.

Le travail d'une thèse ne pouvant pas s'accomplir seule, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à m'éclairer : Eric Maneux, Stephan Kervella, Emmanuelle Mulamba, Kahina, Nicole, Laurent, Angélique, Laureline, Aude, Thomas, Guillemette, Damien, Domi, Emmanuelle Ducassou, Sébastien Zaragosi, Sabine Schmidt. Ce travail a également nécessité un nombre incalculable de « pauses clopes » avec les copains (TGM, Pascal, Marie...), agrémentées de bons fous rires. D'ailleurs Pascal, merci pour les succulents 30 kg de saumon que nous dégustons chaque année !

Une grosse pensée également aux équipes embarquées, les équipes des navires « Thalia » et « Côtes de la Manche ». Un grand merci à Aldo qui m'a permis d'embarquer tous les mois avec les campagnes SOGIR. Que de bons moments avec l'équipe et les marins au cours de ces missions ! Je n'oublie pas Antoine N. qui m'a beaucoup aidée pour identifier les bébêtes car oui, je n'y comprends pas grand chose dans ce domaine mais tu m'as fait découvrir plein de jolies choses et aussi...dans quoi on se baignait vraiment ! Beurk ! De supers moments de travail, de vomito et de fatigue intense mais aussi d'apéro et de gros gros gros fous rires en mer avec la Team.

Plus intimement...

La thèse est une superbe expérience intellectuelle certes, mais c'est aussi la pire ennemie de votre vie personnelle...elle est chronophage à l'extrême, fatigante, vous rend irritable, speed, triste, anxieux et quand vous êtes là physiquement, vous avez la tête à la thèse...Bref si vous n'aviez pas (ou peu...) de défauts avant, eh bien la thèse vous règle ce problème, vous êtes clairement invivable ! Alors à toi, mon cœur qui partage ma vie depuis ces longues années, qui m'a toujours soutenue, poussée, épaulée bref toi qui m'as permis de tenir le cap jusqu'au bout je ne dirais jamais assez merci. Et je dois faire honneur en particulier à ta qualité première : ta patience...Merci pour tout, merci d'être toi et vivement le voyage de noces trois fois repoussé ! Enfin !

Pour tout ce qu'ils ont fait pour moi et de moi, je voudrais remercier mes merveilleux parents. Mes parents à qui j'ai dit il y a 10 ans maintenant que je ne voulais pas faire d'études après avoir passé mon bac pour la seconde fois... à qui j'ai dit vouloir tester une licence gestion des ressources après mon DUT et à qui j'ai annoncé que j'avais peut-être enfin trouvé ce qui me plaisait en Master Océanographie. Vous m'avez toujours aidé à réaliser chacun de mes parcours en me faisant une totale confiance ce qui m'a toujours donné envie d'aller jusqu'au bout. Alors merci à toi Maman pour ta patience et ta bienveillance sans pareil. Et merci à toi Papa de m'avoir donné goût à la mer, à ses mystères, sa beauté, sa force mais aussi à sa fragilité. Finir ce travail sans toi fut une véritable épreuve. Retrouver l'envie de terminer un projet que nous partagions chaque jour et que tu ne verras jamais aboutir m'a pris plusieurs mois je l'avoue...

Je voudrais également remercier ma famille, mes grands-parents, mes oncles et tantes toujours présents, mes cousins (Cissou, Bilou, Cha, Milou, Rémy) pour nos blagues qui ne font rire que nous...et également toute ma grande belle-famille attentionnée envers moi. Marie-Laure et Fred, merci pour votre soutien sans faille dans toutes ces épreuves que nous impose parfois la vie. J'aurais également voulu remercier Benja, mon jeune beau-frère, très proche de nous et dont le départ fut également une épreuve abominable à traverser. Nous aurions vraiment pris une grosse cuite ensemble le soir de la soutenance.

Remercier les personnes qui nous sont chères n'est pas une tâche facile, surtout quand ils ne sont plus là. Pourtant je ne me vois pas ne pas parler d'eux puisqu'ils contribuent chaque jour à ce que je suis et à ce que je veux devenir.

Et pour ceux qu'ils me restent à remercier et bien MERCI ! Merci à vous les copains d'avoir pris soins de nous quand la vie nous a usées et surtout merci d'être là pour tous ces moments de bonheur. Manue, Suri, Mawi, Mewi, Mado, Val, Dédé, Xav, Sarah et vos moitiés, bref vous êtes super !

A mon père,

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE	7
I. Les estuaires, « moteurs » sensibles et complexes du transfert des contaminants en zone côtière	7
II. Le cadmium en milieu aquatique	9
1. Présentation du cadmium	9
2. Sources et transports du cadmium	9
3. Comportement du cadmium en milieu estuarien	11
a. Influence de la salinité	11
b. Influence de la turbidité	14
c. Influence du pH	14
d. Influence de l'oxygène	14
e. Influence de la matière organique	15
f. Processus redox	15
4. Toxicité et réglementation du cadmium	16
a. Ecotoxicologie du cadmium	16
b. Réglementation autour du cadmium	16
• Normes appliquées à la colonne d'eau	16
• Normes appliquées aux denrées alimentaires	17
• Normes appliquées aux sédiments de dragage	17
III. L'étain en milieu aquatique	18
1. Présentation de l'étain	18
2. Comportement de l'étain en milieu aquatique	19
3. Toxicité de l'étain	19
IV. Les butylétains en milieu aquatique	20
1. Présentation des butylétains	20
2. Sources anthropiques en butylétains	21
3. Comportement des butylétains en milieu aquatique	23
a. Cinétique de dégradation du tributylétain	23
b. La spéciation des butylétains	25
4. Toxicité et réglementation des butylétains	27
a. Ecotoxicité des butylétains	28
• Le Tributylétain	28
b. Réglementations autour des butylétains	30
• Réglementations autour du TBT	30
• Réglementations autour du DBT et MBT	31
c. Normes environnementales	33
• Normes appliquées à la colonne d'eau	33
• Normes appliquées aux sédiments	34
• Normes appliquées aux sédiments de dragage	34
d. Effets des réglementations sur l'environnement : quelques cas d'étude	34
V. Description de la zone d'étude : l'estuaire de la Gironde	37
1. Situation géographique et morphologie de l'estuaire	37
2. Dynamique intra-estuarienne	39
a. Influence marine sur l'hydrodynamique de l'estuaire de la Gironde	39
b. Influence fluviale sur l'hydrodynamique de l'estuaire de la Gironde	39
c. Le « bouchon vaseux »	40

d.	Gestion des sédiments et dynamique d'entretien des chenaux de navigation	42
e.	Flux de carbone organique particulaire (COP)	44
f.	Communauté planctonique de l'estuaire	45
3.	Flux nets particuliers expulsés en zone côtière	46
4.	Relation historique et fragile entre l'estuaire de la Gironde et la conchyliculture girondine : cas du cadmium et des butylétains	47
a.	Contamination historique en cadmium du continuum Riou-Mort-Lot-Garonne	47
b.	Impact écotoxicologique de la contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde	50
	• Arrêt de la conchyliculture Girondine	50
	• Les huîtres : proxy de la qualité de l'eau face à la contamination en cadmium	51
	• Réouverture des parcs à huîtres de la Pointe du Médoc : un espoir économique et écologique pour l'estuaire de la Gironde	53
c.	Contamination en étain et butylétains de l'estuaire de la Gironde et de son bassin versant	54
	• Contamination historique en étain du continuum Riou-Mort-Lot-Garonne	54
	• Contamination en butylétains du bassin versant Adour-Garonne	56
VI.	Conclusion	59

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES **61**

I.	Introduction	61
II.	Stratégies d'échantillonnage	61
1.	Campagnes océanographiques et sites de prélèvement sur l'estuaire de la Gironde	61
a.	Les campagnes MGTS	61
b.	Les campagnes SOGIR	63
2.	Conditions hydrologiques des campagnes océanographiques	64
3.	Précautions spécifiques au conditionnement de la vaisselle	67
4.	Méthode de prélèvement et de conditionnement des échantillons	67
a.	Caractérisation physico-chimique	67
b.	Prélèvement et conditionnement de la phase dissoute	68
c.	Prélèvement et conditionnement de la phase particulaire	69
	• Concentrations en matière en suspension	69
	• Teneurs en pigments chlorophylliens	69
	• Teneurs en carbone organique particulaire, ETM et butylétains particuliers	70
	• Flux nets de matière en suspension	71
d.	Prélèvement de la fraction planctonique	73
III.	Méthodes analytiques	75
1.	Mesures granulométriques	76
	• Effet de la granularité des particules	76
2.	Quantification de la matière en suspension	77
3.	Quantification du carbone organique particulaire	77
4.	Dosage des pigments chlorophylliens	78
5.	Extractions et analyses des Eléments Traces Métalliques	79
a.	Extraction solide/liquide du cadmium dissous	79
b.	Extraction des éléments traces métalliques de la fraction particulaire	82
c.	Extraction du cadmium dans la fraction planctonique	82
d.	Dosage des éléments traces métalliques dissous et particuliers par ICP-MS	83
6.	Extraction et analyse des butylétains dissous et particuliers par couplage GC-ICP-MS	85
a.	Principes généraux	85
b.	Principe du couplage GC-ICP-MS	86
c.	Protocole analytique	87
d.	La méthode de calcul des concentrations en butylétains	87

e.	Correction du biais de masse	90
f.	Contrôle qualité de l'analyse	90
IV.	Conclusion	91
 CHAPITRE III : DISTRIBUTION ET EVOLUTION DU CADMIUM DISSOUS ET PARTICULAIRE		
DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE		93
I.	Introduction	93
II.	Comportement du cadmium dans l'estuaire de la Gironde en 2014-2015	94
1.	Distribution des concentrations en MES, Cd _p et Cd _d pour des conditions hydriques variables entre 2014 et 2015	95
a.	Distribution des concentrations de MES le long de l'estuaire de la Gironde	95
b.	Distribution des concentrations en Cd _p le long de l'estuaire de la Gironde	97
c.	Distribution des concentrations en Cd _d le long de l'estuaire de la Gironde	99
2.	Distribution du coefficient de partage K _d	101
III.	Evolution temporelle de la contamination en cadmium de l'estuaire de la Gironde	104
1.	Evolution historique de Cd _p dans l'estuaire de la Gironde entre 2001 et 2015	104
2.	Evolution historique de Cd _d dans l'estuaire de la Gironde entre 2001 et 2015	105
IV.	Les facteurs contrôlant les distributions de Cd_d et Cd_p de l'estuaire fluviale à la zone côtière girondine	109
1.	Effet de la granularité	111
2.	Rôle de la productivité primaire sur la distribution des teneurs en Cd _p	112
3.	Approche quantitative de la concentration en Cd dans le plancton	114
a.	Concentrations en Cd _p dans différentes fractions de taille <200 µm	114
b.	Concentrations en Cd _p dans la fraction de taille >200 µm	115
c.	Concentrations en Cd _p dans quelques espèces planctoniques	117
V.	Conclusions et perspectives	118
 CHAPITRE IV : MODELISATION DES FLUX NETS DE CADMIUM DISSOUS ET PARTICULAIRE : EVALUATION DE LA RESILIENCE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE FACE A SA POLLUTION HISTORIQUE EN CADMIUM		
I.	Introduction	121
II.	Les flux nets de cadmium dissous exportés par l'estuaire de la Gironde	123
1.	Evolution des flux nets journaliers en Cd _d au cours de plus de 30 ans de campagnes sur l'estuaire de la Gironde	123
a.	Principe et application de la méthode de Boyle	123
b.	Synthèse des principaux résultats de Cd _d ⁰ et évolution temporelle	125
c.	Evolution temporelle des flux nets journaliers en Cd _d	127
2.	Evolution des flux nets annuels en Cd _d depuis plus de 30 ans de campagnes sur l'estuaire de la Gironde	130
a.	Méthode empirique numérique de calculs des flux nets annuels dissous : optimisation des données	130
b.	Flux nets annuels de cadmium dissous par la méthode empirique numérique de calcul de Dabrin et al. (2009)	134
c.	Méthode empirique analytique de calcul de flux nets annuels dissous	138
d.	Flux nets annuels de cadmium dissous	142
3.	Estimation directe des flux nets annuels en cadmium dissous à partir des débits hydriques annuels en Gironde	146

III. Les flux nets de matière en suspension et de cadmium particulaire exportés par l'estuaire de la Gironde	147
1. Bilan des méthodes d'estimation des flux nets en MES estuariennes	147
2. Développement d'une méthode de quantification des flux nets en MES et Cd _p exportés en zone côtière	148
a. Calculs directs de l'export de MES	148
b. Estimation des flux nets de MES et de Cd _p entre 1990 et 2016.	153
3. Les flux nets annuels de Cd _p	165
IV. La résilience du système face à la contamination en cadmium	167
1. Qu'est-ce que la résilience	167
2. Bilan de masse en cadmium de l'estuaire de la Gironde	167
3. Evolution de la contamination en cadmium de l'estuaire de la Gironde	176
a. La contamination en Cd des huîtres sauvages de l'estuaire de la Gironde et de la Baie de Marennes Oléron	176
b. Décontamination du bassin versant de la Garonne versus décontamination de l'estuaire de la Gironde	180
V. Conclusion	187
CHAPITRE V : LES BUTYLETAINS DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE	192
I. Introduction	192
II. Etat chimique des masses d'eau de l'estuaire de la Gironde pour le TBT	194
1. Contexte de l'étude et du suivi mensuel en 2015	194
2. Caractéristiques générales des campagnes SOGIR 2015	196
3. Application de la réglementation DCE pour évaluer l'état chimique de l'estuaire de la Gironde pour le TBT	196
a. Recommandation autour de l'utilisation des NQE	196
b. Application de la réglementation DCE à l'estuaire de la Gironde	197
4. Réflexion scientifique sur les exigences réglementaires	201
5. Evolution mensuelle des concentrations en butylétains	203
III. Comportement des butylétains et de l'étain inorganique dans l'estuaire de la gironde	208
1. Distribution des concentrations en butylétains et en étain inorganique en fonction du gradient de salinité	208
a. Rappels des conditions physico-chimiques lors des deux campagnes MGTS	209
b. Butylétains et étain inorganique dissous le long du gradient de salinité	210
c. Comparaison des concentrations en butylétains dissous de l'estuaire de Gironde avec d'autres systèmes mondiaux	213
d. Butylétains et étain inorganique particuliers le long du gradient de salinité	214
e. Comparaison des concentrations en butylétains particuliers de l'estuaire de Gironde avec d'autres systèmes mondiaux	217
2. Partition des butylétains dans l'estuaire de la Gironde	219
a. Abondances relatives des espèces de butylétains dissous et particuliers	219
b. Coefficient de partage solide / liquide (K _d)	222
c. Distribution spatiale du coefficient de partage K _d dans l'estuaire de la Gironde	226
3. Etat de dégradation des butylétains dans l'estuaire de la Gironde	229
4. Etude des corrélations entre les butylétains et les paramètres environnementaux	232
a. Corrélations entre les butylétains en phases dissoute et particulaire	232
b. Analyse statistique multivariée (ACP)	235
• Principe de l'analyse	235

• ACP des butylétains dans l'estuaire de la Gironde	236
IV. Identification des zones de contamination potentielle en butylétains dans l'estuaire de la gironde	239
1. Distribution spatiale des concentrations en butylétains et étain inorganique en fonction des Points Kilométriques	239
a. Butylétains dans la phase dissoute	239
b. Butylétains dans la phase particulaire	242
2. Identification des sources potentielles en butylétains	244
a. Enregistrement historique : qualité des sédiments anciens	244
b. Projection spatiale des sites de prélèvement (PK) versus corrélations entre les butylétains, étain et les paramètres environnementaux	247
c. Etat de la contamination en butylétains des sédiments de cinq ports de l'estuaire de la Gironde	251
• Contamination des ports estuariens face aux normes environnementales	253
• Impact du dragage du port de Bonne Anse	254
V. Conclusions et perspectives	256
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	259
BIBLIOGRAPHIE	268
ANNEXES	294

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure 1 : Schéma récapitulatif des facteurs environnementaux (variables physiques, chimiques et processus biologiques) contrôlant le comportement et la toxicité des contaminants métalliques (de Souza Machado et al., 2016). _____ 8
- Figure 2 : Diagrammes de mélange : comportements des métaux en milieu estuarien. (a) courbe de mélange pour un élément A dont la concentration est plus élevée dans l'eau de mer que dans la rivière, et (b) courbe de mélange pour un élément B dont la concentration est plus élevée dans la rivière que dans l'eau de mer (Dabrin, 2009). _____ 11
- Figure 3 : Concentration en cadmium dissous (CdD) et particulaire (CdP) le long des gradients de salinité des estuaires de la Seine (a,d), de la Loire (b,e) et de la Gironde (c,f). Les flèches rouges et bleues représentent les processus d'additions et de dilutions de CdD respectivement. Modifiée d'après et les flèches bleues Gonzalez et al. (2006). _____ 13
- Figure 4 : Secteurs contributeurs aux flux de dibutylétain (a) et monobutylétain (b ; INERIS, 2014) _____ 22
- Figure 5 : Cycle biogéochimique des butylétains (TBT, DBT, MBT) dans l'environnement marin (Benoit, 2005) _____ 23
- Figure 6 : Schéma représentant quatre tendances types de sorption du TBT le long du gradient de salinité retrouvées dans la littérature scientifique (modifié, d'après Fang et al., 2017). _____ 26
- Figure 7 : Isotherme du TBT pour les sédiments argileux de de la rivière York (Etats-Unis, d'après Unger et al., 1988). _____ 27
- Figure 8 : Schéma résumant les proportions (%) (min-max) de TBT et DBT dans chaque compartiment de l'écosystème du Fjord du Saguenay (Viglino, 2006). _____ 28
- Figure 9 : Concentrations en étain (Sn) et butylétains (TBT, DBT et MBT) dans les sédiments de surface de la Rade de Toulon (0-5 cm : Pougnet et al., 2014). _____ 37
- Figure 10 : Estuaire de la Gironde et ses affluents majeurs. PK : Point Kilométrique, distance en km (comptée positivement vers l'aval) depuis Bordeaux (PK0 ; Modifiée d'après Allen et al., 1972). L'étoile verte représente la vasière Ouest Gironde et l'étoile magenta représente la vasière Sud Gironde. _____ 38
- Figure 11 : Débits journaliers de la Gironde (Garonne corrigée +Dordogne+Isle) pour la période 2001-2015 (données DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE). _____ 40
- Figure 12 : Distribution des concentrations en matières en suspension (MES) en surface, mesurées au cours de deux situations hydrologiques contrastées (a) faible débits, (b) débit moyen (Sottolichio et Castaing, 1999). _____ 41
- Figure 13 : Représentation schématique des couches de densité dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Gironde (Audry et al., 2006, d'après Abril et al., 1999 et Robert et al., 2004). MTZ: zone de turbidité maximale, SPM: matières en suspension, TW : eau turbide, LM : crème de vase liquide, SM : crème de vase indurée et CS : sédiment consolidé. _____ 42
- Figure 14 : Localisation des zones de clapages (source : GPMB ; SMIDDEST, 2016a). _____ 43
- Figure 15 : Distribution spatiale des concentrations en cadmium particulaire (Cd ; mg/kg) dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde (Larrose et al., 2010). _____ 44
- Figure 16 : Structure de la communauté zooplanctonique en été dans l'estuaire de la Gironde : implications pour les poissons zooplanctonivores (David et al., 2016). _____ 46
- Figure 17 : Localisation des stations de prélèvement et de mesure sur la Garonne (Port Sainte Marie et La Réole), le Lot (Le Temple sur Lot) et le Riou-Mort (Viviez, pont de Joany ; Bossy et al., 2013). _____ 48
- Figure 18 : Evolution et tendance des flux de Cd dissous ($t.an^{-1}$) dans le Riou-Mort, dans le Lot (Le Temple sur Lot) et dans la Garonne (La Réole et Port Sainte Marie) pour la période 1990 à 2012 (Bossy et al., 2013). _____ 49
- Figure 19 : Evolution des flux de Cd particulaire ($t.an^{-1}$) dans le Lot (Le Temple sur Lot) et dans la Garonne (La Réole et Port Sainte Marie) pour la période 1990 à 2012. La courbe en pointillés représente la somme des flux à Port Sainte Marie et à Le Temple sur Lot (Bossy et al., 2013). _____ 49
- Figure 20 : Données du suivi RNO-ROCCH de l'Ifremer, entre 1979 et 2016, des concentrations en cadmium dans les huîtres creuses (*Crassostrea gigas*) de 3 sites de surveillance sur l'Estuaire de la Gironde (Bonne Anse,

Pontailiac, et La Fosse) et 4 sites de surveillances en Baie de Marennes Oléron (Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus de Loup). Le trait rouge représente la norme de limite de consommation fixée à 5 mg/kg p.s. ____ 52

Figure 21 : Suivi des concentrations et flux d'étain dissous (Sn_d ; B) ; concentrations et flux d'étain particulaire (Sn_p ; C) à La Réole entre 2004 et 2015 (Gardes, 2016). _____ 55

Figure 22 : Zones d'études des butylétains sur le bassin Adour-Garonne (modifiée, d'après Lespes et al., 2005). 56

CHAPITRE II

Figure 23 : Carte des sites de prélèvement lors des campagnes MGTS et SOGIR. Les Points Kilométriques (PK) représentent la distance depuis Bordeaux (PK0). _____ 62

Figure 24 : Représentation des débits hydriques journaliers de l'estuaire de la Gironde (Garonne + Dordogne + Isle) en m^3/s de 2001 à 2016. Les nombres en noir correspondent aux maxima des débits hors échelle. Les lignes en pointillés représentent les 31 campagnes océanographiques de l'équipe TGM-EPOC étiquetées de leur nom. Pour chaque campagne une couleur est associée en fonction du débit hydrique lors du prélèvement : le bleu correspond aux périodes de crue, le vert aux périodes de débits moyens et le orange aux périodes d'étiage. _____ 66

Figure 25 : Prélèvement de la fraction dissoute et des MES à la bouteille Niskin®. _____ 68

Figure 26 : Filtration de la fraction dissoute à 0,2 μm . _____ 68

Figure 27 : Unité de filtration utilisée pour la récupération de MES. _____ 69

Figure 28 : Prélèvement de grands volumes d'eau pour la récupération de MES à l'aide d'une bouteille Niskin® de 30 L. _____ 70

Figure 29 : Centrifugeuse Westfalia Separator®. _____ 70

Figure 30 : Trajet Pointe de Grave (PG) – Pointe de Suzac (PS) à l'embouchure de la Gironde, suivi par le bateau. Les points oranges représentent les sites de prélèvements ponctuels de MES. _____ 71

Figure 31 : Installation de l'ADCP sur le flotteur. _____ 72

Figure 32 : Ensemble ADCP/flotteur tracté. _____ 72

Figure 33 : Représentation du trajet du bateau avec seulement les enregistrements ADCP (à gauche) et les sites de prélèvements ponctuels en surface, milieu et fond (à droite). _____ 72

Figure 34 : Filtration de gros volume d'eau par fraction de taille. _____ 74

Figure 35 : Récupération de la fraction supérieure à 200 μm à l'aide d'un filet à plancton. _____ 74

Figure 36 : Prélèvement d'un pool de méduses *Rhizostoma pulmo* en août 2015. _____ 74

Figure 37 : Distribution des différents groupes planctoniques en fonction de leur taille (d'après Nowaczyk, 2011; Sieburth et al., 1978 ; modifié) et les différentes fractions de taille prélevées au cours des campagnes SOGIR 7 et MGTS 1 et 3. _____ 75

Figure 38 : Fluorimètre Turner Designs Trilogy. _____ 78

Figure 39 : Extraction des ETM_d à matrice saline. _____ 80

Figure 40 : Principe et protocole opératoire de l'extraction solide/liquide de Cd_d d'une matrice salée d'après Strady, 2007, 2010). _____ 81

Figure 41 : ICP-MS laboratoire EPOC-TGM. _____ 84

Figure 42 : iCAP TQ ThermoScientific EPOC-TGM. _____ 84

Figure 43 : Méthode d'extraction et d'analyse des BTs en fraction dissoute et particulaire (Pouget et al., 2014). _____ 87

Figure 44 : Abondances isotopiques en Sn naturel et Sn enrichi en isotope 119. Abondances naturelles (orange) issues du rapport du sous-comité de l'IUPAC (Rosman et Taylor, 1999). Abondances isotopiques issues de la solution enrichie ^{119}Sn -Enriched Butyltin Mix (ISC Science). Les couleurs plus foncées représentent les quatre isotopes dosés (^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn et ^{120}Sn). _____ 88

CHAPITRE III

Figure 45 : Distributions des concentrations en matières en suspension (MES ; a) et en cadmium particulières (Cd_p ; b) et dissous (Cd_d ; c) le long des points kilométriques (PK ; axe violet) pour une salinité nulle et le long du gradient de salinité (axe vert) des campagnes MGTS 1, MGTS 2 et MGTS 3. _____ 96

Figure 46 : Distributions des $\log_{10}K_d$ le long des points kilométriques (PK) pour une salinité nulle et le long du gradient de salinité des campagnes MGTS 1 (a), MGTS 2 (b) et MGTS 3 (c), sur fond de Figure 45. _____	103
Figure 47 : Evolution des concentrations en Cd_p moyen au cours du temps. La moyenne des concentrations de chaque profil est calculée pour la gamme de salinité représentative de l'estuaire centrale $10 < S < 25$. Les écarts-types sont représentés par la taille des points. _____	104
Figure 48 : Distribution des concentrations en cadmium dissous (Cd_d) en ng/l, le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde pour les missions de mars 2001 à octobre 2015 (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Les points rouges, verts et bleus représentent les conditions hydriques d'étiage, de débit moyen et de crue, respectivement. Les losanges et triangles bleus sont les profils de MGTS 1 et 2 réalisés en période de crue et les carrés rouges représentent le profil de MGTS 3 réalisé en période d'étiage. * Les conditions hydriques des campagnes de l'estuaire sont inférieures à $730 \text{ m}^3/\text{s}$. _____	107
Figure 49 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans l'estuaire de la Gironde entre 2002 et 2009 (losanges noirs ; Dabrin, 2009; Masson, 2007; Strady, 2010) et entre 2014 et 2015 (losanges rouges ; cette étude) selon le gradient de salinité. Les flèches représentent les trois tendances de Cd_p enregistrées en zone côtière : augmentation (vert), constant (orange) et diminution (bleu). _____	110
Figure 50 : Distribution des concentrations en Cd_p normalisées par le thorium particulaire (Th_p) le long du gradient de salinité de la Gironde entre 2002 et 2009 (losanges noirs ; Dabrin, 2009; Masson, 2007; Strady, 2010) et entre 2014 et 2015 (losanges rouges ; cette étude). Les flèches représentent les trois tendances de Cd_p/Th_p enregistrées en zone côtière : augmentation (vert), constant (orange) et diminution (bleu). _____	111
Figure 51 : Distribution du rapport chlorophylle-a/matière en suspension ($Chl-a/MES$), des concentrations en $Chl-a$ et des concentrations en MES le long de l'estuaire de la Gironde depuis Bordeaux vers l'embouchure au cours des campagnes MGTS 1 (a), MGTS 2 (b) et MGTS 3 (c). _____	113
Figure 52 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans différentes fractions de tailles entre 25 et $200 \mu\text{m}$ au site PK85 à Pleine Mer et en Jusant et pour $S > 25$ lors de la campagne MGTS 3 (octobre 2015). _____	115
Figure 53 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans la biomasse planctonique de fraction $> 200 \mu\text{m}$ (mg/kg p.s. ; en vert) et dans les MES (mg/kg ; en marron) de la zone aval de l'estuaire de la Gironde lors de la campagne MGTS 1 (mars 2014). Le trait noir représente le bruit de fond géochimique estuarien ($0,2 \text{ mg/kg}$; Larrose, 2011). _____	116
Figure 54 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans différentes espèces zooplanctoniques de l'estuaire de la Gironde pour une salinité de 30. _____	117

CHAPITRE IV

Figure 55 : Détermination de la concentration théorique en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) par la méthode de Boyle et al. (1974). Le point violet représente le pôle eau de mer (PEM) côtière de l'estuaire de la Gironde. Il reflète le point de convergence de toutes les droites de dilution des campagnes estuariennes depuis 2001. _____	124
Figure 56 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier en m^3/s . Compilation des données d'octobre 1982 à novembre 2015. Les données de cette thèse sont représentées par les losanges et des points verts. _____	127
Figure 57 : Flux nets journaliers de cadmium dissous (Cd_d) en fonction des débits hydriques pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre 1982 et 2015 (d'après Strady, 2010 modifiée). _____	128
Figure 58 : Evolution temporelle des débits hydriques annuels de la Gironde (Garonne + Dordogne + Isle ; DREAL Aquitaine) de 1982 à 2015 (trait noir) et des flux nets journaliers de cadmium dissous (Cd_d). Les périodes sèches sont représentées par la couleur jaune et les périodes humides par la couleur bleue. _____	129
Figure 59 : Concentrations théoriques en cadmium dissous (Cd_d^0) dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier. Compilation des données de 1982 à 2015. Les données de cette étude sont représentées par les losanges et des ronds verts. Le rectangle beige représente la zone $Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$ avec des Cd_d^0 variables, tandis que les rectangles bleus et gris représentent les zones de moyens à forts débits où le Cd_d^0 est relativement constant (modifiée, d'après Dabrin et al., 2009 ; Strady, 2010). _____	131

Figure 60 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier (Q_i) en m^3/s de 1994 à 2015. Les rectangles gris et les lignes pointillées représentent les différentes méthodes de calculs.	132
Figure 61 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 2001 et 2016, estimés à partir des modèles de Dabrin et al. (2009), Strady (2010) et de quatre modèles optimisés au cours de l'étude. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour chaque modèle.	136
Figure 62 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 2001 et 2016, estimés à partir des modèles de Dabrin et al. (2009), Strady (2010) et de la moyenne des quatre modèles optimisés au cours de cette étude (#1, 2, 3 et 4) pour chaque année. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour les modèles de Dabrin et Strady. Le flux moyen calculé à partir du modèle #1, 2, 3 et 4 entre 2001 et 2016 est représenté par le trait noir, accompagné des barres d'erreurs maximales (orange) et minimales (magenta).	136
Figure 63 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016, estimés à partir de la moyenne des quatre modèles de cette étude et débits hydriques annuels de la Gironde. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux donnés par les quatre modèles.	137
Figure 64 : Comparaison des flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) issus de la littérature (Boutier et al., 2000; Elbaz-Poulitchet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Michel et al., 2000) et issus des modèles empiriques (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010; cette étude) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour chaque modèle.	137
Figure 65 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde au cours du temps. Compilation des données d'octobre 1982 à novembre 2015.	139
Figure 66 : Représentation des modèles de calcul de ces quatre dernières décennies à partir des concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier en m^3/s et des campagnes de prélèvement.	139
Figure 67 : Profil de concentration en cadmium (mg/kg) d'une carotte réalisée à Cajarc. Les lignes pointillées représentent les années 1986 et 1963 datées au ^{137}Cs (cesium). Modifiée, d'après Audry et al., 2004a.	144
Figure 68 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016 et moyennes décennales (traits violets). Quatre modèles représentant les décennies 1980-1990 (magenta), 1990-2000 (rouge), 2000-2010 (noir) et 2010-2016 (vert) ont été utilisés et les flux nets sont comparés à ceux issus de la littérature (Boutier et al., 2000; Elbaz-Poulitchet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Michel et al., 2000).	145
Figure 69 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016 et débits hydriques moyens annuels de la Gironde.	145
Figure 70 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde pour les années 1980-1990 (points roses), 1990-2000 (points rouges), 2000-2010 (points noirs) et 2010-2016 (points verts) et leur régression linéaire associée à chaque décennie, en fonction des débits hydriques (Q) annuels de la Gironde.	147
Figure 71 : Distribution des flux instantanés en MES à l'embouchure de la Gironde entre la Pointe de Grave et la Pointe de Suzac (PG-PS) au cours d'un cycle de marée le 23 mars 2014 (campagne MGTS 1). Les horaires sont donnés en heures après la Basse Mer (BM) et après la Pleine Mer (PM).	150
Figure 72 : Débits hydriques journaliers de la Gironde pour les années d'enregistrement ADCP 2007 et 2014 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE), coefficients de marée et évènements d'expulsion potentielle (flèche bleue). Le débit hydrique moyen ($\sim 1000 m^3/s$) et de crue ($\sim 2500 m^3/s$) de l'estuaire sont représentés par les traits violets et rouges respectivement.	152
Figure 73 : Flux résiduels de matière en suspension (MES) négatifs (apport de MES océaniques) ou positifs (export de MES estuariennes) en fonction des débits des jours d'enregistrement de l'ADCP (Dabrin, 2009 en marron; cette étude en vert) et estimation des flux d'après le modèle SIAM 3D à débit constant imposé de $900 m^3/s$ (Benaouda, 2008).	154
Figure 74 : Débits hydriques journaliers de la Gironde entre 1999 et 2002 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE), coefficients de marée et évènements d'expulsion potentielle (flèche bleue). Le débit hydrique moyen ($\sim 1000 m^3/s$) et de crue ($\sim 2500 m^3/s$) de l'estuaire sont représentés par les traits violet et rouge respectivement.	158

Figure 75 : Nombre de jour d'étiage au cours d'une année, entre 1990 et 2016. L'étiage étant caractérisé par un débit inférieur à 700 m ³ /s d'après Benaouda (2008).	161
Figure 76 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de MES et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde entre 1990 et 2016. Les moyennes décennales des flux bruts et nets sont représentées par les traits noirs et rouges respectivement. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.	164
Figure 77 : Bilan de stockage/déstockage des flux de MES de la Gironde entre 1990 et 2016 et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.	164
Figure 78 : Evolution des flux nets annuels de cadmium dissous (Cdd) et particulaire (Cdp) exportés par la Gironde, des flux bruts de cadmium particulaire (Cdp) et débits hydriques annuels de 900 m ³ /s (limite entre années sèches et humides) entre 1990 et 2016.	166
Figure 79 : Bilan des flux bruts annuels de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) des tributaires de la Gironde (Garonne, Dordogne et Isle ; Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b; Masson, 2007) et des flux nets annuels de Cd_{tot} exportés à l'océan entre 1990 et 2016. Les flux bruts de Cd_d et Cd_p sont en magenta et violet respectivement pour l'Isle, en cyan et bleu pour la Dordogne et en orange et marron pour la Garonne. Les flux nets en Cd_d et Cd_p de la Gironde sont en vert et kaki.	170
Figure 80 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.	170
Figure 81 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium particulaire (Cd_p) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.	171
Figure 82 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.	171
Figure 83 : Bilan de stockage/déstockage des flux de cadmium total (Cd_{tot}) dans la Gironde entre 1990 et 2016 et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde.	175
Figure 84 : Résultats du suivi RNO-ROCCH de l'Ifremer, entre 1979 et 2016, des concentrations en cadmium dans les huîtres creuses (<i>Crassostrea gigas</i>) de 3 sites de surveillance sur l'Estuaire de la Gironde (Bonne Anse, Pontaillac, et La Fosse) et 4 sites de surveillances en Baie de Marennes Oléron (Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus de Loup). Les traits rouges représentent les normes de limite de consommation fixée à 10 mg/kg p.s. jusqu'en 2002 puis 5 mg/kg p.s. ensuite.	179
Figure 85 : Développement de la méthode d'estimation des flux nets « naturels » en Cd exportés en zone côtière.	181
Figure 86 : Comparaison entre les flux nets de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) réels, naturels et anthropiques (contribution en %) exportés par l'estuaire de la Gironde entre 1990 et 2016.	185
Figure 87 : Comparaison entre les flux bruts de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) de la Garonne à la Réole et ceux à Port Saint Marie et à Le Temple sur Lot (contribution du Lot en %) entre 1990 et 2016 (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).	185
Figure 88 : Rapport entre le flux net réel et le flux net naturel estimé de cadmium total (Cd_{tot}). Les lignes en pointillés noirs et oranges représentent le rapport = 1 et la courbe de tendance de type exponentiel, respectivement.	186

CHAPITRE V

Figure 89 : Suivi mensuel des concentrations totales en butylétains (TBT (a), DBT (b), MBT (c)), et concentrations en MES et débits journaliers (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.	199
Figure 90 : Suivi mensuel des concentrations dissoutes en BTs (TBT (a), DBT (b), MBT (c)) et concentrations en MES et débits journaliers (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.	204
Figure 91 : Abondances de la fraction dissoute en TBT par rapport à la fraction totale à Basse Mer (BM ; en haut) et Pleine Mer (PM ; en bas) pour les campagnes SOGIR 2015.	205

Figure 92 : Suivi mensuel des concentrations particulières en BTs (TBT (a), DBT (b), MBT (c)) et Sn (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.	208
Figure 93 : Distribution des concentrations en BTs dissous ($TBT_d(a,b)$, $DBT_d(c,d)$ et $MBT_d(e, f)$), en Sn dissous ($Sn_d(g,h)$) et en matières en suspension (MES (i,j)) en fonction de la salinité, depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m ³ /s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m ³ /s ; à droite). Les concentrations en Sn_d des eaux de rivières et eaux de mer sont représentés par les losanges verts clairs.	211
Figure 94 : Distribution des concentrations en BTs particulières ($TBT_p(a,b)$, $DBT_p(c,d)$ et $MBT_p(e, f)$), en Sn particulaire ($Sn_p(g,h)$) et en matières en suspension (MES (i,j)) en fonction de la salinité, depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m ³ /s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m ³ /s ; à droite).	216
Figure 95 : Abondance relative de TBT, DBT et MBT par rapport à la somme des BTs ($TBT+DBT+MBT$) totaux (dissous + particulières ; a,b), puis dans la phase dissoute (c,d) et particulaire (e,f) pour les campagnes MGTS 1 (a,c,e) et MGTS 3 (b,d,f).	221
Figure 96 : Evolution de la fraction particulaire et des Kd des BTs et de Sn en fonction des concentrations en MES pour les campagnes MGTS 1 et 3.	225
Figure 97 : Coefficients de partage entre la phase particulaire et la phase dissoute ($\log_{10}K_d$) du TBT (losanges rouges) et de ses produits de dégradation (DBT : carrés oranges ; MBT : ronds bleus ; Sn : losanges verts) avec les MES (a,b) et l'intrusion d'eau marine (salinité ; c,d), le long de l'estuaire de la Gironde (Points Kilométriques) pour les campagnes MGTS 1 (a,c) et MGTS 3 (b,d).	227
Figure 98 : Relation entre l'indice de dégradation (IDB) et le pourcentage de BTs dégradés (%BT _{deg}) pour les campagnes MGTS 1 (a) et MGTS 3 (b).	230
Figure 99 : Résultats de l'ACP appliquée aux échantillons des profils longitudinaux des campagnes MGTS 1 (1203 m ³ /s) et MGTS 3 (248 m ³ /s), présentés par les cercles des corrélations dans les plans factoriels des composantes principales (MGTS 1) et CP1' à CP3' (MGTS 3). Les zones colorées sont des indicateurs visuels du lien des variables avec chaque CP	238
Figure 100 : Distribution des concentrations en BTs dissous ($TBT_d(a,b)$, $DBT_d(c,d)$ et $MBT_d(e, f)$), en Sn dissous ($Sn_d(g,h)$) et en matières en suspension (MES (i,j)) avec la salinité (S ; traits gris discontinus), en fonction des Points Kilométriques (PK) depuis Bordeaux (PK 0) jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m ³ /s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m ³ /s ; à droite).	241
Figure 101 : Distribution des concentrations en BTs particulières ($TBT_p(a,b)$, $DBT_p(c,d)$ et $MBT_p(e, f)$), en Sn particulaire ($Sn_p(g,h)$) et en matières en suspension (MES (i,j)) avec la salinité (S ; traits discontinus), en fonction de la distance kilométrique depuis Bordeaux (PK 0) jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m ³ /s) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m ³ /s).	243
Figure 102 : Comparaison entre deux enregistrements historiques des concentrations en BTs (TBT, DBT, MBT). (a) carotte de l'estuaire central de la Gironde (Anse de Macau) et (b) deux carottes de la Rade de Toulon, l'une en zone militaire (C12 en rouge) et l'autre en zone d'aquaculture (C15 en vert ; Pougnet et al., 2014)	246
Figure 103 : Projection spatiale des sites de prélèvement (PK) dans le plan factoriel CP1, CP2 (MGTS 1) et CP1' à CP2' (MGTS 3). Les PK sont organisés en deux groupes : inférieurs à 70 km (cercle rouge) et supérieurs à 70 km (cercle bleu). Les cercles de corrélations correspondants ont été reportés.	247
Figure 104 : Carte identifiant les sources potentielles en BTs correspondant aux sites de prélèvement PK pour les campagnes MGTS 1 et 3.	249
Figure 105 : Sites de prélèvement des sédiments de surface dans les ports de Bonne Anse (jaune), Royan (cyan), Pauillac (magenta), Port Médoc (rouge) et Port Bloc (vert) pendant la campagne MGTS 3 en octobre 2017.	252
Figure 106 : Concentrations en TBT (rouge), DBT (orange) et MBT (bleu) particulières dans les sédiments de surface des Ports de l'estuaire de la Gironde. Le trait vert représente la norme de qualité du sédiment (Qsed) pour le TBT.	252

LISTES DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau 1 : Temps de demi-vie des TBT dans différents compartiments environnementaux naturels et expérimentaux. _____	24
Tableau 2 : Synthèse des réglementations autour des butyl-étains et de l'étain en milieu aquatique. Cette liste est non exhaustive. *normes dans la colonne d'eau. _____	32
Tableau 3 : Comparaison des concentrations en butylétains dans les eaux prélevées en 1987 et 2001 dans le fjord de Fiskebäckskill (Suède ; Tesfalidet, 2004). _____	35
Tableau 4 : Gamme de concentrations moyennes en butylétains dans les eaux et les sédiments des différents bassins versants (modifié d'après Lespes et al., 2005) _____	57

CHAPITRE II

Tableau 5 : Synthèse des missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre mars 2001 et novembre 2016 (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010; cette étude). _____	64
Tableau 6 : Contrôle qualité et limite de détection (LD) de l'extraction solide/liquide de Cd dissous. _____	81
Tableau 7 : Contrôle qualité et limite de détection de l'extraction par attaque totale de Cd, Sn et Th particuliers. _____	82
Tableau 8 : Contrôle qualité et limite de détection (LD) de l'extraction par attaque à l'eau régale pour le dosage de Cd planctonique. _____	83
Tableau 9 : Contrôle qualité et limites de détection du dosage à l'ICP-MS. * valeur indicative. _____	85
Tableau 10 : Contrôle qualité et limites de détection des analyses en BTs et limites de détection. _____	91

CHAPITRE IV

Tableau 11 : Concentrations théoriques Cd^0 et flux nets journaliers (Fnetj) estimés pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde de 1982 à 2015. Les dates, débits hydriques journaliers (Q_i), gammes de salinité utilisées pour la régression linéaire, ainsi que le coefficient de détermination (R^2) et le nombre d'échantillon (n) sont présentés. _____	126
Tableau 12 : Valeurs de Cd^0 choisies selon les gammes de débit hydrique (Q_i) pour les quatre modèles mis en places et les deux modèles déjà connus de Dabrin et al. (2009) et de Strady (2010). _____	132
Tableau 13 : Détails des équations utilisées pour créer les modèles permettant d'estimer les flux nets annuels de cadmium dissous pour les décennies 1980 (modèle magenta), 1990 (modèle rouge), 2000 (modèle noir) et 2010 (modèle vert). _____	140
Tableau 14 : Récapitulatif des résultats de FnetsMES négatifs (entrée de MES dans l'estuaire) ou positifs (expulsion de MES en zone côtière) issus du calcul direct par traitement ADCP, pour trois gammes de débits journaliers (Q_i). _____	151
Tableau 15 : Compilation du nombre de jour (nb) où les débits journaliers (Q_i) sont $< 700 \text{ m}^3/\text{s}$, compris entre 700 et $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ et $> 2500 \text{ m}^3/\text{s}$, du nombre d'évènements d'expulsion potentielle et des flux nets en MES estimés pour chaque année entre 1990 et 2016. _____	159

CHAPITRE V

Tableau 16 : Différents scénarios testés pour évaluer la moyenne annuelle en TBT dans l'estuaire de la Gironde en condition de Pleine Mer (PM) et de Basse Mer (BM). _____	201
Tableau 17 : Comparaison des teneurs en BTs (TBT, DBT, MBT) dissous de l'estuaire de la Gironde dans différents systèmes mondiaux. * gamme de concentration moyenne, 1 prélèvement/mois pendant 9 mois entre fév. et oct. 2001 _____	213

Tableau 18 : Comparaison des teneurs en BTs (TBT, DBT, MBT) particulières dans différents systèmes mondiaux avec l'estuaire de la Gironde. * gamme de concentration moyenne, prélèvement en juil. et sept. 2001	218
Tableau 19 : Contribution (%) du TBT et de ses composés de dégradation par rapport à la somme des BTs + Sn _d	219
Tableau 20 : Comparaison entre les coefficients de répartition (K _d) de différents milieux.	223
Tableau 21 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m ³ /s) et MGTS 3 (248 m ³ /s) pour tout le gradient de salinité et de turbidité. Les coefficients de détermination (R ²) non significatifs sont en gris.	233
Tableau 22 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m ³ /s) et MGTS 3 (248 m ³ /s). Les valeurs bleues représentent les coefficients de détermination (R ²) pour les salinités < 15 et les valeurs oranges pour des concentrations en MES > 200 mg/l. Les coefficients de détermination (R ²) non significatifs sont en gris.	235
Tableau 23 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m ³ /s) et MGTS 3 (248 m ³ /s). Les valeurs bleues représentent les coefficients de détermination (R ²) pour les salinités > 15 et les valeurs oranges pour des concentrations en MES < 200 mg/l. Les coefficients de détermination (R ²) non significatifs sont en gris.	235
Tableau 24 : Concentrations en butylétains (ng(Sn)/l) dans les eaux brutes et traitées de la STEU de Louis Fargues.	256

LISTES DES ANNEXES

<i>Annexe 1 : Protocole d'extraction des butylétains particuliers</i>	294
<i>Annexe 2 : Protocole d'extraction des butylétains dissous</i>	295
<i>Annexe 3 : Evolution des concentrations en Cd_p au site de surveillance La Réole entre 1999 et 2015. Source (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).</i>	296
<i>Annexe 4 : Evolution des concentrations en Cd_d au site de surveillance La Réole entre 1999 et 2015. Source (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).</i>	296
<i>Annexe 5 : Evolution des concentrations de Cd_p aux sites de surveillance Riou-Mort, Le Temple, La Réole et Port-Sainte-Marie entre 2014 et 2015. Source (Coynel et al., 2016).</i>	297
<i>Annexe 6 : Débits hydriques journaliers de l'estuaire de la Gironde entre 1990 à 2016 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE). Les rectangles roses correspondent à de forts coefficients de marée pour de forts débits. Les traits violets et rouges correspondent aux débits moyens (1000 m³/s) et de crue (2500 m³/s) de l'estuaire.</i>	306

LISTE DES ABREVIATIONS

AEAG : Agence de l'Eau Adour-Garonne

Ag: Argent

Al : Aluminium

BM : Basse Mer

BTs : Butylétains

Cd_{d/p} : Cadmium_{dissous/particulaires}

Chl-a : Chlorophylle-a

COP : Carbone Organique Particulaire

Cu : Cuivre

DBT : Dibutylétain

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DIREN : Direction régionale de l'environnement

DREAL : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

EMB1 : Eau Médoc Bassin 1

EPOC : Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux

ETM_{d/p} : Eléments Traces Métalliques _{dissous/particulaires}

GC-ICP-MS : Chromatographie Gazeuse - Spectromètre de Masse à Plasma Couplé Induit

GPMB : Grand Port Maritime de Bordeaux

HCl : Acide chlorhydrique

HF : Acide fluorhydrique

Hg : Mercure

HNO₃ : Acide nitrique

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

IDB : Indice de Dégradation des Butyl-étains

Ifremer : Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER

INSU : Institut National des Sciences de l'Univers

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LD : Limite de Détection

LQ : Limite de Quantification

MBT : Monobutylétain

ME : Morte-Eau, coefficient de marée < 70

MEDDE : Ministère de l'Environnement, du Développement Durable et de l'Energie

MES : Matières En Suspension

MGTS : Métaux Gironde Transfert et Spéciation

MO : Matière Organique

MRC : Matériaux de Référence Certifiés

Ni : nickel

NQE : Norme de Qualité Environnement

NQE-MA : Norme de Qualité Environnement Moyenne Annuelle

NQE-CMA : Norme de Qualité Environnement Concentration Maximale Admissible

O_{2d} : Oxygène dissous

OMI : Organisation Mondiale Internationale

OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR pour « Oslo-Paris »)

Pb : Plomb

VE : Vive-Eau, coefficient de marée > 70

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des transferts des métaux et des organométaux dans l'environnement est un problème d'actualité. Des simulations économiques basées sur une croissance mondiale conservatrice à 3%/an prévoit que le monde va consommer d'ici 2030 davantage de métaux traditionnels, comme l'aluminium (Al), le cuivre (Cu) ou le nickel (Ni), qu'il n'en a consommé jusqu'ici pendant toute l'histoire de l'humanité (Hocquard, 2011). Les sources de ces métaux peuvent être naturelles, issues de l'érosion et du lessivage des sols, mais elles sont aussi anthropiques, liées aux rejets dans le milieu naturel des déchets issus de l'activité humaine. Sachant que ce sont des polluants indestructibles, toxiques pour l'homme et les êtres vivants, même à des concentrations traces (quelques ng à µg; Eléments Traces Métalliques, ETM), nous devons nous attendre à une augmentation de la dispersion chronique des métaux dans les environnements, notamment dans les milieux aquatiques côtiers, malgré les efforts entrepris par certains pays pour limiter la dispersion des déchets urbains, industriels et agricoles.

L'eau est la ressource indispensable au développement de la vie et de nos sociétés. L'essor de l'urbanisation repose essentiellement sur la proximité des plus grands cours d'eau, permettant de répondre aux besoins en eau potable des habitants mais également au développement de l'agriculture. Néanmoins, les rejets incontrôlés des eaux usées dans les cours d'eau engendrent d'importantes crises sanitaires d'épidémies et de maladies véhiculées par l'eau. Ce n'est qu'en 1964 que la première loi sur l'eau est créée, visant à organiser la gestion de l'eau par bassin versant, avec la création des Agences de l'eau et les comités de bassin. En 1992, une nouvelle loi consacre l'eau en tant que "patrimoine commun de la Nation" et renforce l'impératif de protection de la qualité et de la quantité des ressources en eau. Cette loi a ainsi permis la mise en place de nouveaux outils de la gestion équilibrée et durable des eaux par bassin : les Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) et les Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau (SAGE). Depuis les années 1970, la politique de l'eau s'inscrit dans un cadre européen et la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60 donne une cohérence à l'ensemble de la législation avec une politique communautaire globale dans le domaine de l'eau. Ainsi la DCE fixe des objectifs d'atteinte de bon état, pour la préservation et

la restauration de l'état des eaux superficielles (eaux douces et côtières) et pour les eaux souterraines.

Les estuaires sont des zones importantes pour leur rôle d'habitat de nombreuses espèces aquatiques (poissons migrateurs, zone nourricière) et de réceptacle des apports naturels et anthropiques transportés par l'eau. Ils représentent donc des zones de transitions continent-océan particulièrement sensibles aux contaminants.

Situé dans le Sud-Ouest de la France, l'estuaire de la Gironde est un milieu sous influence portuaire, industrielle et urbaine avec la ville de Bordeaux et son agglomération. Cet estuaire macrotidal présente une hydrodynamique très variable. C'est l'estuaire le plus turbide d'Europe avec une zone de turbidité maximale supérieure à 1 g/l en surface, appelé localement : « bouchon vaseux » (Sottolichio, 1999). Les recherches en biogéochimie sur l'écosystème estuarien de la Gironde sont motivées socialement par la persistance d'une pollution polymétallique issue de plus d'un siècle de métallurgie du zinc qui a impacté durablement la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde. L'ETM le plus connu pour ses conséquences dramatiques sur la conchyliculture estuarienne est le cadmium (Cd). C'est un sous-produit du minerai de Zn, issu de l'ancienne exploitation du bassin minier et industriel de Decazeville. La contamination en Cd dans les huîtres de l'estuaire de la Gironde, suivi par le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO-ROCCH), depuis les années 80, est à l'origine du classement en « zone D » de l'estuaire, empêchant d'envisager un développement économique girondin basé sur la conchyliculture.

La pollution cadmifère de l'estuaire est bien connue avec les travaux de l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER (Ifremer ; rapports RNO-ROCCH) et plusieurs publications scientifiques (e.g. Kraepiel et al. 1997; Robert et al. 2004; Audry et al. 2007; Dabrin et al. 2009; Larrose et al. 2010; Strady et al. 2011). Toutefois, la connaissance de la décroissance des concentrations en Cd dans l'estuaire de la Gironde doit être documentée pour identifier une résilience du système avec un possible retour vers le bruit de fond géochimique estuarien et pour établir un calendrier permettant d'initier le développement durable d'une conchyliculture en Gironde. L'alimentation des marais de la Pointe du Médoc résulte d'entrées d'eaux estuariennes. Aux vues des données acquises jusqu'en 2009, ces eaux contiennent des concentrations en Cd dissous et particulaires non satisfaisantes pour assurer un développement durable de la conchyliculture en Gironde. Dans ce contexte, il est essentiel de comprendre,

surveiller et potentiellement prédire le comportement de Cd dans l'estuaire de la Gironde, d'identifier les processus qui affectent sa distribution ainsi que de quantifier ses exports en zone littorale. La recherche de réponses à ces problématiques anime l'équipe Transfert Géochimique des métaux à l'interface continent-océan (TGM) depuis plusieurs années, au travers de campagnes océanographiques effectuées dès 2001 sur l'estuaire de la Gironde. Ces 22 campagnes, dont 3 ont été réalisées au cours de cette thèse, ont permis l'acquisition d'une base de données riche et unique sur la distribution des concentrations en Cd dans l'estuaire de la Gironde (Dabrin, 2009; Larrose, 2011; Robert, 2003; Strady, 2010). De plus, le suivi des concentrations de cadmium et l'estimation de ses flux exportés en zone côtière va de pair avec l'espoir de reprise de l'activité d'élevage d'huîtres à la Pointe du Médoc.

D'autre part, depuis l'interdiction du tributylétain (TBT) dans les peintures antisalissures, seule l'Agence de l'Eau Adour Garonne (AEAG), en collaboration avec l'Ifremer, a mené un suivi de ce contaminant sur la qualité chimique de masse d'eau « Gironde centrale » de l'estuaire de la Gironde. La mise en application de la DCE (Directive Cadre sur l'Eau : 2000/60/CE) sur les eaux de transition girondines déclassait ainsi la masse d'eau « Gironde centrale » pour la substance TBT en 2009. L'estuaire possède une caractéristique importante, ayant un impact direct sur la cinétique de dégradation du TBT. En effet, il est connu pour sa forte turbidité. Or il a été démontré que le TBT est principalement photodégradable (Lee et al., 1987). Il est donc intéressant de se questionner sur un éventuel scénario d'accumulation du TBT dans l'estuaire de la Gironde, en lien avec la turbidité des eaux qui pourrait ralentir considérablement sa dégradation. Une étude spécifique sera proposée sur le TBT en Gironde afin de confirmer ou d'infirmer l'alerte lancée par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), de comprendre la dynamique de dégradation du TBT dans les eaux estuariennes et enfin de mettre en évidence des sources potentielles de TBT et de ses produits de dégradations : le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT). En parallèle, des mesures de Sn inorganique seront effectuées car, bien qu'il soit naturellement présent dans la croûte terrestre, des anomalies de Sn peuvent être directement liées à la dégradation du TBT.

Ce travail de recherche, soutenu par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG), avait pour objectif de répondre à deux problématiques socio-économiques principales suivantes :

- Apporter des informations fiables sur la possibilité de développer la conchyliculture en Gironde dans un contexte de pollution métallique décroissante en Cd.
- Réaliser un suivi de la masse d'eau « Gironde centrale » selon les recommandations de la DCE, 5 ans après son déclassement

Cette étude a également impliqué plusieurs questionnements scientifiques :

- Quelle est l'évolution de la contamination historique en Cd suite au plan de remédiation 2007-2016 du site métallurgique de Decazeville ?
- Quels sont les flux nets en Cd dissous et particulaires ?
- Est-il possible de mieux contraindre les bilans modélisés et les mécanismes d'exports sédimentaires vers la zone côtière de la Gironde ?
- Peut-on établir un calendrier permettant d'initier le développement durable d'une conchyliculture en Gironde ?
- Quelle est l'influence du phyto- et zoo- plancton dans les mécanismes de transfert du cadmium en zone côtière ?
- Quel est l'état de la contamination en butylétains dans les différentes matrices (eau, MES, sédiment), le long du gradient de salinité et turbidité de l'estuaire, depuis Bordeaux jusqu'à la zone côtière girondine ?
- Quelles seraient les zones sources potentielles d'apport en butylétains dans l'estuaire de la Gironde ?

Pour répondre à ces problématiques scientifiques et sociétales, le manuscrit se présente en cinq chapitres suivants :

Le chapitre I est un état de l'art sur le contexte scientifique de l'étude. Il résume les problématiques actuelles autour des transferts des contaminants transportés par l'eau vers les zones de transitions. La synthèse bibliographique est essentiellement centrée sur la réactivité des contaminants Cd, Sn et butylétains en milieu aquatique. Il dresse un état des lieux du système aquatique étudié : l'estuaire de la Gironde, qui sera présenté dans son ensemble, face à un contexte de contamination par ces composés métalliques.

Le chapitre II présente les campagnes océanographiques, les méthodes de prélèvements et de conditionnement des échantillons. Il décrit les techniques analytiques utilisées pour mesurer les différents paramètres physico-chimiques, les ETM, ainsi que les butylétains dans différentes matrices environnementales (eau, MES, sédiment, biote).

Le chapitre III permet de compléter l'évolution de la contamination en Cd dissous et particulaire le long du gradient de salinité et de turbidité de l'estuaire, enregistrée depuis les années 80 et d'évaluer la contribution potentielle de la partie planctonique sur l'apport de contamination cadmifère en zone côtière.

Le chapitre IV a pour objectif de comparer les résultats des flux nets de Cd dissous (sortant de l'estuaire) de 2014 à 2016 avec les flux prédits avec le modèle « débit dépendant » proposé en 2009 (Dabrin et al., 2009). La réalisation de trois campagnes sur la Gironde permettra d'affiner ce modèle de calcul des flux nets métalliques dissous prenant en compte la variabilité du comportement des ETM.

Il propose de montrer si la résilience du Cd particulaire dans l'estuaire de la Gironde est en voie d'être atteinte ou non. Pour ce faire, une méthode permettant de déterminer les flux métalliques particuliers résiduels expulsés par l'estuaire de la Gironde sera utilisée. Elle repose sur un couplage de mesures courantologiques et de prélèvements géochimiques durant un cycle complet de marée. Ce travail a pour but d'alimenter un modèle conceptuel de l'expulsion annuelle des ETM particuliers dans la zone littorale. La comparaison entre les flux entrants à l'estuaire et les flux sortant estimés permettra d'évaluer l'efficacité de la remédiation du site métallurgique de Decazeville.

Enfin, **le chapitre V** permet de vérifier la contamination en TBT (au sens DCE) de la masse d'eau « Gironde centrale », d'identifier les facteurs biogéochimiques et hydrodynamiques contrôlant les transferts de Sn et de ses composés organiques dans les différents compartiments aqueux et sédimentaires de l'estuaire de la Gironde et d'identifier les sources de contamination intra-estuariennes.

CHAPITRE I : CONTEXTE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE

I. Les estuaires, « moteurs » sensibles et complexes du transfert des contaminants en zone côtière

La production mondiale de métaux n'a cessé d'augmenter depuis 2001, tirée par la demande des pays émergents (Thibieroz, 2009) et l'urbanisation croissante couplée à l'augmentation de consommation de nouvelles technologies. Cette surconsommation nous amène à se questionner sur la durabilité des ressources minérales mondiales, mais également sur la capacité de régulation des écosystèmes naturels face à la modification des cycles biogéochimiques des métaux et ses conséquences socio-économiques / écotoxicologiques sur l'Homme et les organismes (Izrael et Tsiban, 1982). A cela s'ajoute l'utilisation intensive de pesticides et d'engrais pour l'agriculture et/ou l'industrialisation rapide de nos sociétés, associée à l'exploitation accrue de minerais, qui ont induit une forte augmentation des émissions anthropiques. Ces contaminants peuvent être transportés vers les compartiments atmosphériques, terrestres, aquatiques et biotiques. L'anthropisation et son impact sur les quantités de contaminants rejetés ainsi que leur cycle naturel dans l'environnement a engendré la mise en place de normes de qualité environnementales et sanitaires (e.g. Directive Cadre sur l'Eau : DCE ; Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals : Réglementation REACH). Le contrôle de la qualité du milieu et du respect de ces normes en vigueur implique une surveillance des compartiments réceptacles des contaminants. En effet, ces compartiments sont interconnectés et inter-conditionnés par des sub-systèmes d'interface (continent-océan, océan-atmosphère, eau-sédiment) qui transportent et transforment les contaminants dont les métaux (Izrael et Tsiban, 1982). La zone côtière et ses estuaires, représentent l'une des interfaces (continent-océan) les plus sensibles à surveiller, pour ses propriétés à la fois de réceptacle des polluants continentaux / fluviaux et de fenêtre principale de rejet de ces contaminants à l'océan.

A l'échelle globale, les estuaires jouent un rôle prépondérant en reliant les continents à l'océan par de multiples interactions physiques, chimiques et biologiques et par des flux de matières (Figure 1). Les estuaires sont influencés par la composante marine en raison d'une amplitude importante de la marée. Il en résulte un mélange des eaux qui est partiellement ou

majoritairement situé à l'intérieur de la limite des côtes. Les estuaires sont des zones contrastées, dynamiques et à forts gradients physico-chimiques. Ceci s'explique par leur positionnement entre les eaux continentales et les eaux océaniques. Leur hydrodynamisme résulte de l'apport des rivières, des courants de marée et des processus côtiers interagissant avec la physiographie estuarienne qui déterminent la distribution de la salinité dans l'estuaire (Valle-Levinson, 2010). De plus, les rivières sont des vecteurs de transports essentiels aux apports d'eau, de matière en suspension (MES), de nutriments et de contaminants (en particulier les métaux ; van den Berg et al., 2001; Falconer et Lin, 1997; Liu et al., 2007) aux estuaires. Ces derniers sont également le lieu d'habitats de nombreuses espèces de la chaîne trophique et constituent ainsi une zone de nourrissage et de reproduction (migration) indispensable aux organismes aquatiques (David et al., 2016).

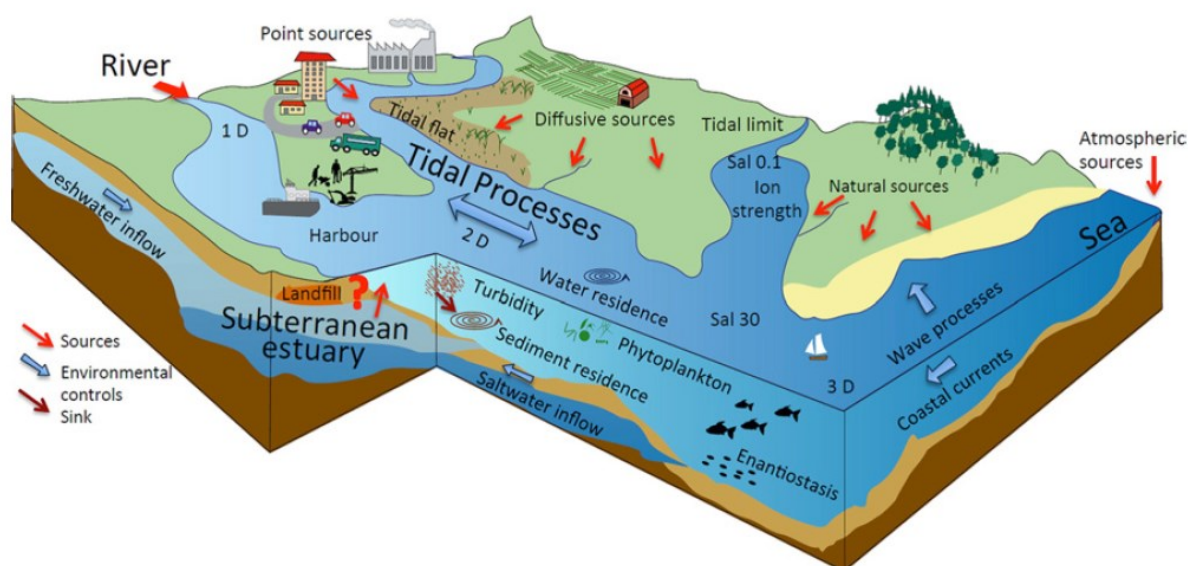


Figure 1 : Schéma récapitulatif des facteurs environnementaux (variables physiques, chimiques et processus biologiques) contrôlant le comportement et la toxicité des contaminants métalliques (de Souza Machado et al., 2016).

Les estuaires sont également des zones extrêmement vulnérables car ils peuvent jouer un rôle d'accumulation de contaminants issus du bassin versant et peuvent recevoir les rejets directs provenant des activités urbaines, industrielles, agricoles, intra-estuariennes (Figure 1). Ces apports liquides et solides conditionnent les temps de résidence, les caractéristiques physico-chimiques et les peuplements des estuaires.

Les estuaires sont d'intérêt économique et sociétal majeur. C'est le cas de l'estuaire de la Gironde, localisé dans une des régions les moins industrialisée d'Europe et néanmoins soumis à des pollutions anthropiques ayant des conséquences notables sur la qualité du milieu et

l'économie de la région. Tous ces points font de l'estuaire de la Gironde un système naturel idéal pour l'étude des contaminants inorganiques (e.g. cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), plomb (Pb), mercure (Hg), argent (Ag), etc. ; (Audry et al., 2007a; Baudrimont et al., 2016; Castelle et al., 2009; Chiffoleau et al., 2005; Lanceleur et al., 2011) et organiques (e.g. pesticides, tributylétain, biphényles polychlorés, hydrocarbures aromatiques polycycliques, produits pharmaceutiques, etc. ; Aminot et al., 2016; Budzinski et al., 1997; Cruz, 2015; Huet et al., 2005; Tapie, 2006).

Dans ce chapitre, un intérêt particulier sera porté aux contaminants cadmium (Cd) et butylétains (BTs, et particulièrement le tributylétain (TBT)), connus pour leurs effets très toxiques sur les organismes aquatiques, et faisant l'objet de surveillance par la DCE depuis de nombreuses années.

II. Le cadmium en milieu aquatique

1. Présentation du cadmium

Le cadmium (Cd) est un Élément Trace Métallique (ETM) de numéro atomique 48. Son minéral, la greenockite (CdS) est trop rare pour être exploité. Néanmoins, il est présent (0,01 à 0,05 %) dans tous les minerais de zinc (Zn) mais également dans les minerais de plomb (Pb), et de cuivre (Cu) et les phosphates naturels. Il est utilisé dans la composition des accumulateurs électriques (piles nickel-cadmium), de certains alliages ou encore comme stabilisant du PVC. Il est toxique pour de nombreuses espèces animales et végétales, aquatiques et terrestres, et pour l'homme (Brignon et Malherbe, 2005), et ce, même à faibles doses puisqu'on ne lui reconnaît aucune fonction dans le corps humain ou chez l'animal.

2. Sources et transports du cadmium

Le cadmium est naturellement présent dans l'environnement. Ses concentrations dépendent de processus tels que l'altération des sols et des roches. L'érosion constitue la principale source et moyen de transport naturel dans les milieux aquatiques fluviaux (Martin et Meybeck, 1979; Meybeck, 1987; Stallard et Edmond, 1981).

L'altération est l'ensemble des processus qui vont déstructurer une roche et rendre sa matière mobilisable par l'érosion. Elle résulte de (i) la dissolution des ETM les plus solubles (c'est le

cas de Cd) qui se retrouvent sous forme dissoute dans l'eau et (ii) une action mécanique qui a pour effet d'éroder la roche et de la fragmenter. Les résidus de cette altération rejoignent le système hydrologique (principalement transportés par l'agent hydrique : e.g. eau de ruissellement ; Figure 1) sous forme particulaire (MES) à laquelle est associé Cd. L'abondance relative des ETM dans un système sera alors fonction de la nature des roches du bassin versant, des processus pédogénétiques, de l'ampleur des agents de transport et de la mise en solution ou mobilité des ETM. Dans les rivières mondiales, le cadmium dissous (Cd_d) se trouve à des concentrations variant de 1 à 100 ng/l (Gaillardet et al., 2003) et entre 0,1 et 1,6 mg/kg pour le cadmium particulaire (Cd_p) associé aux MES (Viers et al., 2009).

Aux sources naturelles s'ajoutent les apports anthropiques qui peuvent être liés :

- aux apports atmosphériques, avec un relargage de Cd au niveau mondial représentant environ 7600 t/an, dont 790 t/an sont apportés par la production d'énergie, environ 5400 t/an par le raffinage, 600 t/an par les procédés de fabrication ou encore 750 t/an par les incinérations (Nriagu et Pacyna, 1988).
- au lessivage des déchets engendrés par les activités minières et aux anciennes zones d'extraction et de traitement de minerais (e.g. bassin versant du Massif Central et dans une moindre mesure des Pyrénées ; Masson et al., 2006; Schäfer et al., 2002a)
- aux remises en suspension anthropiques de sédiments anciens, pouvant être contaminés en ETM (e.g. dragage de sédiments pollués de la rivière Lot en 2000 pour la construction d'écluses, libérant 2 à 6 t de Cd. Cette source ponctuelle additionnelle de Cd aurait représenté 15 à 43 % des flux entrants bruts dans l'estuaire de la Gironde ; Audry et al., 2004)
- au lessivage des sols agricoles. En effet, Cd est contenu dans certains engrais comme des fertilisants à base de phosphate. Une partie de Cd se retrouve dans le sol après la fertilisation des terres agricoles (Qualité du Milieu Marin Littoral Bulletin de la surveillance 2013- Ifremer), puis le lessivage des sols l'entraîne vers les affluents des fleuves (Blanc, 2016; Nicholson et al., 2003).
- aux rejets des activités industrielles, qui l'utilisent en électricité, électronique, métallurgie et dans l'industrie des matières plastiques.
- aux rejets domestiques liquides et solides. Les boues des deux principales STEU (Station de Traitement des Eaux Polluées) de l'agglomération bordelaise peuvent représenter un enrichissement de 20 à 25 des teneurs en Cd par rapport au niveau naturel (Deycard et al.,

2014). Ces boues peuvent être vendues pour de l'épandage agricole, contribuant ainsi à de la pollution diffuse.

3. Comportement du cadmium en milieu estuarien

a. Influence de la salinité

Dans les estuaires, le mélange physique des eaux fluviales et des eaux côtières et océaniques gouverne la distribution des ETM. En absence de tout processus biogéochimique et/ou sources, dans l'estuaire, ce mélange des eaux conduit à une relation linéaire entre la concentration de l'élément et la salinité. Les diagrammes de mélange (Figure 2) représentent les concentrations en métaux dissous en fonction de la salinité des échantillons et caractérisent ainsi le comportement des métaux le long d'un gradient de salinité estuarien (Boyle et al., 1974). Les comportements sont dits conservatifs lorsque les concentrations suivent la droite de dilution théorique et non conservatifs lorsque les concentrations sont supérieures ou inférieures à la droite de dilution théorique (Figure 2). En cas de comportements non conservatifs, l'addition correspond au passage des ETM de la phase particulaire vers la phase dissoute et inversement la soustraction correspond au passage des ETM de la phase dissoute vers la phase particulaire (Figure 2).

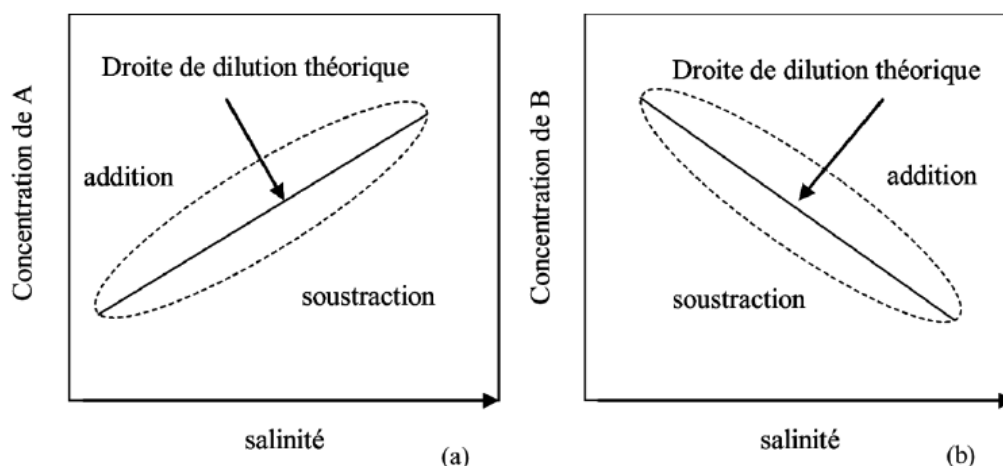


Figure 2 : Diagrammes de mélange : comportements des métaux en milieu estuarien. (a) courbe de mélange pour un élément A dont la concentration est plus élevée dans l'eau de mer que dans la rivière, et (b) courbe de mélange pour un élément B dont la concentration est plus élevée dans la rivière que dans l'eau de mer (Dabrin, 2009).

En milieu estuarien, la concentration en Cd_d dans l'eau est le résultat d'un équilibre entre la phase dissoute et la phase particulaire. Celui-ci implique des processus physico-chimiques variés et fait intervenir différents paramètres tels que la salinité, le débit, la turbidité et la concentration en oxygène dissous. Un grand nombre d'études sur les estuaires ont montré un

comportement non conservatif additif de la distribution des concentrations en Cd_d le long du gradient salin (Figure 3), avec un maximum de concentrations atteint pour des salinités moyennes (e.g. estuaires de la Gironde, Boutier et al., 2000; Dabrin et al., 2009; Edmond et al., 1985; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000; Robert, 2003; Strady, 2010 ; de la Loire, Boutier et al., 1993, de la Seine, Chiffoleau et al., 1994, 2001, de l'Amazone, Boyle et al., 1982 ; de Chang-Jiang, Edmond et al., 1985).

Quel que soit le débit hydrique lors du prélèvement et le niveau de concentrations en Cd_p , le profil des concentrations en Cd_d le long du gradient salin décrit une forme de cloche, c'est-à-dire une addition suivie d'une dilution (Figure 3). Néanmoins, les maxima de Cd_d atteint pour $10 < S < 25$ dans les trois estuaires semblent en lien avec la teneur en Cd_p arrivant dans le gradient de salinité. Dans la zone de faible salinité (inférieure à 15), une addition se produit depuis la phase particulaire. L'augmentation de Cd_d avec la salinité est due à l'affinité de Cd avec le chlore (Cl). Cette affinité en milieu salé se traduit par un processus de désorption de Cd des particules vers la phase dissoute créant des chlorocomplexes stables et solubles (Bourg, 1987; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Kraepiel et al., 1997; Turner, 1996; Turner et al., 1993; Waeles et al., 2005), les sources intra-estuariennes d'origine anthropique ayant été estimées absentes (Jouanneau et al., 1990). Cette addition peut être observée pour différentes périodes de l'année et pour différents débits hydriques comme pour l'estuaire de la Gironde (Boutier et al., 1989; Dabrin et al., 2009; Elbaz-Poulichet et al., 1987). La diminution des concentrations pour les plus fortes salinités (supérieures à 15) montre un comportement conservatif issu de la dilution avec l'eau de mer.

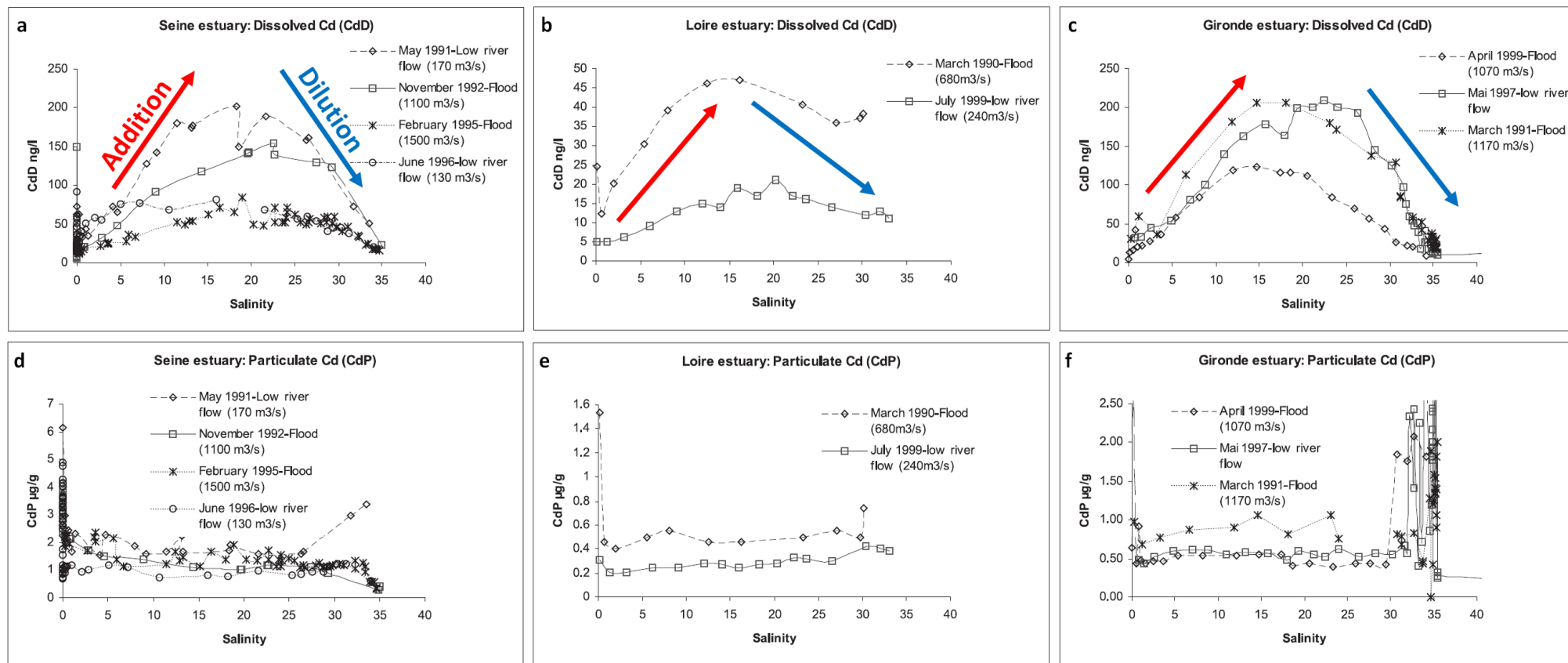


Figure 3 : Concentration en cadmium dissous (CdD) et particulaire (CdP) le long des gradients de salinité des estuaires de la Seine (a,d), de la Loire (b,e) et de la Gironde (c,f). Les flèches rouges et bleues représentent les processus d'additions et de dilutions de CdD respectivement. Modifiée d'après les flèches bleues Gonzalez et al. (2006).

b. Influence de la turbidité

La concentration en MES peut être un facteur important dans les processus de surface et semble jouer un rôle très fort dans certains processus de sorption des ETM sur les particules (Hatje et al., 2003). Dans les zones fortement turbides et anoxiques (colonne sédimentaire, zone de turbidité maximale), Cd peut précipiter sous forme de sulfures particulaires. Néanmoins, la présence de ligands dissous ayant de fortes capacités complexantes pourrait favoriser une solubilisation non négligeable dans ces milieux appauvris en oxygène, notamment lors de remise en suspension du sédiment (Gonzalez and Chiffoleau, 1999).

c. Influence du pH

La répartition entre les différentes phases des ETM, c'est-à-dire les processus de sorption (adsorption et désorption), comme ceux contrôlant le comportement de Cd, peuvent être contrôlés par les paramètres physicochimiques tel que le pH. L'effet du pH sur la mobilisation des ETM se fait surtout sentir au niveau des sites miniers où se trouvent généralement de grandes quantités de sulfures (Bourg, 1983). Ces bassins miniers sont caractérisés par des eaux interstitielles généralement acides (e.g. Elbaz-Poulichet et al., 1999; Monterroso et Macias, 1998) qui vont conduire à la solubilisation de nombreux ETM (e.g. Audry et al., 2005; Vigneault et al., 2001). Dans les eaux de rivières ($7 < \text{pH} < 8$), les processus de sorption sont très limités pour Mn, Co, Cd, Zn, Cr et Fe (e.g. expérimentations en laboratoire ; Hatje et al., 2003). Dans les estuaires, le pH est relativement stable ($\text{pH} \approx 8$) par le fort pouvoir tampon des eaux, dû aux espèces carbonatées. Ainsi, dans les eaux douces ou estuariennes, l'effet du pH sur le comportement des ETM semble limité en comparaison avec d'autres processus présentés comme l'influence de la salinité.

d. Influence de l'oxygène

Des expériences ont été réalisées par Atkinson et al. (2007) sur les processus de libération et séquestration des ETM dans les sédiments marins avec des concentrations de métaux dans les sédiments atteignant jusqu'à 86, 240, 700 et 3000 mg/kg pour le Cd, Cu, Pb et Zn, respectivement. Les résultats ont montré que les taux de libération et de séquestration des métaux ont été beaucoup plus influencés par les variations du pH de l'eau sus-jacente (5,5-8,0) et des perturbations sédimentaires (par mélange physique) que par les changements dans la concentration d'oxygène dissous (3-8 mg/l). La perturbation physique des sédiments s'est

également avérée produire des métaux plus rapidement que les perturbations biologiques (bioturbation).

e. Influence de la matière organique

La matière organique (MO) présente une aptitude particulière pour se complexer avec les ETM (Davis, 1984; Masson, 2007; Wells et al., 1998). Ainsi, les processus de dégradation et floculation dans l'estuaire affectent qualitativement la MO (Abril et al., 2002; Lemaire et al., 2002; Masson, 2007; Point, 2004; Sholkovitz et al., 1978; Wen et al., 1997) et peuvent directement influencer la spéciation des ETM (Mantoura, 1981; Mantoura et al., 1978). De plus, la dégradation de la MO peut aussi influencer localement les conditions physico-chimiques comme le potentiel redox ou le pH, et ainsi indirectement induire des redistributions entre les différentes phases des ETM. Néanmoins, des études en milieu marin et fluvial ont montré que l'affinité des métaux avec les colloïdes est déterminée par l'affinité des métaux pour des ligands organiques spécifiques et peut être décrite par la série d'Irving-Williams ($Hg > Cu > Zn, Ni > Co > Fe > Mn, Cd > Mg$; Guo et al., 2000; Lemaire et al., 2006). Cette séquence suggère que Cd a une faible affinité pour la MO.

f. Processus redox

De façon générale, dans les sédiments et dans les zones à fortes concentrations en matières en suspension (MES), la dégradation de la MO par les bactéries entraîne une diminution du potentiel redox et une augmentation des conditions réductrices. La minéralisation de la MO est décrite par des réactions dites de « diagenèse », mettant en jeu une succession d'accepteurs d'électrons : oxygène, nitrate, oxydes de Mn, oxydes de Fe, sulfates (Froelich et al., 1979). La réduction de ces différents composés permet la mise en solution des ETM qui leurs sont associés (Audry et al., 2006; Gonzalez, 1992; Morford et Emerson, 1999; Robert et al., 2004a; Shaw et al., 1990). Dans les estuaires, la mise en suspension des sédiments de fonds lors des cycles de dépôt/érosion peut être responsable de l'introduction dans la colonne d'eau des ETM (dans les phases dissoute et/ou particulaire) dont la spéciation a pu être modifiée lors des réactions de diagenèse (Audry et al., 2006, 2006; Chiffoleau et al., 1994; Gonzalez, 1992; Martino et al., 2002; Robert et al., 2004b). Ces phénomènes redox sont donc très importants dans les bilans des ETM dans un estuaire.

4. Toxicité et réglementation du cadmium

a. Ecotoxicologie du cadmium

Le cadmium ne présente aucune fonction biologique reconnue. Cependant, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (Martin-Garin, 2004). Il est par conséquent considéré comme particulièrement dangereux et toxique pour les écosystèmes, ainsi que pour l'homme, dernier maillon de la chaîne trophique.

Chez l'homme, l'intoxication aiguë sévère s'accompagne d'irritations pulmonaires sévères, de cyanose et conduit à une pneumonie chimique pouvant être mortelle dans 15-20 % des cas. Dans le cas d'une intoxication chronique, le rein est la principale cible : néphropathie irréversible, pouvant conduire à une insuffisance rénale et des risques de cancers (pulmonaires, prostate). Des atteintes de la fertilité ou de la fonction endocrinienne sont suspectées mais ne sont pas clairement démontrées.

Aux concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu naturel, les organismes aquatiques ne présentent pas de signes de toxicité aiguë. Au niveau subléthal (qui ne provoque pas la mort des individus), des concentrations de 0,05 à 1,2 µg/l peuvent provoquer des effets physiologiques (anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez les mollusques et les bivalves) et des inhibitions de croissance (Chiffolleau et al., 2001). La pollution chronique des poissons se traduit par la perturbation du système nerveux, la nécrose des gonades mâles au-delà d'un taux de 25 µg/g et la nécrose des lamelles branchiales (Augier, 2008).

b. Réglementation autour du cadmium

- Normes appliquées à la colonne d'eau

Le cadmium est dans la liste des substances prioritaires. Les Normes de Qualité Environnementale Moyennes Annuelles (NQE-MA) à ne pas dépasser sont de 200 ng/l dans les « autres eaux de surface » telles que les eaux estuariennes ou côtières et varient entre 80 ng/l et 250 ng/l avec la dureté de l'eau, pour les eaux de surfaces intérieures (rivières, lacs et masses d'eau artificielles). Les Concentrations Maximales Admissibles (NQE-CMA) pour les eaux intérieures et les autres eaux varient, selon la dureté de l'eau, de 450 à 1500 ng/l (Directive 2013/39/UE).

- Normes appliquées aux denrées alimentaires

La dose journalière provisoire (une semaine) recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) doit être inférieure à 7 µg Cd/kg poids corporel (WHO and FAO, 2003). Dans les eaux destinées à la consommation humaine, l'UE impose depuis 1998 (Conseil de l'Union Européenne, 1998) de ne pas dépasser les 5 µg Cd/l (recommandation OMS: 3 µg/l).

La Commission des Communautés Européennes établit des normes de consommation en cadmium dans les denrées alimentaires. Concernant les mollusques bivalves, le niveau de consommation de sécurité actuellement autorisé est de 5 µg/g p.s. ou 1 µg/g p.f. (Règlement (CE) N°. 466/2001 du 08/03/2001). Notons une diminution par deux de cette norme, où la concentration maximale admissible dans les bivalves était de 10 µg/g p.s. avant 2002. Cette norme de consommation lorsqu'elle est dépassée peut avoir des conséquences socio-économiques graves pour une région avec une activité conchylicole importante. En effet, une fois la contamination constatée, la préfecture met en place des arrêtés portant sur le classement de salubrité de la zone de production de coquillages pouvant conduire à l'arrêt total de production aquacole selon les organismes considérés (e.g. classement zone D). Par exemple pour l'estuaire de la Gironde, le classement en zone D a impliqué l'interdiction de ramassage et de production de bivalves fouisseur et non-fouisseur de 1996 à 2014.

- Normes appliquées aux sédiments de dragage

Afin de définir un référentiel de qualité qui fixe les seuils de contamination permettant d'apprécier l'incidence des opérations de dragage sur le milieu, des « niveaux Géode » (du nom du groupe de travail GEODE) ont été proposés (arrêté du 14 juin 2000 ; Legifrance.gouv.fr, 2009). Ces niveaux de référence N1 et N2 sont des valeurs guides qui permettent, d'une part, de caractériser la qualité chimique des matériaux à draguer et, d'autre part, de définir la marche à suivre en terme d'études de sédiments contaminés et en appliquant des solutions techniques. Ils ont pour but d'éviter les impacts écotoxicologiques liés à la remise en suspension de sédiments ayant de fortes concentrations en contaminants métalliques. Ces deux seuils, fixés sur la base des teneurs mesurées dans les ports français, correspondent à des niveaux potentiels d'impact sur le milieu. Concernant Cd, les niveaux N1 et N2, représentant respectivement 2

fois et 4 fois la médiane des concentrations portuaires, sont fixés à 1,2 mg/kg et 2,4 mg/kg respectivement. Ainsi, d'après la Circulaire n° 2000-62 du 14 juin 2000 :

- au-dessous du niveau N1, l'impact potentiel est en principe jugé négligeable, les teneurs étant « normales » ou comparables au bruit de fond environnemental.
- entre le niveau N1 et le niveau N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré, du degré de dépassement du niveau N1 et de la toxicité de l'élément considéré (Cd, Hg, ...). Toutefois, le coût et les délais de l'investigation complémentaire doivent rester proportionnés au coût du projet.
- au-delà du niveau N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire au vu d'un impact potentiel négatif de l'opération. Cette étude nécessite au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment, une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu et, le cas échéant, l'optimisation du maillage des prélèvements sur la zone concernée. En fonction des résultats, le maître d'ouvrage pourra étudier des solutions alternatives pour réaliser le dragage.

III. L'étain en milieu aquatique

1. Présentation de l'étain

L'étain (Sn) est un ETM de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre (2,5 mg/kg ; Wedepohl, 1995) au sein de formations granitiques ou sédimentaires (alluvions). Le minéral source principal de l'étain est la cassitérite. Il est très résistant à l'action chimique et physique de l'altération, ce qui lui permet d'être transporté sur des grandes distances depuis la source minérale et de se concentrer dans les sédiments des rivières, les plages et les fonds marins (Elliott et al., 1995; Rose, 1974).

L'étain et ses alliages ont été utilisés dès le I^{er} millénaire av. J.-C. en Chine et en Égypte et à l'Age de Bronze en Aquitaine. Au Moyen Âge, ils ont été utilisés pour faire des récipients (gobelets, vasques...). Aujourd'hui, sa forte résistance à la corrosion et son affinité avec le cuivre et le plomb font de cet élément un métal indispensable à l'industrie (composants électroniques, soudures...). D'autres applications de l'étain comme l'étamage consiste à recouvrir une pièce métallique d'une fine couche d'étain pour garantir de bons contacts

électriques. L'étain est aussi utilisé dans les soudures des composants électriques et peut se retrouver dans les monnaies. Cependant, ses rejets massifs dans l'environnement sont plus récemment dus à la fabrication et à l'utilisation de composés organiques de Sn appelés organo-étains (organo-Sn ; i.e. butylétains).

2. Comportement de l'étain en milieu aquatique

Peu d'études existent sur le comportement de Sn dissous (Sn_d) dans les environnements aquatiques et particulièrement dans les eaux de transition. L'étude de Byrd et Andreae (1986) montre de fortes variations de concentrations en eau douce (e.g. 1 à 3 ordres de grandeur). Dans les eaux de transition, le Sn_d aurait également montré que les processus estuariens ont peu d'effet sur ses flux vers les océan (Byrd et Andreae, 1986).

Concernant le comportement de Sn particulaire (Sn_p), l'étude de Byrd et Andreae (1986) a montré qu'une grande fraction de Sn_p se trouverait dans les minéraux extrêmement réfractaires (e.g. cassitérite ; Wedepohl, 1969). Toutefois, sous l'effet de l'altération des roches, une partie de Sn restera en solution pour les eaux à pH acides/neutres (5 à 7). L'étain est alors principalement associé aux hydroxydes ($\text{Sn}(\text{OH})^+$, $\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnO). A pH supérieurs à 7, en revanche, il peut former des espèces anioniques (SnO_3H^- , SnO_3^{2-} , $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$) très facile à absorber par des microorganismes (Pawlik-Skowrońska et al., 1997). De plus, Sn ayant la possibilité d'être incorporé dans des molécules organiques, ses composés d'organo-Sn peuvent être formés par le groupe des méthyls ou par des tributyls. Les premiers types de composés d'organo-Sn sont produits par des processus naturels qui peuvent être abiotiques ou biologiques, dénommés méthylation (Fergusson, 1990). Toutefois, plusieurs composés d'organo-Sn (e.g. butylétains) sont aussi produits artificiellement par l'homme (Newman et Unger, 2003).

3. Toxicité de l'étain

L'étain, est considéré comme un oligo-élément essentiel pour l'Homme (Arambarri et al., 2003). Néanmoins, Sn inorganique, dans des eaux basiques ou alcalines, peut être très toxique pour les microorganismes (Pawlik-Skowrońska et al., 1997). En général, la toxicité de Sn observée augmente avec l'augmentation de sa concentration, du temps d'exposition et de la valeur du pH du milieu (entre 7 et 9,8).

IV. Les butylétains en milieu aquatique

1. Présentation des butylétains

Les butylétains (BTs) sont des organoétains, de la famille des organométaux ou composés organométalliques. Ils sont formés lors de l'association entre un élément métallique avec une ou plusieurs molécules organiques par la réactivité chimique et/ou biologique (Fent, 1996). De manière générale, les organométaux peuvent être issus de la méthylation ou alkylation de composés organiques ou inorganiques d'origine naturelle ou anthropique, de la dégradation par voie physique, chimique et/ou biologique ou encore de l'activité anthropique (catalyseur dans l'industrie chimique, fabrication de biocide, stabilisant dans les PVC, etc ; Amouroux et al., 2000; Blunden et Chapman, 1982; Maguire et al., 1982; Stang et al., 1992).

Le terme « organostannique » ou organoétains (organo-Sn) désigne une espèce chimique formée par un étain et une ou plusieurs fonctions organiques (McElroy et al., 2011). Le métal doit cependant former une liaison avec un carbone appartenant à la fonction organique qui est le plus souvent de type alkyle (méthyle, éthyle, butyle, hexyle). Le nombre de ces fonctions détermine le nom de la molécule (i.e.: monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT), tributylétain (TBT)). Les organo-Sn sont employés en milieu industriel et agricole (Bancon-Montigny et al., 2001; Stäb et al., 1994) et dans de nombreux produits à usage domestique, tels que les éponges, le papier, les films alimentaires ou les textiles (Yamada et al., 1993). Il en existe une centaine d'origine anthropique, comme les phénylétains (triphénylétain (TPhT), diphénylétain (DPhT)) ou encore comme les butylétains (BTs) avec le TBT et ses produits de dégradation (DBT et MBT) synthétisés dans les années 1960 à 1970 pour ses capacités biocides (Champ, 2000; Sarradin et al., 1995) et pour ses propriétés particulièrement toxiques vis-à-vis des algues et des organismes aquatiques (Alzieu et al., 1980, 1981). Les organo-Sn sont principalement d'origine anthropique, à l'exception des méthyles qui peuvent être synthétisés naturellement par l'activité biologique (Guard et al., 1981).

L'utilisation intensive de ces composés, associée à la naissance des organostanniques dans l'industrie, ont entraîné de forte augmentation de concentrations en Sn et BTs dans le milieu naturel ces 50 dernières années (Hoch, 2001).

2. Sources anthropiques en butylétains

Parmi les BTs (TBT, DBT, MBT), le TBT, synthétisé dans les années 1960 pour ses capacités biocides (Champ, 2000 ; Alzieu et al., 1981), était l'espèce utilisée intensivement dans les années 70 dans les peintures antifouling. Une étude récente a montré que ces peintures anciennes sur les bateaux de plaisance sont toujours de sources en TBT dans l'environnement aquatiques (e.g. jusqu'à 4,7 g/kg dans les échantillons de peinture historique ; Lagerström et al., 2017).

Plusieurs études (e.g. Amouroux et al., 2000; Becker van Slooten et al., 1994; Blunden et Chapman, 1982; Khan et al., 2004, 2006; Maguire, 1991; Maguire et al., 1982; Moore et al., 1991; Pors et Fuhlendorff, 2001; Stang et al., 1992) ont montré que le TBT pouvait encore être utilisé en tant que :

- Pesticide et/ou fongicide (i.e. agent désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques)
- Stabilisateur pour la transformation du PVC (devenant la source actuelle et importante de contamination en TBT depuis l'interdiction des peintures antisalissures)
- Détergent
- Catalyseur dans la production de polyuréthane, polyester et silicones
- Agent de traitement de surface pour la fabrication du verre (durcisseur)
- Antifouling des textiles industriels et d'ameublement, du papier du bois et des pierres
- Répulsif pour rongeur
- Anti-parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie
- Produits pharmaceutiques

Ainsi, ses introductions multiples dans les environnements aquatiques en font un contaminant à l'échelle planétaire (Arambarri et al., 2003; Kannan et al., 1995; Maguire et Tkacz, 1987; Michel et Averty, 1999; Negri et al., 2004; Paz-Villarraga et al., 2015; Pent et Hunn, 1995).

Les autres BTs (DBT, MBT) sont employés en milieu industriel et agricole (Bancon-Montigny et al., 2001; Ståb et al., 1994) et dans de nombreux produits à usage domestique, tels que les éponges, le papier, les films alimentaires ou les textiles (Yamada et al., 1993). Ils auraient également été utilisés dans certains produits pharmaceutiques (i.e. DBT dans les vermifuges ; Moore et al., 1992), la fabrication de certaines mousses polyuréthanes, le

traitement du bois et également comme stabilisateurs catalyseurs pour la synthèse de nombreuses matières plastiques (Moore et al., 1992). De plus, des preuves récentes d'entrée directes de DBT et de MBT dans le système aquatique ont été rapportées par Hoch (2001), à la suite de la lixiviation à partir de matériaux en PVC. Leur présence dans les eaux urbaines suggère qu'ils pourraient être utilisés comme traceur de la contamination anthropique (Bancon-Montigny et al., 2004). Le rapport INERIS (2014) présentent de nombreuses utilisations des composés DBT et MBT (Figure 4) dans l'industrie et l'agroalimentaire. Ce rapport montre que les produits de dégradation du TBT sont encore aujourd'hui largement utilisés, et principalement dans les traitements/revêtement de surface pour le DBT et dans le traitement des cuirs/peaux et dans l'agroalimentaire pour le MBT (Figure 4).

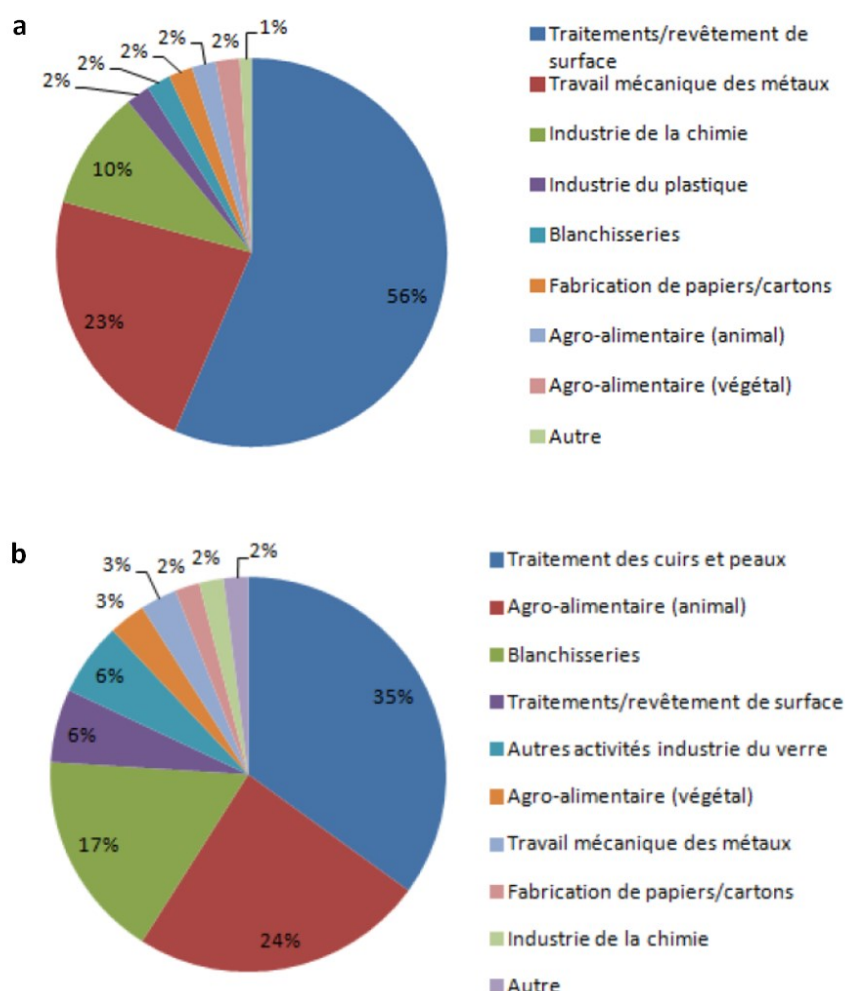


Figure 4 : Secteurs contributeurs aux flux de dibutylétain (a) et monobutylétain (b ; INERIS, 2014)

3. Comportement des butylétains en milieu aquatique

a. Cinétique de dégradation du tributylétain

La dégradation des BTs est définie comme une perte progressive de groupes organiques (rupture de la liaison Sn-carbone) à partir du cation Sn : $(C_4H_9)_3Sn^+ > (C_4H_9)_2Sn^{2+} > (C_4H_9)Sn^{3+} > Sn^{4+}$ (i.e. TBT $\rightarrow$ DBT $\rightarrow$ MBT $\rightarrow$ Sn ; Sabah et al., 2016). La dégradation peut se produire par différents procédés (Figure 5), y compris les clivages biologiques (Cooney, 1988; Hoch, 2001) et chimiques et l'irradiation ultraviolette (UV ; Navio et al., 1993).

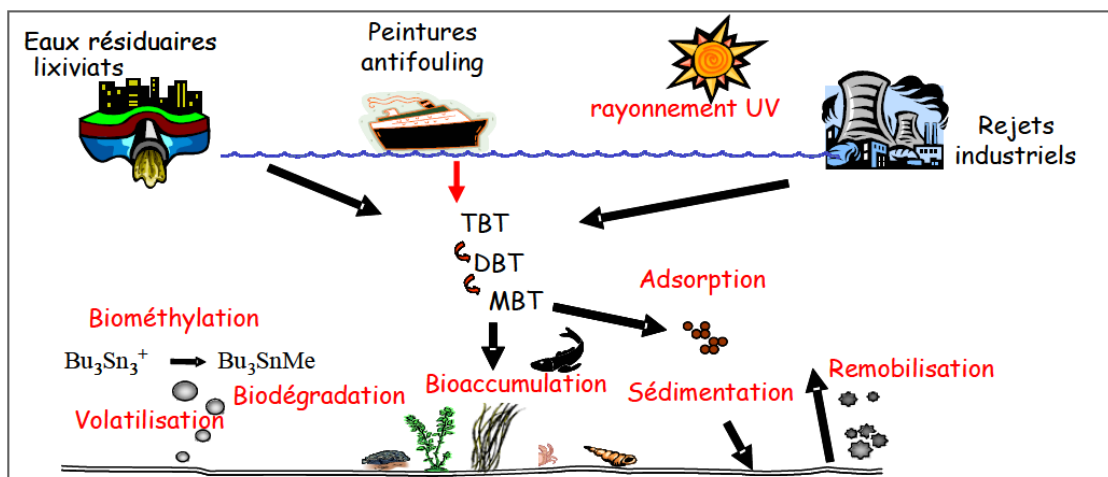


Figure 5 : Cycle biogéochimique des butylétains (TBT, DBT, MBT) dans l'environnement marin (Benoit, 2005)

L'action des bactéries et l'efficacité de la photo-dégradation sur la transformation de TBT vers les espèces DBT, MBT et Sn, dans la colonne d'eau et les sédiments, dépendent des conditions environnementales telles que la concentration en MES, le niveau d'oxygène et la quantité/qualité de la matière organique (Clark et al., 1988; Sarkar et al., 2014). Cependant, la photolyse de BTs se déroule dans la couche supérieure aérobie de la colonne d'eau car la lumière du soleil pénètre facilement dans cette zone. De plus, la dégradation photolytique du MBT est plus rapide que celle du DBT et du TBT et les conditions oxiques jouent un rôle négatif dans la photo-dégradation du TBT, positif pour les DBT et n'a aucun effet sur les MBT (Navio et al., 1993). En condition anoxique, les processus de dégradation favorisent la production des espèces méthylées par l'action des bactéries sulfato-réductrices (Hoch, 2001).

Dès l'entrée des BTs dans le milieu aquatique, ces composés vont subir divers processus de transformation ou de transfert entre les différents compartiments environnementaux (Figure 5). Ils peuvent être absorbés par les organismes vivants, être dégradés jusqu'au Sn inorganique ou, encore, être adsorbés sur les particules en suspension qui constitueront les sédiments.

Ces différents processus dépendent d'un grand nombre de facteurs comme les propriétés physico-chimiques intrinsèques des organo-Sn et/ou des caractéristiques du milieu récepteur (pH, température, salinité, etc.) et également des conditions hydrodynamiques et biogéochimiques. La répartition des organo-Sn entre les différents compartiments de l'environnement aquatique, de même que leur biodisponibilité et leur toxicité, dépendent de leur spéciation (forme chimique sous laquelle ils sont présents ; Simon et al., 1999).

Quelles que soient les conditions rencontrées, les BTs sont plus favorablement dégradés en conditions aérobies qu'anaérobies (Séby et al., 2009). Tous ces paramètres environnementaux expliquent les différents temps de demi-vie rencontrés dans la littérature pour les BTs et principalement pour le TBT (Tableau 1). De plus, des études de cinétiques ont prouvé que l'accumulation dans le sédiment est plus rapide que la dégradation du TBT, entraînant un problème d'accumulation à long terme (Encinar et al., 2001).

Tableau 1 : Temps de demi-vie des TBT dans différents compartiments environnementaux naturels et expérimentaux.

Demi-vie	Conditions expérimentales/environnementales	Références
MICROCOSME		
5 à 12 jrs	t° ambiante, lumière du jour	Seligman et al., 1986
9 à 15 jrs	t° ambiante, à l'abri de la lumière	
7 à 11 jrs	condition d'hiver (18°C)	
5 à 9 jrs	condition d'été (28°C)	
MESOCOSME MERL (Rhode Island)		
3,5 jrs	t° 22-24	Hinga et al., 1987
EAU ESTUARIENNES		
6 à 12 jrs	t° 11 à 29°C, lumière du jour et obscurité	Lee et al., 1987
EAU DOUCE (20°C)		
6 jrs	EAU DE MER naturelle contaminée et dopée	Thain et al., 1987
60 jrs		
90 jrs		
EAU DE MER naturelle non contaminée et dopée		
5,8 à 127 jrs	EAUX DE MER sans MES	Watanabe et al., 1992
SEDIMENT		
1,3 à 4,4 ans		de Mora et al., 1995
87 ± 17 ans	SEDIMENT ANOXIQUE	Viglino et al., 2004
SEDIMENTS CONSOLIDES		
0,9 - 5,2 ans	TBT	De Mora et al., 1989;
1,4 - 3 ans	DBT	Dowson et al., 1993;
0,6 - 3,7 ans	MBT	Sarradin et al., 1995

b. La spéciation des butylétains

Les BTs (TBT, DBT, MBT) sont des composés amphiphiles (formés à la fois d'un groupement hydrophobe et d'un groupement hydrophile) et possèderaient une affinité modérée pour les MES par rapport à son affinité pour la composante biotique (Michaud et Pelletier, 2006). La littérature scientifique a observée des comportement de type ionique (e.g. TBT^+ , $\text{DBT}(\text{OH})^+$, $\text{MBT}(\text{OH})_2^+$) mais également des comportements lipophyiques liée à la chaîne butylée organique (e.g. TBTOH , $\text{DBT}(\text{OH})_2$, $\text{MBT}(\text{OH})_3$; Fang et al., 2017).

Dans les eaux douces de lacs ou de rivières, le TBT est adsorbé par les matières en suspension (Tessier, 2012), il est donc principalement retrouvé sur sa fraction particulaire. Par exemple, il a été observé un maximum d'adsorption du TBT sur les argiles autour du pH 6-7. Selon Hoch et Schwesig (2004), il semble évident que le contenu de la matière organique (MO) en phase solide joue un rôle important dans l'adsorption du TBT, que ce soit en tant que matière organique particulaire (MOP) ou MO adsorbée en particules minérales.

Dans l'eau de mer, le TBT se trouve plutôt à l'état dissous, et essentiellement sous forme d'hydroxydes (TBTOH), de carbonates ou de chlorures (TBTCI ; Fang et al., 2017; INERIS, 2005).

Dans les eaux de transition, plusieurs comportements différents ont été constatés le long des gradients de salinité (Figure 6), en lien avec la double propriété ionique/lipophile des BTs et/ou les paramètres environnementaux (pH, salinité, MES, MO; Fang et al., 2017). En milieu estuarien, il a été montré une augmentation de l'adsorption avec la diminution du pH et de la salinité (Dai et al., 2003; Hoch et al., 2003).

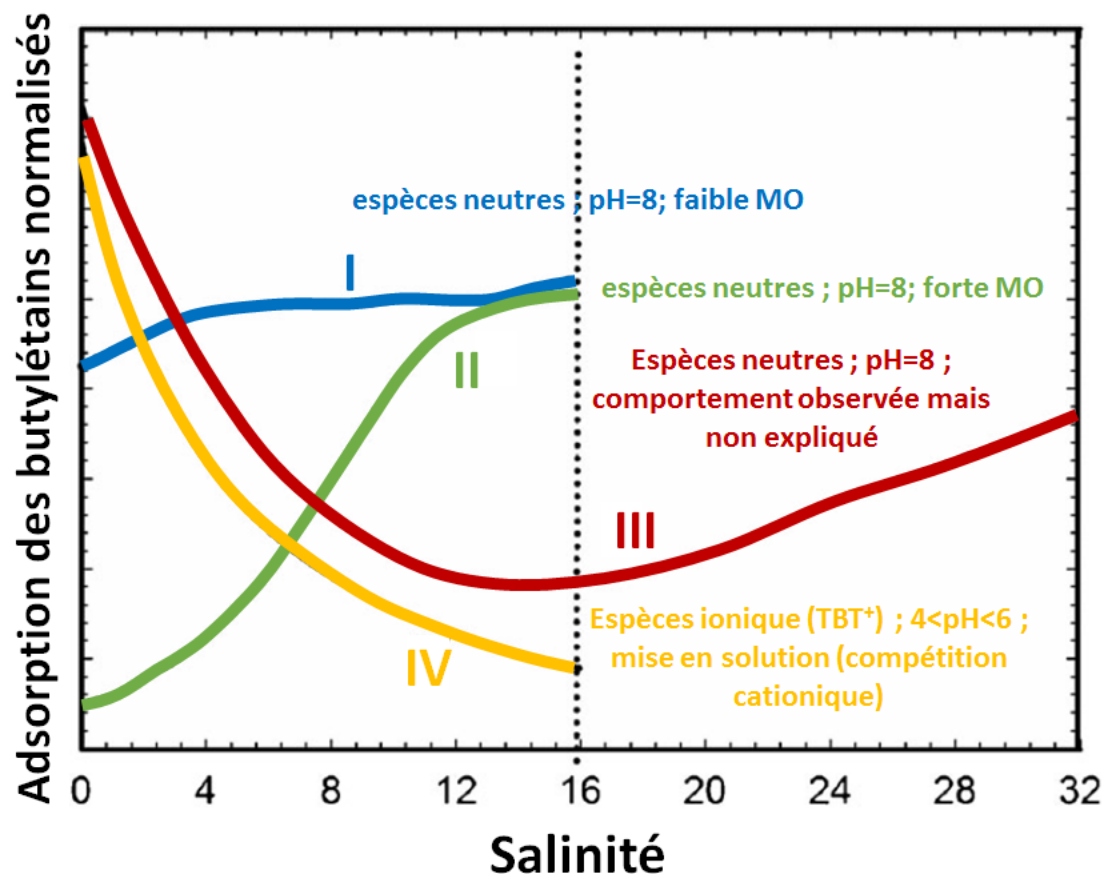


Figure 6 : Schéma représentant quatre tendances types de sorption du TBT le long du gradient de salinité retrouvées dans la littérature scientifique (modifié, d'après Fang et al., 2017).

Pour exemple, le comportement de type IV (Figure 6) a été observé par la diminution du K_d (coefficient de partition) avec l'augmentation de la salinité dans des sédiments de différente nature et granularité (sableux, argileux ; Unger et al., 1988). Ce phénomène peut s'expliquer par un échange ionique entre un cation de l'eau de mer (Na^+ , K^+) et le TBT (TBT^+) sur la particule ou une chlorocomplexation qui désorbe le TBT des particules (TBTCl). De plus, la sorption d'équilibre du chlorure de tributylétain (TBTCl) a été mesurée sur des sédiments d'estuaire et d'eau douce sélectionnés, en condition expérimentale. La similarité des coefficients K_d de sorption et désorption a montré que cette cinétique pouvait être réversible (Figure 7 ; Unger et al., 1988). Néanmoins, il semblerait que des concentrations en MES à 1 g/l peuvent inhiber la désorption du TBT.

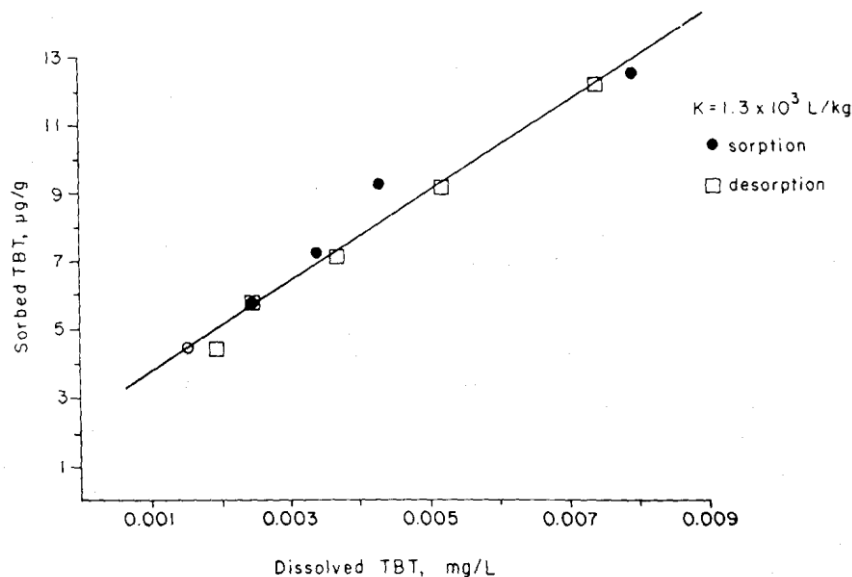


Figure 7 : Isotherme du TBT pour les sédiments argileux de la rivière York (Etats-Unis, d'après Unger et al., 1988).

La répartition des BTs entre les différents compartiments de l'environnement aquatique, de même que leur biodisponibilité et leur toxicité dépendent donc de leur spéciation (forme chimique sous laquelle ils sont présents ; Simon et al., 1999). De plus, le coefficient de partage octanol/eau ($\log K_{ow}$), représentatif de la capacité de bioaccumulation d'un contaminant vers les organismes, est de 4,4 pour le TBT. Ceci implique une forte probabilité de pénétration et d'accumulation dans les graisses des organismes.

4. Toxicité et réglementation des butylétains

Les organo-Sn sont très toxiques pour l'environnement, notamment pour les organismes aquatiques. La toxicité des composés organostanniques est essentiellement due à leur forte liposolubilité (ou hydrophobicité) qui leur permet de traverser les membranes biologiques et de se bioaccumuler (Fent et Stegeman, 1993). Contrairement à Sn inorganique qui ne s'accumule pas dans les organismes vivants, les organo-Sn sont absorbés ou bioconcentrés par les bactéries, dans le phytoplancton, les mollusques, les crustacés et les poissons (Alzieu et Michel, 1998) et cette bioaccumulation s'amplifie le long de la chaîne trophique (baleines, dauphins, thons, etc ; Iwata et al., 1995). La toxicité des organo-Sn est variable selon le composé et l'organisme cible. De plus, elle augmente avec le nombre de composés organiques (effet de synergie).

L'exposition humaine aux organo-Sn est peu connue. Cependant, les fruits de mer et les poissons faisant partie de l'alimentation humaine, ils sont la principale source de contamination

aux organo-Sn par ingestion comme les ETM. Cette exposition directe des organo-Sn représente un risque non négligeable pour sa santé, avec des effets neurotoxiques (e. g. triméthylétain (TMT) et triéthylétain (TET) ont causé la mort cellulaire des cultures de neurones primaires de l'homme) et immunotoxiques (e.g. BTs inhibent significativement les fonctions immunitaires des cellules NK (Natural Killer ; Cristòfol et al., 2004; Whalen et al., 1999).

Le TBT ainsi que ses produits de dégradation : le dibutylétain (DBT) et le monobutylétain (MBT) sont présents dans différents compartiments aquatiques (sédiments, colonne d'eau) et leur biodisponibilité ainsi que leur toxicité dépendent de leur forme chimique c'est-à-dire leur spéciation (Simon et al., 1999). Les BTs sont également bioaccumulables, persistants et ubiquistes (Figure 8).

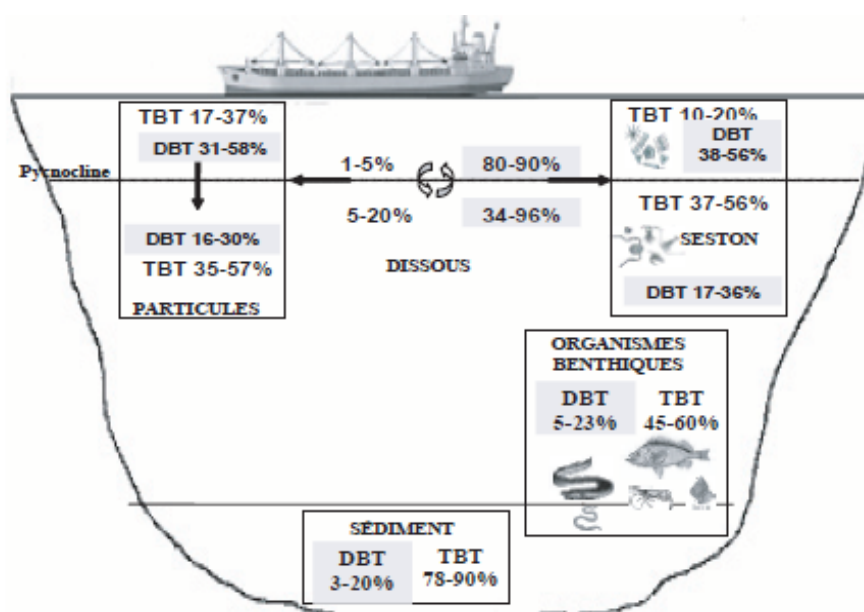


Figure 8 : Schéma résumant les proportions (%) (min-max) de TBT et DBT dans chaque compartiment de l'écosystème du Fjord du Saguenay (Vigilino, 2006).

a. Ecotoxicité des butylétains

• Le Tributylétain

Le TBT est classé T : R25-48/23/25 (toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion), Xn : R21 (nocif par contact avec la peau) Xi : R36/38 (irritant pour les yeux et la peau) et N : R50-53 (très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique : (INERIS, 2005). De plus, un des problèmes du TBT est qu'il altère à la fois les organismes fouisseurs, directement en contact avec le sédiment, mais aussi qu'il affecte les

organismes présents dans la colonne d'eau. En touchant la plupart des organismes de la chaîne trophique (bivalves, gastéropodes et poissons ; Fent et Meier, 1992; Hoch, 2001), le TBT présente à la fois un potentiel toxique mais aussi un effet de perturbateur mitochondrial (perturbant la pompe Na^+/K^+ ATPase ; Xiao et al., 2008), et endocrinien (provoquant l'imposex) chez les gastéropodes (l'apparition de caractères masculins chez les femelles) pour des valeurs de l'ordre 1 ng/l à 20 ng/l (Huet et Paulet, 2006; Santos et al., 2004) selon l'espèce et des déformations de la coquille des huîtres (chambrage dès 0,05 ng/l ; Alzieu et al., 1981) ou des anomalies de calcification de la coquille chez l'huître creuse *Crassostrea Gigas* et l'huître plate *Ostrea edulis*, pour des valeurs inférieures à 0,5 ng/l (Üveges et al., 2007). Il peut également entraîner la mort chez les huîtres pour des expositions supérieures à 200 ng/l pendant 2 mois (Alzieu et Michel, 1998). Le TBT, fortement accumulé par les bivalves, est responsable de la raréfaction de nombreuses espèces (Alzieu et al., 1981; Féral, 1982) et peut générer des crises économiques locales comme sur le Bassin d'Arcachon, avec la fermeture de plus de la moitié des entreprises conchyliques (His et Robert, 1983). Il est donc employé comme bioindicateur spatial et temporel (Wade et al., 1991). L'imposex est devenu un biomarqueur de la contamination des organismes en TBT. Des suivis annuels dans le cadre de la convention OSPAR au niveau du littoral permettent de juger de la contamination résiduelle en TBT sur les côtes. Le TBT à des concentrations de l'ordre du ng/l induit un stress oxydant, c'est-à-dire un déséquilibre dans la production des espèces réactives de l'oxygène. De manière générale, ce stress oxydant a été mis en lien dès les années 50 (Harman, 1956) avec l'avènement de certaines maladies et le vieillissement.

Les dernières études écotoxicologiques menées indiquent, qu'en dépit d'une diminution drastique des niveaux de contamination depuis les années 70, certaines valeurs de VDSI (Vas Deferens Sequence Index) mesurées chez *Ocenebra erinacea* demeurent cohérentes avec des concentrations de l'ordre du ng/l dans le bassin d'Arcachon (Toxem, 2012).

Dans une perspective d'amélioration de nos connaissances concernant les voies d'entrée du TBT chez *C. gigas*, une expérience a montré que l'huître pouvait être contaminée par la voie dissoute (TBT dissout dans l'eau de mer) et la voie trophique (TBT adsorbé sur une micro-algue *Isochrysis galbana* ; Bijoux, 2014).

Contaminant de la chaîne trophique, le TBT peut aussi représenter un facteur de contamination potentielle pour l'être humain (Antizar-Ladislao, 2008) au travers de poissons

ou de fruits de mer. Il existe peu d'étude sur la contamination humaine par les BTs. Cependant, la présence de MBT, DBT et TBT a été détectée dans le sang de 32 américains d'âges et d'origines différents, avec en moyenne 8 µg/l de MBT, 5 µg/l de DBT et 8 µg/l de TBT (Kannan et al., 1999). La contamination chez l'Homme peut aussi provenir de l'exposition aux produits ménagers (Yamada et al., 1993) et industriels (Féral, 1982; Thibaud, 1980) contenant des organo-Sn.

b. Réglementations autour des butylétains

- Réglementations autour du TBT

Les impacts néfastes du TBT sur l'environnement (faune et flore) ainsi que sa présence dans le corps humain ont conduit à la mise en place de réglementations restrictives dans différents pays dès le début des années 1980. La France a été le premier pays à interdire l'usage du TBT en 1982, pour les équipements immergés, les bateaux de moins de 25 mètres, à l'exception des bateaux en aluminium (Directive 76/769/CEE).

En 2001, le TBT entre dans la liste des substances prioritaires (Directive Cadre sur l'Eau : 2000/60/CE ; Tableau 2). Depuis 2003, l'interdiction d'utilisation du TBT dans les peintures antifouling s'étend à tous les navires battant pavillon de l'union Européenne par le règlement 03/782/CE (sauf Marine Nationale), tandis que l'agence de protection environnementale américaine (USEPA) a fixé le critère de qualité des eaux à 3 ng/l (Üveges et al., 2007). Les systèmes antisalissures susceptibles de libérer du TBT sont totalement proscrits par l'Organisation Maritime Internationale (OMI) en janvier 2008, avec obligation d'éliminer les revêtements des coques de bateaux contenant du TBT sauf en cas d'existence d'un revêtement « barrière » (Rodríguez et al., 2010).

Suite à ces interdictions, une diminution des concentrations en TBT et des taux d'imposex ont été observés dans différents pays. Cependant, dans certaines parties du monde on retrouve encore de fortes anomalies en TBT. Le règlement ne s'applique pas aux plateformes fixées ou flottantes, aux navires de guerre ou navires de guerre auxiliaires, ni aux autres navires appartenant à un État à des fins gouvernementales (règlement 536/2008/CE ; Tableau 2), ni les bateaux publics (e.g. bacs ; Furdek et al., 2012). La Marine Nationale s'est cependant engagée volontairement dans une démarche de diminution des apports en TBT et n'applique plus de

peinture antisalissure à base de TBT depuis 1994 sur ses bâtiments de port et de rade (site internet du Ministère de la Défense).

Dans le cadre de la réglementation européenne REACH, la Directive des biocides N° 98/8/CE a pour objet de contrôler, depuis 2010, les biocides dangereux et notamment les biocides actifs contenus dans les peintures antisalissures, comme par exemple, le cuivre, l'oxyde de cuivre et les dérivés du zinc (substituant du TBT). Certains pays, dont les pays d'Europe du nord et de la Baltique sont déjà en passe d'anticiper l'application de cette norme.

- Réglementations autour du DBT et MBT

Les espèces DBT et MBT sont interdits d'utilisation dans les peintures antisalissures et les équipements immergés depuis la fin des années 1970 (Directive 76/769/CEE ; Tableau 2). Ils ne sont pas mentionnés dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/CE). Néanmoins, le DBT fait partie des listes des substances pertinentes depuis 2005 (Tableau 2) et il est, avec le MBT, soumis à contrôle dans les rejets des stations de traitement des eaux usées urbaines traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 6 000 kg DBO5/j (Demande Biologique d'Oxygène après 5 jours ; Circulaire du 29 septembre 2010 ; Tableau 2). De plus, le DBT et le MBT font partie de la liste OSPAR (Convention « Oslo-Paris » pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est) des produits chimiques devant faire l'objet de mesures prioritaires.

Tableau 2 : Synthèse des réglementations autour des butyl-étains et de l'étain en milieu aquatique. Cette liste est non exhaustive. *normes dans la colonne d'eau.

Texte	Objet	Application	TBT	DBT	MBT	Sn
Directive 76/769/CEE	rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses	première interdiction d'usage dans les peintures antifoulings pour les bateaux de moins de 25 mètres et les équipements immergés	x	x	x	
Arrêté 2 février 1998	prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation	rejet des eaux résiduaires au milieu naturel doivent respecter les valeurs limites de concentration (µg/l)	25*	1500*		
Directive 2000/60/CE	établissement d'un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau	liste des substances dangereuses prioritaires	x			
Règlement 03/782/CE	limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses	interdiction d'usage dans les peintures antifoulings pour tous les bateaux de pavillon européen	x	x	x	
Arrêté du 30 juin 2005	programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses	liste des substances pertinentes		x		x
Stratégie commune de mise en œuvre pour la DCE (Commission Européenne, Bruxelles 2005)	informations générales sur la définition de la norme de qualité environnementale conformément à l'article 16 de la directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE)	Sédiments et Matière En Suspension (MES) en eau douce et eau de mer (µg/kg)	QS _{sed} = 0,02			
Afssa - Saisine n°2005-SA-0091	Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la présence d'organoétains dans les aliments	Dose Journalière Tolérable pour l'ensemble des composés TBT, DBT (µg/kg p.c./j)	0,25			
Circulaire du 13 juillet 2006	constitution et mise en œuvre du programme de surveillance pour les eaux douces de surface en application de la directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau	surveillance des eaux douces de surface	x	x		x
Arrêté du 07 décembre 2007	établissement de la liste des substances prioritaires ainsi que la liste des substances définies à l'article R. 213-48-13 du code de l'environnement relatif à la redevance pour pollutions diffuses	substances soumises à redevance pour pollution diffuse	x			
Règlement 536/2008/CE	modifiant la directive 2000/60/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.	système antissalure totalement proscrit et obligation d'éliminer les revêtement contenant du TBT	x			
Arrêté du 31 janvier 2008	registre et à la déclaration annuelle des émissions et des transferts de polluants et des déchets	polluants avec seuil de rejet dans l'eau (g/jr)	2*	300*	300*	
Circulaire 5 janvier 2009 RSDE 2ème	mise en œuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation	suivi des rejets des installations classées pour la protection de l'environnement ICPE	x	x	x	
Arrêté du 23 décembre 2009 (JO n°12 du 15 janvier 2010)	niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux	la qualité des sédiments marins ou estuariens est appréciée au regard des seuils des niveaux de référence N1 et N2 (µg/kg)	N1 = 100 N2 = 400			
Arrêté du 17 juillet 2009	relatif aux mesures de prévention ou de limitation des introductions de polluants dans les eaux souterraines	liste des substances dangereuses	x	x	x	
Arrêté du 25 janvier 2010	méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface	étude de l'état chimique des eaux	x			
Circulaire du 29 septembre 2010	surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées	surveillance des micropolluants dans les eaux traitées des STEU	x	x	x	x
Directive 2013/39/UE	modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.	NQE définies pour l'eau dans la présente annexe sont exprimées en concentrations totales dans l'échantillon d'eau entier (ng/l)	NQE-MA = 0,2 NQE-CMA = 1,55			

c. Normes environnementales

- Normes appliquées à la colonne d'eau

Le classement provisoire des masses d'eau en « bon état 2015 » ou « risque de non atteinte du bon état 2015 » est déterminé par les Normes de Qualité Environnement (NQE_{eau}). Les NQE sont définies dans le contexte réglementaire de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ; 2000/60/EC ; Tableau 2) qui établit une politique communautaire pour la gestion des eaux intérieures de surface, des eaux souterraines, des eaux de transition (eaux estuariennes) et des eaux côtières. Elles ont pour buts de prévenir et de réduire la pollution des eaux, de promouvoir leur utilisation durable, de protéger leur environnement, d'améliorer l'état des écosystèmes aquatiques et d'atténuer les effets des inondations et des sécheresses. Les NQE sont définies comme la « *concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement* ». La détermination de ces normes suit une méthodologie spécifique qui a été élaborée au niveau européen (Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards). On parle de « bon état chimique » pour une masse d'eau lorsque les concentrations de polluants n'y excèdent pas les NQE (Chochois et Migné-Fouillen, 2011).

Dans le cas des BTs, des NQE sont définies uniquement pour le composé TBT. Elles sont exprimées en concentrations totales ($TBT_{tot} = TBT_d + TBT_p$) dans l'échantillon d'eau entier, d'après la Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE, en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (Tableau 2). Ainsi, une masse d'eaux de surface intérieures, estuariennes ou côtière, sera classée en « mauvais état chimique » lorsque l'une des deux conditions suivantes est atteinte :

- la concentration moyenne annuelle en TBT_{tot} dans la colonne d'eau **dépassent la NQE Moyenne Annuelle (NQE-MA = 0,2 ng/l ; exprimée en cation TBT)**, suite à un suivi annuel, à raison d'un prélèvement par mois ;
- la concentration TBT_{tot} dans la colonne d'eau **dépassent la valeur seuil NQE-CMA = 1,5 ng/l (exprimée en cation TBT)**. Cette Concentration Maximale Admissible est directement comparable à un prélèvement ponctuel.

- Normes appliquées aux sédiments

Un important travail a également été réalisé dans le cadre de la DCE pour établir des standards de qualité dans les différents compartiments (eau, sédiment, biote). Dans le sédiment ou les MES, ce standard QS_{sed} (Quality Standard) est de $0,02 \mu\text{g/kg}$ pour le TBT cation (Commission Européenne, Bruxelles 2005).

- Normes appliquées aux sédiments de dragage

Comme il a été défini précédemment dans les réglementations autour Cd, il existe également des niveaux de référence N1 et N2 pour le TBT concernant la caractérisation de la qualité chimique des matériaux à draguer et la définition de la marche à suivre en terme d'études de sédiments contaminés et de solutions techniques. Dans le cas du TBT, les niveaux sont les suivants :

- Niveau 1 (N1) : valeurs inférieures à $100 \mu\text{g/kg}$, niveau au-dessous duquel l'immersion est autorisée sans autre étude que la caractérisation des sédiments. Ce niveau est 5000 fois supérieur au QS_{sed} .
- Niveau 2 (N2) : valeurs supérieures à $400 \mu\text{g/kg}$ correspondant au niveau au-dessus duquel l'immersion est susceptible d'être autorisée sous réserve que cette immersion soit la moins dommageable possible pour l'environnement.

Pour rappel, ce référentiel doit permettre, d'une part, d'harmoniser les interventions des services chargés du contrôle de la qualité de l'eau et, d'autre part, de fournir des éléments de référence clairs permettant aux maîtres d'ouvrage d'optimiser leurs projets, notamment leurs opérations de dragage (Legifrance.gouv.fr., 2010).

d. Effets des réglementations sur l'environnement : quelques cas d'étude

Depuis les interdictions d'utilisation du TBT, certains environnement ont vu leurs concentrations en BTs diminuer fortement, comme dans le fjord de Fiskebäckskill, où les concentrations en BTs ont diminuées jusqu'à 4 ordres de grandeurs entre 1987 et 2001 (Tableau 3). Néanmoins, de grosses anomalies en TBT persistent. En effet, plusieurs études ont montré que malgré la régulation du TBT, des anomalies sont toujours retrouvées dans les sédiments et particulièrement dans les zones de fortes activités marines comme les ports industriels et de plaisances ou les docks d'entretien des navires (Amouroux et al., 2000; Biselli et al., 2000; Choi

et al., 2009; Díez et al., 2006; Harino et al., 1998). Ces anomalies pourraient être expliquées par un relargage de TBT issu des peintures anciennes des navires et particulièrement des bateaux de plaisance (Lagerström et al., 2017).

Tableau 3 : Comparaison des concentrations en butylétains dans les eaux prélevées en 1987 et 2001 dans le fjord de Fiskebäckskill (Suède ; Tesfalidet, 2004).

Sampling site	Concentration (ng Sn/L)	
	Sampled 1987-05-18	Sampled 2001-06-01
Station 1		
MBT	< 50	4.31
DBT	97	0.77
TBT	260	0.3
Station 2		
MBT	< 50	5.9
DBT	81	0.6
TBT	410	0.6
Station 3		
MBT	< 50	3.8
DBT	< 12	0.4
TBT	< 12	0.1

Une autre étude dans le Golfe de Guayaquil (Brésil) a montré un enrichissement supérieur à 50 ng/kg dans les deux premiers centimètres du sédiment sableux, prélevé en 2009, sur 6 sites le long de la côte (Castro et al., 2012a). Cette étude indique également des concentrations en TBT atteignant 164,9 ng/kg de poids sec, chez *Stramonita haemastoma* (mollusque) en 2006 et 2010, sur les côtes sous influence portuaire dans le Sud du Brésil (Baie de Babitonga : Ingleses Beach : Castro et al., 2012b). Notons que la majorité des pays d'Amérique du Sud ne font pas partie des signataires de la convention de l'Organisation Maritime Internationale (OMI), ce qui laisse à penser qu'ils utilisent toujours le TBT. Une commercialisation non contrôlée dans certains pays, associée à la forte persistance du TBT dans les sédiments en font un problème environnemental pour les côtes sud-américaines (Castro et al., 2012b).

Le bassin d'Arcachon est une baie semi-fermée ; elle est donc sensible aux contaminations du fait d'un faible renouvellement des eaux marines. Dans un contexte fortement touristique, plusieurs pathologies ont été observées telles que la perturbation de la reproduction chez l'huître *Crassostrea gigas* ou encore la calcification de sa coquille et le processus d'imposex chez le gastéropode *Ocenebra erinacea* (Alzieu et al., 1981; Huet et al., 2005). Malgré la réglementation mise en œuvre ces dernières années, les pathologies observées prouvent l'existence d'une contamination faible mais persistante dans le bassin, avec des valeurs allant de 0,5 ng/l à 3,9 ng/l (Fernandez-Castro et al., 1996). Plus récemment, une surveillance d'un an

réalisée par Devier et al. (2005) dans la Baie d'Arcachon a montré des concentrations en TBT variant de 800 à 2400 ng/g p.s. dans le tissu des moules, avec une accumulation de TBT supérieure en période estivale. Est-ce dû à un « non respect » des législations ou bien à un relargage du sédiment ?

Au cours de mon stage de master 2, j'ai participé au projet CARTOCHIM, engagé dans le cadre du « Contrat de Baie », permettant l'expertise poussée de l'état de contamination chimique des sédiments de la Rade de Toulon. Ainsi, j'ai réalisé une étude sur la contamination spatiale et historique en étain et butyl-étain des sédiments de la Rade de Toulon dont les résultats ont été valorisés dans une revue internationale (Pougnat et al., 2014). Cette baie semi-fermée abrite différentes activités anthropiques (tourisme, base militaire, ports, plongée, rejet de STEU). Des valeurs de Sn comprises entre 1,3 et 112 mg/kg et de TBT entre 0,5 et 2700 µg/kg témoignent de la forte variabilité spatiale des concentrations dans la Rade de Toulon (Figure 9). Néanmoins, ce système reste sévèrement contaminé en BTs malgré les interdictions en vigueur depuis de nombreuses années. L'étude a montré l'existence de sources de contamination en TBT dans ces zones militaires et suggère que les concentrations en TBT (entre les niveaux N1 : <100 µg/kg et N2 : > 400 µg/kg) dans les dix premiers centimètres de la carotte de la zone militaire nécessitent des études approfondies sur l'impact de la remobilisation de ces sédiments. De plus, la Rade de Toulon étant draguée à des fins de réaménagement, il semble nécessaire d'effectuer des études sur l'impact potentiel du relargage du TBT et de mesurer les impacts écotoxicologiques sur les espèces autochtones.

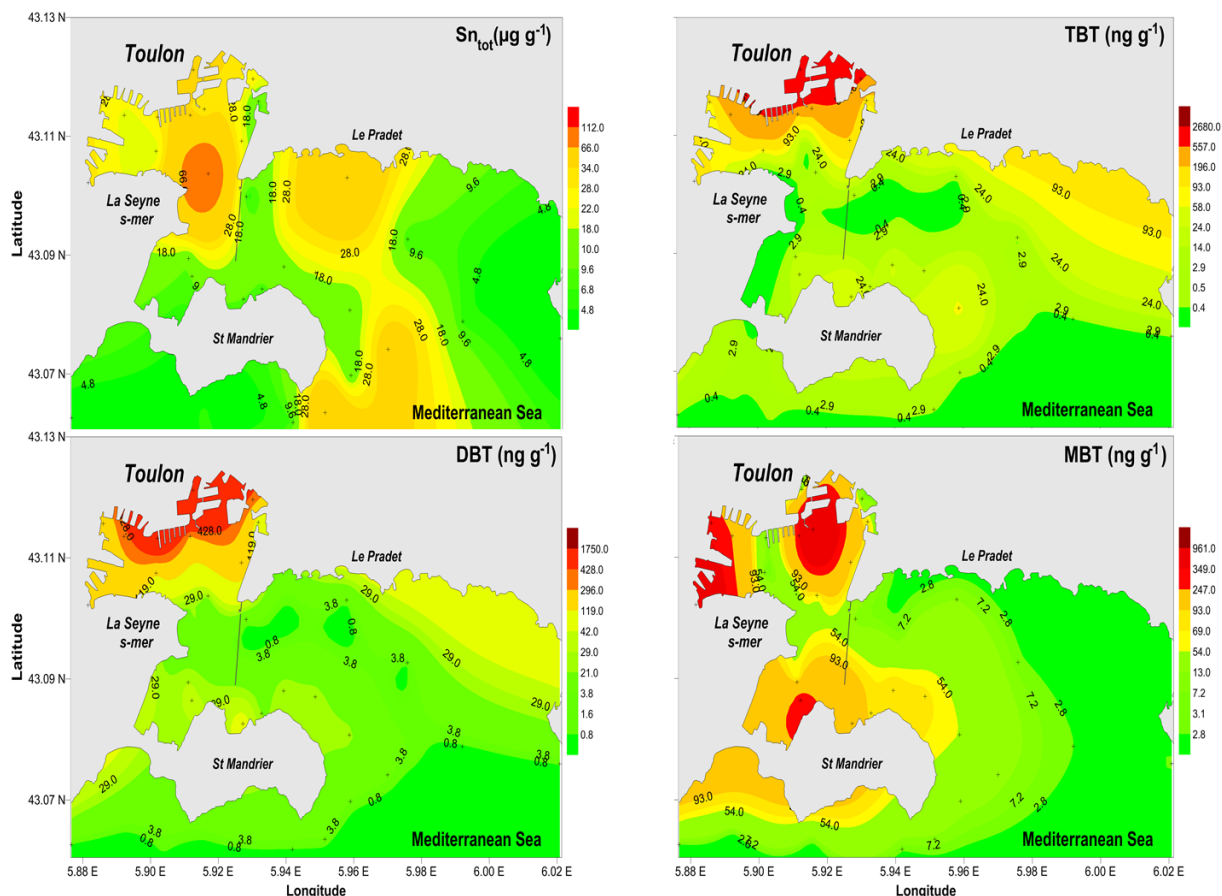


Figure 9 : Concentrations en étain (Sn) et butylétains (TBT, DBT et MBT) dans les sédiments de surface de la Rade de Toulon (0-5 cm : Pougnet et al., 2014).

V. Description de la zone d'étude : l'estuaire de la Gironde

1. Situation géographique et morphologie de l'estuaire

L'estuaire de la Gironde (Figure 10), situé dans le Sud-Ouest de la France, est le plus grand estuaire d'Europe Occidentale avec 625 km² de superficie (Salomon, 2002). Il fait partie du bassin hydrographique Adour-Garonne, identifié pour l'application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ; EU, 2000). Il est peu profond, entre 5 et 10 m sur l'ensemble de l'estuaire et supérieur à 10 m de profondeur pour les chenaux de navigation et proche de l'embouchure. L'estuaire est communément divisé en quatre zones distinctes (Figure 10), de l'amont vers l'aval :

- L'estuaire fluvial, caractérisé par la limite amont de la remontée de la marée dynamique depuis La Réole sur la Garonne et Pessac sur Dordogne sur la Dordogne jusqu'à leur confluence au niveau du Bec d'Ambès (PK26)

- L'estuaire amont, correspondant à la zone comprise entre le Bec d'Ambès (PK26) et Saint-Christoly (PK65)
- L'estuaire aval, compris entre Saint-Christoly (PK65) et l'embouchure de l'estuaire (Le Verdon/Royan)
- L'embouchure, ouverte sur la zone côtière (délimité par Le Verdon (rive gauche) et la ville de Royan (rive droite))



Figure 10 : Estuaire de la Gironde et ses affluents majeurs. PK : Point Kilométrique, distance en km (comptée positivement vers l'aval) depuis Bordeaux (PK0 ; Modifiée d'après Allen et al., 1972). L'étoile verte représente la vasière Ouest Gironde et l'étoile magenta représente la vasière Sud Gironde.

Il est à noter qu'il existe une classification différente pour les masses d'eau de transition girondines, définie par la DCE selon les Points Kilométriques (PK ; Figure 10):

- La masse d'eau « estuaire fluvial-Garonne aval », comprise entre le Bec d'Ambès et le PK-5 en amont de Bordeaux

La masse d'eau « Gironde centrale », comprise entre PK52 et PK86 (récemment redéfinie jusqu'au trait de côte : PK>100)

2. Dynamique intra-estuarienne

a. Influence marine sur l'hydrodynamique de l'estuaire de la Gironde

L'estuaire de la Gironde est un estuaire méso- à macrotidal (Hayes, 1975) soumis à un cycle de marée semi diurne (période de 12,5 heures) avec un marnage à l'embouchure oscillant entre 1,5 et 5,5 m. Sa morphologie en entonnoir permet la pénétration de 1.10^9 m^3 à 2.10^9 m^3 d'eau (Allen et al., 1977) au cours du flot (~40-80 fois supérieur au volume d'eau apporté par ses fleuves). L'onde de marée devient asymétrique au cours de son cycle, avec une phase de jusant plus courte que celle du flot (Sottolichio, 1999).

b. Influence fluviale sur l'hydrodynamique de l'estuaire de la Gironde

L'estuaire draine un bassin versant de 81 000 km² comprenant les trois sous bassins principaux : la Garonne, la Dordogne et l'Isle (Figure 11), à partir desquels sont calculés les débits entrants à la Gironde, grâce aux enregistrements de la Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL Aquitaine). Les débits de l'Isle sont enregistrés à la station Abzac, ceux de la Dordogne à la station Pessac sur Dordogne et les débits de la Garonne sont mesurés à la station Tonneins, proche de La Réole, soit plus de 90 km en amont de la confluence (Bec d'Ambès ; PK26) de la Garonne avec la Dordogne. Les débits hydriques de la Garonne ont donc été corrigés par une augmentation de 9,5 % comme suggéré par Schäfer et al. (2002a) afin de tenir compte des apports hydriques du bassin versant entre Tonneins et le PK26 (Figure 10). Le débit annuel moyen corrigé de la Garonne (~600 m³/s), ajouté au débit moyen de la Dordogne (~300 m³/s) et de l'Isle (<50 m³/s), confère à l'estuaire de la Gironde, un débit moyen annuel d'environ 950 m³/s (Figure 11 ; DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE). Il est à noter que la tendance des débits hydriques moyens annuels est à la baisse (Figure 11). Ceci peut s'expliquer par une diminution de la pluviométrie,

une contribution plus faible de la fonte des neiges et des prélèvements pour l'irrigation élevés, conduisant à une augmentation du nombre de jours d'étiage depuis les années 1990.

Le temps de résidence des eaux de l'estuaire varie selon les conditions hydrologiques d'une vingtaine de jours lors des crues, pendant lesquelles le débit de la Gironde peut atteindre jusqu'à 6500 m³/s et entre 80 et 90 jours en étiage, où les débits sont proches de 200 m³/s (Castaing et Jouanneau, 1979).

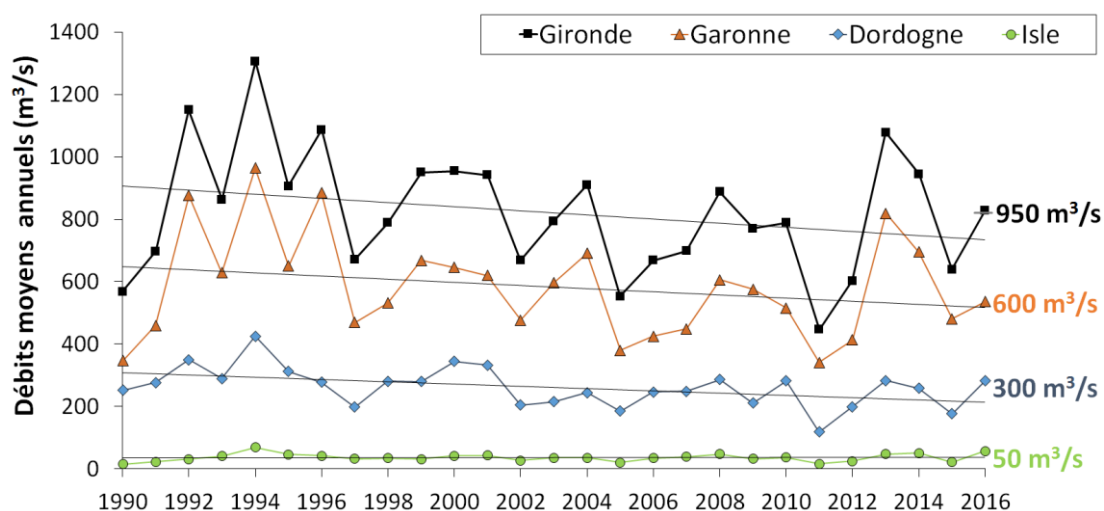


Figure 11 : Débits journaliers de la Gironde (Garonne corrigée + Dordogne + Isle) pour la période 2001-2015 (données DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE).

c. Le « bouchon vaseux »

L'estuaire de la Gironde est caractérisé par la présence d'une zone de turbidité maximale (ZTM), appelée régionalement « bouchon vaseux » et pouvant s'étendre sur des dizaines de kilomètres. Cet estuaire macrotidal est caractérisé par une grande zone de turbidité maximale (ZTM), générée par l'asymétrie des marées, qui se déplace le long de l'axe amont-aval en fonction du débit et des cycles des marées (Sottolichio et Castaing, 1999). La position de ce bouchon vaseux dépend des conditions hydrologiques de l'estuaire. Lors des conditions d'étiage, il a tendance à remonter vers l'amont de l'estuaire fluvial jusqu'à Portets (Figure 10 ; Figure 12), et pendant des conditions de forts débits, il se déplace vers l'aval où il peut être expulsé de l'estuaire en situation de crue (Allen et al., 1972; Castaing et Allen, 1981; Sottolichio et Castaing, 1999).

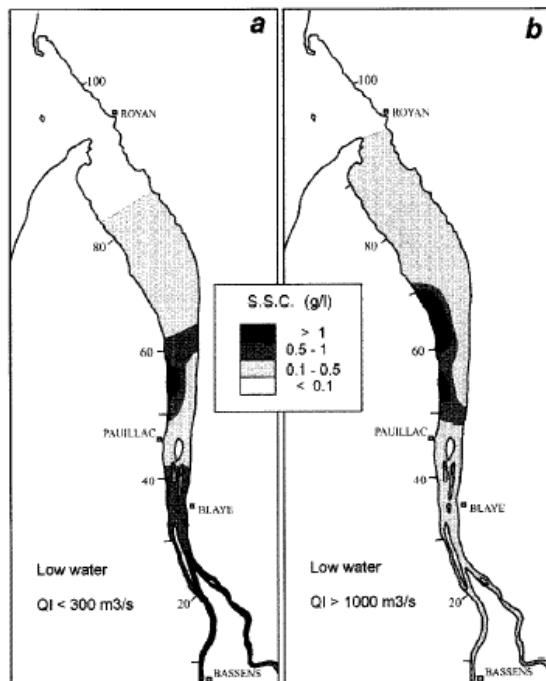


Figure 12 : Distribution des concentrations en matières en suspension (MES) en surface, mesurées au cours de deux situations hydrologiques contrastées (a) faible débits, (b) débit moyen (Sottolichio et Castaing, 1999).

Sur la base de publications antérieures (Abril et al., 1999; Bassoulet et Le Hir, 1998; Robert et al., 2004a), une classification verticale selon le gradient de turbidité a pu être définie afin de décrire le bouchon vaseux de l'estuaire de la Gironde Figure 13 :

- La couche de la surface, appelée « eau turbide » ou « Turbid Water » (TW) caractérisée par des MES < 50 g/l.
- La couche très instable retravaillée à l'échelle des temps de marée, appelée « crème de vase liquide » ou « Liquid Mud » (LM) et caractérisée par des concentrations $50 < \text{MES} < 250$ g/l. C'est dans cette couche et pour des MES ≈ 100 g/l qu'apparaît l'anoxique (concentration nulle en oxygène ; Abril et al., 2000).
- La couche de « crème de vase indurée » ou « Soft Mud » (SM), où l'on retrouve des concentrations $250 < \text{MES} < 500$ g/l. Elle est soumise à des forces supérieures au cycle tidal appelées cycles de « mortes-eau/vives-eaux » (marée d'amplitude inférieure ou supérieure à la moyenne) ou « neap-spring » (Abril et al., 1999). Les période d'étiages sont particulièrement favorables au développement de cette crème de vase. La dernière couche caractérisée par des « sédiments consolidés » ou « consolidated sediment » (CS), comprend les concentrations en MES > 500 g/l. Elle est considérée comme permanente, c'est-à-dire ne pouvant être reprise par les courants de fond de l'estuaire.

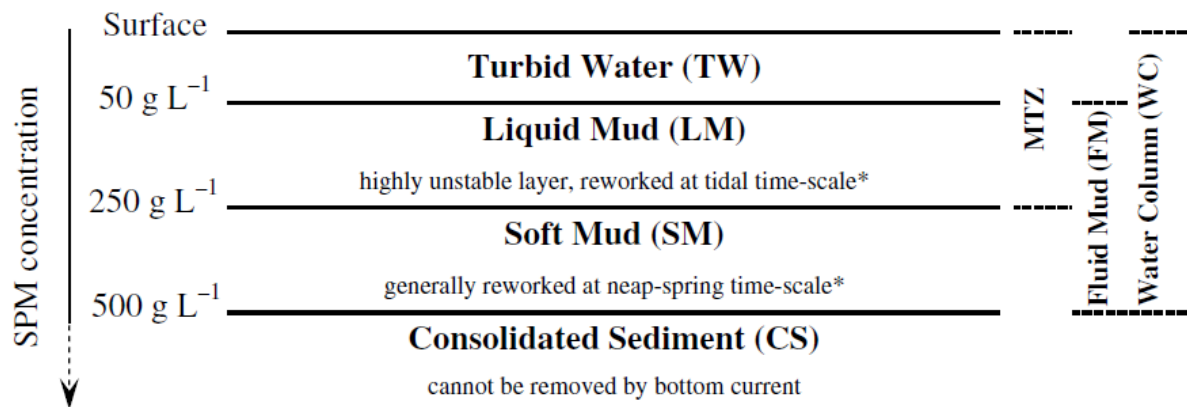


Figure 13 : Représentation schématique des couches de densité dans la colonne d'eau de l'estuaire de la Gironde (Audry et al., 2006, d'après Abril et al., 1999 et Robert et al., 2004). MTZ: zone de turbidité maximale, SPM: matières en suspension, TW : eau turbide, LM : crème de vase liquide, SM : crème de vase indurée et CS : sédiment consolidé.

Ces caractéristiques autour de la turbidité font de l'estuaire de la Gironde l'un des estuaires les plus turbides d'Europe, avec un taux de MES > 500 mg/l (Sautour et Castel, 1995), dans lequel la production primaire est fortement réduite en raison de la limitation de la pénétration de la lumière. Castaing et Jouanneau (1979) ont par ailleurs estimé le temps de résidence des particules dans la colonne d'eau entre 1 et 2 ans dans l'estuaire de la Gironde. De plus, à partir des mesures de turbidité, Jouanneau et al. (1990) donne une estimation de masse du bouchon vaseux comprise entre 4 et 6 Mt.

d. Gestion des sédiments et dynamique d'entretien des chenaux de navigation

Les nombreux usages que représente l'estuaire de la Gironde pour les activités anthropiques, nécessitent la mise en place de plans d'action de dragage intensifs et adaptés à la dynamique sédimentaire (position du bouchon vaseux). Le trafic maritime de l'estuaire de la Gironde impose un entretien permanent des chenaux de navigation. Il répond également à des besoins liés à la pêche et l'aquaculture, la potabilité de l'eau de nappe et à l'entretien des prises d'eau de refroidissement de la centrale nucléaire du Blayais. Par exemple, les opérations de dragages au cours des années 2000-2013 représentent un volume moyen dragué annuellement de 8,7 Mm³ (SMIDDEST, 2016). D'importantes variations interannuelles peuvent avoir lieu comme en 2010 avec 6,3 Mm³ et en 2012 11,7 Mm³. De plus, des opérations spécifiques peuvent s'ajouter comme celles ayant pour but d'empêcher l'obstruction des prises d'eau nécessaires au refroidissement de la centrale nucléaire du blayais (PK52) et représentent des volumes d'environ 50 000 m³/an en moyenne (SMIDDEST, 2016).

Les zones de clapages (dépôts) des sédiments dragués sont définies pas le Grand Port Maritime de Bordeaux (GPMB ; Figure 14). Elles doivent être situées en aval de la zone draguées et répondent uniquement à un objectif économique puisqu'elles sont localisées à une distance minimale entre la zone draguée et la zone de dépôt (SMIDDEST, 2016).

En pratique, 17 zones de dépôt sont autorisées dans l'estuaire (Figure 14). Néanmoins, seulement 4 sites reçoivent près de 80% des volumes dragués : 1.8, 2.4, 3.4 et 3.7, en lien avec les volumes dragués sur les secteurs proches (Figure 14).



Figure 14 : Localisation des zones de clapages (source : GPMB ; SMIDDEST, 2016a).

L'impact potentiel des opérations de dragage/immersion sur la remobilisation de Cd a été évalué pour l'année 2001 au cours des travaux de thèse de Robert (2003). Il a estimé entre 20

et 40 % des flux totaux de Cd mesurés en aval de l'estuaire, issus de la remise en suspension anthropique de sédiment. En effet, la désorption des particules remise en suspension par la drague est optimisée par la dispersion des particules sur l'ensemble de l'estuaire lors du clapage (Blanc, 2016). De plus, dans l'estuaire de la Gironde, tout apport et/ou remise en suspension de Cd particulaire représente une source additionnelle potentielle en Cd_d , de par la réactivité intra-estuarienne (Robert, 2003). En effet, les sédiments de surface de l'estuaire montrent des concentrations en $Cd_p > 0,2$ mg/kg, en accord avec un potentiel de désorption de Cd lors de la remise en suspension des particules estuariennes (Figure 15).

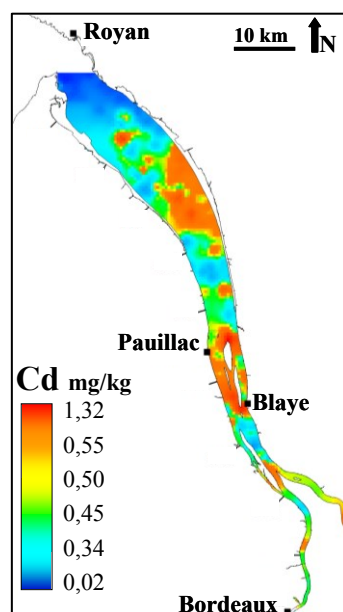


Figure 15 : Distribution spatiale des concentrations en cadmium particulaire (Cd ; mg/kg) dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Gironde (Larrose et al., 2010).

e. Flux de carbone organique particulaire (COP)

De par leur position, les estuaires reçoivent des flux de matière organique particulaire (MOP) issus du continent et de l'océan auxquels s'ajoute une production primaire autochtone estuarienne. Dans l'estuaire de la Gironde, le carbone organique particulaire (COP) des MES provient à 98 % de COP d'origine terrestre et à 2 % de COP d'origine phytoplanctonique (Savoye et al., 2012). La MOP terrestre est composée à 96,4 % de COP réfractaire issu du bouchon vaseux (avec une teneur en COP dans le bouchon vaseux, très faible et constante, de 1,5% ; Etcheber et al., 2007) et à 1,6 % de COP labile et réfractaire issu d'évènements de crue. Le COP planctonique peut, quant à lui, être d'origine fluvial (0,1 %), estuarienne (0,8%) et marine (1% ; Savoye et al., 2012). Cependant, cette faible contribution du COP

phytoplanctonique est une caractéristique de l'estuaire de la Gironde et contraste avec d'autres grands estuaires tempérés (e.g. estuaires de la Loire et de la Seine ; Etcheber et al., 2007).

A l'embouchure de l'estuaire, les flux de COP ont été identifiés à 96 % d'origine terrestre et 4 % d'origine phytoplanctonique. Ces différences de composition seraient issues d'une perte de COP sous forme dissoute et de CO₂ et d'un piégeage dans les sédiments. Un flux net de COP exporté par l'estuaire de la Gironde a été estimé à 48 150 tC/an, avec 46 200 tC/an de MOP d'origine terrestre et 1950 tC/an d'origine phytoplanctonique sur la période 1990-1999. Cet apport de COP à la zone côtière est peu biodisponible pour les réseaux trophiques pélagiques et benthiques (Savoye et al., 2012).

f. Communauté planctonique de l'estuaire

La présence d'un maximum de turbidité dans les estuaires méso- et macrotidaux influence de nombreux processus biologiques dans la colonne d'eau tels que la production primaire, à la base des chaînes alimentaires classiques (Abril et al., 2002; Etcheber et al., 2007; Irigoien et Castel, 1997a). Dans l'estuaire de la Gironde, la production de chlorophylle a (Chl-a ; indicateur de la quantité végétale vivante ; Jespersen et Christoffersen, 1987) est limité par la forte turbidité (e.g. 0,2 µg/l ; Etcheber et al., 2007) par rapport à la plupart des systèmes estuariens.

Le plancton joue un rôle clé dans la productivité des estuaires. Le phytoplancton transforme le carbone et les nutriments inorganiques en matière organique biodisponible et le zooplancton contribue au transfert de cette production primaire vers les niveaux trophiques supérieurs, y compris les poissons commerciaux (Lobry et al., 2008; Selleslagh et al., 2012). Dans l'estuaire de la Gironde, très hétérotrophes, la production primaire a été estimée à 10 gC/m²/an par (Irigoien et Castel, 1997b) mais reste très limitée par la forte turbidité. Le zooplancton est également connu pour être le vecteur le plus important de transfert de carbone des détritivores aux prédateurs supérieurs (Lobry et al., 2008; Tackx et al., 2003). À l'échelle de l'estuaire, la distribution du zooplancton s'explique classiquement par le gradient de salinité (Baretta et Malschaert, 1988; Mouny et Dauvin, 2002; Sautour et Castel, 1995; Tackx et al., 2003). Néanmoins, David et al. (2016) ont récemment mis en évidence la contribution significative des habitats intertidaux à la structuration du zooplancton. En effet, malgré leur faible superficie, ces habitats, représentent une source particulièrement importante de producteurs primaires qui alimentent la chaîne alimentaire pélagique via les communautés de zooplancton consommées

par les poissons planctophages. Ainsi, les communautés de zooplancton vivant dans l'estuaire sont principalement structurées par le gradient de salinité (répartition) ainsi que les habitats estuariens (abondance ; e.g. Figure 16 ; David et al., 2016).

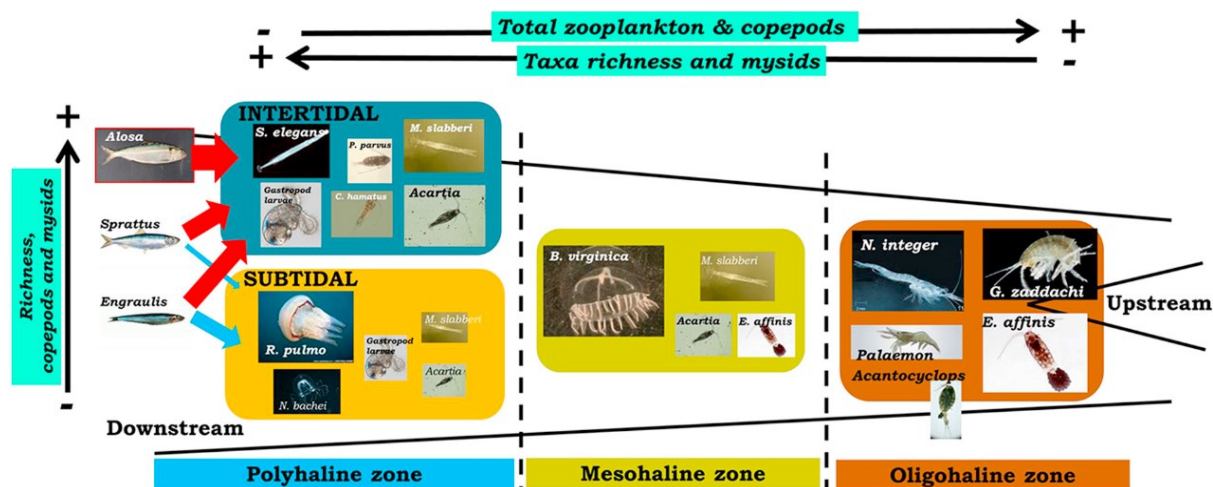


Figure 16 : Structure de la communauté zooplanctonique en été dans l'estuaire de la Gironde : implications pour les poissons zooplanctonivores (David et al., 2016).

3. Flux nets particuliers expulsés en zone côtière

L'estimation des flux nets de MES sortant de l'estuaire est complexe. En effet, les particules arrivant dans l'estuaire vont intégrer le bouchon vaseux et suivre sa migration. Plusieurs méthodes indirectes ont été employées afin d'estimer la circulation et les transports des particules sédimentaires expulsées par l'estuaire de la Gironde. L'une d'entre elle consiste en l'analyse d'images satellites dont le signal est calibré par des mesures de concentration en MES in situ et simultanées (Froidefond et al., 1998). Néanmoins cette méthode permet principalement d'apprécier l'extension du panache turbide et non d'estimer quantitativement les flux nets particuliers. Dabrin (2009) a mis en place d'une méthode permettant d'accéder directement aux flux résiduels (flux nets) d'eau, de particules et de métaux lors d'un cycle complet de marée (12h30) pour l'estuaire de la Gironde. Cette méthode est basée sur le couplage de mesures par courantomètre Doppler avec des prélèvements in situ de MES à l'embouchure de l'estuaire. Ainsi, en 2007, Dabrin (2009) a pu estimer un flux net particulier exporté en zone côtière de 1,61 Mt, ce qui reste cohérent avec les estimations comprises entre 0,5 et 1,5 Mt/an faites par Castaing (1981) et Jouanneau (1982). De plus, les flux bruts de particules apportés par la Garonne et la Dordogne étaient de 1,13 Mt en 2007. Les résultats de Dabrin (2009) suggèrent alors qu'une partie du bouchon vaseux (~0,48 Mt) a été expulsé en zone

côtière cette même année soit environ 8 à 12 % du bouchon vaseux dont la masse est estimée entre 4 et 6 Mt (Jouanneau et al., 1990).

Sous l'influence des vents et des courants de surface et de fond, ces expulsions de matières solides favorisent la création de deux zones de décantation des particules sur le proche plateau continental : la vasière Ouest Gironde (Figure 10; Parra et al., 1998, 1999), et la vasière Sud Gironde (Figure 10; Allen et Castaing, 1977; Lesueur et al., 2001). Ces vasières seraient alimentées par un tiers du flux net annuel en MES de la Gironde. L'analyse d'une carotte réalisée dans la vasière Ouest Gironde a par ailleurs permis d'établir des bruits de fond géochimiques régionaux pour de nombreux ETM_p et notamment pour le cadmium (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011).

4. Relation historique et fragile entre l'estuaire de la Gironde et la conchyliculture girondine : cas du cadmium et des butylétains

a. Contamination historique en cadmium du continuum Riou-Mort-Lot-Garonne

L'estuaire de la Gironde est connu pour sa pollution polymétallique notamment en cadmium (Cd), mais également en zinc (Zn), cuivre (Cu), arsenic (As) et mercure (Hg) dont la source fut identifiée à environ 350 km à l'amont de l'estuaire de la Gironde, au niveau du bassin versant de Decazeville en Aveyron (Blanc et al., 1999; Latouche, 1988, 1992; Schäfer et Blanc, 2002; Schäfer et al., 2006 ; Figure 17). Cette pollution historique dans le continuum Lot-Garonne-Gironde est liée aux activités de retraitement des minerais de Zn à Viviez en Aveyron de la Société des Mines et de Fonderie « Vieille Montagne » devenue « Umicore ». C'est essentiellement le lessivage des boues stockées sur les crassiers et les nappes superficielles qui furent et sont toujours responsables de la pollution chronique du Lot (Coynel et al., 2009).

A ce titre, l'équipe TGM-UMR EPOC de l'Université de Bordeaux, s'est vue confier, par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, la quantification et l'évolution, depuis 1998, des flux annuels de Cd (et Zn) sur quatre sites stratégiques du tronçon Riou-Mort/Lot/Garonne. Cette synthèse s'appuie également sur les études, menées entre 1990 et 1998 par le Département de Géologie et Océanographie (actuel UMR EPOC), sur le suivi des flux de Cd à l'aval du Lot et de la Garonne (conventions de recherche avec l'Agence de l'Eau Adour-Garonne). Les sites suivis sont identifiés sur la Figure 17 :

- le **Riou-Mort** à Viviez (affluent du Lot fortement contaminé, bassin de Decazeville) depuis 1998,
- le Lot à **Le Temple sur Lot** (exutoire du Lot) depuis 1990,
- la Garonne à **Port Sainte Marie** (en amont de la confluence Lot-Garonne) et à **La Réole** (limite amont de la marée dynamique) depuis 1990.

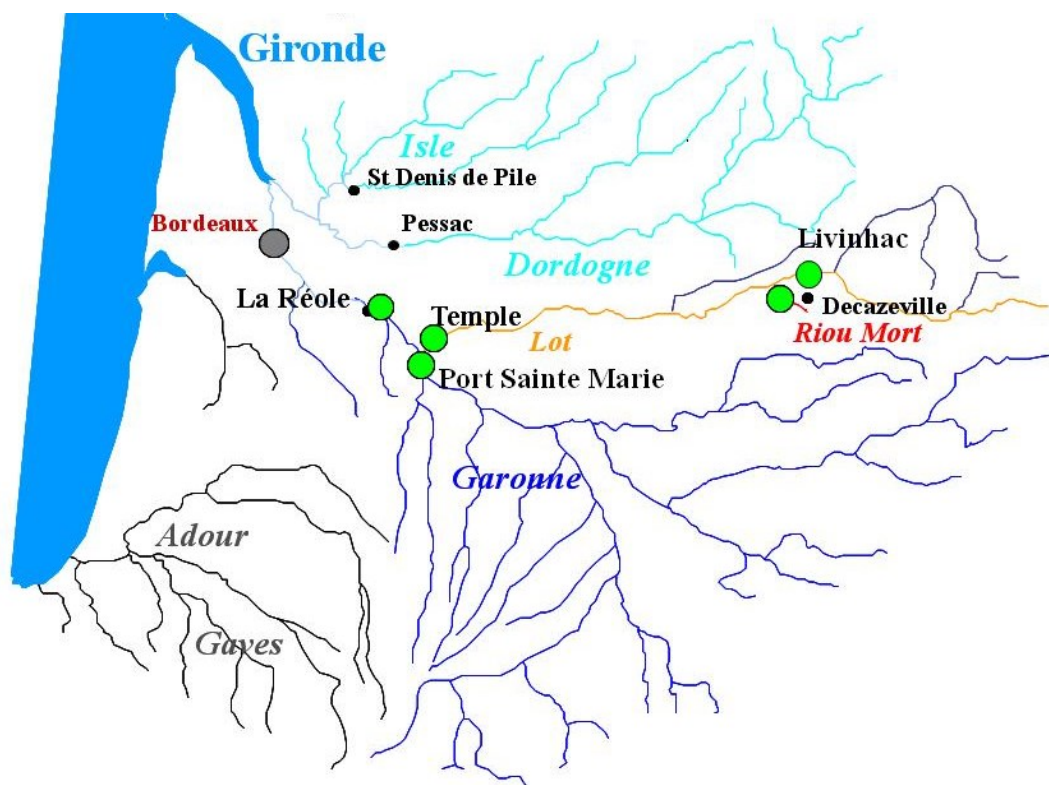


Figure 17 : Localisation des stations de prélèvement et de mesure sur la Garonne (Port Sainte Marie et La Réole), le Lot (Le Temple sur Lot) et le Riou-Mort (Viviez, pont de Joany ; Bossy et al., 2013).

Sur ces quatre sites, des prélèvements journaliers d'eau brute sont effectués pour déterminer la variabilité temporelle des concentrations de Matières En Suspension (MES) et quantifier précisément les flux annuels. Ce suivi apporte des informations précises sur l'évolution à long terme de la contamination polymétallique et principalement cadmifère apportée à l'estuaire de la Gironde. Malgré l'arrêt de cette activité depuis 1987, les nombreux dépôts issus de cette activité lors du dernier siècle sont lessivés par les eaux de pluie et contribuent aux flux en Cd dissous (Cd_d ; Figure 18) et particulaires (Cd_p ; Figure 19).

Le rapport 2012 du suivi de la contamination de l'équipe TGM (Bossy et al., 2013), a montré que les flux en Cd_d sont hauts et relativement stables entre 1990 et 2000, puis diminuent pour atteindre un niveau stable depuis 2005 pour les stations La Réole, Port Sainte Marie et Le Temple (avec des valeurs faibles, respectivement de 0,2 à 0,3 t/an, 0,09 à 0,15 t/an et 0,09 à

0,18 t/an). En 2005, les flux en Cd_d sur le Lot et la Garonne ont atteint un minimum jamais observé depuis 1990, s'expliquant par une absence de crue cette année-là. Néanmoins les tendances des flux en Cd_d sont à la diminution, depuis 2005, sur l'ensemble des sites de prélèvement (Figure 18). Cependant, malgré cette baisse, le flux en Cd_d du Lot représente encore 50 % du flux à La Réole alors que le débit de la Garonne est environ 5 fois supérieur à celui du Lot (Bossy et al., 2013).

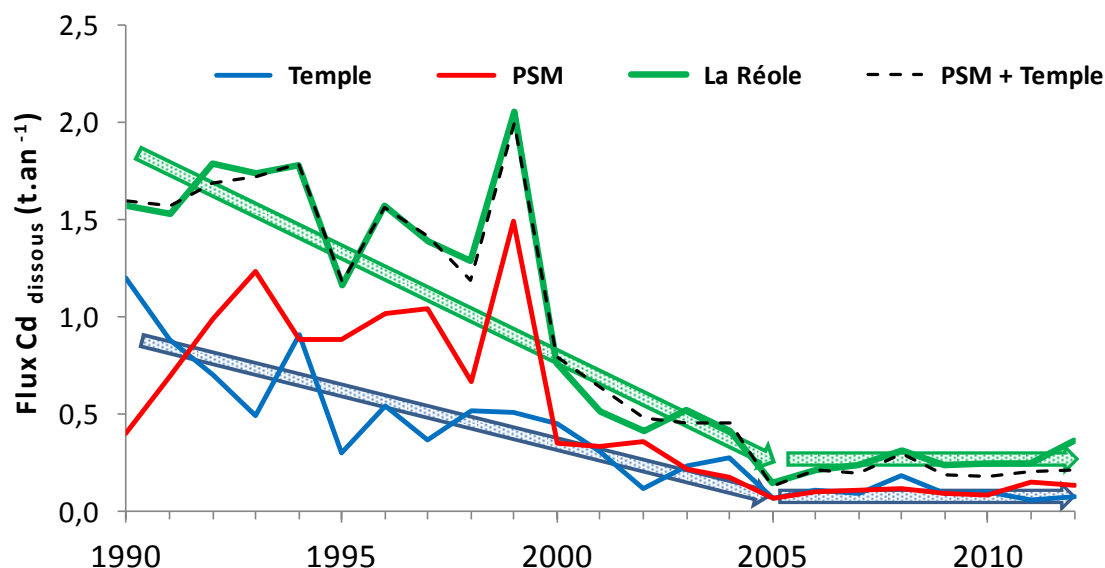


Figure 18 : Evolution et tendance des flux de Cd dissous ($t.an^{-1}$) dans le Riou-Mort, dans le Lot (**Le Temple sur Lot**) et dans la Garonne (**La Réole** et **Port Sainte Marie**) pour la période 1990 à 2012 (Bossy et al., 2013).

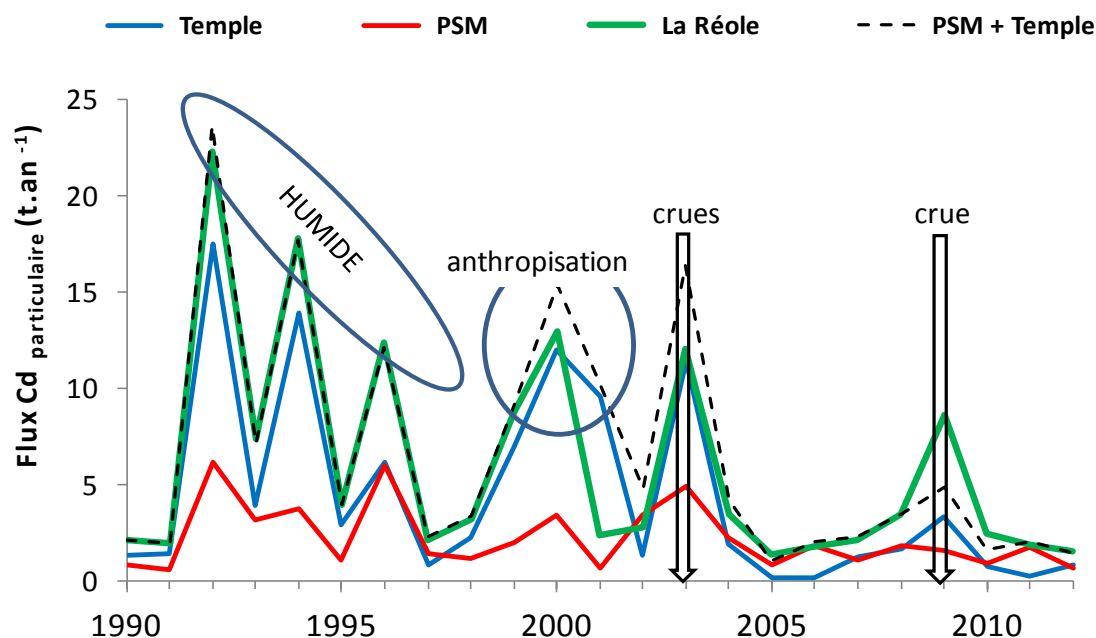


Figure 19 : Evolution des flux de Cd particulaire ($t.an^{-1}$) dans le Lot (**Le Temple sur Lot**) et dans la Garonne (**La Réole** et **Port Sainte Marie**) pour la période 1990 à 2012. La courbe en pointillés représente la somme des flux à Port Sainte Marie et à Le Temple sur Lot (Bossy et al., 2013).

Le suivi de la contamination en Cd_p a montré quant à lui que les flux en Cd_p sont majoritairement contrôlés par l'hydrologie et le transfert de MES (Figure 19). Les années s'écartant de cette tendance correspondent à des périodes de travaux effectués sur les écluses du Lot (Audry et al., 2004a), l'ouverture de barrages lors de crues (Coynel et al., 2007). Ce constat montre la forte influence des travaux "ponctuels" (2001 ; Figure 19) et de l'érosion des sédiments naturels et de barrages observée lors de la crue exceptionnelle de décembre 2003 (Figure 19), sur le Lot et sur les flux de Cd transportés vers l'aval au niveau du site d'échantillonnage. De plus, en terme de bilan de masse, la différence entre le flux mesuré à La Réole et la somme des flux à Temple et Port Sainte Marie montre qu'entre la confluence du Lot-Garonne et la station de La Réole, une masse de Cd a été stockée pour les années 2000 à 2004 (17,6 tonnes) dont 8 tonnes en 2001 et également déstockée (3,8 tonnes) en 2009, dû aux crues de fortes intensités cette année-là après une succession d'années sèches. Ce suivi sur long terme du système Riou-Mort/Lot/Garonne représente une base de données exceptionnelle concernant le suivi de la contamination en Cd arrivant à l'estuaire de la Gironde. Les résultats montrent néanmoins qu'il reste un travail d'amélioration à faire sur les apports de Cd_d provenant du Lot et du Riou-Mort, malgré la tendance à la diminution de ces dernières années (Bossy et al., 2013).

b. Impact écotoxicologique de la contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde

- Arrêt de la conchyliculture Girondine

En 1968, l'ostréiculture de l'estuaire était en plein essor dans les petits ports du Verdon, de Neyran, Talais, Saint-Vivien, Jau-Dignac-et-Loirac et Valeyrac. Ainsi, sur la rive gauche, on comptait 1194 parcs de captage, 382 parcs d'élevage, 9 parcs d'affinage et d'expédition. L'ensemble représentait 672 hectares. Malheureusement, en 1968, une maladie affecte les branchies des huîtres de la Gironde ; puis, à partir de 1970, un virus détruit la presque totalité des gisements. En 1971-1972, une campagne de repeuplement a été lancée avec des huîtres japonaises *Crassostrea gigas*. Néanmoins, deux événements forts ont marqué la fin de l'activité ostréicole girondine :

- Le Grand Port Maritime de Bordeaux décide de créer le terminal conteneurs au Verdon en 1976, ce qui entraîne le remblaiement des marais et la destruction des parcs ostréicoles.

- La contamination par le cadmium de l'estuaire de la Gironde, révélée à la fin des années 70 par le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO), ce qui conduit en 1996 au classement conchylicole des eaux estuariennes en zone D, interdisant la récolte des bivalves à des fins de consommation, « reparcage » ou purification (décret préfectoral 18/11/1996 ; Figure 20). En effet, à cette période, les concentrations en Cd dans les moules et les huîtres de l'estuaire dépassaient 16 fois la norme fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fixée jusqu'en 2001, à 10 µg/g ps. Aujourd'hui cette norme européenne relative au classement de salubrité est de 5 µg/g p.s. de Cd dans les huîtres (ou 1 µg/g p.f., Norme 466/2001/CE).

En 2001, 369 entreprises conchylicoles étaient installées en Gironde. Hormis une dizaine d'exploitations en Nord-Médoc, ces entreprises sont maintenant concentrées principalement autour du bassin d'Arcachon.

- Les huîtres : proxy de la qualité de l'eau face à la contamination en cadmium

De par sa forte capacité à bioaccumuler les métaux via des processus directs, trophiques et respiratoires (Bendell and Feng, 2009; Geffard et al., 2007; Lekhi et al., 2008), l'huître creuse *Crassostrea gigas* est un marqueur biologique de la contamination cadmifère sur-mesure à l'étude de la contamination en Cd de l'estuaire de la Gironde (Baudrimont et al., 2005, 2016). Enregistrée par le RNO (devenu le RNO-ROCCH en 2008) depuis le début des années 1980, la contamination en Cd des huîtres sauvages de la côtes Aquitaine permet d'avoir un regard biologique sur l'évolution de la contamination environnementale en Cd. Le suivi de la contamination en Cd des huîtres sauvages de l'estuaire de la Gironde est réalisé sur trois sites : Bonne Anse/Palmyre, Pontailac et La Fosse qui s'apparente le plus à la réactivité intra-estuarienne (Figure 20).

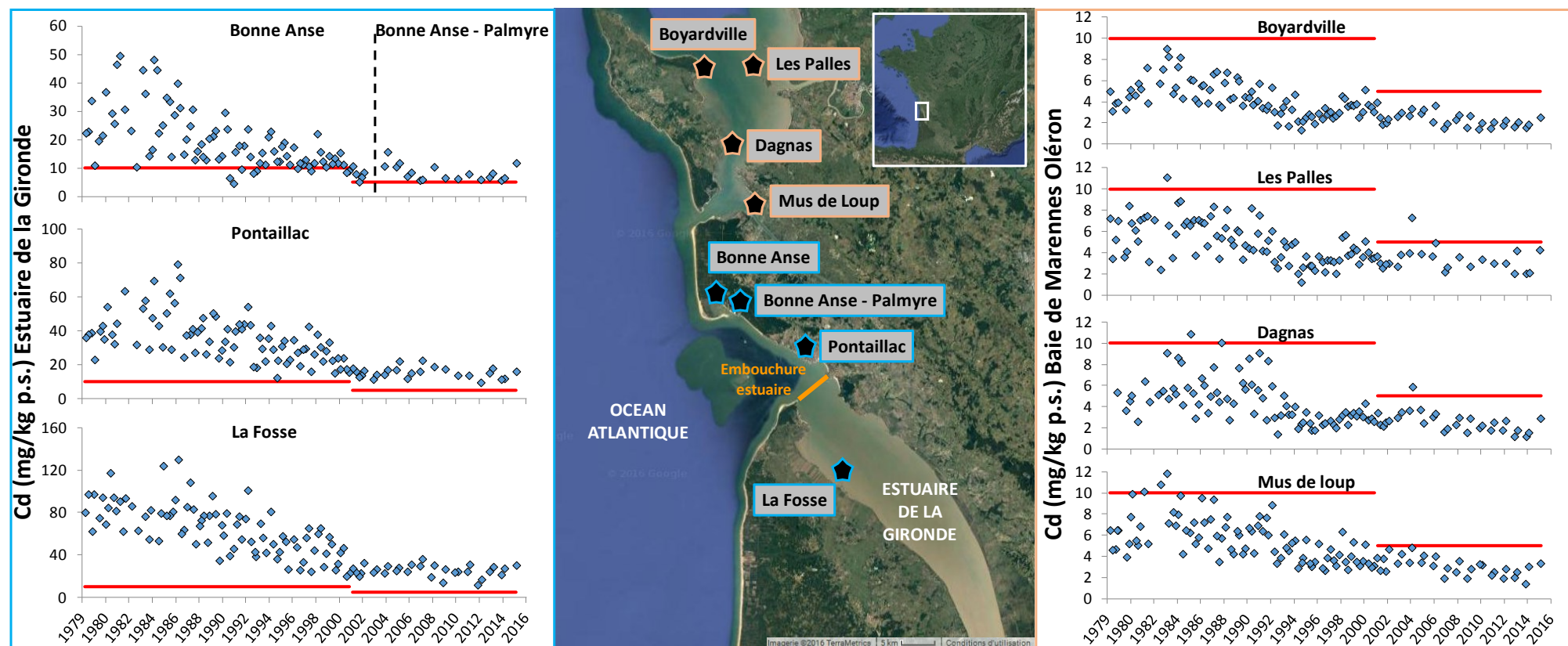


Figure 20 : Données du suivi RNO-ROCCH de l’Ifremer, entre 1979 et 2016, des concentrations en cadmium dans les huîtres creuses (*Crassostrea gigas*) de 3 sites de surveillance sur l’Estuaire de la Gironde (Bonne Anse, Pontailiac, et La Fosse) et 4 sites de surveillances en Baie de Marennes Oléron (Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus de loup). Le trait rouge représente la norme de limite de consommation fixée à 5 mg/kg p.s.

Dans l'estuaire de la Gironde, les concentrations en Cd des huîtres sauvages à Bonne Anse, Pontailiac et La Fosse (Figure 20) ont atteint des valeurs jusqu'à 30 fois supérieures au seuil réglementaire de consommation de 5 mg/kg de p.s. (CE No.466/2001). Pour les trois sites de prélèvement, les concentrations en Cd dans les huîtres creuses diminuent globalement depuis le milieu des années 1980 (Figure 20). Depuis 2005 à Bonne Anse, les concentrations en Cd sont très proches du seuil réglementaire. A Pontailiac, les concentrations tendent fortement à se rapprocher du seuil à partir de 2008 tout en restant au-dessus de ce dernier. A La Fosse, la contamination des huîtres reste au même niveau depuis 2001. De plus, les études précédentes menées par Dabrin (2009) et Strady (2010) ont montré que 10 à 33 % des flux nets annuels en Cd_d sortant de l'estuaire de la Gironde sont susceptibles d'atteindre la baie de Marennes Oléron par le pertuis de Maumusson. Les MES de la zone sud de la baie présentent des enrichissements ponctuels en Cd_p correspondant à des épisodes hydrologiques de crue en Gironde. Lorsque ce Cd_p se désorbe des MES, il se retrouve alors en phase dissoute et le plancton le recycle dans la baie. L'estuaire de la Gironde contribue donc à la contamination des huîtres de la baie de Marennes Oléron par voie directe et trophique (Dabrin, 2009; Strady et al., 2011a). Il semble alors indispensable de suivre également l'évolution des concentrations en Cd des huîtres aux sites de surveillance du RNO-ROCCH : Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus de Loup (Figure 20).

- Réouverture des parcs à huîtres de la Pointe du Médoc : un espoir économique et écologique pour l'estuaire de la Gironde

Entre mon master 2 et ma thèse, j'ai pu participer activement au projet scientifique et technique visant à réimplanter la conchyliculture dans le Médoc. Ce travail, réalisé en étroite collaboration avec la communauté des communes de la Pointe du Médoc, l'Université de Bordeaux (équipes Ecotoxicologie Aquatique : EA et TGM), les autorités maritimes et l'association CURUMA, a donné lieu à la publication d'un **arrêté préfectoral, en 2014, reclassant l'estuaire de la Gironde en zone B**. La réouverture de certains parcs à huîtres médocains pour l'affinage de huîtres est aujourd'hui de nouveau possible mais sans en autoriser la culture.

Les principaux résultats obtenus à partir d'un échantillonnage bimensuel sur an (sept. 2012 à sept. 2013), d'un marais test (bassin EMB1), ont permis de proposer un fonctionnement

général du bassin (Pouget et al., 2013). Ce travail a montré des échanges entre les phases dissoutes et particulaires. Toutefois, trois principaux processus contrôlant les concentrations et la spéciation des ETM ont été mis en évidence dans le bassin EMB1 :

1 : apport d'une eau estuarienne contenant des ETM dissous et particulaires

2 : apport d'eau météorique et de particules issues de l'érosion des berges diluant respectivement, les concentrations en Cd_d et Cd_p

3 : Une floraison algale relativement faible mais présente en 2013

Le paramètre important de l'étude est la pluviométrie intense au cours de l'année 2013 (Annexe 6), qui implique une forte dilution des eaux et des particules par l'effondrement des berges du bassin. Après ce phénomène de dilution en début 2013, les concentrations en Cd_p ne retourneront jamais à leurs valeurs maximales enregistrées en juin 2012 et globalement les valeurs de Cd_d restent en dessous des tendances de la Gironde et celles de Cd_p atteignent des valeurs proches du bruit de fond géochimique de la Gironde. Au cours de cette étude, la chlorophylle-a indique la présence de floraisons algales éphémères qui ne sont pas assez significatives pour expliquer complètement le comportement des métaux. Un suivi des concentrations en Cd dans les bassins de la Pointe du Médoc, au cours d'une année moins humide que 2013, aurait probablement permis de montrer le rôle prépondérant des floraisons algales dans la redistribution de Cd entre les phases dissoutes et particulaires et sur sa biodisponibilité (Pouget et al., 2013).

c. Contamination en étain et butylétains de l'estuaire de la Gironde et de son bassin versant

- Contamination historique en étain du continuum Riou-Mort-Lot-Garonne

Le travail de Gardes, (2016; stage master 2), sur le bassin versant de la Garonne, a permis de synthétiser la banque de données acquise entre 2004 et 2015 du suivi de l'équipe TGM, effectué sur la Garonne à La Réole (suivi expliqué dans la partie V ; Figure 17). La concentration moyenne en Sn_d est de $9,79 \pm 0,97$ ng/l, pour un flux moyen de $0,24 \pm 0,08$ t/an entre 2004 et 2015 (Figure 21). Les concentrations en Sn_d sur le fleuve Garonne sont similaires aux valeurs attendues pour les eaux douces (<10 ng/l ; Alzieu et al., 1989). Néanmoins, certains fleuves très pollués peuvent dépasser les 500 ng/l (e.g. Rio Tinto, Espagne ; Alzieu et al., 1989).

Toujours entre 2004 et 2015, la concentration moyenne en Sn_p est de $22,6 \pm 1,9 \text{ mg/kg}$, pour un flux moyen annuel de $10,6 \pm 2,3 \text{ t/an}$ (Figure 21). Les pics de concentration en Sn_p observés dans les périodes hivernales peuvent être la conséquence d'événements érosifs des haut-reliefs du bassin versant, normalement peu érodés en périodes de débits moyens et qui ne contribuent pas aux apports en Sn_p la majeure partie de l'année (e.g. Schäfer et Blanc, 2002).

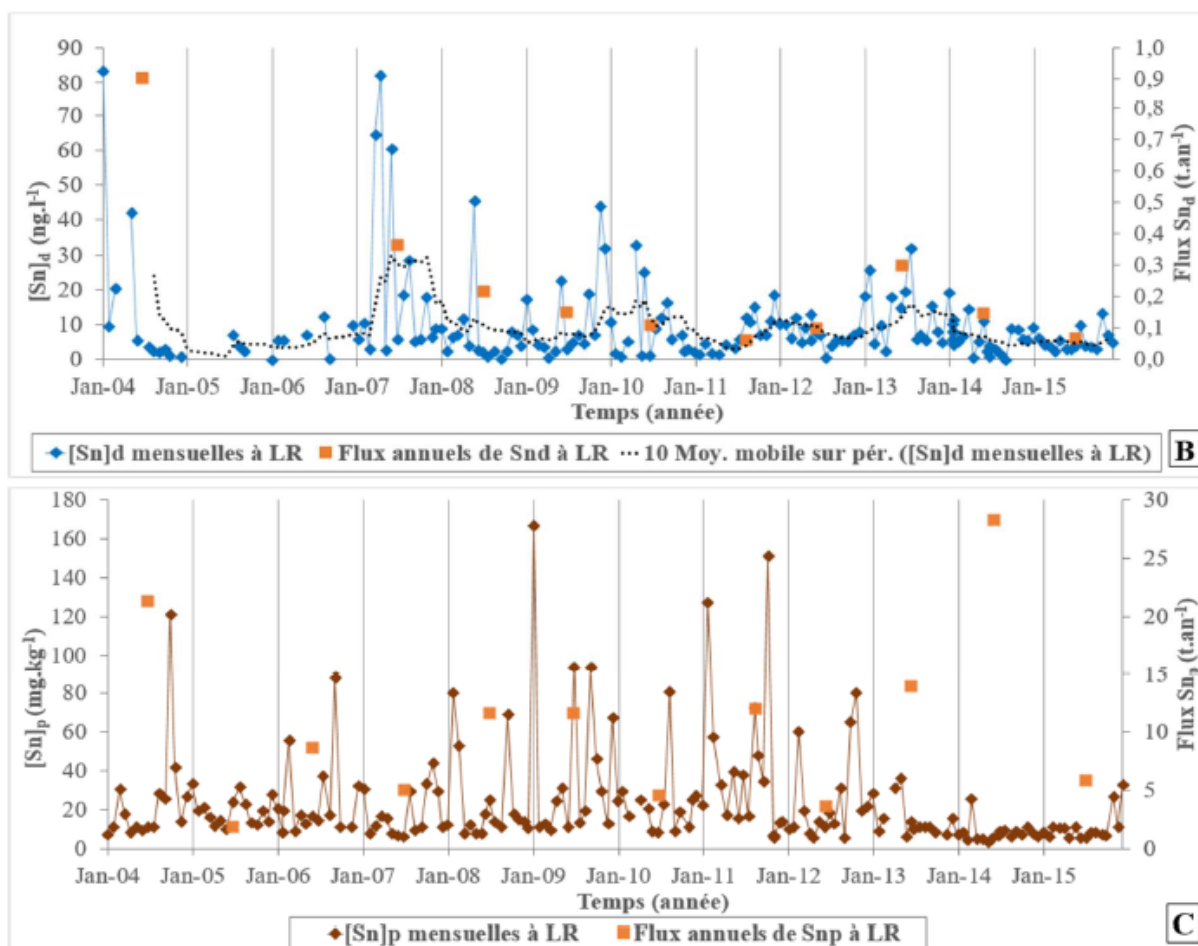


Figure 21 : Suivi des concentrations et flux d'étain dissous (Sn_d ; B) ; concentrations et flux d'étain particulaire (Sn_p ; C) à La Réole entre 2004 et 2015 (Gardès, 2016).

L'étude des phases porteuse de Sn de Gardès (2016) a également montré que Sn_p est fortement lié avec la phase résiduelle ($\sim 90 \%$) puisque seul $\sim 10 \%$ de Sn_p est potentiellement mobilisable, en accord avec l'étude de Duan et al. (2014). La distribution de Sn_p (et de d'autres ETM) serait également contrôlée par celle des argiles ou le carbone organique (Duan et al., 2014; Lee et al., 2008). Or, les travaux de Gardès (2016) réalisés sur des sédiments estuariens ne montrent aucun lien entre Sn et la fraction organique.

- Contamination en butylétains du bassin versant Adour-Garonne

S'il n'existe pas de publication scientifique sur le TBT dans l'estuaire de la Gironde *sensu stricto*, Bancon-Montigny et al. (2004) et Lespes et al. (2005) ont permis de réaliser un état des lieux spatial et temporel avancé sur les composés organostanniques sur le bassin Adour-Garonne (Figure 22). Le résultat marquant de l'étude sur 11 cours d'eau du bassin Adour-Garonne est l'existence d'un « bruit de fond de contamination » de l'ordre de quelques ng à quelques dizaines de ng par litre d'eau de surface (Bancon-Montigny et al., 2004). La source de ce « bruit » serait issue de rejets urbains (STEU) et/ou industriels et/ou agricoles qui relargueraient de façon chronique les contaminants dans l'eau des fleuves (Lespes et al., 2005a). Dans cette étude, l'Adour, le Gave de Pau et la Garonne apparaissent comme les plus contaminés que ce soit en phase dissoute ou particulaire (Tableau 1). Des concentrations similaires à celles du bassin Adour-Garonne ont été mesurées dans les rivières du bassin Rhin-Meuse (Lespes et Montigny, 1997). Néanmoins, les pics de concentrations en BTs sur le Rhin (trafic fluvial important) étaient cette fois attribués aux activités saisonnières d'entretien des installations portuaires.

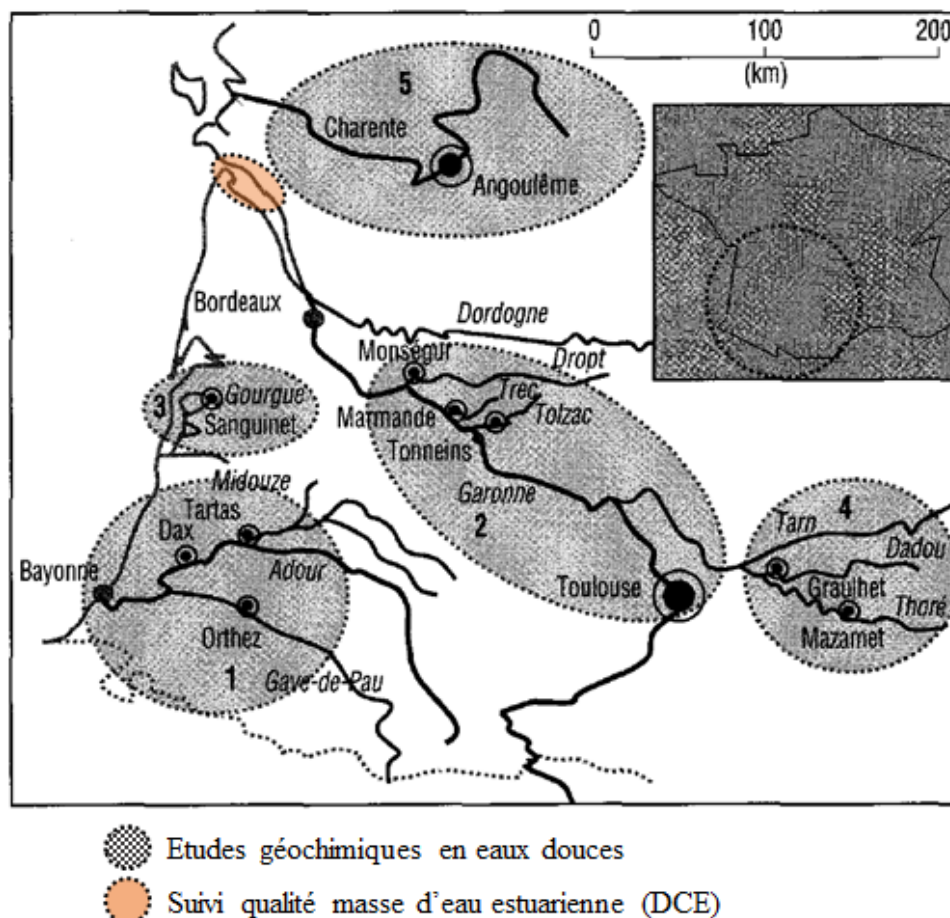


Figure 22 : Zones d'études des butylétains sur le bassin Adour-Garonne (modifiée, d'après Lespes et al., 2005).

Tableau 4 : Gamme de concentrations moyennes en butylétains dans les eaux et les sédiments des différents bassins versants (modifié d'après Lespes et al., 2005)

Sous bassin	Rivière	Echantillonnage	code	Activités	Butylétains dissous (ng(Sn)/l)			Butylétains particulières (ng(Sn)/g)		
					MBT	DBT	TBT	MBT	DBT	TBT
1 Adour	Adour	Amont Dax	AD1	Agro-alimentaire	1,4-26	0,3-11	0,3-15	13-16	1,43 ± 0,03	2,2 ± 0,4
		Aval Dax	AD2	Industrie du bois et de la pâte à papier / Station d'épuration	0,7-25 5 (90 ± 2)	0,3-10	0,4-11	13-30	0,8-1,4	1,5 ± 0,1
	Gave de Pau	Amont Orthez	GAP1	Industrie du bois et de la pâte à papier	2-23 (160 ± 10)	0,2-33 (50 ± 5)	<0,2-30 (590 ± 25)	16-29	<0,1-2,2	1,3-2,1
		Aval Orthez	GAP2	Station d'épuration	2-9 (87 ± 7)	0,5-25 (722 ± 12)	0,3-21	14-33	<0,1-1,7	<0,1-1,5
	Midouze	Amont Tartas	MI1	Agro-alimentaire / Industrie du bois et de la pâte à papier	3-35	<0,2-4	1-8	23-29	1,5-7	1,9-3,6
		Aval Tartas	MI2	Industrie du bois et de la pâte à papier	1-18	<0,2-4	1-5	14-32	0,5-1,2	<0,1-1,5
2 Garonne	Garonne	Amont Toulouse	GA1	Agro-alimentaire / Industrie du bois et de la pâte à papier	1,5-26	1-4	0,8-3	19-29	1,0-3,9	1,4-13,7
		Aval Toulouse	GA2	Station d'épuration	3-44	2-17	1-7	23-40	2,1-3,3	2,5-3,6
	Dropt	Montségur	DR	Agro-alimentaire	3-11	0,6-9	<0,2-12	8,8-40,5	<0,03-0,7	<0,03-1,32
	Trec	Marmande	TRE	Activités maraîchères	4-30	<0,2-6	<0,2-2	13-31	1,1 ± 0,2	0,6-3,3
	Tolzac	Fauillet	TO	Activités maraîchères	3-12	<0,2-1	0,3-9	11-33	0,40-0,60	1,78-2,8
3 Côtier	Gourgues	Sanguinet	GOU	Industrie du bois et de la pâte à papier	0,6-16	<0,2-7	<0,2-18	14-38	<0,03-1,8	3-6
4 Tarn- Aveyron	Thoré	Amont Graulhet	DA1	Industrie du cuire	1-40	0,3-4	<0,2-18	11-24	<0,03-0,34	<0,03-2,0
		Aval Graulhet	DA2	Industrie du cuire	1-15 (148 ± 8)	0,6-29 (131 ± 5)	1-32 (54,7 ± 0,3)	17-38	2,0-3,4	2,8-7,1
	Dadou	Amont Mazamet	TH1	Industrie du cuire	6-26	<0,2-7	<0,2-5	1-48	2,3-15	5,3-7,4
		Aval Mazamet	TH2	Industrie du cuire	4-22	<0,2-10	<0,2-3	33-125	13-87	20-89
5 Charente	Charente	Amont Angoulême	CHA1	Agro-alimentaire / Industrie du bois et de la pâte à papier	3-13	<0,2-6	0,3-5	21-38	1,2-15	1,4-2,5
		Aval Angoulême	CHA2	Station d'épuration	2-21	0,3-10	0,4-27	39-48	8-37	<0,03-4,3

Sur le bassin versant de la Garonne, les gammes de concentrations moyennes en TBT, DBT et MBT dissous sont comprises entre <0,2 et 12 ng/l, entre <0,2 et 17 ng/l et entre 1,5 et 44 ng/l respectivement. Les plus fortes valeurs en MBT et DBT étant rencontrées en amont (zone d'industries agro-alimentaires, du bois et de la pâte à papier) et en aval (rejet de station d'épuration) de la ville de Toulouse et proche de Marmande (zones d'activités maraîchères). Pour les TBT, les valeurs les plus fortes se situent au site de prélèvement Montségur (zone d'industrie agro-alimentaire). Les concentrations en TBT, DBT et MBT particulières varient de <0,03 à 13,7 ng/g, de <0,03 à 3,9 ng/g et de 8,8 à 40,5 ng/g respectivement, avec une dominance de l'espèce MBT pour tous les sites échantillonnés sur la Garonne. (Tableau 1).

Aucune publication scientifique n'a (à notre connaissance) présenté le TBT et ses produits de dégradations (DBT, MBT, Sn inorganique) dans l'estuaire de la Gironde. Néanmoins, le TBT a des propriétés très toxiques à de faibles concentrations (e.g. ng/l ; Alzieu et Michel, 1998a) et fait partie de la liste des substances prioritaires à surveiller (Directive Cadre sur l'Eau : 2000/60/CE). L'Agence de l'Eau Adour Garonne (AEAG), en collaboration avec l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER (Ifremer), a mené une étude sur le TBT dans les eaux de l'estuaire de la Gironde en 2008, 2009 et 2010. Seul ce suivi qualité de l'état chimique des masses d'eau, mis en place par la DCE, apporte des informations sur le niveau de contamination en TBT, des eaux de surface de la zone aval de l'estuaire de la Gironde (Devault et al., 2012). Les points de prélèvements qui ont été choisis et retenus dans le cadre de la DCE pour la masse d'eau « Gironde Centrale » (Figure 22), sont les Points Kilométriques 52 et 86 (PK52 et PK 86). La concentration moyenne en Sn retrouvée en 2008 à ces points est de 6,1 mg(Sn)/kg dans les sédiments. Pour le TBT, les concentrations retrouvées en 2009 dans la composante biotique, ici les huîtres de La Fosse, sont de 8,78 µg(Sn)/kg p.s. et de 7,32 µg(Sn)/kg p.s. en 2010. D'après Devault et al. (2012), les concentrations en TBT dans l'eau des points PK52 et PK86 varient respectivement, au cours de l'année 2009, de 0,2 à 0,8 ng(Sn)/l et 0,3 à 1,8 ng(Sn)/l. Ces concentrations dépassent les Normes de Qualité Environnement moyenne et maximale (NQE-MA et NQE-CMA) fixées respectivement à 0,2 ng/l et 1,5 ng/l. Au vu de ces résultats, une alerte a été lancée par l'AEAG en 2012, qualifiant la masse d'eau « Gironde centrale » de l'estuaire de « mauvais état chimique ».

VI. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les différents comportements entre les contaminants étudiés, le cadmium (Cd), l'étain (Sn) et les butylétains (BTs : TBT, DBT et MBT), dans les environnements aquatiques. La contamination en Cd étant le facteur limitant à la reprise de l'activité conchylicole girondine, ses niveaux et leurs évolutions ainsi que son comportement dans l'estuaire de la Gironde ont été étudiés et doit être encore documentés afin de prédire l'état de résilience. Il est également nécessaire de continuer à identifier les facteurs de contrôle et les sources additionnelles potentielles, dans un contexte de changements globaux (réchauffement climatique et modification du cycle hydrologique, urbanisation croissante). La diminution de ses apports à la Gironde, issus du bassin versant de la Garonne et le reclassement en zone B de la masse d'eau estuarienne, sont des résultats très encourageants d'un point de vue environnemental et économique. Néanmoins, le suivi de la potentielle résilience de Cd dans le système girondin (cf Chapitre III) et de son export en zone côtière (cf Chapitre IV), sont les verrous essentiels au développement durable de la conchyliculture girondine et à la pérennité de celle de Marennes-Oléron.

Nos connaissances sur la contamination en butylétains de l'estuaire de la Gironde se limitent au suivi de l'état de la qualité chimique des masses d'eau réalisé en 2009 par l'Ifremer. Les résultats ont eu pour conclusion un déclassement par le TBT de la masse d'eau « Gironde centrale » (Devault et al., 2012). Aucune publication scientifique jusqu'à ce jour n'a fait l'état du niveau de contamination en TBT ou composés organostanniques dans l'estuaire de la Gironde. Seul les études de Bancon-Montigny et al. (2004) et Lespes et al. (2005) ont permis de caractériser la contamination en butylétains en amont de l'estuaire, sur son bassin versant garonnais. Le TBT fait partie de la liste des substances prioritaires (DCE 2000/60/CE), et a des effets toxiques sur les organismes à des concentrations de l'ordre du ng/l (e.g. imposex ; Alzieu et Michel, 1998a; Huet et Paulet, 2006). Dans ce contexte, un nouveau suivi de l'état chimique de la masse d'eau « Gironde Centrale » et un premier état des lieux de la contamination des butylétains (BTs) le long de l'estuaire de la Gironde (cf Chapitre V) semblent essentiels à la caractérisation de l'estuaire face aux espèces butylées.

Leurs caractères persistants et bioaccumulateurs font de Cd et du TBT, des composés d'intérêts, toujours à surveiller dans les milieux aquatiques, tant sur le plan socio-économique qu'écotoxicologique.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

I. Introduction

L'étude de la contamination en cadmium (Cd) et en butylétains (BTs) dans l'estuaire de la Gironde a nécessité la mise en place de méthodes de prélèvements, d'échantillonnage et d'expérimentation stratégiques et spécifiques. Ainsi, 3 campagnes océanographiques MGTS (Métaux Gironde Transfert et Spéciation) de 7 jours chacune et 9 campagnes SOGIR (Service d'Observation de la GIRONde) de 4 jours, mobilisant une quantité de matériels et une aide humaine importante ont été réalisées sur l'estuaire entre mars 2014 et novembre 2015.

Ce chapitre détaille les différentes méthodes utilisées au cours de cette thèse, depuis le prélèvement de l'échantillon jusqu'à son analyse, spécifique à chaque paramètre recherché. De plus, dans un contexte de contamination historique, les concentrations en Cd mesurées par l'équipe TGM depuis le début des années 2000, ont été nécessaires au suivi de l'évolution temporelle du contaminant. Les conditions de prélèvements de ces études précédentes (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010) sont donc également brièvement présentées dans ce chapitre.

II. Stratégies d'échantillonnage

1. Campagnes océanographiques et sites de prélèvement sur l'estuaire de la Gironde

a. Les campagnes MGTS

Les trois campagnes océanographiques MGTS (Métaux Gironde Transferts et Spéciation), d'une durée de 7 jours chacune, ont été réalisées sur le navire « *Thalia* » de la flotte côtière de l'Ifremer (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer), en mars 2014, mars 2015 et octobre 2015 (Tableau 5).

Dans cette étude, MGTS 1, 2 et 3 ont permis de réaliser :

- Des profils longitudinaux dans le premier mètre de la colonne d'eau, le long du gradient de salinité, depuis Bordeaux jusqu'à la zone côtière girondine (étoiles vertes ; Figure 23) avec prélèvement d'eau, de matière en suspension (MES) et de plancton

- Des transects à l'embouchure de la Gironde, sur la section Pointe de Grave-Pointe de Suzac (PG-PS), avec déploiement d'un courantomètre acoustique à effet Doppler (ADCP) sur un cycle de marée et prélèvement de MES (Figure 23)
- Des prélèvements de plancton (phyto- et zoo- plancton) à l'aide d'un filet à plancton, déployé sur plusieurs sites dans les masses d'eau en amont et en aval de la section PG-PS
- Des prélèvements de sédiments de surface dans les ports de Bonne Anse, Royan, Pauillac, Port Médoc et Port Bloc (Figure 23)



Figure 23 : Carte des sites de prélèvement lors des campagnes MGTS et SOGIR. Les Points Kilométriques (PK) représentent la distance depuis Bordeaux (PK0).

b. Les campagnes SOGIR

Les 7 campagnes océanographiques SOGIR (Service d'Observation de la GIRONDE), d'une durée de 4 jours, ont été réalisées sur le navire « *Côtes de la Manche* » de la flotte côtière de l'INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) en janvier, mars, avril, mai, juin, juillet, août, octobre et novembre 2015 (Tableau 5). Les missions SOGIR répondent aux objectifs de deux actions complémentaires et intégrées, l'une régionale pour la surveillance écologique du site électronucléaire du BLAYAIS et l'autre nationale pour le Service d'Observation en Milieu Littoral (SOMLIT) pour lesquelles les domaines pélagiques et benthiques sont étudiés (physico-chimie, bathymétrie, hydrobiologie, bactériologie, zooplancton, macrofaune benthique).

Durant cette thèse, nous avons pu bénéficier des campagnes SOGIR (nommées de 1 à 9 dans cette étude ; Tableau 5) qui, en plus de leurs actions habituelles, nous ont permis d'acquérir des données physiques et géochimiques et d'apporter des informations concernant :

- L'affinage de la méthode d'estimation des flux nets en cadmium dissous par le prélèvement d'eau pour une gamme de salinité de 15 à 30 sur les sites PK52, PK67 et PK86
- Le déclassement DCE (Directive Cadre sur l'Eau) de la masse d'eau centrale Girondine, dû à la présence de tributylétain (TBT) par un suivi mensuel d'un an, avec prélèvement d'eau et de MES, sur les sites de surveillance DCE PK86 et PK52.

Dans le cadre du contrôle de surveillance du suivi « Chimie – Eau » de la DCE, le classement provisoire des masses d'eau en « bon état » ou « risque de non atteinte du bon état » est déterminé uniquement à partir des concentrations en contaminants dans l'eau qui sont directement comparées à la NQE_{eau} (Norme de Qualité Environnement) lorsqu'elle existe. Cette comparaison n'est possible que si les prélèvements sont réalisés selon les fréquences et conditions d'échantillonnage les plus conformes possibles aux prescriptions de la DCE. Les prélèvements d'eau ont ainsi été réalisés à raison d'un prélèvement par mois à Pleine Mer (sauf contraintes matériels), au cours d'une seule année, aux sites de surveillance PK52 et PK86 et sous maîtrise d'ouvrage de l'AEAG.

Le point de prélèvement PK30 faisant partie de la campagne SOGIR, nous en avons profité pour y prélever des échantillons pour la mesure de TBT afin de compléter notre démarche scientifique en dehors des recommandations DCE. Dans une même démarche, les prélèvements à PK30, PK52 et PK86 ont également été réalisés en condition de Basse Mer.

Tableau 5 : Synthèse des missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre mars 2001 et novembre 2016 (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010; cette étude).

	Mission	Date	Débit (m ³ /s)	coefficient de marée	Conditions hydriques
Dabrin et al., 2009	GIMET 2	mars 2001	2040	63-68	crue
	GIMET 3	juin 2001	546	78-89	débites moyens
	GIROX 1	février 2002	508	78-75	débites moyens
	GIROX 2	septembre 2002	368	113-111	étiage
	GIROX 3	mai 2003	646	58-61	débites moyens
	GIROX4	septembre 2003	207	107-109	étiage
	REAGIR 1	juillet 2004	310	71-73	fin de décrue
	REAGIR 2	octobre 2004	304	33-40	étiage
	REAGIR 3	mai 2005	687	85-81	débites moyens
	METOGIR 1	juillet 2005	304	71-71	étiage
	REAGIR 4	novembre 2005	319	88-90	étiage
	GIMERCAD 1	mai 2006	705	77-80	décrue
	GIMERCAD 2	septembre 2006	169	94-101	étiage
	GIMERCAD 3	mars 2007	2600	88-89	crue
	GIMERCAD 4	octobre 2007	305	87-79	étiage
	GIMERCAD 5	novembre 2007	209	42-40	étiage
Strady, 2010	GIMERCAD 6	avril 2008	2070	46-54	crue
	GIMERCAD 8	novembre 2008	670	63-66	débites moyens
	METOGIR 2	mars 2009	730	95-101	débites moyens
Cette étude	MGTS 1	mars 2014	1203	93-92	décrue
	SOGIR 1	janvier 2015	643	53-49	débites moyens
	MGTS 2	mars 2015	3450	67-79	crue
	SOGIR 2	mars 2015	1200	42-42	décrue
	SOGIR 3	avril 2015	670	46-47	débites moyens
	SOGIR 4	mai 2015	779	56-60	débites moyens
	SOGIR 5	juin 2015	358	72-72	étiage
	SOGIR 6	juillet 2015	163	84-84	étiage
	SOGIR 7	août 2015	179	67-62	étiage
	MGTS 3	octobre 2015	248	75-85	étiage
	SOGIR 8	octobre 2015	330	71-81	étiage
	SOGIR 9	novembre 2015	210	61-53	étiage

2. Conditions hydrologiques des campagnes océanographiques

Entre mars 2001 et mars 2009, 19 campagnes océanographiques d'échantillonnage ont été effectuées par l'équipe TGM (Transfert Géochimique des Métaux) sur l'estuaire de la Gironde à bord du *Côtes de la Manche* (INSU ; Tableau 5). Ces campagnes ont permis de caractériser l'évolution de la contamination en Cd dans l'estuaire (Dabrin, 2009; Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Au cours de cette thèse, 10 campagnes océanographiques ont été effectuées à bord du *Côtes de la Manche* (INSU) et de la *Thalia* (Ifremer), entre mars 2014 et novembre 2015 (Tableau 5).

Le suivi de la qualité de l'estuaire de la Gironde de mars 2001 à novembre 2015 représente une banque de données exceptionnelle, avec 14 ans de campagnes réalisées dans des conditions hydrologiques et saisonnières très variables. En effet, des prélèvements ont été réalisés au cours de différents coefficients de marée (couvrant les conditions de Vives-Eaux : $VE > 70$ et de Mortes-Eaux : $ME < 70$) pour toutes les saisons et pour des débits variant de $163 \text{ m}^3/\text{s}$ (SOGIR 6 ; période d'étiage sévère) à $3450 \text{ m}^3/\text{s}$ (MGTS 2 ; période de crue ; Tableau 5 et Figure 24). Les débits journaliers de l'estuaire de la Gironde sont constitués de la somme des débits de ses 3 principaux tributaires (Garonne + Dordogne + Isle ; DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE).

Le débit a une influence majeure sur la position du bouchon vaseux (Allen, 1973; Allen et Castaing, 1973; Allen et al., 1980; Benaouda, 2008; Castaing et Allen, 1981; Castaing et Jouanneau, 1979; Dabrin, 2009; Jouanneau, 1980; Sottolichio, 1999). Les coefficients de marée, quant à eux, peuvent favoriser son expulsion à l'embouchure (Allen et al., 1980; Castaing et Allen, 1981; Dabrin, 2009; Doxaran, 2002; Froidefond et al., 1998). Ainsi, il est important de prendre en compte les situations hydrologiques pendant et précédant les campagnes de prélèvement afin d'apprécier au mieux la dynamique estuarienne agissant sur le milieu pendant la période considérée (Figure 24). Les débits journaliers de l'estuaire de la Gironde sont représentés sur la Figure 24 depuis janvier 2001, accompagnés des dates des campagnes de prélèvement réalisées par l'équipe TGM depuis 2001. Les données des débits hydriques sont mesurés à la station Tonneins pour la Garonne, à la station Pessac sur Dordogne pour la Dordogne et à la station Abzac pour l'Isle et mises à disposition du public par la Banque de Donnée Hydrographique Nationale (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE).

Les campagnes de prélèvement MGTS 1 et MGTS 2 en mars 2014 et 2015, pourraient correspondre à des conditions d'expulsion du « bouchon vaseux » vers la zone côtière. En effet, les débits au cours de MGTS 1 s'élevaient à $1203 \text{ m}^3/\text{s}$ (période de fin de crue), avec des coefficients de marée de VE (93-92) et à $3450 \text{ m}^3/\text{s}$ (période de forte crue) au cours de MGTS 2, avec des coefficients de marée plus moyens (67-79 ; Tableau 5 et Figure 24). De plus, MGTS 2 est la seule campagne d'échantillonnage réalisée pendant un débit hydrique supérieur à $2600 \text{ m}^3/\text{s}$ depuis 2007 (Dabrin et al., 2009). La campagne MGTS 3 quant à elle, a été effectuée dans des conditions d'étiage, avec un débit moyen pour le mois d'octobre 2015 de $281 \text{ m}^3/\text{s}$ et un débit de $248 \text{ m}^3/\text{s}$ au cours des prélèvements.

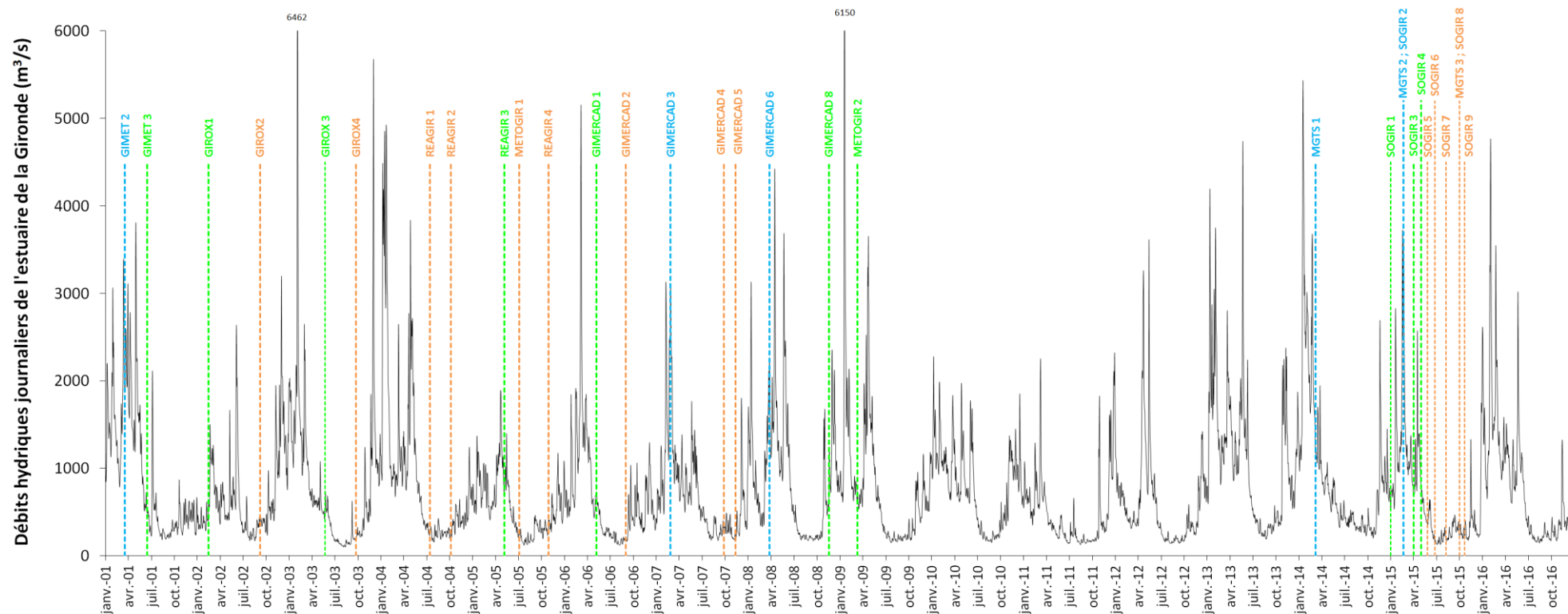


Figure 24 : Représentation des débits hydriques journaliers de l'estuaire de la Gironde (Garonne + Dordogne + Isle) en m^3/s de 2001 à 2016. Les nombres en noir correspondent aux maxima des débits hors échelle. Les lignes en pointillés représentent les 31 campagnes océanographiques de l'équipe TGM-EPOC étiquetées de leur nom. Pour chaque campagne une couleur est associée en fonction du débit hydrique lors du prélèvement : le bleu correspond aux périodes de crue, le vert aux périodes de débits moyens et le orange aux périodes d'étiage.

3. Précautions spécifiques au conditionnement de la vaisselle

Afin d'éviter toute contamination ou perte qui pourrait biaiser la mesure finale en éléments traces métalliques (ETM ; Cd, Th, Sn) ou en BTs, il est nécessaire de prendre d'importantes précautions lors de l'échantillonnage, du traitement et de l'analyse. Du prélèvement à l'analyse des ETM, la vaisselle utilisée est en polypropylène (PP), préalablement nettoyée avec un détergent chauffé (RBS® ; LABWASH pure) pendant 1 h, puis décontaminée dans un bain d'acide nitrique 10 % (HNO₃, Baker Analysed ; M=63,01 g/mol) pendant 72 h et rincée soigneusement à l'eau ultra-pure (Milli-Q®, 18,2 MΩ, Millipore) comme préconisé dans les études antérieures (e.g. Dabrin, 2009; Lanceleur, 2011; Masson, 2007). Concernant les BTs, la vaisselle utilisée est en téflon (Nalgene® FEP), elle est aussi préalablement nettoyée dans un bain de RBS® mais la décontamination se fait à l'eau régale 10 % (2/3 : acide chlorhydrique (HCl), Baker Analysed, M = 36,46 g/mol ; 1/3 HNO₃, Baker Analysed, M = 63,01 g/mol) pendant 72 h puis à l'HCl 10 % pendant 72 h et rincée à l'eau déionisée et à l'eau ultra-pure. Enfin, la vaisselle est mise à sécher sous hotte à flux laminaire, puis conditionnée dans des poches doublées en polyéthylène (PE) fermées hermétiquement.

Pour la quantification du carbone organique dissous (COD), la vaisselle utilisée est entièrement en verre, préalablement décontaminée dans une solution chaude de détergent (RBS®) pendant 1 h puis rincée à l'eau du robinet et à l'eau ultra-pure. Après séchage sous hotte à flux laminaire, la vaisselle en verre est brûlée au four à 500°C pendant 5 h, puis elle est conditionnée dans du papier d'aluminium pour éviter toute contamination.

Tout comme les précautions prises face aux contaminations de la vaisselle, la méthode de prélèvement et le conditionnement des échantillons jusqu'à leur analyse nécessite un protocole adapté à chaque paramètre étudié.

4. Méthode de prélèvement et de conditionnement des échantillons

a. Caractérisation physico-chimique

Les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, salinité, pH) ont été mesurés à l'aide des sondes spécifiques de terrain (sondes WTW® portables). Chaque sonde est soigneusement étalonnée avant chaque campagne avec des solutions standard. La température et la conductivité ont été mesurées avec une sonde TetraCon 96® (Profiline, WTW) avec une précision de 0,1°C et 2 µS/cm. La mesure du pH a été effectuée avec une sonde Sentix 41®

(Profiline, WTW) dont la précision est de 0,01. La calibration est effectuée au moyen de trois solutions étalons de pH 4, 7 et 10.

b. Prélèvement et conditionnement de la phase dissoute

Les prélèvements de la fraction dissoute ont été réalisés à 1 m de profondeur, à l'aide d'une bouteille Niskin® de 5 L. En cas de fortes charges en MES et/ou colloïdes, les échantillons ont été centrifugés dans des tubes 50 ml (falcons®) lavés pour en prélever le surnageant. L'acidification des échantillons permet de stopper l'activité bactérienne qui pourrait dégrader la MO labile et prévient de l'adsorption des métaux sur les parois du flaconnage. Cela permet ainsi la stabilisation des ETM en fraction dissoute.

Afin d'analyser les teneurs en Cd et Sn dissous (Cd_d ; Sn_d), de l'eau brute a été prélevée à la bouteille Niskin® de 5 L et récupérée dans des bouteilles téflon® décontaminées de 500 ml (Figure 25). La préparation et le conditionnement des échantillons d'eau pour la quantification de Cd_d et Sn_d sont réalisés par filtration à 0,2 μm (fraction dissoute + colloïdale opérationnelle), sur filtre seringue ($\varnothing$ 22 mm) en acétate de cellulose (Sartorius®) et les filtrats sont récupérés dans des flacons en PP de 60 ml décontaminés (Figure 26). Les échantillons sont acidifiés à l' HNO_3 (0,5 %, PlasmaPur Ultrex®) et conservés à 4°C jusqu'à analyse.



Figure 25 : Prélèvement de la fraction dissoute et des MES à la bouteille Niskin®.



Figure 26 : Filtration de la fraction dissoute à 0,2 μm .

Afin d'analyser les butylétains dissous (BT_{sd}), les prélèvements d'eau brute issue de la bouteille Niskin® ont été réalisés dans des bouteilles en téflon® décontaminées de 500 ml. L'eau est ensuite filtrée et conservée dans des flacons de 250 ml (décontaminés à l'eau régale 10 % puis HCl 10 %) à l'aide de filtres seringues de 0,2 μm décontaminés (HCl 10 %) puis acidifiée à 1 % HCl (ultrapur®) et conservée à 4°C et à l'abri de la lumière jusqu'à analyse pour éviter la photo-dégradation (Monperrus et al., 2005).

c. Prélèvement et conditionnement de la phase particulaire

Les prélèvements de la fraction particulaire se font en parallèle du prélèvement de la fraction dissoute afin de prélever la même masse d'eau, malgré un estuaire très dynamique.

- Concentrations en matière en suspension

Les prélèvements de MES dans la colonne d'eau se font en premier, après la remontée de la bouteille Niskin[®], par récupération d'environ un litre d'eau dans un flacon non lavé (Figure 25). Il est indispensable d'être rapide afin que les particules ne sédimentent pas dans la bouteille et que cela fausse la quantité de MES présente dans un volume d'eau brute donné. L'échantillon est ensuite filtré (200 ml à 1 L selon la turbidité) sur une unité de filtration Nalgène[®] (Figure 27) à l'aide de filtres en fibre de verre (Durieux[®], 0,7 μ m, Ø 47 mm) préalablement passés à l'étuve pendant 15 min et pesés (P_0). Afin de récupérer les particules potentiellement collées aux parois de l'unité et d'éliminer le sel contenu dans le filtre qui pourrait fausser la pesée, le haut de l'unité est rincé à l'eau milli-Q[®]. Le filtre chargé en MES est ensuite séché à l'étuve (50°C) jusqu'à atteindre un poids constant (24 à 48 heures) et repesé (P_1).



Figure 27 : Unité de filtration utilisée pour la récupération de MES.

- Teneurs en pigments chlorophylliens

La caractérisation de la chlorophylle-a (Chl-a) se fait à la bouteille Niskin[®] pour éviter l'éclatement des cellules lors du pompage et rapidement, toujours pour limiter la sédimentation des particules les plus lourdes. Un volume d'eau précis, choisi en fonction de la turbidité, est filtré sur filtre Whatman[®] GF/F (0,7 μ m ; Ø 47 mm). Les précautions à prendre, selon Strady (2010), pour éviter la destruction des cellules vivantes et du matériel du filtre sont (i) un temps de filtration n'excédant pas 5 min, (ii) une dépression ne devant pas être supérieure à 0,2 bar (nécessitant une filtration manuelle) et (iii) un rinçage du filtre avec de l'eau du site préfiltrée

(filtres en fibre de verre Durieux® ; 0,7 µm ; Ø 47 mm). Le filtre est ensuite plié dans un tube entouré de papier d'aluminium qui le protège de la lumière et limite la dégradation des cellules. L'échantillon est stocké immédiatement au congélateur -20°C (< semaine ; durée de la mission embarquée). Dès le retour au laboratoire il est conservé au -80°C (pendant moins de trois mois) avant extraction (Billy et al., 2015).

- Teneurs en carbone organique particulaire, ETM et butylétains particuliers

Les prélèvements pour analyser le Carbone Organique Particulaire (COP), les Eléments Traces Métalliques particuliers (ETM_p : Cd, Sn et Th) et les butylétains particuliers (BT_{sp}), se font par récupération de grands volumes d'eau à l'aide d'une grosse pompe péristaltique pour l'eau de surface et d'une bouteille Niskin® de 30 L pour l'eau plus en profondeur (>1 m ; Figure 28). Cette eau est ensuite centrifugée au moyen de deux centrifugeuses (Westfalia Separator® ; 12000 x g ; Figure 29) avec un débit de 40 l/h. Ces grosses centrifugeuses permettent de récupérer plus de 96 % des particules présentes dans l'eau et ne modifient pas la composition géochimique des particules (Schäfer et Blanc, 2002). Les MES sont récupérées dans le bol de la centrifugeuse. Elles sont ensuite passées dans une plus petite centrifugeuse et les MES sont conservées à -80°C avant d'être lyophilisées. Une fois sec, l'échantillon est broyé et homogénéisé à l'aide d'un mortier en agate. Ce sédiment est conservé à l'abri de la lumière dans des poches (en PE) jusqu'à l'analyse.



Figure 28 : Prélèvement de grands volumes d'eau pour la récupération de MES à l'aide d'une bouteille Niskin® de 30 L.



Figure 29 : Centrifugeuse Westfalia Separator®.

- Flux nets de matière en suspension

L'estimation des flux résiduels de particules exportées en zone côtière est encore aujourd'hui un défi à relever. En effet, cette estimation reste compliquée à effectuer car soumise à des facteurs environnementaux contraignants tels que les conditions hydriques fluviales, les coefficients de marée ou encore les vents (Allen et al., 1980; Castaing et Allen, 1981, 1981; Castaing et Jouanneau, 1979; Jouanneau, 1980; Sottolichio, 1999). Dans cette étude, nous avons appliqué la méthode développée dans la thèse de Dabrin (2009) permettant de quantifier les flux résiduels d'eau, de particules et d'ETMp. Cette méthode consiste à coupler l'enregistrement d'un courantomètre Doppler avec des prélèvements de MES à l'embouchure de la Gironde, entre la Pointe de Grave (PG) et la Pointe de Suzac (PS) au cours d'un cycle de marée (12h30 ; Dabrin, 2009 ; Figure 30).

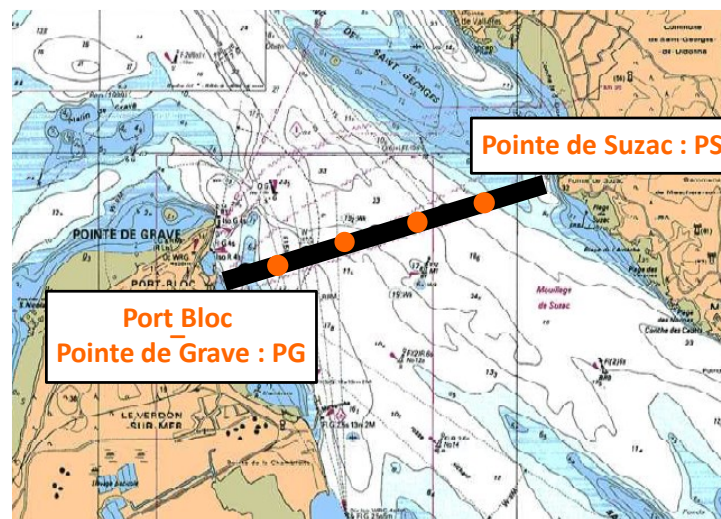


Figure 30 : Trajet Pointe de Grave (PG) – Pointe de Suzac (PS) à l'embouchure de la Gironde, suivi par le bateau. Les points oranges représentent les sites de prélèvements ponctuels de MES.

L'appareil de mesure utilisé est un ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler), permettant de mesurer les vitesses et directions de courant sur toute la colonne d'eau. Il est fixé sur un flotteur (Figure 31) qui lui-même est fixé à un câble et l'ensemble est trainé sur la surface de l'eau, à une dizaine de mètres du bateau afin de minimiser les perturbations engendrées par le mouvement du bateau (Figure 32). Entre deux enregistrements courantologiques (ou radiales), des prélèvements d'eau sont effectués à la bouteille Niskin® de 30 L, sur 4 stations, à 3 niveaux de profondeur (surface, milieu et fond), pour analyser les concentrations en MES et ETMp (points oranges ; Figure 30 ; Figure 33). Sur ces mêmes sites, 3 Niskin® de 5 L peuvent être

montées en série afin d’être déclenchées simultanément à 3 profondeurs différentes et permettre le prélèvement d’eau nécessaire à la quantification des MES. Plusieurs radiales sont réalisées de cette façon pour échantillonner un cycle de marée le plus représentatif possible. Les prélèvements sont effectués principalement lors de conditions de marée variables (flot, jusant, Pleine Mer (PM) et Basse Mer (BM)).

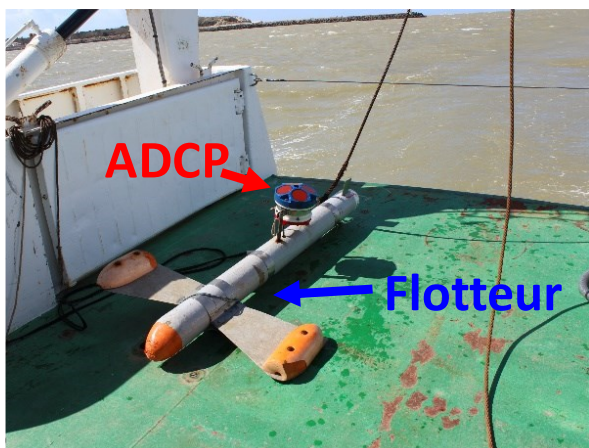


Figure 31 : Installation de l'ADCP sur le flotteur.



Figure 32 : Ensemble ADCP/flotteur tracté.

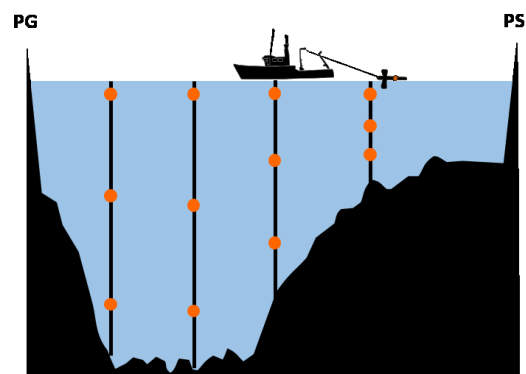
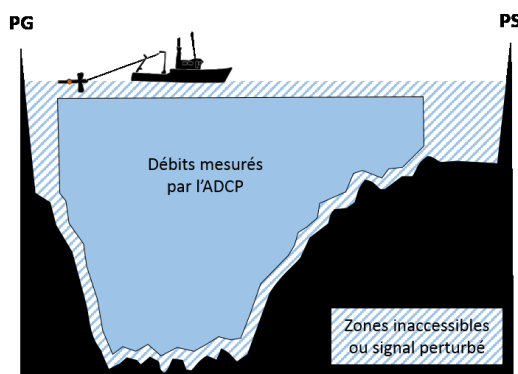


Figure 33 : Représentation du trajet du bateau avec seulement les enregistrements ADCP (à gauche) et les sites de prélèvements ponctuels en surface, milieu et fond (à droite).

Le principe de la mesure de l’ADCP est basé sur l’émission d’une onde sonore qui se réfléchit sur les particules en suspension dans la colonne d’eau. Le décalage en fréquence (effet Doppler) entre l’onde émise et l’onde réfléchi est directement proportionnel à la composante de vitesse des particules suivant l’axe de propagation de l’onde. L’utilisation de plusieurs ondes sonores (dans notre cas 4 faisceaux) orientées différemment à la verticale (vers le fond), permet de calculer les vitesses horizontales et verticales des courants le long de la colonne d’eau, en admettant que les particules se déplacent à la même vitesse que la masse d’eau par tranche de profondeurs définies. L’ADCP estime ainsi les vitesses de courant de toute la colonne d’eau

(divisée en plusieurs cellules identiques) qui sont ensuite intégrées pour évaluer le débit de la section mouillée. Nous obtenons un profil entre la rive gauche (PG) et la rive droite (PS), formé d'une succession de plusieurs couches horizontales d'un mètre d'épaisseur (réglage de l'appareil). L'addition de tous les débits de chaque cellule donne le débit de toute la section mouillée. Le débit hydrique sortant de l'estuaire de la Gironde ou flux résiduel d'eau est déduit par différence entre la quantité d'eau rentrée au cours du flot et la quantité d'eau sortie au cours du jusant. De la même façon, les concentrations en MES et Cd_p associées à la cellule de prélèvement correspondant sont placées dans la radiale et extrapolées pour les cellules voisines afin d'obtenir le flux résiduel en MES et Cd_p .

Des extrapolations sont également effectuées sur 4 zones du profil afin de pallier au manque de mesures ou aux artefacts de mesure (Figure 33, à gauche):

- 1 mètre en dessous de l'ADCP : appelé bande morte ; elle correspond au temps d'acquisition de message entre son impulsion acoustique et la réception du signal réfléchi.
- Proche du fond : artefacts potentiels de la dernière cellule en relation avec le fond
- Les deux extrémités des rives : pas d'enregistrement ADCP dans cette zone où la profondeur, trop faible, empêche la navigation

Cette méthode de prélèvement et d'enregistrement est aujourd'hui la plus fiable connue pour l'estimation des flux résiduels mais demande de gros moyens humains et techniques. En effet le capitaine doit essayer de maintenir un cap et une route la plus rectiligne possible, sous la contrainte des courants de marée et du vent et garder une vitesse comprise entre 2,5 et 3 nœuds. De plus, les prélèvements et enregistrements se font en continu pendant 12h30 (cycle de marée semi diurne), au cours desquels il est important de réaliser le plus de radiales et de prélèvements possible.

Pour la campagne MGTS 1, ces prélèvements représentent 27 échantillons pour quantifier le flux résiduel de MES et de Cd_p associés.

d. Prélèvement de la fraction planctonique

Afin d'estimer le rôle de la partie planctonique dans les transferts de Cd en zone côtière, plusieurs prélèvements dans la colonne d'eau ont été effectués sur les campagnes SOGIR 7 (août 2015) et MGTS 1 et 3 (mars 2014 et octobre 2015), au PK87.

- En octobre 2015 (MGTS 3), un isolement de la fraction planctonique par fraction de taille a été réalisé par filtration de gros volumes d'eau (~100 L ; Figure 34) sur des soies présentées en série et de maille décroissante : 100-200 μm (rectangle magenta), 60-100 μm (rectangle vert), 45-60 μm (rectangle rouge), 25-45 μm (rectangle jaune ; Figure 37). Une fois triés par taille, les échantillons ont été observés à la loupe binoculaire afin d'identifier les groupes d'espèces dominants.

- En mars 2014 (MGTS 1) et octobre 2015 (MGST 3), des traits de filets à contre-courant et de maille 200 μm (Figure 35) ont permis le prélèvement de la fraction mésozooplanctonique (rectangle bleu ; Figure 37) sur trois niveaux de profondeur de la colonne d'eau (surface, milieu, fond). Un aliquote de chaque échantillon a été conservé dans du chloroforme pour identifier les organismes prélevés avec l'aide d'Antoine Nowaczyk (Chercheur en Ecologie et Biogéochimie des Systèmes Côtiers ; Station Marine d'Arcachon) avant d'être rincé à l'eau filtrée du milieu (0,45 μm) et conservé à -20°C.

- En août 2015, des traits de filets (200 μm) ont été réalisés lors de la campagne SOGIR 7. Les espèces dominantes ont été isolées à la loupe binoculaire, conservées à -20°C avant lyophilisation et broyage dans le but d'analyser leur concentration en Cd.

Une vingtaine de méduses de taille 10 à 30 cm a également été prélevée pendant le bloom planctonique d'août 2015 lors de la campagne SOGIR 7 directement à l'épuisette au vu de leur densité (Figure 36). Elles ont été conservées par congélation à -20°C, puis lyophilisées et broyées avant analyse de leur concentration en Cd.



Figure 34 : Filtration de gros volume d'eau par fraction de taille.



Figure 35 : Récupération de la fraction supérieure à 200 μm à l'aide d'un filet à plancton.



Figure 36 : Prélèvement d'un pool de méduses *Rhizostoma pulmo* en août 2015.

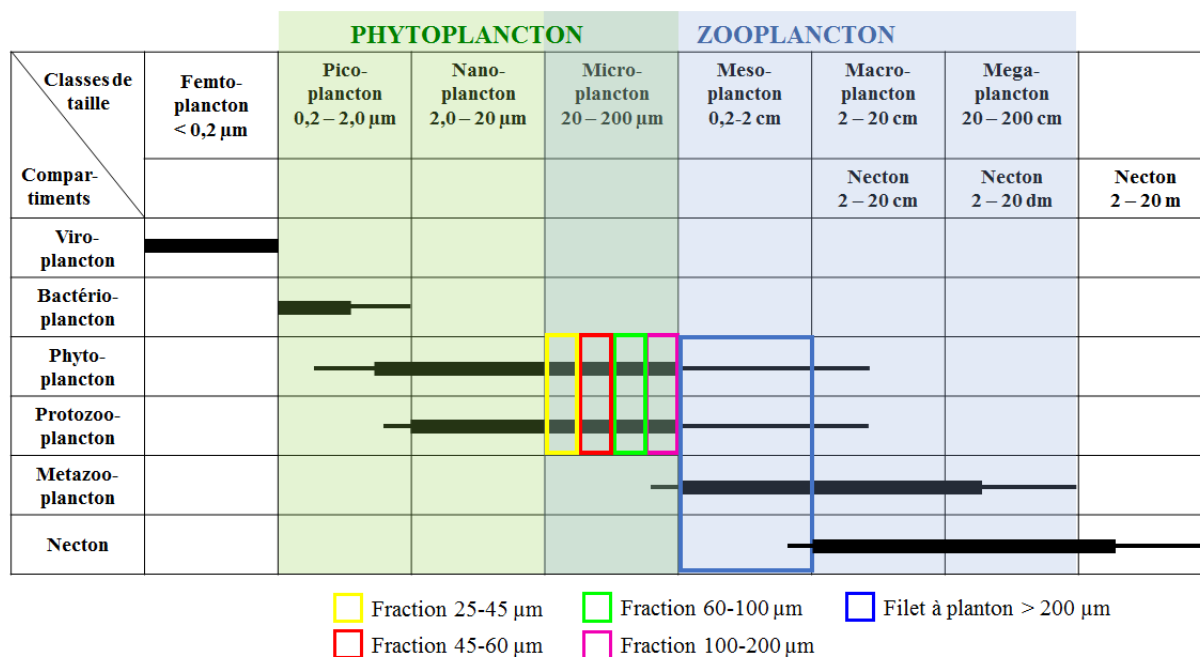


Figure 37 : Distribution des différents groupes planctoniques en fonction de leur taille (d'après Nowaczyk, 2011; Sieburth et al., 1978 ; modifié) et les différentes fractions de taille prélevées au cours des campagnes SOGIR 7 et MGTS 1 et 3.

III. Méthodes analytiques

Dans cette partie, nous présentons les différentes méthodes analytiques nécessaires à l'obtention de résultats fiables avec une partie plus détaillée concernant la technique mise en place dans cette étude pour le dosage des BTs.

Le dosage de faibles teneurs en éléments implique des risques de pollutions plus élevés que lors du dosage d'éléments majeurs. Le matériel doit donc être propre et les réactifs les plus purs possible. Le lavage de la vaisselle et du matériel du laboratoire en contact avec l'échantillon joue un rôle essentiel sur la qualité des attaques et des dosages des échantillons.

Les attaques et les analyses s'effectuent en salle blanche (surpression et air filtré). L'analyse des BTs (MBT, DBT et TBT) dans les matrices environnementales (sédiments et eau) nécessite tout d'abord une première étape délicate d'extraction et de préconcentration des composés de leur matrice suite à un dopage par dilution isotopique nécessitant un temps d'équilibration, tout en préservant leur structure chimique initiale. Les manipulations et analyses des échantillons se font selon des protocoles stricts, dans des conditions contrôlées (air filtré, produits chimiques de haute pureté, vaisselle décontaminée) afin d'éviter toute pollution qui pourrait biaiser les résultats.

1. Mesures granulométriques

La granularité de certains sédiments a été mesurée par Marie-Claire Perello de l'équipe de « sédimentologie » de l'UMR 5805 EPOC, au moyen d'un granulomètre laser Malvern (Mastersize). L'échantillon de sédiment est préalablement tamisé à 2 mm pour éliminer les particules les plus grossières (débris végétaux, graviers, coquillages...) puis est humidifié et placé dans une cuve à ultrasons. Le principe de l'analyse est basé sur la mesure de l'angle de la lumière dévié par les particules. Cette déviation se calcule selon les lois de diffraction, diffusion et réflexion, les particules fines déviant une quantité faible de lumière mais avec des angles de déviations importants et inversement pour les grosses particules. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées (Larrose, 2011).

- Effet de la granularité des particules

Les concentrations en ETM_p sont dépendantes de la taille des particules qui les portent. En effet, la concentration en ETM_p augmente avec les particules fines car elles montrent une surface spécifique d'échange supérieure aux particules plus grossières (Loring and Rantala, 1992). Afin de s'affranchir des variations de concentrations en ETM_p dues aux variations de granulométrie des particules, il est possible d'utiliser la méthode de normalisation par l'aluminium (Al ; Din, 1992; Tam and Yao, 1998). En effet, la plupart des ETM_p sont associés aux phases porteuses aluminosilicates (Bruland et al., 1974; Loring, 1991; Schropp et al., 1990; Shine et al., 1995; Windom et al., 1989). Néanmoins, Al joue un rôle sur les cycles biogéochimiques (Exley, 2003) et il est surtout présent en tant que source anthropique (e.g. sels d'aluminium) dans les estuaires sous influence des rejets urbains, ce qui peut biaiser la normalisation. Le thorium (Th) étant un élément très peu soluble et provenant principalement de la croûte terrestre silicatée (van Calsteren and Thomas, 2006), il peut être utilisé pour normaliser les concentrations en métaux (Braun et al., 1998; Coynel et al., 2007; Wenbo et al., 2004), à condition que les MES transportées soient essentiellement dominées par du matériel siliceux.

2. Quantification de la matière en suspension

La masse en MES (mg) est quantifiée par pesée à partir des filtres de prélèvement ($P_1 - P_0$) et l'Équation 1 suivante permet d'obtenir la concentration en MES en mg/l :

$$\text{Équation 1 : [MES]} = \frac{P_1 - P_0 \text{ (mg)}}{\text{Volume filtré (l)}}$$

Avec :

- P_0 : Masse du filtre vide
- P_1 : Masse du filtre sec après filtration

3. Quantification du carbone organique particulaire

Avant toute mesure de COP, l'échantillon est soumis à décarbonatation par HCl. L'objectif est de supprimer la totalité des carbonates (fraction inorganique) présents dans le sédiment prélevé et de ne conserver que la fraction organique. La décarbonatation est réalisée à l'aide de HCl (2N) ajouté progressivement à l'échantillon (Cauwet et al., 1990; Etcheber et al., 1999, 2007). Pour cela, 50 mg d'échantillon est placé dans un creuset puis chauffé sur plaque chauffante à 50-60°C pendant 24 h. La difficulté réside dans le dosage de l'ajout de HCl. Une fois le sédiment totalement dépourvu de ses carbonates et totalement sec, il est prêt à être analysé.

La mesure du COP se fait à l'aide d'un analyseur à carbone et soufre de type LECO CS 230 (Abril et al., 2002; Cauwet et al., 1990; Etcheber et al., 1999). Avant toute analyse, deux catalyseurs sont ajoutés (limaille de fer et Lecosel I) à l'aide d'une cuillère calibrée. Le principe de l'appareil est basé sur une oxydation des composés organiques par combustion à 1100°C dans un four à induction sous flux d'oxygène. Un catalyseur (mélange Cu/Pt) associé à ce flux d'oxygène assure la combustion complète du COP en CO₂ jusqu'à la cellule infrarouge non dispersive (Cauwet et al., 1990) où le CO₂ est mesuré. Les teneurs de COP sont ensuite exprimées en % de poids sec en MES ou sédiment.

L'appareil est calibré à l'aide de certifiés de concentrations connues et variables. La qualité des résultats en COP est contrôlée par le dosage d'un matériel de référence (LECO 501-503) qui présente des mesures proches de celles retrouvées dans l'estuaire et des inter-calibrations (King et al., 1998). La limite de détection est évaluée à 0,2 % (masse/masse) et la précision de la mesure est inférieure à 5 % (Cauwet et al., 1990; Coynel et al., 2005).

4. Dosage des pigments chlorophylliens

La chlorophylle-a (Chl-a) et les phéopigments (produits de sa dégradation) ont été déterminés d'après les méthodes modifiées de Lorenzen (1967), Strickland et Parsons (1972), Vernon (1960) et Yentsch et Menzel (1963). La fluorimétrie utilise la propriété qu'ont les pigments chlorophylliens d'émettre une fluorescence rouge lorsqu'ils sont excités par la lumière bleue ou ultra-violette. Le fluorimètre est donc équipé d'un filtre d'excitation bleu (446-500 nm) et d'un filtre d'émission rouge (>665 nm). Toutes les étapes analytiques sont réalisées le plus possible à l'abri de la lumière et de la chaleur afin de limiter la dégradation de Chl-a et sous une hotte aspirante pour protéger l'utilisateur des vapeurs d'acétone.

La méthode d'analyse commence par une extraction réalisée dans un tube à centrifuger en verre auquel sont ajoutés 5 ml d'acétone (90 %). Le filtre est introduit puis broyé à l'aide d'une baguette en verre et enfin 5 ml d'acétone sont de nouveau ajoutés. Après agitation, les tubes sont placés 18 h au frigo (4°C) pour extraction. Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 5 min (4000 tr/min ; 5°C) puis agités et re-centrifugés pendant 10 min (4000 tr/min ; 5°C). Le surnageant est par la suite dosé à l'aide du fluorimètre Turner Designs Trilogy® (Figure 38 ; Billy et al., 2015).



Figure 38 : Fluorimètre Turner Designs Trilogy.

Les mesures ont été réalisées sur une gamme d'étalonnage « basse concentration » (1 à 17 µg/l) et se font en deux étapes :

- 2 ml de surnageant sont introduits dans un vial (flacon de 2 ml) en verre puis dosés pour mesurer la Chl-a en µg/l (Fb).

- Ensuite, l'échantillon est acidifié par ajout de 20 µl de HCl à 0,3 mol/l et la mesure n'est réalisée qu'après 1min30 exactement afin d'obtenir la concentration en phéopigments en µg/l (Fa).

L'acidification provoque la perte de l'atome de magnésium dans le noyau porphyrrique de la chlorophylle et la convertit en phéopigments. Le blanc de cuve doit être déterminé en remplissant un vial de 2 ml d'acétone à 90 % et le dosage se fait avant et après acidification. La justesse des mesures est contrôlée à l'aide d'un standard solide Turner Designs 7000-904, mesuré le jour de l'étalonnage et lors de chaque analyse d'échantillons. La précision analytique est de $\pm 10 \%$ et la limite de détection de 0,025 µg/l.

Les concentrations en Chl-a s'expriment en µg/l et se calculent à l'aide de l'Équation 2 suivante :

$$\text{Équation 2 : } [\text{Chla}] = K \times \frac{F_m}{F_m - 1} \times (F_b - F_a) \times \frac{V_{\text{ext}}}{V_{\text{filt}}}$$

Avec :

- **[Chla]** : concentration en chlorophylle a (µg/l)
- **F_b** : fluorescence de l'échantillon avant acidification
- **F_a** : fluorescence de l'échantillon après acidification
- **V_{ext}** : volume de l'extrait acétonique (l)
- **V_{filt}** : volume d'eau filtré (l)
- **F_m** : rapport d'acidification de l'appareil de mesure (=F_b/F_a mesuré lors de la calibration)
- **K** : constante de calibration du fluorimètre = (F_b – fluo blanc) / [Chla] des étalons

5. Extractions et analyses des Éléments Traces Métalliques

a. Extraction solide/liquide du cadmium dissous

Les échantillons prélevés pour l'analyse en Cd_d sont dans une matrice d'eau de mer qui contient donc de fortes concentrations en anions et cations (Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, ...). Or, le dosage de ces échantillons se faisant par ICP-MS (Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Induit,) il faut supprimer la matrice salée afin de s'affranchir des interférences induites par la formation de « clusters ». En effet, ces « clusters », issus de la complexation de certains composés de la matrice saline avec l'argon ou autres composants présents dans le plasma, ont des masses très similaires à celles de certains isotopes. Ainsi, l'élimination des interférences se

fait en mode liquide/solide, à l'aide de résines échangeuses d'ions et de protocoles de séparation adaptés.

L'extraction des ETM_d comme Cd_d de la matrice saline est une méthode utilisant des résines complexantes comme la Chelex® (Pai et al., 1990; Sturgeon et al., 1981). L'extraction en fraction solide par la cartouche DigiSEP Bleu® (SCP Science) est une technique permettant de concentrer Cd_d et de l'isoler de la matrice salée (Dabrin et al., 2009; Strady, 2007 ; Figure 39). Le groupe fonctionnel, amino diacétate, joue le rôle de chélateur en formant des liaisons de coordination avec les cations polyvalents et divalents. La capacité de rétention de la résine dépend des coefficients d'affinités entre la fraction amino diacétate et les ions métalliques à un pH donné de 5,5. La rétention des métaux étant largement supérieure à celle des cations majeurs présents dans l'eau de mer, les métaux sont préférentiellement adsorbés sur la résine. Le principe d'extraction issu de la méthode de Strady (2007), reprise dans Dabrin et al. (2009) et Strady et al. (2009) se déroule en quatre étapes : 1 - conditionnement de la résine, 2 - ajout de l'échantillon, 3 - rinçage, 4 - élution, détaillées sur la Figure 40.

Le protocole opératoire est basé sur un volume d'échantillon de 60 ml, passant dans la cartouche avec un débit de 2 ml/min (pompe péristaltique ; Figure 39). Le volume d'échantillon et le volume d'HNO₃ pour l'élution de la résine doivent être connus précisément pour calculer les concentrations en métaux dissous dans les eaux. Avant le dosage à l'ICP-MS, 9 ml d'eau milli-Q® sont ajoutés pour avoir un échantillon <5% d'acide.



Figure 39 : Extraction des ETM_d à matrice saline.

1 - CONDITIONNEMENT DE LA RESINE	
Fixation des ions H^+	- 5 ml HNO_3 2M (ultrapur)
Elimination de l'acide en excès	- 5 ml d'eau milli-Q
Fixation des groupes NH_4^+	- 5 ml d'acétate d'ammonium 0,1M pH: 5,5
2 - PASSAGE DE L'ECHANTILLON	
Fixation des cations	- 60 ml d'échantillon préalablement ajusté à pH : 5,5
Séparation de la matrice salée	(1M acétate ammonium)
3 - RINÇAGE DE LA RESINE	
Elimination des cations majeurs	- 5 ml d'acétate d'ammonium 0,1M pH: 5,5 - 5 ml d'eau milli-Q
4 - ELUTION	
Extraction des cations métalliques	- 5 ml HNO_3 2M (ultrapur)
Récupération de l'échantillon pré-concentré	

Figure 40 : Principe et protocole opératoire de l'extraction solide/liquide de Cd d'une matrice salée d'après Strady, 2007, 2010).

La justesse des analyses et le rendement des techniques d'extraction de la matrice saline ont été contrôlés par l'analyse de matériaux de références certifiés (MRC ; Tableau 6). Ils doivent être les plus proches possible des échantillons en concentration et en nature. Les MRC utilisés pour cette extraction sont des eaux d'estuaire (SLEW-3[®]) et de mer côtière (CASS-5[®]) certifiées. Leur analyse durant cette étude montre une justesse de mesure comprise dans l'incertitude du certifié et un rendement d'extraction de Cd supérieur à 95 % (Tableau 6) pour les deux MRC.

Tableau 6 : Contrôle qualité et limite de détection (LD) de l'extraction solide/liquide de Cd dissous.

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

b. Extraction des éléments traces métalliques de la fraction particulaire

Une attaque triacide (dite « attaque totale ») est réalisée sur une quantité précise d'échantillon de MES ou de sédiments afin d'en extraire la totalité des ETM_p (Cd, Sn, Th). Ce protocole nécessite un travail sous hotte et sous des conditions contrôlées.

Les attaques totales sont couramment employées au laboratoire TGM-EPOC (e.g. Audry et al., 2004b; Coynel et al., 2009, 2016a; Dabrin, 2009; Gil-Díaz et al., 2016; Strady, 2010) et consistent en une digestion des phases porteuses et une mise en solution des ETM_p (Cd, Sn et Th). Pour cela, un aliquote de MES ou de sédiments (30 mg, sec, homogénéisé et broyé) est introduit dans un tube 50 ml PP (DigiTUBE[®], SCP Sciences[®]) et digéré pendant 2 h à 110°C (DigiPREP[®], SCP Sciences[®]) par une solution triacide : 1,5 ml HCl (12 M, suprapur[®] ; Merck), 0,5 ml HNO₃ (14 M, suprapur[®] ; Merck) et 2 ml HF (22 M, suprapur[®] ; Merck). Ensuite, la solution d'acide est évaporée et le résidu est remis en solution dans 0,250 ml HNO₃ (14 M, suprapur[®] ; Merck) et 5 ml d'eau milli-Q[®] puis chauffé à 65°C pendant 15 min. Après refroidissement et décantation, 3,5 ml de surnageant sont pipetés et conservés dans un tube PP auquel on ajoute 6,5 ml d'eau milli-Q[®].

La justesse et la précision de la méthode ont été vérifiées par l'analyse de deux MRC pour chaque série d'analyses. Les matériaux standards de référence NIST 2702[®] (National Institute of Standards and Technology ; sédiment marin) et BCR-277R[®] (sédiment estuarien) montrent une justesse de mesure comprise dans l'incertitude des certifiés et des rendements d'extraction supérieurs à ~90 % pour Cd, Sn et Th (Tableau 7).

Tableau 7 : Contrôle qualité et limite de détection de l'extraction par attaque totale de Cd, Sn et Th particuliers.

	277 R (mg/kg ; n=12)		2702 R (mg/kg ; n=12)		LD (mg/kg ; n=15)		
	Cd	Sn	Sn	Th	Cd	Sn	Th
Valeur certifiée	0,61 ± 0,07	6,5 ± 1,8	31,6 ± 2,4	20,5 ± 1,0			
Valeur mesurée	0,62 ± 0,04	5,8 ± 0,4	30,5 ± 0,8	18,4 ± 1,1	0,030	0,506	0,002
Rendements	102%	89%	97%	90%			

c. Extraction du cadmium dans la fraction planctonique

Une attaque à l'eau régale est réalisée sur environ 100 mg d'échantillons, préalablement lyophilisés et broyés, par ajout de 1,4 ml d'acide nitrique (HNO₃ suprapur[®] ; Merck) et 2 ml d'acide chlorhydrique (HCl suprapur[®] ; Merck) dans un digiTUBE[®] décontaminé (d'après Daskalakis, 1996; Mikolaczyk et al., 2016, modifié). Les tubes sont fermés avec leurs bouchons

et mis à chauffer 3h à 90°C (rampe de 30 min). Une fois refroidis, 9,6 ml de milli-Q® sont ajoutés, agités puis centrifugés dans un tube 14 ml lavés (4000 tr/min ; 15 min). 10 ml de surnageant sont récupérés dans des tubes 14 ml lavés et cette solution mère est conservée. Pour le dosage à l'ICP-MS, les échantillons sont dilués par 5.

La justesse et la précision de la méthode d'extraction à l'eau régale ont été vérifiées par l'analyse de trois MRC: Le TORT-2® (hépatopancréas de homard), le TORT-3® (hépatopancréas de homard) et le BCR-414® (plancton ; Tableau 8). Les MRC montrent une légère sous-estimation des résultats avec cependant un rendement d'extraction de plus de 90 % (Tableau 8).

Tableau 8 : Contrôle qualité et limite de détection (LD) de l'extraction par attaque à l'eau régale pour le dosage de Cd planctonique.

	BCR-414 (mg/kg ; n=3)	TORT-2 (mg/kg ; n=2)	TORT-3 (mg/kg ; n=2)	LD (mg/kg ; n=3)
Valeur certifiée	0,383 ± 0,014	26,7 ± 0,6	42,3 ± 1,8	
Valeur mesurée	0,344 ± 0,004	26,4 ± 0,2	38,7 ± 0,2	0,005
Rendement	90%	99%	91%	

d. Dosage des éléments traces métalliques dissous et particulaires par ICP-MS

Les ETM (Cd_d, Cd_p, Sn_p, Th_p) des solutions d'attaques totales et des fractions dissoutes (0,2 µm, résines) ont été analysés par un spectromètre de masses à plasma couplé induit (ICP-MS X7, ThermoScientific®; Figure 41). La spectrométrie de masses est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des ions des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction du rapport masse/charge (m/z). Cette technique permet une mesure quasi-simultanée des concentrations des différents isotopes des éléments. Le principe d'analyse par ICP-MS quadripolaire comporte quatre étapes :

1) Nébulisation : l'échantillon à analyser est conduit dans une chambre de vaporisation (nébuliseur) par une pompe péristaltique où il est transformé en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon (Ar) gazeux.

2) L'ionisation : l'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche en quartz qui abrite le plasma d'argon (Ar ; 6000 à 8000°K) afin de vaporiser, ioniser et atomiser complètement la plupart des éléments introduits. Une partie des ions formés (moins de 10 %) passe dans une chambre de vide différentiel (10⁻³ Pa) par l'orifice d'une interface en nickel ou en platine (1 mm, cône « sampler ») pour ensuite passer dans la zone de vide secondaire (jusqu'à 10⁻⁶ Pa) par un second orifice (cône « skimmer »).

3) Séparation en masse/charge : dans cette zone de vide secondaire, un ensemble de lentilles électrostatiques focalise les ions chargés positivement et les transporte vers le spectromètre de masse quadripolaire. Ce filtre de masse transmet seulement au détecteur les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction du champ magnétique appliqué au quadripôle.

4) Détection : le détecteur traduit en nombre d'impulsions le signal des ions lui parvenant. Une calibration externe à l'aide d'une solution standard multi-élémentaire permet de transformer le nombre de coups enregistré en concentration.

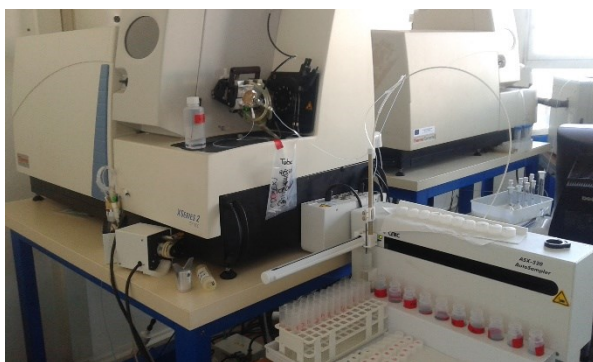


Figure 41 : ICP-MS laboratoire EPOC-TGM.



Figure 42 : iCAP TQ ThermoScientific EPOC-TGM.

La sensibilité de l'appareil est réglée à l'aide d'une solution d'isotopes couvrant une large gamme de masses permettant aussi de limiter le taux d'oxydes (<2%) et la formation d'ions doublement chargés. Afin de contrôler d'éventuelles pollutions, de corriger une éventuelle dérive de sensibilité de l'appareil au cours de l'analyse et les effets mémoires au cours du dosage, un échantillon de blanc (HNO_3 ultrex[®], 2 % m/v) et de la gamme d'étalonnage sont analysés tous les 5 échantillons.

Le traitement des données brutes est réalisé à l'aide du logiciel PlasmaLab[®]. La qualité des mesures de l'appareil ICP-MS est évaluée par le dosage de trois eaux certifiées : SLRS-5[®] (eau de rivière), TM-RAIN 4[®] (eau de pluie) et LGC 6019[®] (eau de rivière ; Tableau 9). Ces eaux sont acidifiées (HNO_3 , ultra-pur[®], 2 %) avant de passer à l'ICP-MS afin d'optimiser l'ionisation des métaux. Les trois certifiés montrent une qualité de dosage à l'ICP-MS supérieure à 90 %.

La LD de l'appareil ICP-MS a été calculée comme étant égale à 3 fois l'écart-type des blancs mesurés tous les 5 échantillons (solution de HNO_3 Ultrex[®] à 2 %) des dosages réalisés au cours

de cette thèse. Ainsi, les LD (n=122) du dosage à l'ICP-MS sont de 1,07, 2,61 et 1,42 ng/l pour Cd, Sn et Th respectivement.

Tableau 9 : Contrôle qualité et limites de détection du dosage à l'ICP-MS. * valeur indicative.

	SLRS-5 (ng/l ; n=24)		TM-RAIN 4 (ng/l ; n=24)		LGC 6019 (ng/l ; n=24)		LD (ng/l ; n=122)		
	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Th
Valeur certifiée	6,0 ± 1,4		520 ± 55,9	723 ± 121	110 ± 20		1,07	2,61	1,42
Valeur mesurée	6,6 ± 1,3	4 ± 1	495 ± 28,7	655 ± 66	100 ± 010	255 ± 35			

Les échantillons pour les analyses de la fraction dissoute Sn_d étant salés et Sn n'étant pas retenus par la résine utilisée pour Cd_d, ils ont été quantifiés par la méthode des ajouts dosés (solution mono-élémentaire en Sn, SPEX CertiPrep). Le dosage est ensuite réalisé par dilution gazeuse à l'ICP-MS (iCAP TQ ThermoScientific®, méthode en développement ; Figure 42) avec le mode de contrôle des interférences Kinetic Energy Dispersion (KED), sur plusieurs isotopes en Sn (¹¹⁷Sn, ¹¹⁸Sn, ¹²⁰Sn et ¹²²Sn). De plus, les échantillons ont été dosés avec une faible dilution (i.e. dilution 1,11). Cette technique des ajouts dosés avec faible dilution de l'échantillon permet de s'affranchir des contaminations possibles amenées par l'eau de dilution (HNO₃ ultrex®, 2 % m/v).

6. Extraction et analyse des butylétains dissous et particulaires par couplage GC-ICP-MS

La technique d'analyse des BTs a été mise en place au laboratoire EPOC au cours de mon master 2 au laboratoire EPOC/TGM. Cette technique a ensuite été optimisée au cours de cette étude.

a. Principes généraux

Les analyses de spéciation des composés organostanniques, tels que les BTs (MBT, DBT et TBT) dans les matrices environnementales (sédiments et eau), nécessitent une étape de dérivation et une (extraction liquide) ou deux (extraction solide) étapes d'extraction. La dérivation est nécessaire pour obtenir des composés volatils pouvant être séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC). L'étape d'extraction permet de préconcentrer les composés dérivés en les extrayant de la matrice aqueuse grâce à un solvant organique (isooctane).

De manière à s'affranchir des rendements de fonctionnalisation et d'extraction, nous avons utilisé la technique des ajouts dosés. Les composés isotopiques (MBT, DBT et TBT) sont ajoutés à la matrice. La dilution isotopique se base sur le dopage de l'échantillon par une quantité précise d'une forme isotopiquement marquée de l'analyte, avant tout traitement chimique. Le traceur utilisé dans cette étude est une solution enrichie artificiellement en isotope ^{119}Sn à 82,4 % fournie par ISC Science avec des concentrations en MBT, DBT et TBT respectivement de $0,110 \pm 0,005 \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$, $0,691 \pm 0,009 \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$ et $1,046 \pm 0,020 \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$. La solution utilisée pour le dopage est diluée 40 fois. Une fois l'échantillon dopé, il présente une empreinte isotopique différente de l'isotopie naturelle mais après équilibration, lors des processus de dérivation/extraction, les isotopes ajoutés réagissent comme les composés « naturels » (mêmes rendements). Ainsi, la méthode s'affranchit des pertes inhérentes au protocole d'extraction (dilution, évaporation, dégradation, réactions) et du rendement d'extraction, ce qui augmente la justesse et la précision (Demuth et Heumann, 2001). L'avantage de la dilution isotopique repose sur le fait que le standard enrichi isotopiquement constitue de fait un étalon interne idéal.

b. Principe du couplage GC-ICP-MS

L'analyse par ICP-MS des différents isotopes de Sn permet la détermination précise des abondances isotopiques des espèces présentes dans l'échantillon et par calcul d'en déduire la quantité des différents BTs (naturels) présents dans l'échantillon. La spectrométrie de masse à plasma couplé induit permet une mesure quasi-simultanée des différents isotopes d'un ou plusieurs éléments (dans notre cas différentes espèces de Sn). Le GC couplé à l'ICP-MS, par une ligne de transfert, permet de séparer de façon efficace les espèces volatiles d'un élément en fonction de leur point d'ébullition (d'où la nécessité de la dérivation) et de leur affinité avec la phase stationnaire (Castelle, 2008). Cette ligne de transfert est chauffée afin d'éviter la condensation. Ce couplage d'une technique de séparation (GC) et d'une détection spécifique de l'élément recherché (ICP-MS) apparaît être la technique la plus performante bien que coûteuse (Tessier, 2004).

c. Protocole analytique

Les protocoles d'extraction et d'analyse des BTs sont semblables à ceux de Pougnet et al. (2014), inspirés des travaux de Bancon-Montigny et al. (2004), Heroult et al. (2008) et Tessier (2004) et consistent en une succession d'étapes résumées dans la Figure 43 suivante (détails en Annexe 1 et Annexe 2) :

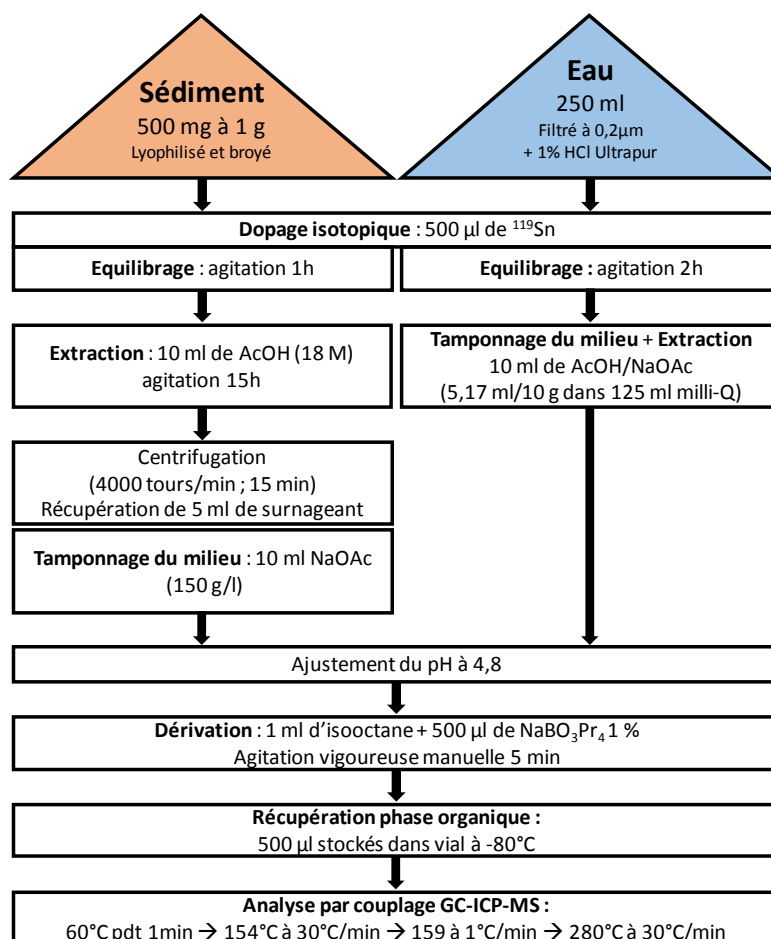


Figure 43 : Méthode d'extraction et d'analyse des BTs en fraction dissoute et particulaire (Pougnet et al., 2014).

d. La méthode de calcul des concentrations en butylétains

Le traitement des données brutes est réalisé à l'aide du logiciel PlasmaLab[®].

La méthode de calcul de la dilution isotopique issue des travaux de thèse de Castelle (2008) conduit à six associations de couples et donc à six estimations de concentrations possibles pour un échantillon (Dutruch et Pougnet, en prép.). Cependant, nous ne sommes pas en mesure d'identifier le couple le plus pertinent à utiliser car certains seront plus efficaces pour l'estimation des basses teneurs et d'autres meilleurs pour l'estimation des fortes teneurs. Dans le cas des BTs, la solution mono-isotopique en ^{119}Sn n'est pas pure et tous les isotopes mesurés sont ajoutés par le dopage (^{117}Sn : 0,114 % ; ^{118}Sn : 14,33 % ; ^{119}Sn : 82,4 % ; et ^{120}Sn :

3,13 % ; Figure 44). Nous avons donc rencontré des difficultés pour calculer les concentrations des échantillons en basse teneur car la solution mono-isotopique apportait trop de contamination aux isotopes naturels. Le moins impacté par l'ajout isotopique est le ^{117}Sn (0,114 % ; Figure 44) mais son abondance naturelle n'est pas la plus élevée (7,68 % ; Figure 44). Ainsi, au cours de cette étude, nous avons pu développer une nouvelle méthode de calcul adaptée à la quantification des BTs à de faibles teneurs (Dutruch et Pougnet, en prép.)

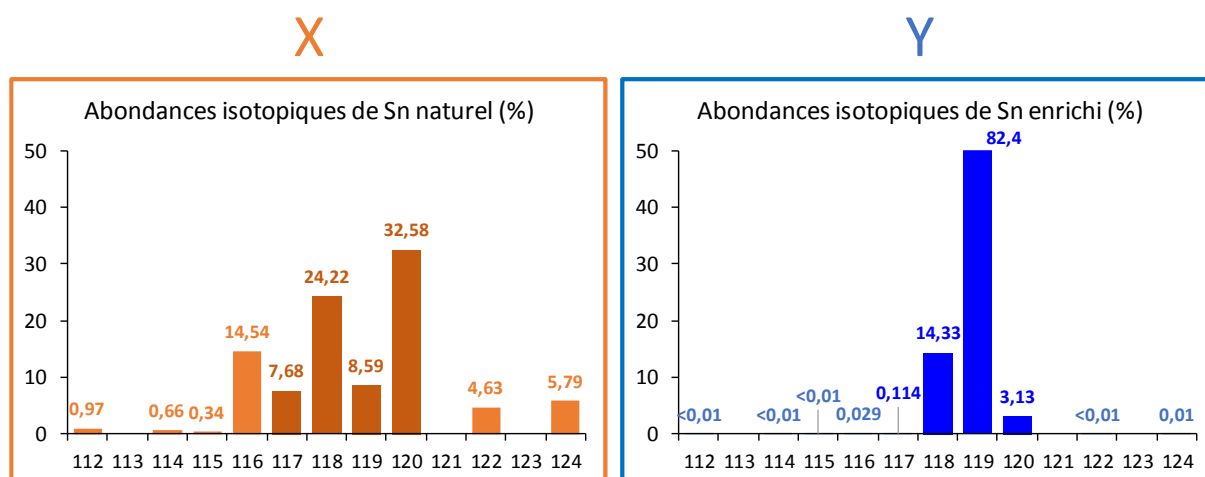


Figure 44 : Abondances isotopiques en Sn naturel et Sn enrichi en isotope 119. Abondances naturelles (orange) issues du rapport du sous-comité de l'IUPAC (Rosman et Taylor, 1999). Abondances isotopiques issues de la solution enrichie ^{119}Sn -Enriched Butyltin Mix (ISC Science). Les couleurs plus foncées représentent les quatre isotopes dosés (^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn et ^{120}Sn).

Cette nouvelle méthode fait intervenir le calcul de deux paramètres : **X** et **Y**, correspondant à la somme des intégrations de tous les pics des isotopes de Sn naturel pour X et de Sn enrichi pour Y. Si nous raisonnons l'intégration sur deux pics d'isotopes notés Cps, nous obtenons deux équations à deux inconnues X et Y :

$$\text{Cps}_1 = X \times \text{Ab}_{1N} + Y \times \text{Ab}_{1E} \text{ et } \text{Cps}_2 = X \times \text{Ab}_{2N} + Y \times \text{Ab}_{2E}$$

Avec

- **X** : Aire mesurée correspondant au 100 % Sn naturel (coups/seconde)
- **Y** : Aire mesurée correspondant au 100 % Sn enrichi (coups/seconde)
- **Ab_{1E}**: Abondance de l'isotope 1 enrichi (%)
- **Ab_{2E}**: Abondance de l'isotope 2 enrichi(%)
- **Ab_{1N}** : Abondance de l'isotope 1 naturel (%)
- **Ab_{2N}**: Abondance de l'isotope 2 naturel (%)
- **Cps₁**: Intégration du pic chromatographique de l'isotope 1 (coups/seconde)
- **Cps₂**: Intégration du pic chromatographique de l'isotope 2 (coups/seconde)

Pour chaque couple d'isotopes mesurés nous pouvons résoudre le système d'équation à l'aide des équations Équation 3 et 4 suivantes :

$$\text{Équation 3 : } X = \frac{Ab_{2E} \times Cps_1 - Ab_{1E} \times Cps_2}{Ab_{2E} \times Ab_{1N} - Ab_{1E} \times Ab_{2N}}$$

$$\text{Équation 4 : } Y = \frac{Ab_{2N} \times Cps_1 - Ab_{1N} \times Cps_2}{Ab_{2N} \times Ab_{1E} - Ab_{1N} \times Ab_{2E}}$$

Dans un premier temps, nous calculons X et Y pour les différents couples contenant ^{119}Sn et nous obtenons trois valeurs pour chacun. Nous constatons que Y présente trois valeurs voisines alors que pour X les valeurs peuvent être très différentes (surtout pour de faibles teneurs naturelles). Ainsi, de manière à calculer X le mieux possible, nous injectons la valeur de Y (moyenne des trois valeurs voisines) calculée dans l'équation 4 et nous obtenons l'**Équation 5** suivante :

$$\text{Équation 5 : } X' = \frac{(Cps_{117\text{Sn}} - Y \times Ab_{117\text{SnE}})}{Ab_{117\text{SnN}}}$$

Avec

- **X'** : Aire correspondant au 100 % isotope ^{117}Sn naturel (coups/seconde)
- **Y** : Aire correspondant au 100 % isotope enrichi (coups/seconde)
- **Cps_{117Sn}** : Intégration du pic chromatographique de l'isotope ^{117}Sn mesuré c'est-à-dire l'enrichi et le naturel (coups/seconde)
- **Ab_{117SnN}** : Abondance de l'isotope ^{117}Sn naturel (%)
- **Ab_{117SnE}** : Abondance de l'isotope ^{117}Sn enrichi (%)

Enfin, les concentrations en BTs se calculent à l'aide de l'Equation 6 suivante :

$$\text{Équation 6 : } C = \frac{c \times w' \times X'}{Y \times w}$$

Avec

- **C** : concentration en BTs naturel recherché (ng/g - µg/l)
- **c** : concentration en BTs enrichi après dilution dans la solution ajoutée (µg/g)
- **w** : masse ou volume de la prise d'essai de l'échantillon (g ; l)
- **w'** : masse ou volume de l'ajout mono-isotopique (g ; l)
- **X'** : Aire correspondant au 100 % isotope ^{117}Sn naturel (coups/seconde)
- **Y** : Aire correspondant au 100 % Sn enrichi (coups/seconde)

e. Correction du biais de masse

Lors d'un dosage à l'ICP-MS, l'efficacité du transport des ions au spectromètre de masse en fonction de leur masse peut impacter la mesure des rapports isotopiques et induire ainsi un facteur de biais de masse. Pour le corriger, une solution en antimoine (Sb ; 2 µg/l) est mesurée en continu et en simultané avec l'analyse des BTs. Les isotopes ^{121}Sb et ^{123}Sb ont été choisis pour leur proximité de masse avec les isotopes de Sn. Ainsi, d'après la méthode de correction employée par Monperrus et al. (2003), nous avons recalculé tous les isotopes de Sn mesurés (^{118}Sn , ^{119}Sn et ^{120}Sn) en fixant arbitrairement le ^{117}Sn comme isotope de référence du biais. Le nombre de coups (aire du pic ; cps) de Sn à la masse m a ensuite été corrigée en appliquant la formule suivante, proportionnellement au rapport de masse :

$$\text{Cps}_{\text{corr } m} = \text{Cps}_{\text{mes } m} \times (1 + a \times \Delta)$$

Avec :

- **Cps_{corr m}** : Intégration du pic chromatographique de l'isotope de masse m corrigé (coups/seconde)
- **Cps_{mes m}** : Intégration du pic chromatographique de l'isotope de masse m mesuré (coups/seconde)
- Δ : Différence de masse entre deux isotopes
- $a = \frac{(R_m - R_t)}{nR_t}$: déterminée par la mesure en continue des isotopes ^{121}Sb et ^{123}Sb
- $R_m = \frac{^{121}\text{Sb}}{^{123}\text{Sb}}$: rapport isotopique en ^{121}Sb et ^{123}Sb mesurés
- $R_t = \frac{^{121}\text{Sb}}{^{123}\text{Sb}}$: rapport isotopique en ^{121}Sb et ^{123}Sb théoriques = 1,34
- **n** : différence de masse entre deux isotopes

Les nouveaux nombres de coups corrigés (Cps_{corr}) de chaque isotope de Sn et pour chaque échantillon sont ensuite appliqués aux équations précédentes.

f. Contrôle qualité de l'analyse

Seules la justesse et la précision de la méthode d'extraction sur la matrice sédiment peuvent être évaluées par l'analyse de matériaux de référence certifiés, possédant des caractéristiques similaires aux échantillons. En effet, les BTs étant très instables, il n'existe pas de MRC liquide disponible commercialement ; le protocole analytique d'extraction de la matrice aqueuse n'a

donc pas pu être contrôlé. Le matériel de référence SOPH-1[®] correspondant à un sédiment marin a été analysé au cours de 14 expérimentations et montre une qualité d'extraction excellente avec 94 % pour le DBT et de 100 % pour le TBT (Tableau 10).

Les limites de détection d'analyse représentent 3 fois l'écart-type des blancs d'analyses dissous et particulaires mesurés (Tableau 10).

Tableau 10 : Contrôle qualité et limites de détection des analyses en BTs et limites de détection.

	SOPH-1 (ng(Sn)/g) ; n=14				LD (n=10)		
	MBT	DBT	TBT		MBT	DBT	TBT
Valeur certifiée		174 ± 9	125 ± 7				
Valeur mesurée	119 ± 13	162 ± 11	125 ± 5	LD dissous (ng(Sn)/l)	0,08	0,05	0,02
Rendement		94%	100%	LD particulaire (ng(Sn)/g)	0,38	0,03	0,05

Ces LD sont très satisfaisantes aux vues d'autres techniques analytiques moins sensibles (GC-PFPD ; LD_{BTs} = 0,2-0,5 ng(Sn)/l : Bancon-Montigny et al., 2004; LD_{BTs} = 0,2-0,4 ng(Sn)/l : Marcic, 2005).

IV. Conclusion

L'ensemble des efforts de travail, depuis des conditions ultra-propres de prélèvement, de conditionnement et de traitement des échantillons jusqu'à l'analyse et le contrôle qualité, a permis d'acquérir des résultats fiables pour l'ensemble des paramètres analysés.

CHAPITRE III : DISTRIBUTION ET EVOLUTION DU CADMIUM DISSOUS ET PARTICULAIRE DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

I. Introduction

Dans les eaux de transition telles que celles de l'estuaire de la Gironde, le cadmium (Cd) a un comportement non conservatif bien caractérisé par de nombreuses études (Boutier et al., 2000; Dabrin et al., 2009; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000; Robert et al., 2004a; Strady, 2010; Strady et al., 2009). Sa contamination historique a eu pour conséquence la fermeture de la conchyliculture girondine depuis plus de 20 ans (Baudrimont et al., 2016). Néanmoins, les résultats encourageant du suivi de la qualité des eaux des marais de la Pointe du Médoc (Pougnat et al., 2013) et la diminution de la principale source de contamination provenant du bassin versant du Lot (Audry et al., 2004c) montrent la nécessité de poursuivre les investigations entreprises sur ce contaminant d'intérêt majeur pour l'estuaire de la Gironde.

Au cours de cette étude, trois missions océanographiques nommées MGTS (Métaux Gironde Transfert et Spéciation), ont été réalisées le long de l'estuaire de la Gironde, représentant des conditions hydriques très variables avec des débits caractéristiques de période de crue (MGTS 1 ; 1203 m³/s ; mars 2014 et MGTS 2 ; 3450 m³/s ; mars 2015) et d'étiage (MGTS 3 ; 248 m³/s ; octobre 2015). Elles permettent d'obtenir les profils de concentrations en cadmium dissous (Cd_d) et en cadmium particulaire (Cd_p) le long du gradient de salinité et de turbidité, depuis Bordeaux (PK0) jusqu'à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde. De plus, des campagnes mensuelles nommées SOGIR (Système d'Observation de la GIRONde), ont permis de quantifier la contamination en Cd du compartiment planctonique.

Le suivi de la qualité de l'estuaire de la Gironde, réalisé depuis plusieurs années par l'équipe TGM (Transferts Géochimiques des Métaux), a permis d'intégrer les résultats de cette étude avec les profils réalisés entre mars 2002 et mars 2009 (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Les concentrations en Cd_d des campagnes MGTS ont été dosées dans la fraction « dissoute » <0,2 µm (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010).

Ce chapitre expliquera le comportement de Cd en milieu estuarien et documentera la période post-2013 afin d'essayer de répondre à la problématique d'un retour ou non au « bruit de fond géochimique estuarien » considéré comme la fraction non réactive de Cd_p (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011 ; Morelli et al., en prép.). Dans le cas d'une résilience de la pollution en Cd, nous pourrions affirmer que les plans de remédiation du site de Viviez auront réduit significativement la pollution en Cd de l'estuaire. Dans le cas contraire, nous proposerons un plan de gestion des sédiments de l'estuaire de la Gironde, visant à limiter le phénomène intra-estuarien d'addition de Cd dissous.

Le suivi historique des concentrations en Cd est présenté dans la phase particulière puis en phase dissoute le long du gradient de salinité et représente un total de 29 missions océanographiques sur l'estuaire de la Gironde (cette étude; Dabrin et al., 2009; Strady, 2010).

II. Comportement du cadmium dans l'estuaire de la Gironde en 2014-2015

Les profils des concentrations de MES (a,b,c) et de Cd_p (d,e,f) et Cd_d (g,h,i) le long du gradient de salinité estuarien sont représentés sur la Figure 45 pour les trois campagnes MGTS. Ces trois missions océanographiques ont été réalisées au cours de conditions hydriques très variables, avec des débits de descente de crue (post-crue) de 1203 m³/s (MGTS 1 ; Figure 45), en crue de 3405 m³/s (MGTS 2 ; Figure 45) et en étiage de 248 m³/s (MGTS 3 ; Figure 45). Les variations de débits hydriques engendrent une migration du front de mélange entre les eaux fluviales ($S=0$) et les eaux estuariennes/marines ($S>0,1$) le long de l'estuaire de la Gironde. En effet, au cours des campagnes MGTS 1 et MGTS 2, l'augmentation de la salinité n'a pu être observée qu'en aval de Pauillac après le Point Kilométrique 45 (PK45 ; Figure 45a,b) alors qu'en étiage elle a été détectée dès le PK3 à Bordeaux (MGTS 3 ; Figure 45c). Ces résultats montrent clairement que la dominance des eaux marines au sein de l'estuaire de la Gironde est inversement proportionnelle aux débits fluviaux. Ainsi, pour une meilleure observation du comportement de Cd le long de l'estuaire de la Gironde, les concentrations de MES et de Cd_p et Cd_d sont représentées selon les PK (axe violet) principalement pour les échantillons prélevés à salinité $S=0$ et selon le gradient de salinité (axe vert ; Figure 45).

1. Distribution des concentrations en MES, Cd_p et Cd_d pour des conditions hydriques variables entre 2014 et 2015

a. Distribution des concentrations de MES le long de l'estuaire de la Gironde

Lors des campagnes MGTS 1 et MGTS 2 réalisées en période post crue et en crue (1203 m³/s et 3450 m³/s), le front de mélange entre les eaux douces et salées se situe dans la zone centrale de l'estuaire (étoiles vertes ; PK 50 ; Figure 45a,b). Les zones de maximum de turbidité (ZMT) sont également localisées vers le PK50 pour des salinités S<10, avec des concentrations en MES comprises entre 200 et 1400 mg/l lors de la campagne MGTS 1 et entre 400 et 1100 mg/l lors de la campagne MGTS 2 (Figure 45a,b). La dynamique sédimentaire de l'estuaire au cours de la campagne MGTS 1 montre des concentrations en MES<500 mg/l pour les prélèvements réalisés entre PK0 et PK50 et entre PK70 et l'embouchure de l'estuaire et des concentrations en MES>500 mg/l dans la zone PK50 à PK70 (Figure 45a ; MGTS 1). Cette dynamique est comparable à celle de l'étude de Sottolichio et Castaing (1999) pour des conditions hydriques similaires (Q>1000 m³/s). Néanmoins, il est surprenant de ne pas enregistrer la présence du bouchon vaseux (MES>1 g/l) plus en aval dans l'estuaire lors de la mission MGTS 2 réalisée pendant un évènement de crue intense (3405 m³/s ; Figure 45b) et comme l'avaient déjà observé Latouche et Jouanneau (1994) pour un débit supérieur à 2000 m³/s. En revanche, pour la campagne MGTS 3, le mélange des eaux se situe devant Bordeaux (PK0) avec la présence de la ZMT attestant d'une remontée vers l'amont des eaux marines avec une remise en suspension des particules estuariennes en période d'étiage (248 m³/s ; Figure 45c ; Jalón-Rojas et al., 2015). La concentration extrême de MES à 12 g/l mesurée au niveau de Pauillac est difficilement attribuable à l'hydrodynamique naturelle de l'estuaire. L'activité de dragage impliquant une remise en suspension intense des particules à proximité du prélèvement est probablement la cause de ce pic local de MES. Il est difficile d'observer clairement les deux ZMT (MES>500 mg/l) formées en période d'étiage à l'aval de Pauillac (PK50 à PK65) et en amont de PK40 montrées par Sottolichio et Castaing en 1999 pour Q<300 m³/s. Néanmoins, on observe des concentrations en MES>500 mg/l depuis Bordeaux (PK0) jusqu'à PK65.

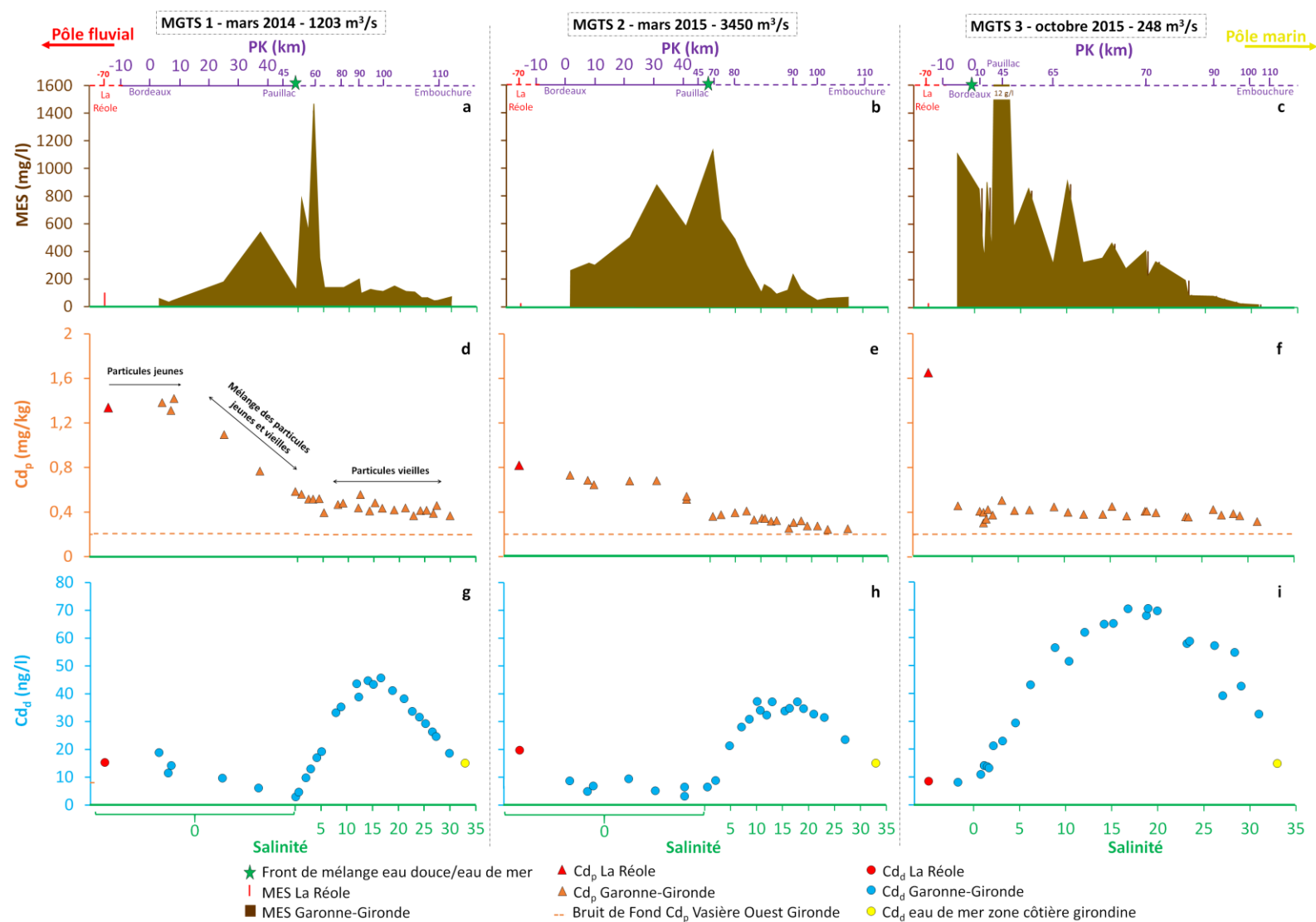


Figure 45 : Distributions des concentrations en matières en suspension (MES ; a) et en cadmium particulières (Cd_p ; b) et dissous (Cd_d ; c) le long des points kilométriques (PK ; axe violet) pour une salinité nulle et le long du gradient de salinité (axe vert) des campagnes MGTS 1, MGTS 2 et MGTS 3.

b. Distribution des concentrations en Cd_p le long de l'estuaire de la Gironde

Au cours de la campagne MGTS 1, réalisée en période post crue, les concentrations en Cd_p diminuent d'un facteur 4 depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure de l'estuaire (1,4 à 0,37 mg/kg ; Figure 45d). Néanmoins, dans le gradient de salinité, les concentrations diminuent plus lentement, avec une moyenne de concentration en Cd_p dans l'estuaire aval de 0,43 mg/kg pour S>10, lors de la campagne MGTS 1 (Figure 45d). Cette valeur moyenne est toutefois 2 fois supérieure au niveau géochimique de référence issu d'une carotte littorale qui a subi tous les processus de désorption et qui représente le bassin versant de la Gironde avant la phase de pollution majeure du système (Vasière Ouest Gironde ; Cd_p=0,20 mg/kg ; Larrose, 2011). A partir des prélèvements mensuels réalisés sur le réseau d'observation de l'équipe TGM, il est possible de connaître la concentration mensuelle à La Réole, pour la période de nos campagnes. Pour MGTS 1 et MGTS 2, qui sont deux campagnes en fin de crue ou en crue, les concentrations en Cd_p à La Réole sont quasi identiques à celles mesurées à PK3 pour MGTS 1 et sur le tronçon PK3 à PK30 pour MGTS 2. Néanmoins, contrairement à la campagne MGTS 1 dont les concentrations en Cd_p dans la zone non salée diminuent depuis Bordeaux jusqu'à Pauillac, en condition de forte crue elles restent relativement constantes, avec une concentration moyenne de 0,68 mg/kg de PK0 à PK30 pour les concentrations en MES supérieures à 200 mg/l (Figure 45e). Cela démontre bien l'impact des apports amont et ce particulièrement lors de crue importante comme pendant MGTS 2. A l'inverse, malgré une concentration en Cd_p importante à La Réole (1,65 mg/kg ; Figure 45f) , pour MGTS 3, celle-ci n'a aucun impact sur la qualité des MES dans l'estuaire, en raison d'un très faible apport de particules provenant de la Garonne en période d'étiage. Dans le gradient de salinité, les concentrations en Cd_p restent ensuite relativement stables, comprises entre 0,3 et 0,5 mg/kg (Figure 45f). La similitude des concentrations en Cd_p observées entre La Réole et Bordeaux, lors de MGTS 1 et MGTS 2, montre que les rejets urbains des STEU de Bordeaux ne sont pas significatifs. Pour MGTS 3, les conditions d'étiage pourraient permettre de voir un effet potentiel de la ville de Bordeaux, car ce sont des conditions plus favorables, avec des apports limités provenant du bassin versant. Cependant, la présence du bouchon vaseux en étiage dilue un possible apport de la STEU. Il reste néanmoins qu'en condition de faibles débits, les flux de Cd total (Cd_d + Cd_p) provenant des STEU de Bordeaux Métropole, ne contribuent qu'à 5 % au flux de Cd total de l'amont

(Deycard et al., 2014). En condition hydrologique normales ou en crue, les apports des STEU sont négligeables.

Les concentrations en Cd_p à La Réole sont inversement proportionnelles aux débits et sont probablement conséquentes à un effet de dilution par des particules moins chargées, soit provenant de zones peu contaminées, soit de particules plus grossières (silt à sable) transportées pour des débits et donc des vitesses de courant plus importants. Ce comportement avait été identifié par Masson (2007) qui qualifiait par ailleurs les particules arrivant du bassin versant (La Réole) de « particules fraîches » et celles ayant été transportées dans l'estuaire salé de « particules vieilles », qui ont subi des processus de désorption, en référence au temps de résidence des particules dans l'estuaire (i.e. ~ 2 ans ; Castaing et Jouanneau, 1979). Entre Bordeaux et l'embouchure de l'estuaire, les concentrations en Cd_p continuent à diminuer d'un facteur 3 (0,73 à 0,25 mg/kg ; Figure 45e). Cette diminution est plus lente dans le gradient salin, passant de 0,36 à 0,25 mg/kg entre l'aval de Pauillac et l'embouchure et se rapproche fortement de la valeur du bruit de fond géochimique local de la vasière littorale (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011).

En condition hydrique d'étiage (MGTS 3), le gradient de salinité se situe très en amont de l'estuaire fluvial, avec des salinités de 0,8 devant Bordeaux (Figure 45f). Ainsi le mélange des « particules fraîches » et des « particules vieilles » débute bien plus en amont dans l'estuaire avec un bouchon vaseux certainement situé en amont de la ville de Bordeaux (Jalón-Rojas et al., 2015; Sottolichio et Castaing, 1999). En période d'étiage, l'intrusion d'eau marine est dominante jusqu'à Bordeaux. Ainsi, malgré un apport de 1,7 mg/kg de Cd_p à La Réole, les concentrations en Cd_p sont relativement homogènes sur tout le continuum fluvio-estuarien, avec une moyenne de 0,39 mg/kg pour $0 < S < 35$ représentant principalement l'ensemble des « particules vieilles » provenant de l'estuaire aval et remontant vers l'amont avec la marée (Figure 45f).

En conclusion, l'étude de la distribution de Cd_p pour des situations hydrologiques contrastés montre bien l'influence du débit hydrique et de l'intrusion de la marée sur la répartition des concentrations.

c. Distribution des concentrations en Cd_d le long de l'estuaire de la Gironde

Dans la zone estuarienne représentée par la dominance des eaux fluviales ($S=0$), les concentrations de Cd_d diminuent depuis Bordeaux vers Pauillac de 19 à 2,9 ng/l lors de la campagne MGTS 1 (Figure 45g) et de 8,6 à 3,1 ng/l lors de la campagne MGTS 2 (Figure 45h). Ce comportement n'a pas pu être observé en étiage du fait de l'importante intrusion d'eau salée ne permettant pas l'échantillonnage dans la masse d'eau fluviale (MGTS 3 ; Figure 45i). Les concentrations en Cd_d sont semblables à La Réole et au Port de Bègles (PK-5 ; 8,0 et 7,9 ng/l ; Figure 45i). Notons que la concentration en Cd_d du mois de mars 2014 à La Réole (Coynel et al., 2016), est là encore similaire à celle en aval de la ville de Bordeaux (15 et 19 ng/l respectivement ; Figure 45g), ce résultat ne montre pas l'impact d'une source ponctuelle qui pourrait provenir de l'influence de la ville, contrairement à ce qui a pu être observé au niveau de la station d'épuration (STEU) Seine Aval, en juin 1996 par Gonzalez et Chiffolleau (1999).

Le long du gradient de salinité et ce quels que soient les débits lors des campagnes de prélèvement, la distribution des concentrations en Cd_d pour les trois campagnes forme des cloches très prononcées, avec des maxima de concentrations (Cd_d max) de 46, 37 et 71 ng/l pour MGTS 1 (Figure 45g), MGTS 2 (Figure 45h) et MGTS 3 (Figure 45i) respectivement, pour une gamme de salinité moyenne, variant entre 15 et 20. Les concentrations en Cd_d suivent ensuite la droite de dilution avec le pôle marin et tendent vers la valeur moyenne du pôle marin de toutes les droites de dilution des campagnes réalisées entre 2001 et 2015 par l'équipe TGM et représentant la zone côtière estuarienne (15 ng/l pour $S=33$; Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Malgré la dilution de Cd_d par les eaux marines non contaminées de la zone côtière, les concentrations en Cd_d aux salinités les plus fortes pour chaque mission MGTS restent supérieures ou égales aux concentrations apportées depuis La Réole (Figure 45) et sont proches des concentrations mesurées dans les eaux de l'Océan Atlantique Nord-Est et Nord-Ouest et les eaux côtières au large de l'estuaire de la Gironde (20 à 23 ng/l ; (Berman et al., 1983; Boutier et al., 2000; Bruland et Franks, 1983). Ainsi, le processus naturel d'addition de Cd_d le long du gradient de salinité agit comme une source comparable voire plus importante qu'une source d'apport direct en Cd_d pour le milieu aquatique. Les concentrations restent néanmoins largement en-dessous de la norme de qualité environnement (NQE) de 200 ng/l fixée, par la DCE pour les « autres eaux de surface » comme les eaux marines ou de transitions. Cette NQE semble néanmoins surélevée pour l'appliquer à des masses d'eau de zone d'aquaculture.

Au cours de cette étude, on retrouve donc le comportement typique non conservatif additif de Cd_d avec une augmentation des concentrations pour de faibles salinités jusqu'à atteindre un maximum de concentration pour des salinités moyennes ($15 < S < 20$) suivi d'une dilution par les eaux marines pour les fortes salinités (Figure 45g,h,i). Ce comportement de Cd_d dans le gradient de salinité est en accord avec des études précédentes menées dans des environnements aquatiques macrotidaux tels que l'estuaire de la Gironde (Boutier et al., 2000; Dabrin et al., 2009; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000; Robert et al., 2004a; Strady et al., 2009), l'Amazone (Boyle et al., 1982), l'estuaire de la Seine (Chiffoleau et al., 1994, 1999, 2001), l'estuaire et le panache du Chang Jiang (Edmond et al., 1985), l'estuaire de la Loire (Boutier et al., 1993).

Les trois campagnes de cette étude confirment l'importance du débit hydrique face à l'intensité de l'addition de Cd. En effet, l'addition la plus forte de Cd_d est mesurée pour la campagne MGTS 3 réalisée en période d'étiage ($248 \text{ m}^3/\text{s}$; Figure 45i) et commence très en amont dans l'estuaire fluvial au vu de la forte intrusion saline, alors que les additions les plus faibles sont rencontrées en période de crue pour les missions MGTS 1 et 2 (1203 et $3450 \text{ m}^3/\text{s}$ respectivement ; Figure 45g,h). Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Strady (2010). Notons également que les débits hydriques ont une influence sur le temps de résidence de l'eau et des particules qui eux-mêmes conditionnent la réactivité estuarienne. Ainsi, les niveaux de concentration en Cd_d , dans les eaux de salinité 0 à 20, résultent du temps de contact entre les eaux estuariennes et les particules issues du bassin versant et ce temps de contact est relatif aux débits fluviaux. En effet, le temps de résidence des eaux dans l'estuaire peut varier de 20 jours en crue à 86 jours en étiage (Castaing et Jouanneau, 1979) et celui des particules peut atteindre de 2 à 3 ans, mais peut être comparable à celui des eaux en période de fortes crues. De plus, Masson (2007) a montré que le temps de résidence des eaux conditionne les cinétiques d'adsorption et désorption des particules dans la colonne d'eau et par conséquent, affecte la distribution des métaux non conservatifs comme Cd le long du gradient de salinité.

2. Distribution du coefficient de partage K_d

Les changements de phase des métaux peuvent être étudiés en utilisant le rapport des concentrations particulières sur les concentrations dissoutes. Ce rapport appelé coefficient de distribution ou de partage (K_d en l/kg) représente la répartition entre les phases particulières et dissoutes. Il est calculé selon l'Équation 7 suivante

$$\text{Équation 7 : } K_d = \frac{[Cd_p]}{[Cd_d]}$$

Avec

- $[Cd_p]$: concentration en Cd_p en mg/kg

- $[Cd_d]$: concentration en Cd_d en mg/l

Dans les eaux fluviales ($S=0$) et pour les campagnes MGTS 1 et MGTS 2 réalisées en débit moyen et en crue, les $\log_{10}K_d$ sont relativement constants ($\log_{10}K_d \approx 5$) mais montrent une très légère augmentation proche de la rencontre eau de mer / eau fluviale (PK45 ; Figure 46a,b). Le long du gradient de salinité, le K_d forme des hyperboles plus ou moins étendues selon les conditions hydriques (Figure 46). En effet, plus les débits hydriques sont importants, plus la pente décroissante de K_d est forte. Ce phénomène est inversement proportionnel aux processus d'addition de Cd_d dans l'estuaire. Cette décroissance atteint son minimum ($\log_{10}K_d \approx 4$) pour les mêmes salinités avec des maxima d'addition en Cd_d ($15 < S < 20$; Figure 46). Pour les fortes salinités ($S > 25$), représentant la zone côtière estuarienne, les $\log_{10}K_d$ semblent augmenter légèrement pour des conditions hydriques d'étiage (MGTS 3 ; Figure 46c) et plus fortement pour des débits moyens (MGTS 1 ; débit de décrue ; Figure 46a). Cette augmentation en zone côtière peut être influencée par des facteurs indépendants du comportement non conservatif de Cd_d , comme suggéré par Strady (2010). L'une des hypothèses à vérifier serait qu'en zone côtière et en fonction des conditions hydrologiques, le Cd apporté directement sous forme dissoute et/ou issu d'une désorption secondaire peut être dilué par les eaux océaniques et/ou assimilé par le phytoplancton qui peut alors constituer un nouveau transporteur éphémère particulaire de la pollution.

La représentation des K_d sur les profils de concentrations en Cd_d et Cd_p permet de mettre en évidence les processus d'équilibration de Cd entre les phases particulières et dissoutes pour

différentes conditions hydriques (Figure 46). Il est ainsi possible d'observer trois gammes de salinité représentant trois phases distinctes du comportement de Cd le long du gradient salin :

- $0 < S < 10$: Phase d'addition, représentée par l'augmentation de Cd_d et la diminution de Cd_p et de $\text{Log}_{10}K_d$. Ce processus peut se situer dans l'estuaire fluvial amont en période d'étiage ou dans l'estuaire central en période de débit moyen et/ou de crue.

- $10 < S < 25$: Phase d'équilibre thermodynamique, représentée par des maxima des concentrations en Cd_d puis leurs dilutions et des concentrations en Cd_p et des $\text{Log}_{10}K_d$ relativement constants. Cet équilibre est représentatif de l'ensemble du gradient salin de l'estuaire de la Gironde sans ses zones fluviale et côtière.

- $S > 25$: Phase de changement d'équilibre, représentée par une dilution maximale des concentrations en Cd_d , des comportements variables de concentrations en Cd_p (pas de variation, ou augmentation, ou diminution) et surtout une augmentation des $\text{Log}_{10}K_d$. Cette phase est principalement représentative de la zone côtière estuarienne.

Les deux premières phases du comportement de Cd étant relativement bien connues dans l'estuaire, nous essayerons par la suite de caractériser au mieux les processus qui peuvent intervenir dans le changement d'équilibre de Cd en zone côtière. Une approche qualitative sera présentée par la suite afin d'observer le rôle de certaines espèces planctoniques dans le comportement de Cd.

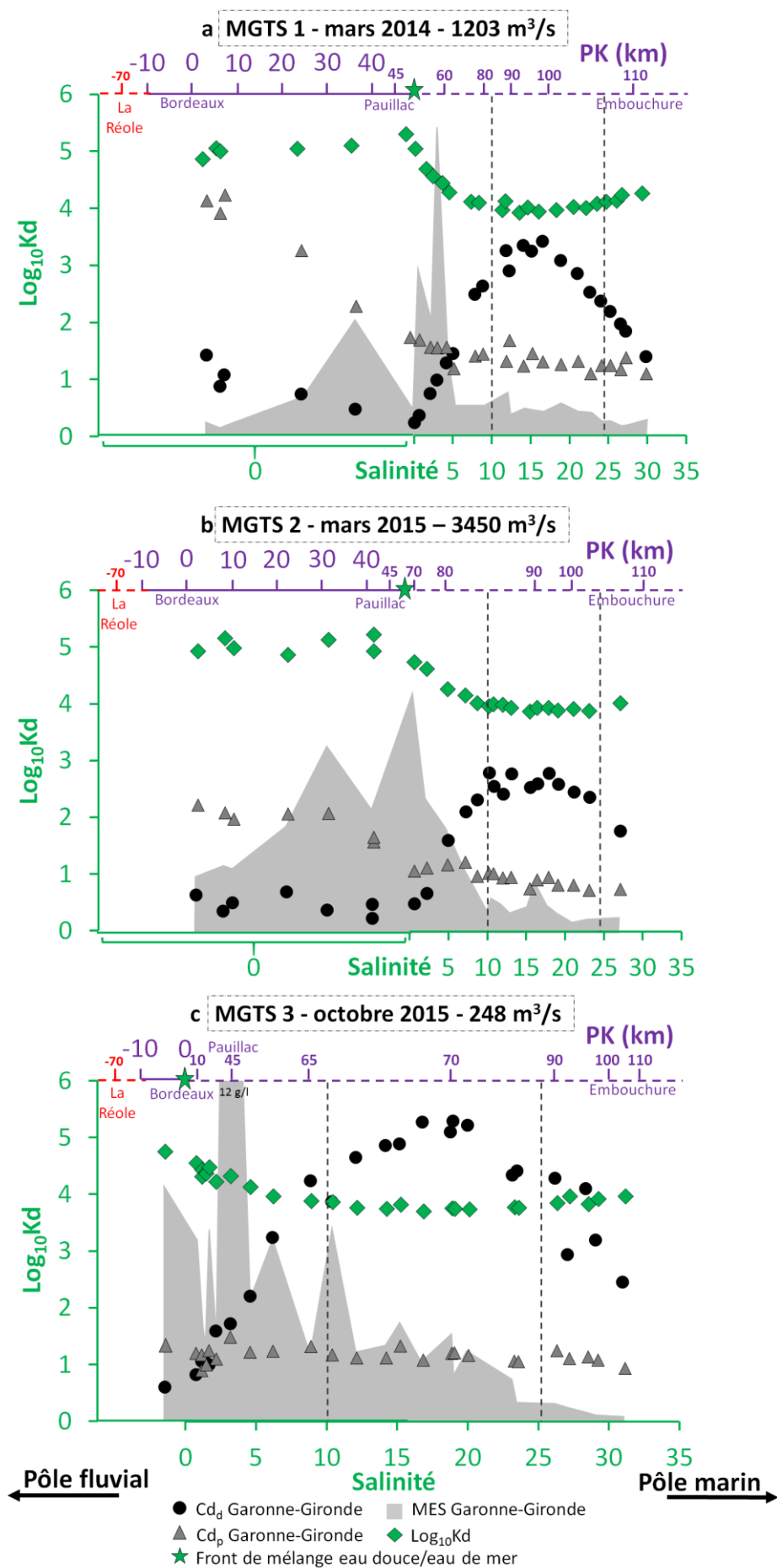


Figure 46 : Distributions des $\text{log}_{10}K_d$ le long des points kilométriques (PK) pour une salinité nulle et le long du gradient de salinité des campagnes MGTS 1 (a), MGTS 2 (b) et MGTS 3 (c), sur fond de Figure 45.

III. Evolution temporelle de la contamination en cadmium de l'estuaire de la Gironde

1. Evolution historique de Cd_p dans l'estuaire de la Gironde entre 2001 et 2015

La Figure 47 présente une synthèse des résultats issus d'études réalisées entre 1984 et 2015. Cette synthèse permet de suivre l'évolution historique de la contamination en Cd_p de l'estuaire de la Gironde. Cette évolution s'appuie sur les études réalisées par Boutier et al. (2000), Jouanneau et al. (1990) et Kraepiel et al. (1997 ; 3 campagnes ; Figure 47), le suivi « qualité » de l'estuaire réalisé dans les années 2000 par Dabrin (2009), Masson (2007) et Strady (2010 ; 16 campagnes ; Figure 47) ainsi que le suivi « Qualité » des marais de la pointe du Médoc que j'ai réalisé avant mon doctorat (Pouget et al., 2013) et les résultats de cette étude (11 campagnes SOGIR et MGTS ; Figure 47). Les concentrations moyennes en Cd_p correspondent à la moyenne de chaque profil longitudinal dans la phase d'équilibre thermodynamique de l'estuaire, c'est-à-dire les concentrations Cd_p mesurées dans les échantillons prélevés pour $10 < S < 25$, représentant la qualité de la masse d'eau estuarienne.

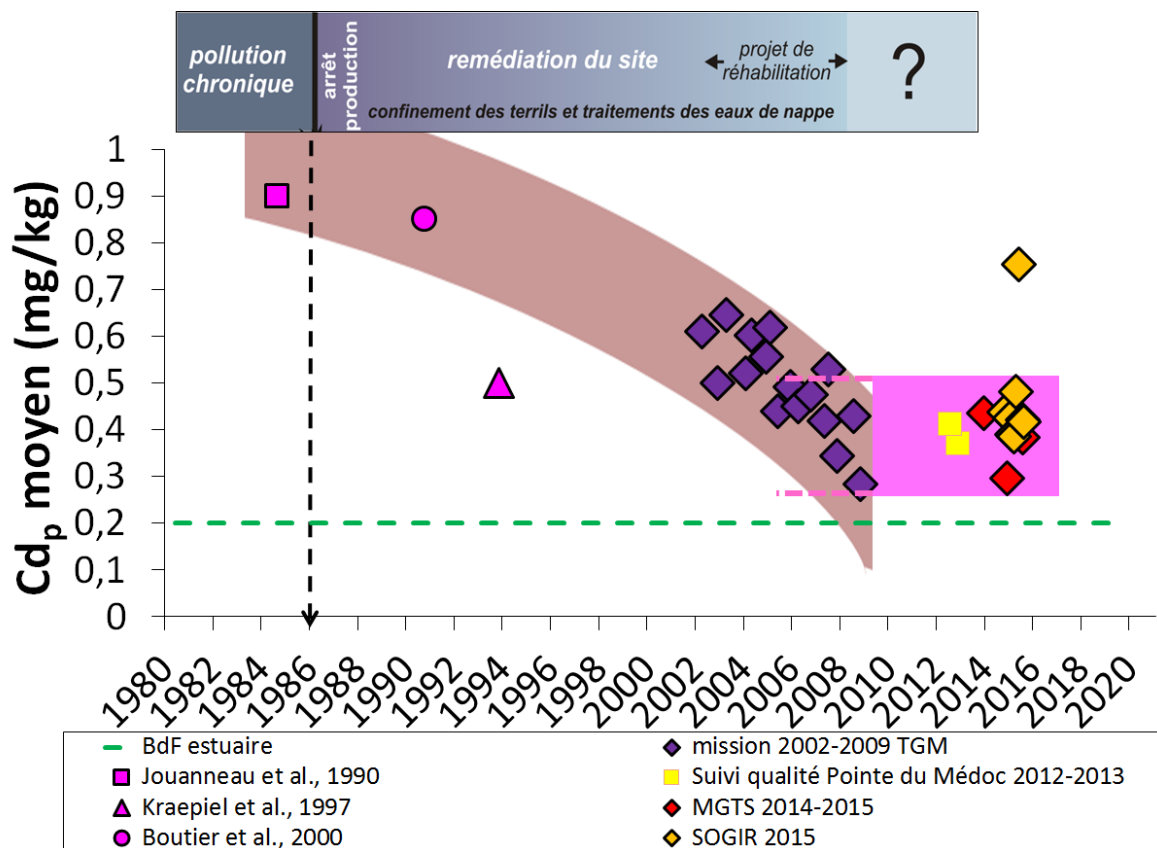


Figure 47 : Evolution des concentrations en Cd_p moyen au cours du temps. La moyenne des concentrations de chaque profil est calculée pour la gamme de salinité représentative de l'estuaire centrale $10 < S < 25$. Les écart-types sont représentés par la taille des points.

Les activités métallurgiques du bassin versant du Lot ont engendré une forte contamination de tout le système fluvio-estuarien Lot-Garonne-Gironde. Les études réalisées entre 1984 et 2009 semblaient montrer une décontamination de l'estuaire de la Gironde, en particulier depuis 1987 et l'arrêt de l'activité métallurgique, avec des concentrations moyennes en Cd_p diminuant de 0,85 à 0,25 mg/kg (Figure 47; Boutier et al., 2000; Strady, 2010) et tendant ainsi vers la valeur du bruit de fond géochimique de la vasière Atlantique Ouest Gironde (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011). Ce constat était en accord avec le suivi de la contamination réalisé le long du système Lot-Garonne, qui voyait ses concentrations de Cd_p décroître de 5 à 1 mg/kg au site de surveillance La Réole, soit une dépollution d'un facteur 5 (Annexe 3).

Avant cette étude et au vu de l'évolution vers le bruit de fond géochimique estuarien (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011) en 2009, on pouvait s'attendre à une résilience du système face à la contamination en Cd_p de l'estuaire (Strady, 2010). Cependant, les campagnes réalisées au cours de cette étude ont montré des valeurs de Cd_p supérieures à celles obtenues à la fin de l'observation de tendance décroissante en 2009. La concentration moyenne en Cd_p entre 2012 et 2015 est de $0,45 \pm 0,10$ mg/kg et de $0,40 \pm 0,04$ mg/kg en enlevant la valeur haute de 0,76 mg/kg d'une campagne SOGIR réalisée en août 2015. Ces concentrations moyennes ont été calculées pour $10 < S < 25$, afin de représenter au mieux l'estuaire central et sont comparables à la moyenne en Cd_p de 0,45 mg/kg observée au début des années 2000 et représentative de l'estuaire de la Gironde pour $S > 10$ (Robert, 2003; Schäfer et al., 2002a). De plus, ces résultats sont en accord avec les profils d'addition les plus faibles enregistrés jusqu'à lors dans l'estuaire (Figure 46). En effet, la désorption incomplète de Cd_d due à des variabilités de temps de résidence et des conditions hydrologiques variables, peuvent expliquer des concentrations encore fortes dans la phase particulaire.

2. Evolution historique de Cd_d dans l'estuaire de la Gironde entre 2001 et 2015

Les trois profils en Cd_d réalisés au cours de cette étude (MGTS 1, 2 et 3 ; Figure 45) montrent des différences d'amplitude d'addition du simple au double à salinité équivalente (35 ng/l – 3450 m³/s ; 71 ng/l – 248 m³/s ; $S \sim 18$). Dans la Figure 48, les concentrations en Cd_d acquises au cours de profils longitudinaux des 3 campagnes océanographiques MGTS sont comparées à celles obtenues lors des 17 missions océanographiques réalisées sur la Gironde depuis 2001 par

l'équipe TGM (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Afin de mettre en évidence l'importance des conditions hydrologiques sur la désorption de Cd_a , déjà observée pour les profils MGTS précédents, toutes les missions effectuées entre 2001 et 2015 sont représentées sur la Figure 48 selon le gradient de salinité et séparées en trois grandes conditions hydriques rencontrées lors des prélèvements. Rappelons que le débit de la Gironde est représenté par la somme des débits Garonne + Dordogne + Isle, enregistrés par la DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) et qu'un débit moyen sur la Gironde est d'environ 900 à 1000 m^3/s (DREAL Midi-Pyrénées). Ainsi depuis 2001, les profils considérés en période d'étiage présentent des débits compris entre 163 et 320 m^3/s , ceux considérés en débit moyen ont des débits compris entre 508 et 730 m^3/s et les profils considérés réalisés en période de crue voient leurs débits compris entre 1203 et 3450 m^3/s (signets rouges, verts et bleus respectivement ; Figure 48). De plus, une valeur discrète de débit correspondant à la valeur enregistrée le jour du prélèvement de l'échantillon le long du gradient de salinité ne reflète pas complètement la condition hydrologique générale de l'estuaire. Ainsi, la valeur de 1203 m^3/s correspondant au débit de l'estuaire au cours de la campagne MGTS 1 est classée dans les profils réalisés en période de crue. En effet, les jours précédents la mission MGTS 1 les débits ont variés entre 2000 et 3000 m^3/s (i.e. mars 2014 ; Annexe 6).

De manière générale, les distributions des concentrations en Cd_a dans l'estuaire de la Gironde montrent parfaitement le comportement non conservatif additif de Cd le long du gradient salin (Figure 48 ; d'après Strady, 2010, modifié). De plus, plus les débits hydriques diminuent (crue à étiage), plus l'amplitude des profils et leurs maxima de concentration sont forts, comme nous l'avons déjà constaté avec les campagnes MGTS (Figure 45). Le premier constat global est donc une dépendance addition-débit mais également l'influence du temps de résidence des eaux, plus faible en période de forts que de bas débits, qui contrôle les cinétiques de désorption (Masson, 2007; Strady, 2010). Néanmoins, pour la dernière campagne MGTS 3, le profil de concentration ne vient pas se superposer aux autres profils passés puisqu'il est plutôt sur les profils de débits moyens voire de crue (points verts et bleus ; Figure 48). Ainsi, son addition est la plus forte des campagnes de cette étude (MGTS 1, 2 et 3 entre 2014 à 2015 ; Figure 45) mais reste la plus faible jamais observée sur l'estuaire pour cette gamme de débit.

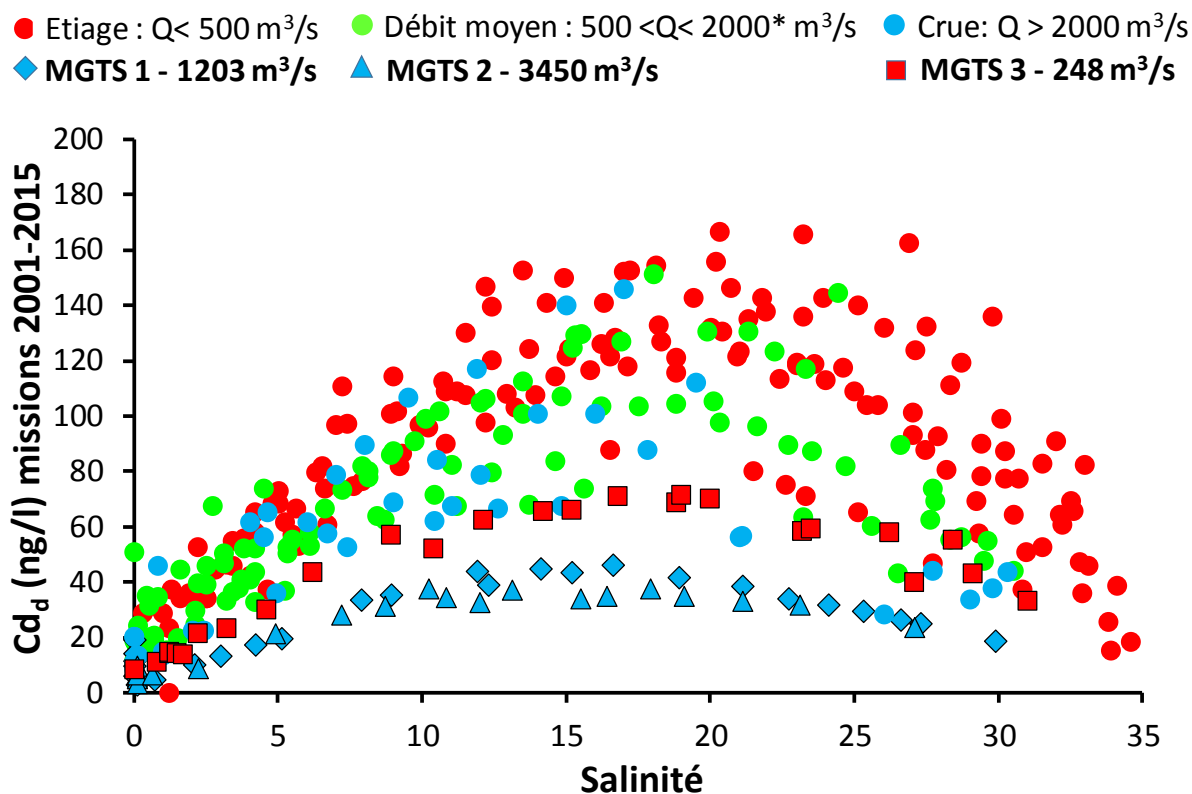


Figure 48 : Distribution des concentrations en cadmium dissous (Cd_d) en ng/l, le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde pour les missions de mars 2001 à octobre 2015 (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010). Les points rouges, verts et bleus représentent les conditions hydriques d'étiage, de débit moyen et de crue, respectivement. Les losanges et triangles bleus sont les profils de MGTS 1 et 2 réalisés en période de crue et les carrés rouges représentent le profil de MGTS 3 réalisé en période d'étiage. * Les conditions hydriques des campagnes de l'estuaire sont inférieures à 730 m^3/s .

La campagne MGTS 2 est une mission exceptionnelle puisque aucun prélèvement n'avait encore été réalisé pour un débit aussi fort (3450 m^3/s). Cependant, son profil de Cd_d est semblable à celui de MGTS 1, ce qui reste en-dessous des concentrations que les études ont enregistrées jusqu'à présent (Figure 48).

Les trois campagnes MGTS réalisées au cours de cette étude montrent les plus faibles additions jamais observées en Gironde depuis 2001 et ce quelle que soit la gamme de débit concernée. Les hypothèses les plus probables liées à ce résultat seraient un changement de régime hydrodynamique de l'estuaire avec des temps de résidence des eaux et des particules plus courts limitant les processus d'addition et/ou une augmentation de la dilution et/ou un changement de nature des particules estuariennes pouvant provenir de différents affluents dans le bassin versant. En effet, des variations temporaires pourraient être liées aux distributions régionales des précipitations atmosphériques, érodant/mobilisant des particules provenant, soit des bassins versants du Massif Central, chargées en métaux désorbables (Audry et al., 2004a, 2004b; Coynel et al., 2007), soit provenant des versants pyrénéens, moins chargées mais plus

abondantes. Les apports de particules issues du bassin versant moins contaminé et/ou la remise en suspension de particules sédimentées ayant des concentrations en Cd_p se rapprochant de leur limite de désorption intra-estuarienne pourraient expliquer les faibles additions de Cd_d en 2014 et 2015.

D'un point de vue réglementaire, le suivi des concentrations en Cd_d dans l'estuaire a toujours montré des valeurs en-dessous de la Norme de Qualité Environnement Moyenne Annuelle (NQE-MA) des eaux de surfaces côtières fixée à 200 ng/l (Directive 2013/39/UE). En 2014-2015, l'évolution décroissante de l'amplitude de l'addition de Cd_d atteint des concentrations en-dessous de la NQE-MA de 90 ng/l (Directive 2013/39/UE) utilisée pour les eaux continentales de surface, en amont de l'estuaire (e.g. La Réole ; Annexe 4 ; Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016). Ces résultats nous amènent à penser que l'estuaire aurait atteint ses limites de résilience face à la contamination en Cd. Ce constat serait une excellente nouvelle pour les organismes aquatiques tels que les huîtres qui voient la fraction en Cd la plus potentiellement biodisponible diminuer. Néanmoins, malgré des concentrations de Cd_d historiquement en-dessous de la NQE-MA marine, les teneurs élevées des huîtres sauvages de l'estuaire de la Gironde au site La Fosse les rendent toujours impropres à la consommation (>5 mg/kg p.s. ; CE No.466/2001). Nous pouvons alors nous questionner sur la fiabilité des teneurs des normes mises en place par les directives européennes. La mise en garde de l'Ifremer des NQE marines concernant Cd semble donc des plus pertinentes (Marchand et James, 2006). De plus, les concentrations de Cd_p n'ont pas évolué vers cette résilience ce qui suggère que cette diminution des concentrations en Cd_d est potentiellement due à des variations temporaires de régimes hydrologiques et/ou d'équilibres thermodynamiques dans l'estuaire entre les phases particulaires et dissoutes.

IV. Les facteurs contrôlant les distributions de Cd_d et Cd_p de l'estuaire fluviale à la zone côtière girondine

Il a été montré précédemment ainsi que dans la littérature (Strady, 2010) que la cinétique de désorption en Cd_d et la répartition spatiale de Cd_p dans le gradient de salinité estuarien résultent majoritairement des conditions hydriques et ainsi du temps de résidence de l'eau et des particules dans l'estuaire. En zone côtière, les concentrations de Cd_d diminuent fortement sous l'influence d'une forte dilution par les eaux marines ainsi qu'une désorption maximale des particules estuariennes. Toutefois, un modèle de transport multi-variables (SiAM-3D) a été utilisé pour simuler le transport dissous et particulaire de Cd dans l'estuaire de la Seine couplé à un modèle de spéciation (MOCO) pour sélectionner des espèces clés et obtenir une représentation schématique du système (Thouvenin et al., 2007).

La comparaison entre les mesures de terrain et le modèle couplé MOCO-SiAM-3D dans l'estuaire de la Seine a montré que pour des situations hydrologiques particulières comme en étiage, la désorption des particules depuis l'amont vers l'aval n'est pas suffisante pour expliquer la distribution des concentrations en Cd_d le long du gradient de salinité estuarien. Ainsi plusieurs hypothèses sont encore actuellement en suspens pour expliquer le comportement de Cd_d en condition de faible débit dans l'estuaire de la Seine : un rejet intra-estuarien, une source interne comme les bancs de vase, un apport plus important que celui estimé par la dégradation de la matière organique dans le bouchon vaseux ou encore la non prise en compte du temps de séjour des particules en milieu anoxique qui pourrait modifier les propriétés de surface des particules. Ce modèle a également permis d'évaluer quantitativement l'importance relative de certains processus pouvant intervenir dans le comportement de Cd_d et Cd_p dans l'estuaire de la Seine. Ainsi, pour une année sèche (1996) et une année humide (2001), les principaux processus intervenant dans le comportement de Cd_d sont pour 30 à 50 % l'adsorption/désorption, pour 14 à 32 % les apports amonts et pour 5 à 10 % la désorption lente, la dégradation de la matière organique particulaire, les rejets urbains, le lessivage des sols des bassins versants et le phytoplancton (Thouvenin et al., 2006).

Dans la zone côtière girondine ($S > 25$), les concentrations de Cd_p issues des données historiques recueillies par l'équipe TGM depuis le début des années 2000 peuvent montrer trois tendances distinctes :

- **A** : Augmentation des concentrations en Cd_p avec la salinité souvent expliquée par l'influence du phyto/zooplancton qui ad/absorbent le Cd en zone littorale (en vert ; Figure 49)
- **B** : Concentrations équivalentes à celles de l'estuaire pouvant représenter la qualité des particules expulsées dans la zone littorale en période de crue. Le processus de désorption est alors limité au sein de l'estuaire et amplifié en zone côtière. Les particules contaminées représentent alors un risque potentiel pour la baie de Marennes Oléron (Dabrin, 2009; en orange ; Figure 49)
- **C** : Diminution des concentrations de Cd_p avec la salinité attribuée à la dilution des particules contaminées de l'estuaire avec les particules littorales moins contaminées et/ou à la désorption maximale de Cd (en bleu ; Figure 49).

Dans cette étude, les profils de concentrations en Cd_p semble suivre la tendance C (losanges rouges ; Figure 49) dans la zone côtière ($S > 25$), avec des concentrations le long du gradient de salinité ne dépassant pas le seuil de 0,5 mg/kg.

La caractérisation de la phase porteuse particulaire est alors essentielle pour qualifier les variations de teneurs en Cd_p observées en zone côtière (adsorption ou bioaccumulation).

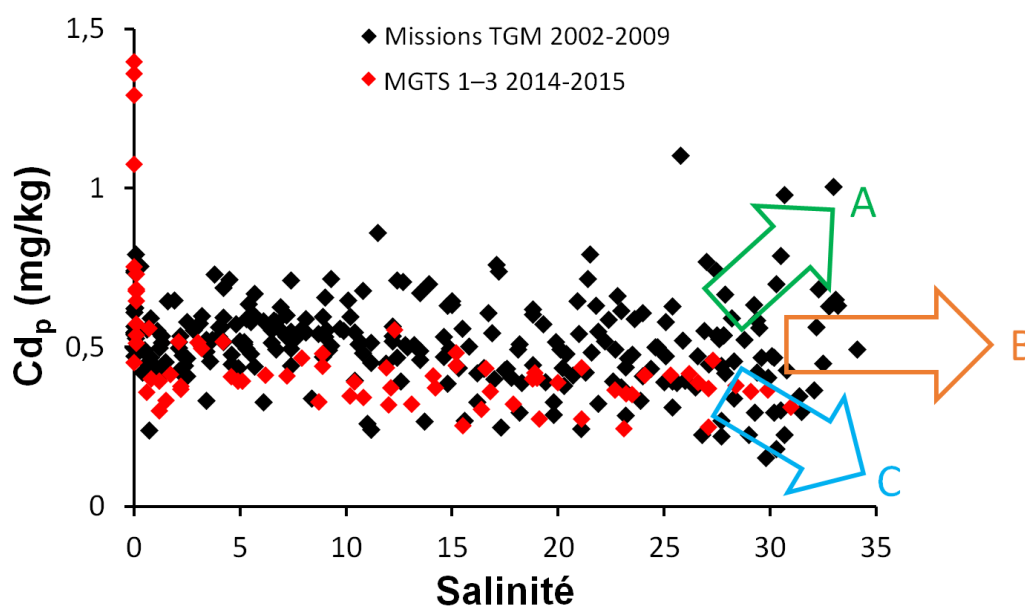


Figure 49 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans l'estuaire de la Gironde entre 2002 et 2009 (losanges noirs ; Dabrin, 2009; Masson, 2007; Strady, 2010) et entre 2014 et 2015 (losanges rouges ; cette étude) selon le gradient de salinité. Les flèches représentent les trois tendances de Cd_p enregistrées en zone côtière : augmentation (vert), constant (orange) et diminution (bleu).

1. Effet de la granularité

Les variations des concentrations en Cd_p peuvent s'expliquer dans certains cas par des variations granulométriques. Ainsi, la normalisation par le thorium (Th) permet de s'affranchir des effets de taille des grains pouvant modifier l'interprétation des données (Coynel et al., 2007; Wenbo et al., 2004). En effet, la normalisation des concentrations en Cd_p enregistrées entre 2002 et 2015 (Figure 50) montre des teneurs en Cd_p plus homogènes le long du gradient de salinité. Les anomalies observées pour la campagne MGTS 1 sont toujours présentes après la normalisation, suggérant une source additionnelle en Cd_p et/ou un processus à l'origine d'un enrichissement en Cd_p en aval de l'estuaire ($S=0$). En zone côtière, la normalisation met toujours en évidence les comportements A et B (Figure 50) représentant un risque de contamination réel pour les organismes en zone côtière. La normalisation ne met plus en évidence un comportement C (Figure 50) et semble montrer que la dilution par les particules océaniques et/ou les processus physico-chimiques (désorption de Cd_p) étaient probablement liés à un biais granulométrique pour $S>25$. Toutefois, la dilution extrême des particules estuariennes dans les eaux côtières contribue à désorber le cadmium jusqu'à la fraction non réactive assimilée au « bruit de fond géochimique estuarien » de 0,2 mg/kg (Larrose, 2011).

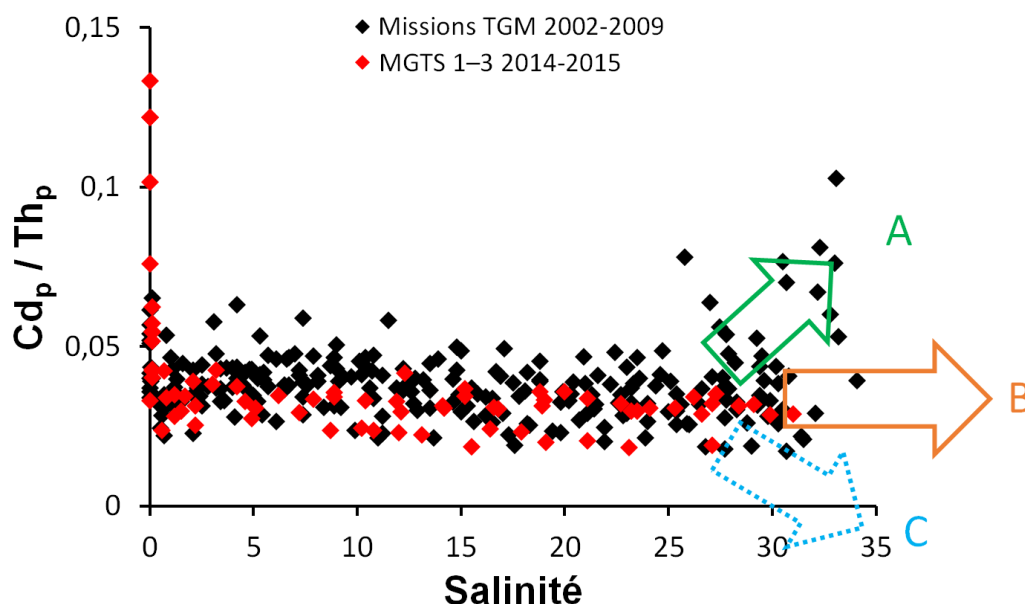


Figure 50 : Distribution des concentrations en Cd_p normalisées par le thorium particulaire (Th_p) le long du gradient de salinité de la Gironde entre 2002 et 2009 (losanges noirs ; Dabrin, 2009; Masson, 2007; Strady, 2010) et entre 2014 et 2015 (losanges rouges ; cette étude). Les flèches représentent les trois tendances de Cd_p/Th_p enregistrées en zone côtière : augmentation (vert), constant (orange) et diminution (bleu).

L'augmentation de Cd_p en zone côtière par contamination du plancton (comportement A ; Figure 50) représente un risque écotoxicologique majeur pour les organismes aquatiques jusqu'en Baie de Marennes-Oléron (Strady et al., 2011b). De plus, les processus physicochimiques ayant relativement peu d'influence sur la répartition de Cd en zone côtière du fait des fortes salinités (Balls, 1989), cette étude présentera l'importance de la contribution de la biomasse et son rôle potentiel dans le comportement de Cd_p en zone côtière.

2. Rôle de la productivité primaire sur la distribution des teneurs en Cd_p

Le rôle de la matière organique vivante sur les teneurs en Cd_p a été analysé en comparant l'évolution de Cd_p avec la Chlorophylle-a (Chl-a). Les concentrations en Chl-a varient de 0,7 à 4,2 $\mu\text{g/l}$ au cours de la campagne MGTS 1 (Figure 51a), de 0,6 à 7,6 $\mu\text{g/l}$ pendant MGTS 2 (Figure 51b) et de 1,2 à 17 $\mu\text{g/l}$ lors de MGTS 3 (Figure 51c), le long de l'estuaire de la Gironde. Ces concentrations sont semblables à celles mesurées par Irigoien et Castel (1997), dont les concentrations étaient comprises entre 1 et 3 $\mu\text{g/l}$ sur l'ensemble de ses missions et atteignaient 20 $\mu\text{g/l}$ en août 1991 en condition hydrique d'étiage ($Q \approx 300 \text{ m}^3/\text{s}$).

Quelles que soient les conditions hydriques des campagnes, les variations des concentrations en Chl-a semblent fortement liées aux variations des concentrations en MES, avec des pics de teneurs en Chl-a associées aux zones de fortes turbidités (de 500 mg/l à 12 g/l ; Figure 51). Ce constat est d'autant plus étonnant que la production primaire par le phytoplancton est réduite dans les ZMT en raison de la limitation de la lumière (e.g. estuaire de Westerschelde, Kromkamp et al., 1995). L'explication à ce comportement serait qu'un pourcentage important de la chlorophylle dans la MTZ provient probablement de microphytobenthos remis en suspension et/ou issu de matières végétales terrestre (feuilles en décomposition, etc. ; Goosen et al., 1999; Irigoien et Castel, 1997; dos Santos, 1995).

La normalisation des concentrations en Chl-a par les concentrations en MES (Chl-a/MES) a permis de montrer que la zone de turbidité maximale (MTZ) était caractérisée par de très fortes turbidités et de faibles rapports Chl-a/MES (Figure 51). La production primaire est donc maximale dans le fleuve et aux plus hautes salinités, en amont et en aval du bouchon vaseux de l'estuaire de la Gironde. Ce rapport Chl-a/MES est un bon indice des différentes situations de production primaire potentielle dans l'estuaire (Irigoien et Castel, 1997a). De plus, la

pénétration de la lumière dans la MTZ étant très faible, la photosynthèse y est limitée (Irigoin et Castel, 1997a).

La production phytoplanctonique étant principalement présente en aval de l'estuaire (Figure 51), elle peut être le vecteur de transfert de Cd de la phase dissoute vers la phase particulaire (e.g. relation entre Cd_p et Chl-a ; Boutier et al., 2000). Ainsi, l'étude d'une partie de la chaîne trophique (phytoplancton, zooplancton) pourrait apporter des éléments de réponse à l'identification des transferts de Cd dans les différents compartiments (eau, biote, particules).

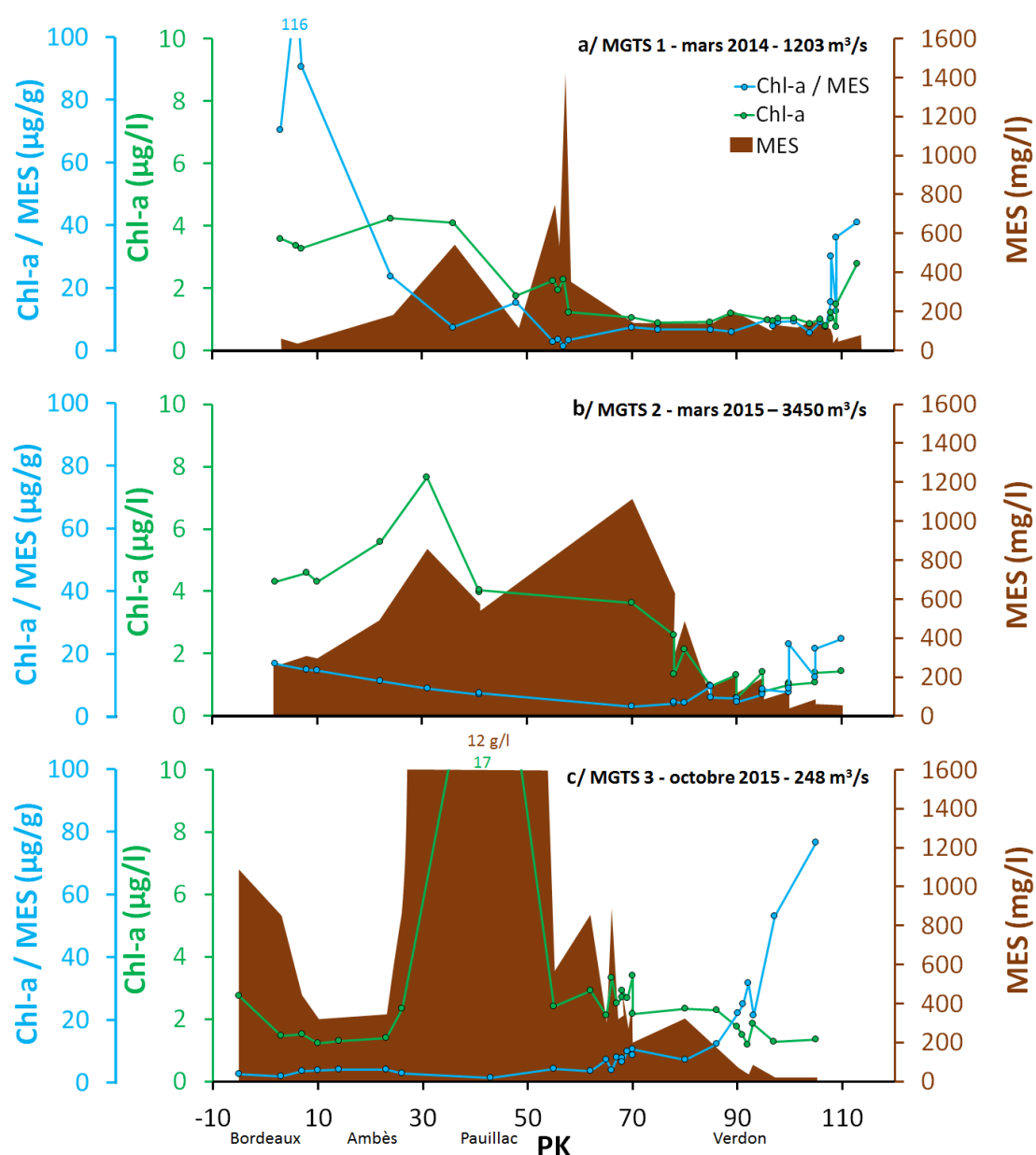


Figure 51 : Distribution du rapport chlorophylle-a/matière en suspension (Chl-a/MES), des concentrations en Chl-a et des concentrations en MES le long de l'estuaire de la Gironde depuis Bordeaux vers l'embouchure au cours des campagnes MGTS 1 (a), MGTS 2 (b) et MGTS 3 (c).

3. Approche quantitative de la concentration en Cd dans le plancton

a. Concentrations en Cd_p dans différentes fractions de taille <200 µm

Lors de la campagne MGTS 3 en octobre 2015, le prélèvement et la filtration de gros volumes d'eau au point PK87 en période de Pleine Mer et en jasant et pour S>25 a permis de récupérer des particules en suspension selon les classes de tailles 25-45 µm, 45-60 µm, 60-100 µm et 100-200µm. Ces classes de taille <200 µm ont permis de récupérer principalement la biomasse appelée microplancton qui est comprises entre 20 et 200 µm et est essentiellement représentée par le phytoplancton et du zooplancton de petite taille (flagellés, ciliés etc. ; Sieburth et al., 1978; Figure 16). L'analyse granulométrique des particules en suspension dans l'estuaire a montré que 91 % des MES sont constituées de particules <63µm (Masson, 2007), ainsi on retrouve qualitativement, pour les fractions :

- <60 µm : particules minérales, phytoplancton, micro-zooplancton unicellulaire, (<63 µm),
- 60-100 µm : grosses cellules phytoplanctoniques et cellules en chaîne, micro-zooplancton pluricellulaire, un peu de particules minérales
- 100-200 µm: phytoplancton (grosses diatomées), micro-zooplancton pluricellulaire (essentiellement des larves d'organismes et des juvéniles de copépodes)

Les concentrations en Cd_p dans les différentes fractions montrent un comportement semblable pour les deux conditions de marée. En effet, à Pleine Mer, les concentrations de Cd_p augmentent de la fraction 25-45 µm (0,05 mg/kg p.s.) à la fraction 60-100 µm (0,12 mg/kg p.s.) puis diminuent pour la fraction 100-200 µm (0,11 mg/kg p.s.; Figure 52). En jasant, les concentrations augmentent également entre les fractions 25-45 et 60-100 µm, passant de 0,05 à 0,07 mg/kg p.s. puis diminuent à 0,05 mg/kg p.s. (Figure 52). Ces concentrations plus faibles en Cd_p dans la fraction 100-200 µm pourraient s'expliquer par une contribution quasi nulle des particules terrigènes pour cette gamme de taille. Les concentrations dans les différentes fractions de taille ne dépassent pas la valeur du bruit de fond géochimique estuarien de 0,2 mg/kg, malgré la présence importante de particules terrigènes dans la fraction <60 µm. Ce résultat s'explique par le fait que l'extraction, pour la fraction biologique, n'a été réalisée qu'avec de l'eau régale. Or, la valeur de 0,2 mg/kg correspond à la fraction non réactive (i.e. fraction résiduelle) de Cd_p, qui ne peut être dosée qu'avec de l'acide fluorhydrique. Néanmoins,

ces résultats illustrent bien la contribution du plancton en s'affranchissant des particules terrigènes non réactives qui viendraient diluer la réponse.

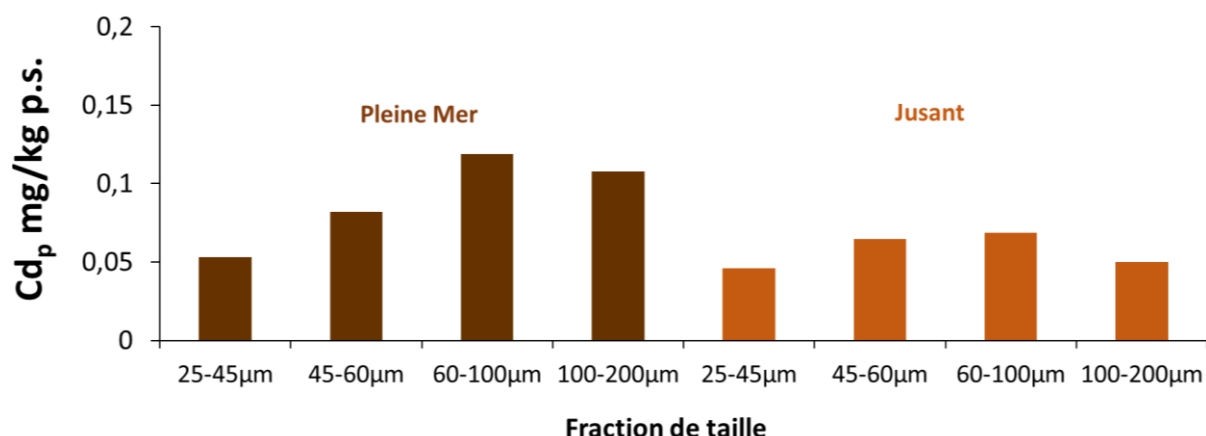


Figure 52 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans différentes fractions de tailles entre 25 et 200 µm au site PK85 à Pleine Mer et en Jusant et pour S>25 lors de la campagne MGTS 3 (octobre 2015).

b. Concentrations en Cd_p dans la fraction de taille >200 µm

L'observation à la loupe binoculaire du contenu d'une vingtaine de filets à plancton de maille de 200 µm (campagnes MGTS 1 ; mars 2014) a permis d'identifier les principaux taxons qui représentent le compartiment zooplanctonique pluricellulaire :

- 60 à 90 % de copépodes (*Paracalanus* spp., *Acartia* spp., *Pseudodiaptomus* sp., *Centropages hamatus*, *Oithona similis*)
- 5 à 20 % de Chétognathes
- 5 à 15 % de Mysidacés
- 10 % autres espèces : Méduses (*Liriope tetraphylla*), Zoé (larves de crabe), larves de gastéropodes, dinoflagellés (*Noctiluca scintillans*)

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Antoine Nowaczyk.

Les prélèvements collectés lors de la campagne MGTS 1 en jusant et en flot, aux PK85, 90, 110 et 115 et à deux niveaux de profondeur (surface (S) et fond (F)) ont été analysés sous forme de pool, c'est-à-dire sans isolement des espèces (Figure 53). Les concentrations de Cd dans la biomasse varient de 0,06 mg/kg p.s. (PK115M_jusant) à 0,85 mg/kg p.s. (PK85F_jusant ; Figure 53). Quelles que soient les conditions de la marée, cette étude montre une décroissance de la contamination en Cd_p des organismes planctoniques depuis le PK85 vers le PK115. Cette tendance pourrait s'expliquer par la décroissance des teneurs en Cd_d (Figure 45), avec au PK85 le maximum des concentrations de Cd_d ; au-delà, les prélèvements ont été réalisés dans la phase

descendante de la courbe en cloche, en mars 2014. De plus, les plus fortes concentrations en Cd_p dans les filets de fond peuvent s'expliquer par une remise en suspension de particules plus chargées lors du contact du lest du filet avec le fond (Figure 53).

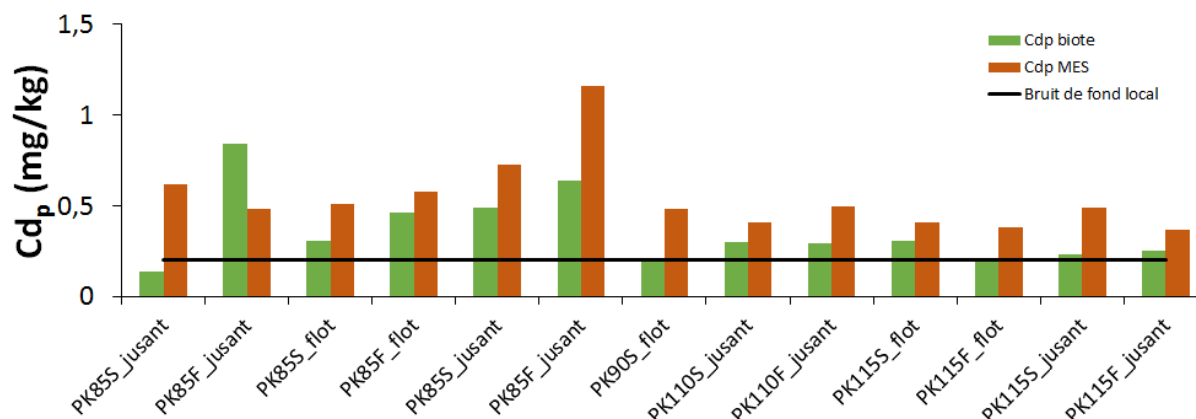


Figure 53 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans la biomasse planctonique de fraction $>200 \mu m$ (mg/kg p.s. ; en vert) et dans les MES (mg/kg ; en marron) de la zone aval de l'estuaire de la Gironde lors de la campagne MGTS 1 (mars 2014). Le trait noir représente le bruit de fond géochimique estuarien (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011).

Le prélèvement de MES, en parallèle de la collecte de biomasse dans les filets, a permis une comparaison des concentrations en Cd_p dans la fraction zooplanctonique avec celles mesurées dans la fraction particulaire en suspension (Figure 53). Hormis le site PK85F_jusant, le Cd_p est majoritairement présent sur les MES depuis l'embouchure de l'estuaire de la Gironde vers la zone côtière. Ce constat n'était pas le même pour la fraction 63-200 μm au cours des études de Dabrin (2009) et Strady (2010). En effet, cette fraction planctonique, principalement représentée par une biomasse phytoplanctonique et un peu de zooplancton (Sieburth et al., 1978) était plus chargée en Cd_p (0,75 mg/kg p.s.) que les MES (0,45 mg/kg) du même site au large de la Gironde (période estivale ; Dabrin, 2009).

Ainsi, malgré une sous-estimation possible de la charge en Cd_p de la fraction zooplanctonique ($>200 \mu m$) due à la période de prélèvement correspondant à une faible productivité primaire, la comparaison entre cette étude et celles réalisées par Dabrin (2009) et Strady (2010) a mis en évidence :

- une faible contribution de la fraction zooplanctonique à l'export de Cd_p total (Cd_p phytoplanctonique + Cd_p zooplanctonique + Cd_p MES) en zone côtière, en période hivernale ;
- une forte contribution de la fraction phytoplanctonique par rapport à la fraction terrigène (MES ; Dabrin, 2009; Strady, 2010) ;

Néanmoins, les teneurs en Cd_p dans la biomasse préconcentrée par la filtration de gros volumes d'eau, principalement supérieures au bruit de fond géochimique estuarien de 0,2 mg/kg montrent que la fraction zooplanctonique peut être considérée comme une source potentielle d'apport en Cd_p vers la chaîne trophique supérieure (e.g. poissons, Pasquaud, 2006).

c. Concentrations en Cd_p dans quelques espèces planctoniques

Les principaux taxons du zooplancton $> 200\mu m$ ont été prélevés au niveau de l'embouchure de la Gironde afin d'estimer leur niveau de contamination le long de la chaîne trophique et donc l'importance de leur contribution dans le cycle biogéochimique de Cd. Ainsi, les concentrations en Cd_p ont été mesurées (Figure 54) dans :

- 2 pools de Mysidacés
- 2 pools de Copépodes
- 4 pools d'Isopodes
- 8 pools de *Rhizostoma pulmo* (Méduse)

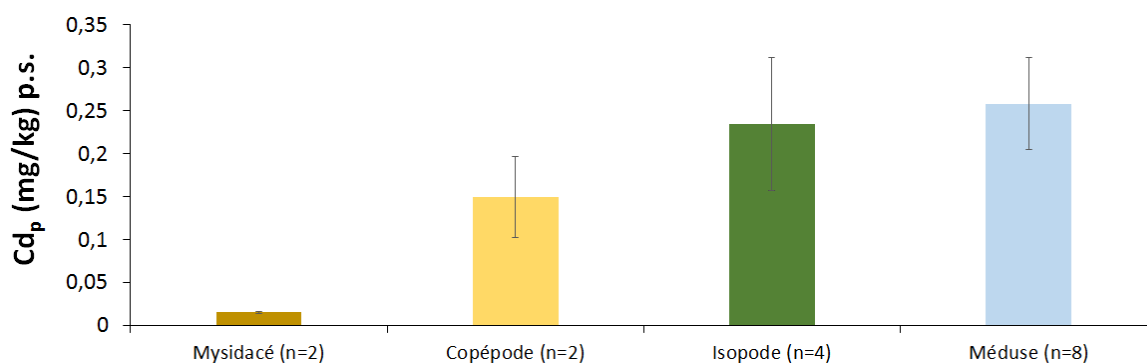


Figure 54 : Concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) dans différentes espèces zooplanctoniques de l'estuaire de la Gironde pour une salinité de 30.

L'analyse des concentrations en Cd_p dans les différents pools de taxons planctoniques (Mysidacés, Copépodes, Méduses) et de la petite faune benthique (Isopodes) montre une augmentation allant de 0,02 à 0,26 mg.kg p.s. comme suit : Mysidacé $<$ Copépode $<$ Isopodes $<$ Méduses (Figure 54). Ce constat pourrait correspondre à une bioamplification le long de la chaîne trophique. En effet, dans la littérature scientifique, on retrouve les principales stratégies d'alimentation de chaque pool analysé. Ainsi, les Mysidacés sont caractérisés par une alimentation plutôt herbivore (Webb et al., 1987). Les Copépodes, quant à eux, sont un taxon

montrant une alimentation très diversifiée. Ils sont principalement omnivores à tendance herbivore, avec des tendances carnivores sur du micro zooplancton, voire détritivores selon les espèces (David et al., 2016). Les Isopodes seraient plutôt détritivores et les méduses sont du zooplancton carnivore.

Si l'on devait s'intéresser au transport de Cd_p en zone côtière via les organismes aquatiques, dans notre cas, seules les méduses pourraient potentiellement contribuer à ce mode d'exportation. En effet, le zooplancton ne migre pas en dehors de l'estuaire, il est dit « résident » de l'estuaire de la Gironde, avec une répartition spatiale claire en fonction du gradient de salinité, notamment grâce à des stratégies de migrations verticales en fonction de la direction du courant. En revanche, les méduses *Rhizostoma pulmo* naissent dans l'estuaire (vers avril), grossissent pendant quelques mois jusqu'à atteindre une dizaine de centimètres de diamètre, puis quittent l'estuaire vers la zone côtière pour terminer leur cycle, au gré des courants. Néanmoins, cet apport reste négligeable, avec des concentrations équivalentes au BdF géochimique de la vasière Nord Gironde (0,2 mg/kg ; Larrose, 2011) et inférieures à celles rencontrés pour les mêmes taxons (Mysidacé et Copépode) dans d'autres systèmes aquatiques (e.g. Baie de Seine, Miramand et al., 1993, 1998).

V. Conclusions et perspectives

Les trois campagnes océanographiques MGTS contribuent à la mise à jour des données concernant le suivi de la contamination historique en Cd de l'estuaire de la Gironde. Les résultats ont montré un changement de comportement de Cd_d , avec l'enregistrement des plus faibles additions rencontrées depuis plus de 30 ans au sein de l'estuaire quelles que soient les conditions hydriques. On retrouve également un changement dans la tendance à la diminution des concentrations moyennes en Cd_p . Il semble que le système présente des valeurs en Cd_p oscillants autour de $0,45 \pm 0,07$ mg/kg sur ces dix dernières années (2005-2015). Ce constat trouverait son explication dans la diminution des apports provenant du bassin versant de la Garonne à La Réole, probablement en raison des travaux de réhabilitation sur le site de Decazeville, et/ou de l'absence de crues majeures et de travaux sur le Lot et/ou depuis 2005. Cependant, cette valeur reste deux fois supérieure à la valeur du « bruit de fond géochimique

estuarien », impliquant que plus de 50 % de Cd_p en suspension dans l'estuaire peut encore être désorbé.

Cette étude a également mis en évidence, pour la première fois, la faible/négligeable contribution des différents taxons analysés dans le transfert de Cd vers la zone côtière via les organismes aquatiques. Néanmoins, la bioamplification suivante a pu être observée : mysidacé < copépodes < isopodes < méduses. La seule exportation de Cd par voie biologique pourrait alors se faire par la migration des méduses adultes en zone côtière et/ou l'expulsion des déchets organiques (détritiques). Cette dernière hypothèse restant à tester.

En perspective, il serait intéressant d'appliquer le modèle MOCO-SIAM-3D au comportement de Cd dans le système fluvio-estuarien girondin afin de comparer les modèles prédictifs aux mesures in-situ enregistrées depuis le début des années 2000. En intégrant des paramètres tels que la diminution des rejets du bassin versant de Decazeville (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b), les rejets de STEU (Deycard et al., 2014), l'importance du réseau trophique pélagique dans la bioaccumulation de Cd (Miramand et al., 1993, 1998, 2001) ou encore les changements de pratique de dragages liés à l'entretien des chenaux de navigation qui engendre une forte remise en suspension de sédiments anciens, ce modèle pourrait tester des hypothèses sur les causes probables de ces diminutions d'additions en 2014-2015.

CHAPITRE IV : MODELISATION DES FLUX NETS DE CADMIUM DISSOUS ET PARTICULAIRE : EVALUATION DE LA RESILIENCE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE FACE A SA POLLUTION HISTORIQUE EN CADMIUM

I. Introduction

L'estuaire de la Gironde subit une pollution historique en cadmium (Cd) affectant les compartiments sédimentaires, aqueux et biotiques du continuum Riou-Mort – Lot – Garonne – Gironde (Audry et al., 2004a; Baudrimont et al., 2005; Blanc et al., 1999; Boutier et Chiffoleau, 1986; Dabrin et al., 2009; Jouanneau et al., 1990, 1999, Lapaquellerie et al., 1995, 1996; Larrose et al., 2010; Latouche, 1988, 1992; Schäfer et al., 2002, 2006). Aujourd'hui, l'évolution de ce contaminant dans le système aquatique girondin conditionne la reprise et la pérennité future de la conchyliculture de la Pointe du Médoc. L'évolution de la contamination en Cd a été réalisée par l'analyse de ses concentrations accumulées dans les tissus frais des organismes aquatiques exposés *in situ* ainsi que par l'étude de ses mécanismes de transport dans le milieu aquatique le long du continuum Riou-Mort – Lot – Garonne – Gironde, sous forme dissous et particulaire (i.e., flux des eaux de transition à l'interface continent-océan).

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

La quantification de l'exportation en zone côtière des métaux dissous, et notamment du cadmium dissous (Cd_d), utilise la méthode de Boyle (1974, 1982). Cette méthode nécessite l'acquisition de données de concentrations métalliques dissoutes sur la totalité du gradient de salinité estuarien et un comportement conservatif pour la zone de forte salinité. L'enregistrement de chaque donnée nécessite des investissements analytiques, humains et

financiers non négligeables, mais sur lesquels reposent les meilleures estimations de F_{nets} métalliques annuels publiés dans la littérature scientifique, pour différents systèmes macrotidaux dans le monde (Boutier et al., 1993, 2000; Boyle et al., 1982; Chiffoleau et al., 1994, 2001; Dabrin et al., 2009; Edmond et al., 1985; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000, 2000; Robert, 2003). Toutefois, la justesse des valeurs de F_{nets} dissous annuels métalliques repose essentiellement sur la connaissance de la variabilité des concentrations métalliques à salinité 0 (C^0) déduites de la méthode de Boyle (1974). Cette variabilité au sein d'un système est généralement attribuée à la variation de débits hydriques bruts. Cependant, le forçage anthropique via la pollution métallique et la gestion hydrique des rivières des bassins versants tributaires de l'estuaire semblent avoir également un impact sur la variabilité de C^0 . Les bases de données de concentrations et de débits, acquises depuis 1982 sur l'estuaire de la Gironde, permettent de décrire précisément le comportement biogéochimique du Cd_d dans ce système macrotidal (Audry et al., 2007a; Boutier et al., 2000; Dabrin et al., 2009; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000; Robert, 2003; Strady, 2010) et de proposer des modèles empiriques de calcul de F_{net} en Cd_d (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010 ; cette étude).

Ce chapitre de thèse a pour but d'enrichir significativement la base de données « concentrations » de Cd depuis 2013 et de faire évoluer les modèles numériques de calculs des F_{nets} vers une proposition de modèles analytiques, rendant compte plus précisément de la variabilité saisonnière des débits et de l'évolution de la contamination anthropique en Cd depuis les années 1980. Ainsi, il documentera la période post-2013, visant à (i) améliorer les modèles conceptuels afin qu'ils décrivent au mieux les différents forçages rencontrés au sein de l'estuaire de la Gironde, (ii) faire un bilan des flux bruts et nets annuels (1982-2016) de cadmium dissous et particulaire de l'estuaire de la Gironde pour évaluer sa capacité temporelle de stockage ou expulsion de Cd vers l'océan et (iii) proposer un premier constat d'un retour ou non vers le niveau de résilience du système.

II. Les flux nets de cadmium dissous exportés par l'estuaire de la Gironde

L'estimation des flux nets (F_{nets}) de cadmium dissous (Cd_d), nécessite une stratégie d'échantillonnage spécifique, avec des campagnes océanographiques de plusieurs jours, balayant l'ensemble de l'estuaire de la Gironde, depuis Bordeaux jusqu'à son embouchure. Les missions MGTS ont permis d'établir des profils complets de Cd_d (salinité 0 à 35) et les campagnes SOGIR ont permis d'obtenir 6 profils de concentrations correspondant à la dilution de Cd_d dans les gammes de salinité 15 à 35. Ces missions ont permis de déterminer 9 nouvelles concentrations à salinité 0 (Cd_d^0), selon la méthode de Boyle et ainsi de compléter et réactualiser la banque de données préexistantes.

1. Evolution des flux nets journaliers en Cd_d au cours de plus de 30 ans de campagnes sur l'estuaire de la Gironde

a. Principe et application de la méthode de Boyle

Dans l'estuaire salin, un élément est dit conservatif lorsque sa concentration dissoute évolue selon une droite de mélange physique (Boyle et al., 1974), entre les eaux continentales et les eaux marines (Figure 55). Un comportement non conservatif dépend des processus d'échanges entre la phase particulaire et la phase dissoute, c'est le cas de Cd. Ces processus d'échanges correspondent à des phénomènes d'adsorption/désorption, de floculation/défloculation, de précipitation/dissolution et d'assimilation/régénération biologique (Olsen et al., 1982). Une différence positive entre les concentrations dissoutes de cet élément et la droite de mélange théorique (droite de dilution théorique ; Figure 2) correspond à une addition de l'élément depuis la phase particulaire vers la phase dissoute (Figure 55).

Le flux net instantané de Cd_d est estimé à partir de la méthode de Boyle et al. (1982), basée sur la régression linéaire de la droite de dilution par le pôle marin. Cette méthode couramment employée permet de déterminer une concentration théorique en Cd_d à salinité 0 (Cd_d^0), correspondant au jour de prélèvement des échantillons (Boutier et al., 2000; Chiffoleau et al., 1994, 1999; Dabrin, 2009; Michel et al., 2000).

L'estimation de cette concentration théorique Cd_d^0 a été réalisée pour chaque profil de concentration en Cd_d le long du gradient de salinité. Elle correspond à l'extrapolation de la droite de dilution avec l'eau de mer afin de s'affranchir du comportement non conservatif de Cd. La Figure 55 illustre un exemple de calcul de Cd_d^0 pour un profil de concentrations en Cd_d

le long du gradient salin de l'estuaire de la Gironde. Il correspond à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire (droite de dilution), reliant les concentrations en Cd_d en fonction des salinités pour une gamme supérieure à ~15. La concentration théorique est obtenue à partir des concentrations dans les fortes salinités ($S > 15$). A partir de cette concentration théorique, il est alors possible de calculer F_{net} journalier (F_{net}^j) en Cd_d à l'aide de l'Équation 8 (les facteurs de conversion entre unités ne sont pas décrits):

$$\text{Équation 8 : } F_{net}^j = [Cd_d^0] \times Q_j \text{ en kg/jr}$$

Avec :

- Q_j : Débit de l'estuaire de la Gironde le jour du profil de prélèvement
(= $\sum [Q_j \text{Garonne} + Q_j \text{Dordogne} + Q_j \text{Isle}]$), en m^3/jour
- Cd_d^0 : Concentration théorique en cadmium dissous à salinité 0 estimée par la méthode de Boyle et al. (1974), en ng/l

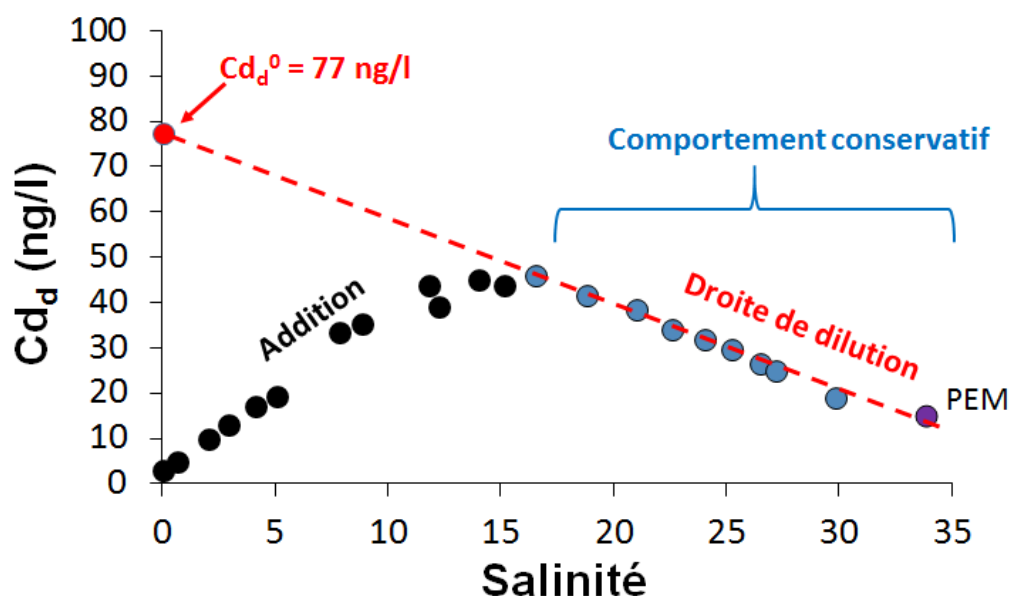


Figure 55 : Détermination de la concentration théorique en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) par la méthode de Boyle et al. (1974). Le point violet représente le pôle eau de mer (PEM) côtier de l'estuaire de la Gironde. Il reflète le point de convergence de toutes les droites de dilution des campagnes estuariennes depuis 2001.

b. Synthèse des principaux résultats de Cd_d^0 et évolution temporelle

La concentration théorique à salinité zéro (Cd_d^0) obtenue à partir de la méthode de Boyle et al. (1974), permet de calculer le F_{net}^j caractéristique du jour où le prélèvement a été effectué. Les résultats de Cd_d^0 et de F_{net}^j de 36 campagnes, réalisées sur l'estuaire de 1982 à 2015, ont été compilés dans le Tableau 11 et organisés selon un classement par gamme de débits. La campagne MGTS 1 ayant été réalisée à la suite de 15 jours de conditions hydriques de crue, elle a été classée dans la gamme des débits décrits comme en « crue », bien que le débit du jour de prélèvement des échantillons était de 1203 m³/s.

D'après le Tableau 11 et la Figure 56, décrivant toutes les campagnes de prélèvements sur l'estuaire depuis les années 1980, les Cd_d^0 estimées en période de crue ($Q > 1000$ m³/s ; pendant ou quelques jours après le passage de la crue) varient de 62 à 504 ng/l. Ces concentrations théoriques sont comprises entre 71 et 1041 ng/l en débit moyen ($500 < Q < 1000$ m³/s) et de 128 à 1070 ng/l en étiage ($Q < 500$ m³/s). Il n'y a donc apparemment pas de relation simple entre le débit et Cd_d^0 . Les variations importantes de Cd_d^0 pour des débits équivalents ($163 < Q < 407$ m³/s ; $128 < Cd_d^0 < 1070$ ng/l ; Figure 56) peuvent avoir plusieurs causes anthropiques telles que les activités de dragage (représentant 20 à 50% de l'addition de Cd_d ; Audry et al., 2007 ; Robert, 2003), impactant l'intensité de la réactivité intra-estuarienne ou encore l'origine de l'apport des eaux fluviales ($\pm$ forte contribution des bassins versants).

Tableau 11 : Concentrations théoriques Cd_a^0 et flux nets journaliers (F_{net}^j) estimés pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde de 1982 à 2015. Les dates, débits hydriques journaliers (Q_j), gammes de salinité utilisées pour la régression linéaire, ainsi que le coefficient de détermination (R^2) et le nombre d'échantillon (n) sont présentés.

Source	Mission	date	Q_j (m ³ /s)	Gamme de salinité	Régression linéaire	Cd_a^0 (ng/l)	n	R^2	F_{net}^j (kg/j)
<u>Période de crue</u>									
Boutier et al.,2000	—	mai 1991	1028			504			45
Kraepiel et al.,1997	—	février 1994	2100			206			37
Michel et al.,2000	Flugir 1	février 1994	1224			119			13
Michel et al.,2000	Biomet 2	janvier 1998	1530			124			16
Dabrin et al., 2009	Gimet 2	mars 2001	2040	15-29	[Cd] = -6,4*[S] + 222	222	8	0,79	39
Dabrin et al., 2009	Gimercad 3	mars 2007	2600	12-26	[Cd] = -3,8*[S] + 160	160	4	0,77	36
Strady, 2010	Gimercad 6	avril 2008	2070	21-30	[Cd] = -1,8*[S] + 93	93	4	0,88	17
Cette étude	MGTS 1	mars 2014	1203	17-34	[Cd] = -1,9*[S] + 77	77	10	0,99	8
Cette étude	MGTS 2	mars 2015	3450	18-34	[Cd] = -1,4*[S] + 62	62	6	0,99	18
<u>Période de débit moyen</u>									
Jouanneau et al.,1990	Intersite 3	septembre 1985	600			1041			54
Michel et al.,2000	Biomet 3	février 1998	830			231			17
Dabrin et al., 2009	Gimet 3	juin 2001	546	17-32	[Cd] = -6,4*[S] + 230	230	6	0,92	11
Dabrin et al., 2009	Girox 1	février 2002	508	18-32	[Cd] = -4,5*[S] + 176	176	9	0,97	8
Dabrin et al., 2009	Reagir 3	mai 2005	687	15-30	[Cd] = -5,7*[S] + 219	219	6	0,99	13
Dabrin et al., 2009	Gimercad 1	mai 2006	705	19-30	[Cd] = -5,0*[S] + 202	202	6	0,96	12
Strady, 2010	Gimercad 8	novembre 2008	670	17-28	[Cd] = -5,5*[S] + 201	201	6	0,86	12
Strady, 2010	Metogir 2	mars 2009	730	18-32	[Cd] = -4,0*[S] + 158	158	10	0,93	10
Cette étude	SOGIR 3	avril 2015	670	16-34	[Cd] = -1,6*[S] + 71	71	6	0,90	4
Cette étude	SOGIR 4	mai 2015	779	15-34	[Cd] = -2,4*[S] + 92	92	6	0,94	6
<u>Période d'étiage</u>									
Elbaz-Poulichet et al.,1987	—	octobre 1982	400			1070			37
Michel et al.,2000	Flugir 2	mai 1997	407			573			20
Michel et al.,2000	Flugir 3	octobre 1997	402			447			16
Dabrin et al., 2009	Girox 2	septembre 2002	368	23-31	[Cd] = -4,8*[S] + 247	247	7	0,96	8
Dabrin et al., 2009	Girox 4	septembre 2003	207	27-33	[Cd] = -13,0*[S] + 490	490	6	0,99	9
Dabrin et al., 2009	Reagir 1	juillet 2004	310	20-34	[Cd] = -7,6*[S] + 296	296	9	0,96	8
Dabrin et al., 2009	Reagir 2	octobre 2004	304	21-31	[Cd] = -8,5*[S] + 324	324	6	0,93	9
Dabrin et al., 2009	Metogir 1	juillet 2005	304	25-34	[Cd] = -10,2*[S] + 367	367	7	0,99	10
Dabrin et al., 2009	Reagir 4	novembre 2005	319	17-31	[Cd] = -6,3*[S] + 264	264	6	0,93	7
Dabrin et al., 2009	Gimercad 2	septembre 2006	169	23-33	[Cd] = -10,4*[S] + 399	399	10	0,95	6
Dabrin et al., 2009	Gimercad 4	octobre 2007	305	24-34	[Cd] = -10,4*[S] + 400	400	6	0,98	11
Dabrin et al., 2009	Gimercad 5	novembre 2007	209	23-30	[Cd] = -7,2*[S] + 273	273	4	0,98	5
Cette étude	SOGIR 5	juin 2015	358	17-34	[Cd] = -3,85*[S] + 154	154	5	0,84	5
Cette étude	SOGIR 6	juillet 2015	163	20-34	[Cd] = -5,3*[S] + 201	201	5	0,92	3
Cette étude	SOGIR 7	août 2015	179	22-34	[Cd] = -5,7*[S] + 217	217	5	0,89	3
Cette étude	MGTS 3	octobre 2015	248	17-34	[Cd] = -3,0*[S] + 128	128	12	0,86	3
Cette étude	SOGIR 9	novembre 2015	210	19-34	[Cd] = -3,2*[S] + 131	131	5	0,90	2

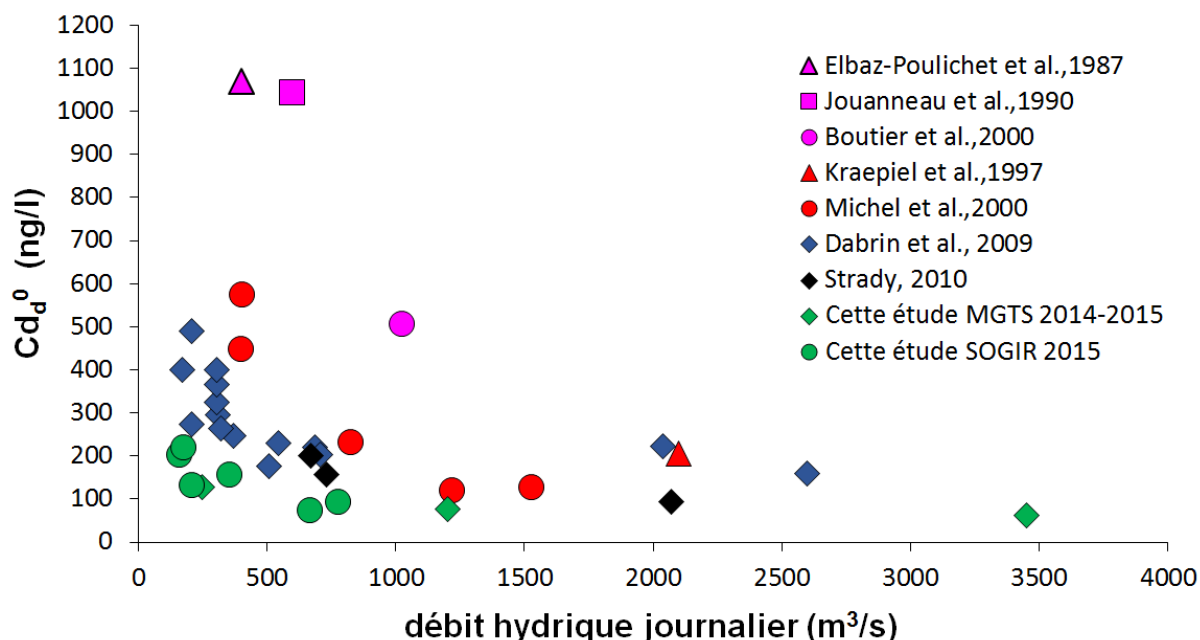


Figure 56 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier en m^3/s . Compilation des données d'octobre 1982 à novembre 2015. Les données de cette thèse sont représentées par les losanges et des points verts.

Toutefois, les plus fortes Cd_d^0 de chaque condition hydrique sont celles des plus anciennes campagnes (Boutier et al., 2000; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990) et sont un ordre de grandeur au-dessus de toutes les missions post 1994, sauf en période de crue (Tableau 11 et Figure 56, figurés magentas). Les Cd_d^0 les plus bas calculés depuis 1982 sont celles des campagnes MGTS et SOGIR entre 2014 et 2015, avec des concentrations théoriques comprises entre 62 et 77 ng/l en période de crue, entre 71 et 92 ng/l en période de débit moyen et varient entre 128 à 217 ng/l en période d'étiage (Tableau 11 et Figure 56, figurés verts).

En 2010, Strady avait montré une diminution des Cd_d^0 . Ces résultats confirment une forte diminution temporelle des Cd_d^0 , liée aux pentes de dilution et aux amplitudes d'addition de Cd_d les plus faibles de ces quarante dernières années (Figure 56 ; Tableau 11). Cette diminution en Cd_d^0 se traduit également par une décroissance des F_{nets}^j au cours du temps.

c. Evolution temporelle des flux nets journaliers en Cd_d

Les travaux de thèse d'Emilie Strady (2010), présentaient une évolution historique des F_{nets}^j en Cd_d entre 1982 et 2009, en subdivisant 27 F_{nets}^j par gamme de décennies (Boutier et al., 2000; Dabrin et al., 2009; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Kraepiel et al., 1997; Michel et al., 2000; Strady, 2010; Figure 57). En effet, dans les années 1980-1990, les

F_{nets}^j sont très forts. Ils sont compris entre 16 et 54 kg/jr pour des débits inférieurs à 1000 m³/s. Dans les années 2000, des F_{nets}^j à 16 kg/j sont mesurés uniquement pour des débits supérieurs à 2000 m³/s, ces derniers n'étant compris qu'entre 5 et 12 kg/jr pour des débits inférieurs à 1000 m³/s (Tableau 11 ; Figure 57). L'acquisition de 9 nouveaux F_{nets}^j au cours de cette thèse, pour les années 2010, semble confirmer la diminution décennale (Tableau 11 ; Figure 57 ; losanges verts), où des F_{nets}^j d'environ 18 kg/j sont obtenus seulement pour un débit nettement supérieur par rapport aux années 2000.

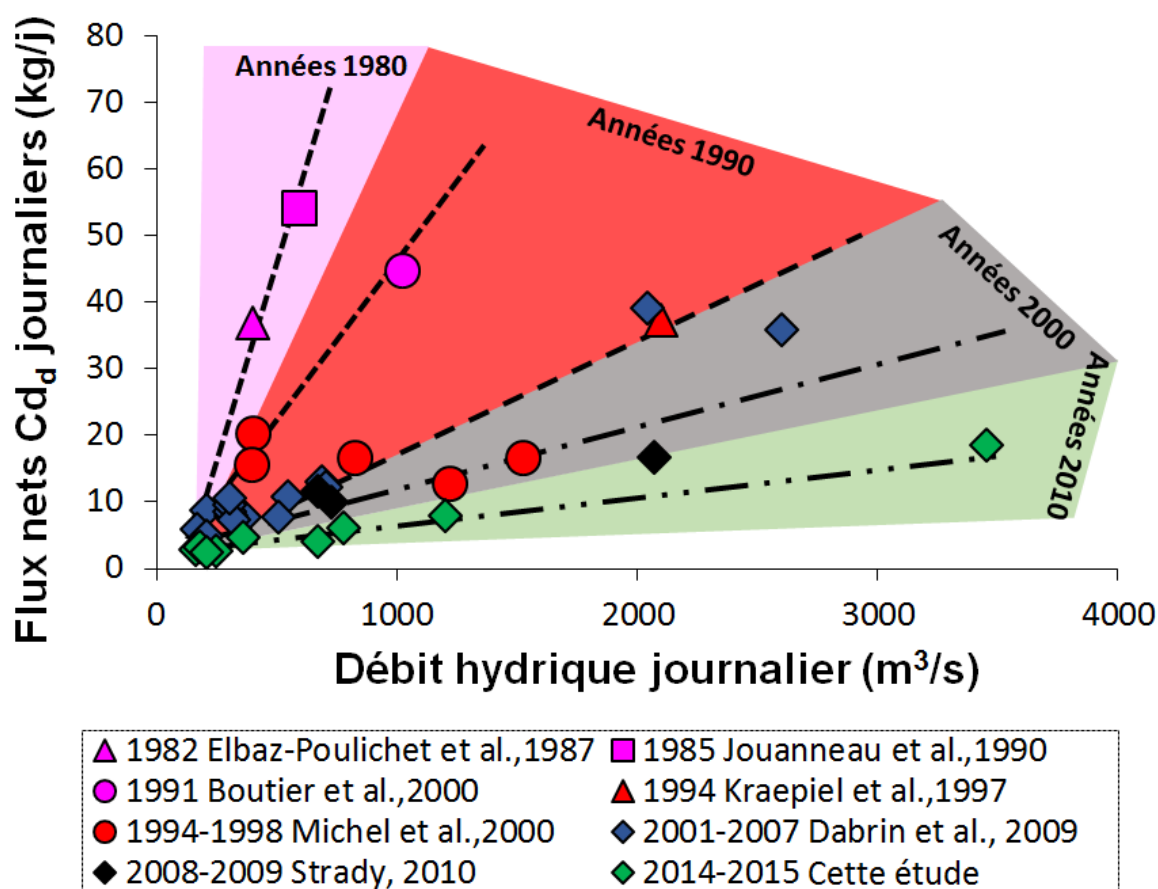


Figure 57 : Flux nets journaliers de cadmium dissous (Cd_d) en fonction des débits hydriques pour toutes les missions effectuées sur l'estuaire de la Gironde entre 1982 et 2015 (d'après Strady, 2010 modifiée).

Afin de mieux comprendre les facteurs contrôlant l'évolution des F_{nets}^j en Cd_d depuis 1982 jusqu'en 2015, nous avons reporté ces valeurs de flux en fonction du temps dans la Figure 58. Dans cette figure sont également reportés les débits hydriques, marquant l'alternance de périodes sèches (en beige) et humides (en bleu). Cette Figure 58 montre très clairement une diminution de la pollution en cadmium, principalement issue de la zone source de Decazeville, avec des F_{nets}^j en moyenne de 45 kg/j de 1982 à 1985, 23 kg/j de 1991 à 1998, 13 kg/j de 2001

à 2009 et de 6 kg/j de 2014 à 2015. Ainsi, au cours de chaque décennie, les F_{nets}^j moyens décroissent environ de moitié indépendamment du débit (Figure 58). Néanmoins, si les valeurs qui s'écartent de la tendance générale de décroissance ne sont pas considérées (années 1985, 1991, 1994, 2001, 2007 et 2015 ; Figure 58), les flux varient alors de 37 t/a en 1982 à 2 t/a en 2015 (flèche dégradée du rouge au vert ; Figure 58) et représentent la décontamination progressive de la source majeure de Decazeville. Ces données, issues d'une vingtaine de missions à la mer depuis plus de 30 ans, montrent une forte diminution des F_{nets}^j sortant vers l'océan, résultant d'une décontamination progressive de l'estuaire de la Gironde, avec cependant des événements ponctuels marginaux sortants de cette dynamique d'épuisement du stock de Cd. La contamination en Cd de l'estuaire provenant principalement du Lot, les F_{nets}^j supérieurs à la tendance générale, pour les années 1985, 1991, 1994, 2001, 2007 et 2015, pourraient correspondre à de fortes intensités et/ou des crues originaires du Lot (Massif Central), mais aussi à des événements anthropiques plus spécifiques en lien avec l'activité métallurgique de Decazeville et éventuellement des aménagements du lit du Lot. Ainsi, la notion de dynamique temporelle estuarienne (décontamination au cours du temps) semble être le facteur dominant qui contrôle les flux nets journaliers (Tableau 11 ; Figure 58).

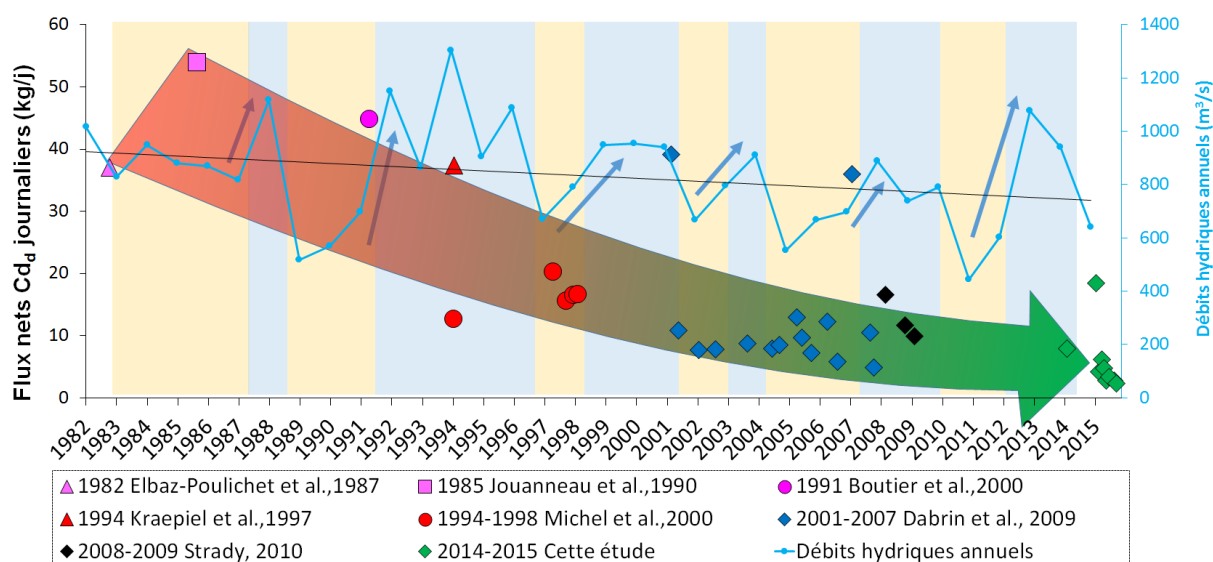


Figure 58 : Evolution temporelle des débits hydriques annuels de la Gironde (Garonne + Dordogne + Isle ; DREAL Aquitaine) de 1982 à 2015 (trait noir) et des flux nets journaliers de cadmium dissous (Cd_d). Les périodes sèches sont représentées par la couleur jaune et les périodes humides par la couleur bleue.

Malgré la mise en évidence d'une tendance à la décontamination, les valeurs de Cd_d^0 semblent trop variables pour produire des estimations de flux nets en Cd_d fiables à l'échelle annuelle. En effet, Dabrin et al. (2009) ont montré qu'en multipliant les trois valeurs de Cd_d^0 différentes rapportées par Michel et al. (2000) en 1997 par le débit annuel, les flux nets de Cd_d sont estimés entre 2,5 et 12,2 t/an. Une telle incertitude semble invalider la méthode proposée par Boutier et al. (2000). A ce constat s'ajoute une grande variabilité des valeurs de Cd_d^0 obtenues à partir de l'ensemble des données (2001-2015), déterminées par l'équipe TGM, confirmant l'idée que l'estimation fiable de F_{net} annuel (F_{net}^{an}) de Cd_d ne peut pas être obtenue à partir de valeurs de Cd_d^0 isolées et aléatoires, en particulier lorsqu'elles ont été obtenues pendant une période d'étiage ($Q < 500 \text{ m}^3/\text{s}$; Figure 56). Cependant, l'ensemble des données suggère également que pour les débits supérieurs à $500 \text{ m}^3/\text{s}$, dans l'estuaire de la Gironde, les valeurs de Cd_d^0 sont relativement plus stables (Figure 56). Ainsi, un modèle d'extrapolation des F_{nets} de Cd_d à l'échelle annuelle, tenant compte des conditions hydriques (gammes de débits représentatifs des périodes d'étiages, de débits moyens et d'événements de crue), a été proposé par Dabrin et al. (2009).

2. Evolution des flux nets annuels en Cd_d depuis plus de 30 ans de campagnes sur l'estuaire de la Gironde

a. Méthode empirique numérique de calculs des flux nets annuels dissous : optimisation des données

Afin d'avoir une valeur plus représentative de Cd_d exporté, il est nécessaire d'extrapoler ce flux journalier dans le but d'obtenir une valeur annuelle. Un modèle dit « empirique numérique » permettant de calculer Cd_d^0 à partir de la valeur du débit a alors été créé par Dabrin et al. (2009) puis repris par Strady (2010), prenant en compte les différentes situations de débit hydrique. En effet, ce modèle se veut (i) empirique, puisqu'il repose sur l'expérimentation et l'observation et (ii) numérique, de par la décomposition de sa structure générale en petites régions (maillages), sur lesquelles on suppose une évolution linéaire du système. Ainsi, on peut trouver une valeur approchée du comportement du système défini par la somme de calculs mathématiques simples (Espanet, 1999).

L'objectif de cette partie est d'optimiser les modèles empiriques numériques existants (Dabrin et al., 2009; Strady, 2010) afin d'obtenir une meilleure description des différentes situations hydriques rencontrées dans l'estuaire de la Gironde depuis 1994.

Il a été montré précédemment que les différentes valeurs de Cd_d^0 disponibles dans la littérature (Tableau 11; Figure 56 et Figure 59) sont très variables pour des débits inférieurs à 500 m³/s, alors qu'elles sont relativement stables pour des débits supérieurs à 500 m³/s. Ainsi, il est possible de calculer une valeur journalière théorique de Cd_d^0 et de F_{net}^j à partir de la valeur du débit journalier (Q_j), puis de sommer les flux journaliers pour obtenir un flux net annuel (F_{net}^{an}). L'application du modèle de Dabrin et al. (2009) a permis d'obtenir d'une valeur bornée entre un flux net annuel minimum et maximum ($MinF_{net}^{an}$, $MaxF_{net}^{an}$ suivant :

$$MinF_{net}^{an} = MinCd_d^0_{Q_j < 500} \times \sum Q_{j < 500} + FixeCd_d^0_{Q_j > 500} \times \sum Q_{j > 500}$$

$$MaxF_{net}^{an} = MaxCd_d^0_{Q_j < 500} \times \sum Q_{j < 500} + FixeCd_d^0_{Q_j > 500} \times \sum Q_{j > 500}$$

Avec :

$$MinCd_d^0_{Q_j < 500} = 247 \pm 31 \text{ ng/l et } MaxCd_d^0_{Q_j < 500} = 490 \pm 38 \text{ ng/l}$$

$$FixeCd_d^0_{Q_j > 500} = 201 \pm 28 \text{ ng/l (Dabrin et al., 2009) ou } 185 \pm 41 \text{ ng/l (Strady, 2010)}$$

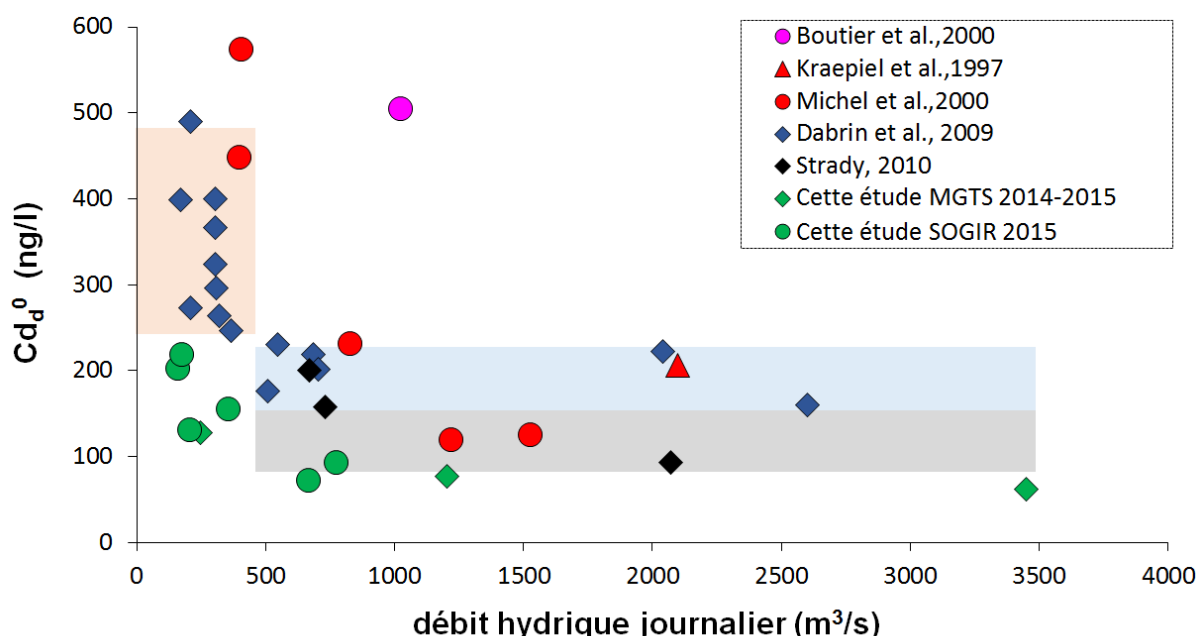


Figure 59 : Concentrations théoriques en cadmium dissous (Cd_d^0) dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier. Compilation des données de 1982 à 2015. Les données de cette étude sont représentées par les losanges et des ronds verts. Le rectangle beige représente la zone $Q_j < 500$ m³/s avec des Cd_d^0 variables, tandis que les rectangles bleus et gris représentent les zones de moyens à forts débits où le Cd_d^0 est relativement constant (modifiée, d'après Dabrin et al., 2009 ; Strady, 2010).

Les valeurs de Cd_d^0 issues des campagnes de prélèvement MGTS et SOGIR entre mars 2014 et novembre 2015 ont été ajoutées au modèle de calcul de flux de Dabrin et al. (2009 ; Figure 59). Au vu de la répartition des concentrations théoriques en fonction du débit (actualisées), il semble nécessaire d'adapter et d'optimiser la méthode empirique avec quatre nouveaux modèles, proposés et représentés dans le Tableau 12 et la Figure 60.

Tableau 12 : Valeurs de Cd_d^0 choisies selon les gammes de débit hydrique (Q_j) pour les quatre modèles mis en places et les deux modèles déjà connus de Dabrin et al. (2009) et de Strady (2010).

Gamme de débit	$Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$	$500 < Q_j < 850 \text{ m}^3/\text{s}$	$Q_j > 850 \text{ m}^3/\text{s}$
■ Modèle Dabrin et al., 2009	$\text{Min}Cd_d^0 = 247 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Fixe}Cd_d^0 = 201 \pm 28 \text{ ng/l}$	
■ Modèle Strady 2010	$\text{Min}Cd_d^0 = 247 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Fixe}Cd_d^0 = 185 \pm 41 \text{ ng/l}$	
■ Modèle #1	$\text{Min}Cd_d^0 = 128 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Min}Cd_d^0 = 62 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 231 \text{ ng/l}$	
■ Modèle #2	$\text{Min}Cd_d^0 = 128 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Min}Cd_d^0 = 71 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 231 \text{ ng/l}$	$\text{Min}Cd_d^0 = 62 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 222 \text{ ng/l}$
■ Modèle #3	$\text{Min}Cd_d^0 = 128 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Fixe}Cd_d^0 = 176 \pm 55 \text{ ng/l}$	$\text{Min}Cd_d^0 = 62 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 222 \text{ ng/l}$
■ Modèle #4	$\text{Min}Cd_d^0 = 128 \text{ ng/l}$ $\text{Max}Cd_d^0 = 490 \text{ ng/l}$	$\text{Fixe}Cd_d^0 = 176 \pm 55 \text{ ng/l}$	$\text{Fixe}Cd_d^0 = 133 \pm 55 \text{ ng/l}$

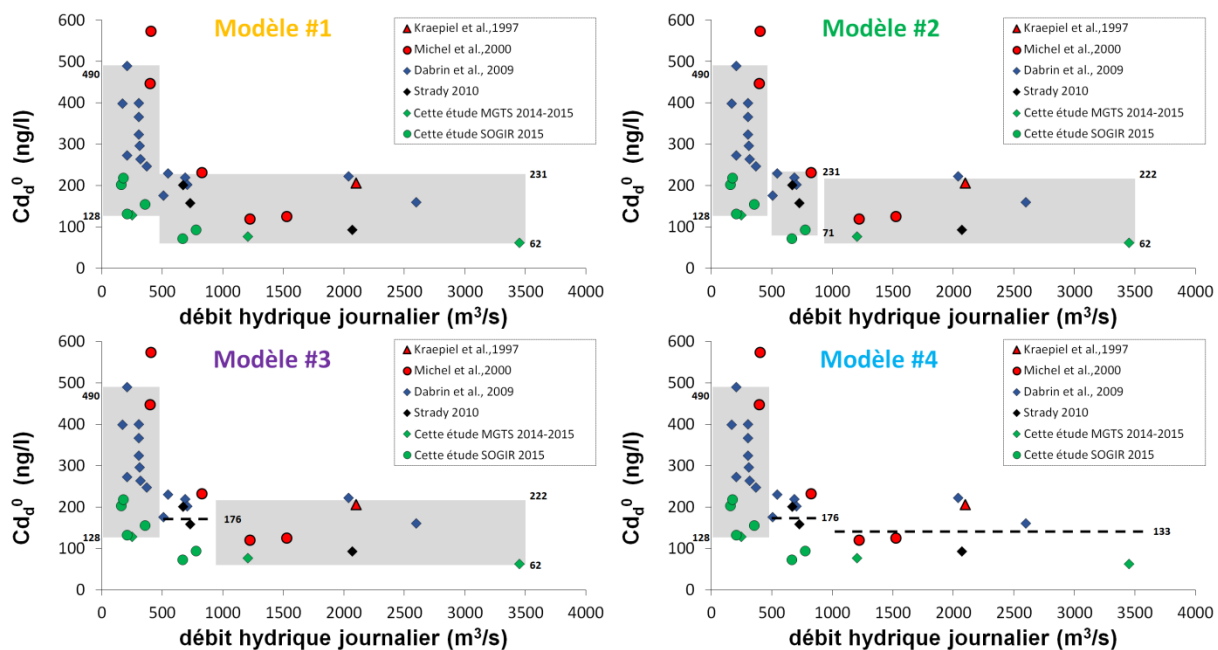


Figure 60 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier (Q_j) en m^3/s de 1994 à 2015. Les rectangles gris et les lignes pointillées représentent les différentes méthodes de calculs.

■ **Modèle #1** : deux gammes de débit sont considérées avec un seuil fixé à 500 m³/s. A chacune est attribuée une valeur haute et une valeur basse de Cd_d⁰

$$\text{MinF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j>500}$$

$$\text{MaxF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j>500}$$

■ **Modèle #2** : trois gammes de débit sont considérées avec des seuils à 500 et 850 m³/s. A chacune est attribuée une valeur haute et une valeur basse de Cd_d⁰

$$\text{MinF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{MinCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

$$\text{MaxF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{MaxCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

■ **Modèle #3** : trois gammes de débit sont considérées avec des seuils à 500 et 850 m³/s. Une valeur fixe de Cd_d⁰ est attribuée pour la partie intermédiaire (500<Q_j<850), des valeurs hautes et basses sont attribuées pour les deux autres parties

$$\text{MinF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

$$\text{MaxF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

■ **Modèle #4** : trois gammes de débit sont considérées avec des seuils à 500 et 850 m³/s. Une valeur fixe de Cd_d⁰ est attribuée pour les parties Q_j>500 m³/s, une valeur haute et basse est attribuée pour la partie Q_j<500 m³/s.

$$\text{MinF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MinCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

$$\text{MaxF}_{\text{net}}^{\text{an}} = \text{MaxCd}_d^0 \times \sum Q_{j<500} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum_{500<Q_j<850} + \text{FixeCd}_d^0 \times \sum Q_{j>850}$$

Les valeurs moyennes de Cd_d⁰ et les valeurs ^{Min}Cd_d⁰ et ^{Max}Cd_d⁰, correspondant aux valeurs minimales et maximales recensées pour la plage de débit correspondante sont reportées dans le Tableau 12 et la Figure 60.

b. Flux nets annuels de cadmium dissous par la méthode empirique numérique de calcul de Dabrin et al. (2009)

Les valeurs de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ calculées en tonnes par an selon les deux modèles de Dabrin et al. (2009) et Strady (2010) ainsi que celles issues des modèles réalisés au cours de cette étude (Figure 60; Tableau 12) sont présentées sur la Figure 61. D'une manière générale, les $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ calculés avec les équations de Dabrin et al. (2009) et de Strady (2010) sont compris entre 3,7 et 7,4 t/an, avec une moyenne de 5,5 t/an. Avec les modèles de calcul #1 à #4, dont les bornes Min et Max sont modifiées par l'utilisation des valeurs de 2014-2015, on obtient des résultats en moyenne 20% plus bas. Les flux sont compris entre 2,9 et 5,5 t/an avec une moyenne de 4,2 t/an. La surestimation de $F_{\text{net}}^{\text{an}}$ pour les modèles de Dabrin (2009) et Strady (2010) résulte, d'une part, du manque de données dans les gammes de forts débits et d'autre part, de la baisse des Cd_d^0 en 2014 et 2015. Les données acquises en 2014 et 2015 correspondent aux valeurs de Cd_d^0 les plus faibles obtenues depuis 1982, dans toutes les gammes de débit. Ce résultat reflète très certainement une baisse des apports en Cd provenant du bassin versant de la Garonne.

De manière générale, les modèles #1 à #4 donnent des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ similaires si l'on compare les quatre moyennes (Figure 61). Toutefois, les différences entre les modèles de Dabrin et al. (2009) et Strady (2010) et les modèles #1 à #4 de cette étude dérivent des paramètres utilisés pour leur construction mathématique respective, qui imposent des bornes Min et Max plus larges aux modèles #1 à #4. En effet, les modèles Dabrin et Strady n'utilisent des bornes Min et Max que pour des débits inférieurs à 500 m³/s et montrent des écarts entre le flux maximum et le flux moyen de l'ordre de 10 %. Les modèles #1, #2, #3 et #4 utilisent des bornes pour au moins deux ou trois tranches de débits et montrent alors des écarts entre le flux maximum et le flux moyen de l'ordre de 50 %, ce qui n'est pas complètement satisfaisant (Figure 61). Néanmoins, les modèles #1, #2, #3 et #4 montrent des tendances et surtout des moyennes très similaires puisque l'écart entre les $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ moyens de chaque modèle est inférieur à 10 %. On peut alors présenter les résultats de cette étude comme la moyenne des quatre modèles avec les estimations maxima (trait orange ; Figure 62) et minimum (trait magenta ; Figure 62) des F_{nets} . Ces valeurs maximales et minimales présentent peu de signification car elles résultent d'un minimum de valeurs présentant des écarts maxima par rapport à la majorité des valeurs de Cd_d^0 . La moyenne de $F_{\text{net}}^{\text{an}}$ (trait noir ; Figure 62) entre 2001 et 2016 est de 4,2 t/an. La variabilité des valeurs de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ calculée par la moyenne des quatre modèles (histogramme vert ; Figure 62)

sont en accord avec celles précédemment obtenues par les modèles de Dabrin et al. (2009) et Strady (2010).

La Figure 63 présente la comparaison des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ calculés par la moyenne des quatre modèles entre 1982 et 2016, avec les débits hydriques de la Gironde. Cette comparaison montre une correspondance entre les variabilités interannuelles des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ et des débits. De plus, pour des débits comparables, on retrouve des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ similaires (e.g. 1988, 1992, 1996 ; Figure 63). Ainsi, comme Strady (2010) l'avait montré précédemment pour la période 2001-2009, nous pouvons également affirmer aujourd'hui que la situation hydrologique à l'échelle annuelle est primordiale dans l'estimation des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$. Ainsi, nous avons extrapolé notre modèle sur une période de temps plus longue entre 1982 et 2016 (Figure 64) et comparé aux $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ pour les années 1982, 1985, 1991 et 1998 (Elbaz-Poulichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Boutier et al., 2000; Michel et al., 2000; Figure 64). Cette comparaison montre clairement une sous-estimation des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ modélisés. En effet les modèles Dabrin et al (2009), Strady (2010) et ceux de cette étude sous-estiment les $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ respectivement de 50, 53 et 63 % en 1982, de 69, 71 et 77 % en 1985, de 55, 57 et 65 % en 1991 et de 27, 32 et 45 % en 1998.

Néanmoins, les flux proposés par Jouanneau et al. (1990), Boutier et al. (2000) et Michel et al. (2000), variant respectivement de 20,7 t/an en 1985, 11 t/an en 1991 et $7,4 \pm 5,2$ t/an en 1998 (Figure 64), montraient une baisse significative de la contamination dans les années 1980 (contemporaine à l'arrêt de l'activité industrielle de Decazeville). Toutefois, les résultats plus récents ne montrent pas de diminution des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ dissous depuis 2001 malgré les efforts de remédiation effectués à la source. De plus, l'utilisation de ce modèle empirique numérique ne permet pas de faire le lien entre le facteur temporel et l'évolution décroissante des $F_{\text{nets}}^{\text{j}}$ en Cd_d (Figure 58). Ainsi, la recherche d'une nouvelle méthode de calcul de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ dissous apparaît indispensable. La banque de données semble maintenant suffisante pour proposer le développement d'une méthode empirique analytique de calcul de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$, intégrant parfaitement la variable temporelle et permettant d'estimer plus précisément l'export de Cd_d en zone côtière.

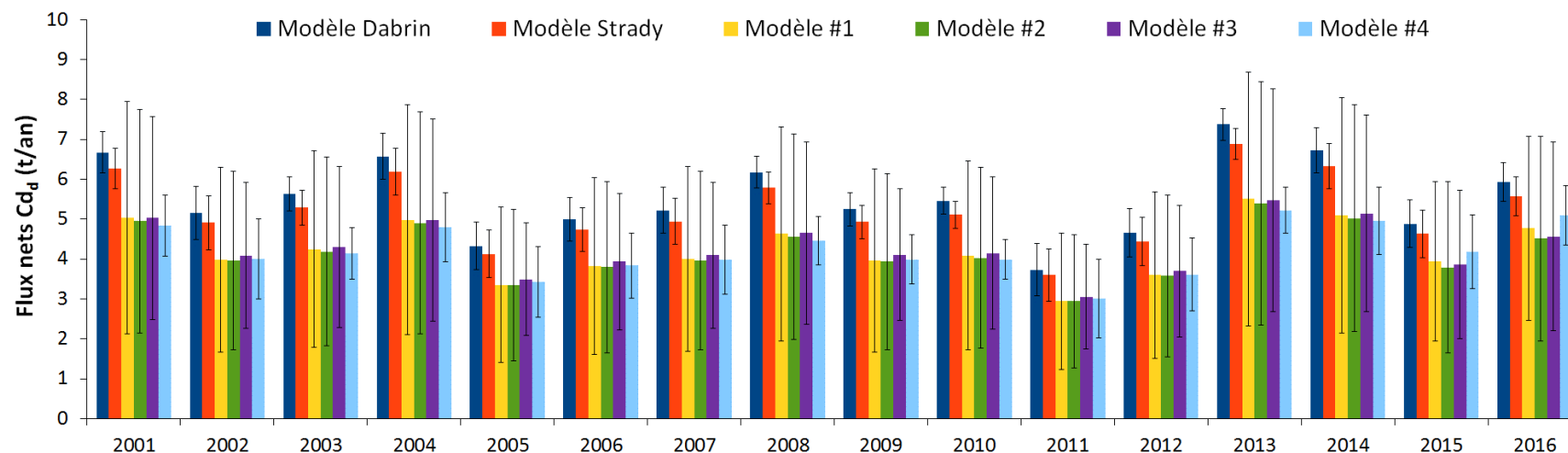


Figure 61 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 2001 et 2016, estimés à partir des modèles de Dabrin et al. (2009), Strady (2010) et de quatre modèles optimisés au cours de l'étude. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour chaque modèle.

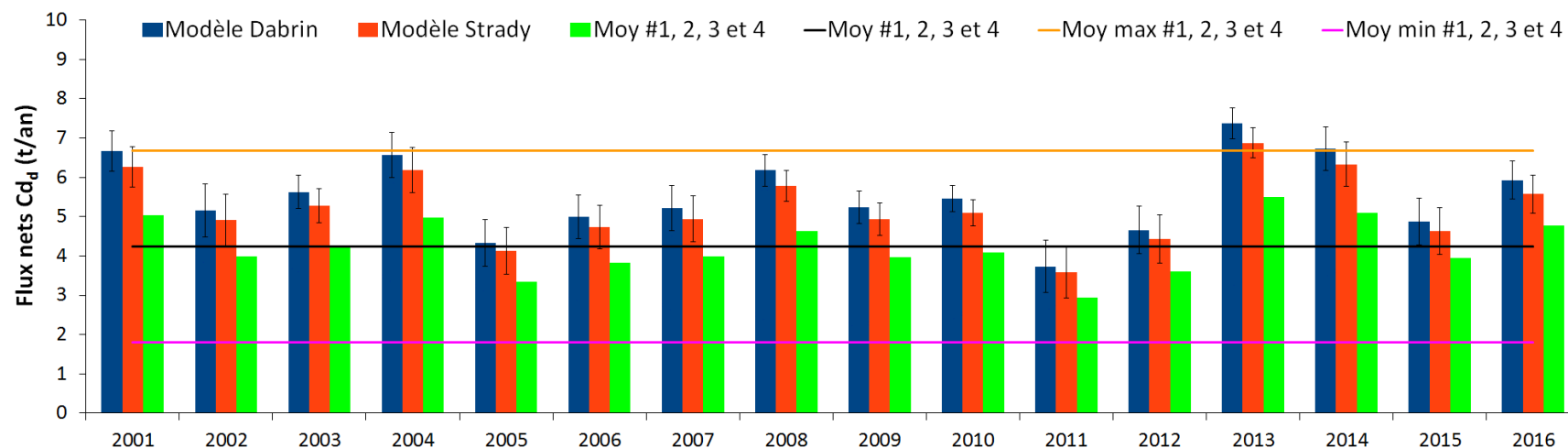


Figure 62 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 2001 et 2016, estimés à partir des modèles de Dabrin et al. (2009), Strady (2010) et de la moyenne des quatre modèles optimisés au cours de cette étude (#1, 2, 3 et 4) pour chaque année. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour les modèles de Dabrin et Strady. Le flux moyen calculé à partir du modèle #1, 2, 3 et 4 entre 2001 et 2016 est représenté par le trait noir, accompagné des barres d'erreurs maximales (orange) et minimales (magenta).

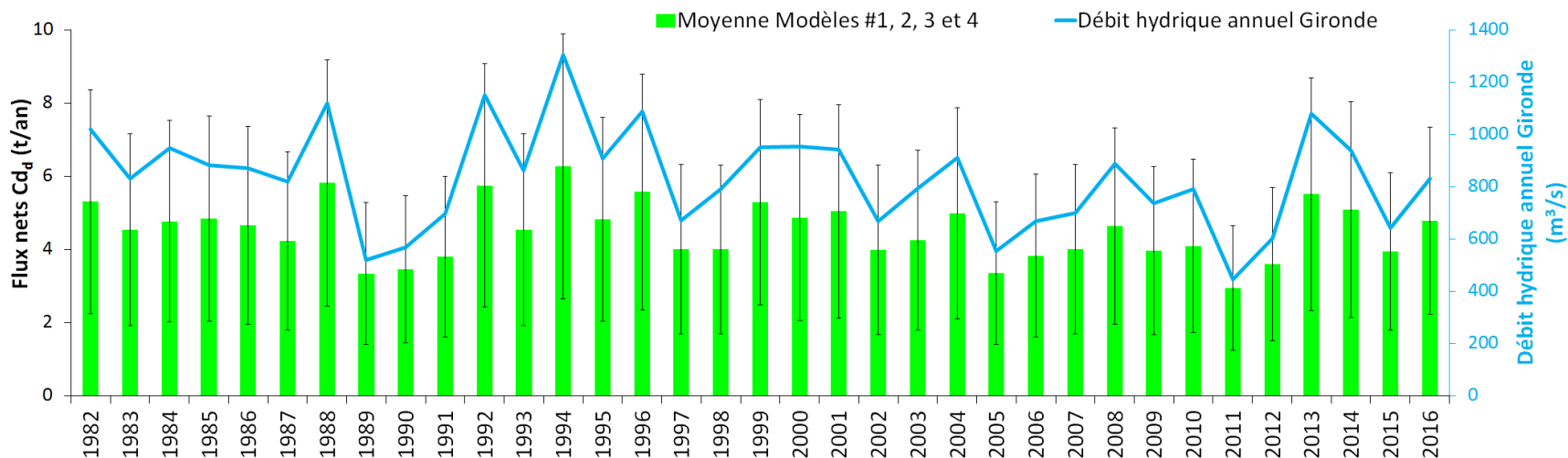


Figure 63 : Flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016, estimés à partir de la moyenne des quatre modèles de cette étude et débits hydriques annuels de la Gironde. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux donnés par les quatre modèles.

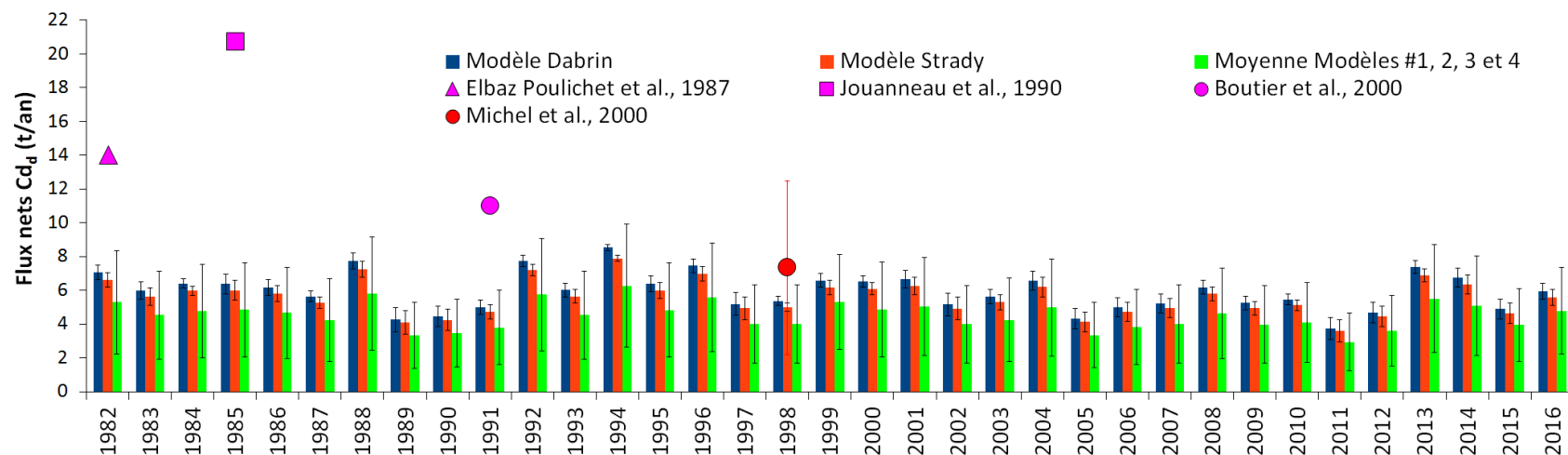


Figure 64 : Comparaison des flux nets moyens annuels de cadmium dissous (Cd_d) issus de la littérature (Boutier et al., 2000; Elbaz-Poullichet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Michel et al., 2000) et issus des modèles empiriques (Dabrin et al., 2009 ; Strady, 2010 ; cette étude) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales des flux pour chaque modèle.

c. Méthode empirique analytique de calcul de flux nets annuels dissous

Nous avons précédemment mis en évidence l'évolution décroissante des flux nets journaliers (F_{nets}^j) en fonction du temps (Figure 58), pour un nombre de mesures individuelles journalières. Cette décroissance temporelle s'observe également sur la Figure 65, tout comme le lien étroit entre le facteur temporel et Cd_d^0 . En effet, la Figure 65 montre des Cd_d^0 maxima ($Cd_d^0 \text{ max}$) qui décroissent de 1070 ng/l dans les années 1980 (Elbaz-Poulichet et al., 1987), à 573 ng/l dans les années 1990 (Michel et al., 2000), puis 490 ng/l dans les années 2000 (Dabrin et al., 2009) et enfin 217 ng/l dans les années 2010 (cette étude). Nous avons donc une diminution nette des $Cd_d^0 \text{ max}$ avec un découpage décennal dû aux dates des campagnes de prélèvement. En considérant la variabilité des valeurs de Cd_d^0 en fonction des débits hydriques et de la décennie considérée (Figure 66), il apparaît que les $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ de Cd_d de l'estuaire de la Gironde puissent être modélisés en utilisant des fonctions exponentielles décroissantes « tronquées » ou « bornées ». Ainsi, à partir des observations réalisées sur le comportement de Cd_d^0 depuis presque 40 ans, nous pouvons aujourd'hui proposer un nouveau modèle de calcul de flux, de type empirique analytique, tenant compte des débits hydriques et intégrant complètement l'évolution historique des Cd_d^0 (Figure 66). En effet, le modèle analytique utilise des techniques mathématiques traditionnelles (par exemple analyse de régression) pour développer des équations décrivant plus précisément le fonctionnement d'un système (Espanet, 1999).

L'objectif de cette partie est de créer des équations capables de décrire le comportement de Cd_d^0 en fonction du débit hydrique estuarien (Q) et de la période temporelle concernée (1980-1990, 1990-2000, 2000-2010 et 2010-2016). Cette méthode se base sur l'observation des résultats de Cd_d^0 , issus de plusieurs missions océanographiques d'échantillonnage sur l'estuaire de la Gironde (Tableau 11), permettant de créer des équations de type exponentiel (collaboration avec Emmanuelle Mulamba et Teba Gil-Diaz sur le logiciel MatLab), ajustées au comportement de Cd_d^0 . Ces équations et leurs paramètres d'ajustement sont reportés dans le Tableau 13, pour chacune des quatre dernières décennies. Ainsi 4 modèles de calcul de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$, correspondant à des équations de type exponentiel décroissantes tronquées, ont été définis pour chaque décennie depuis les années 1980 (Figure 66 ; Tableau 13). Chaque équation comprendra une borne horizontale représentant le $Cd_d^0 \text{ maximum}$ ($Cd_d^0 \text{ max}$; Tableau 13) atteint pour chaque modèle et pour $Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$.

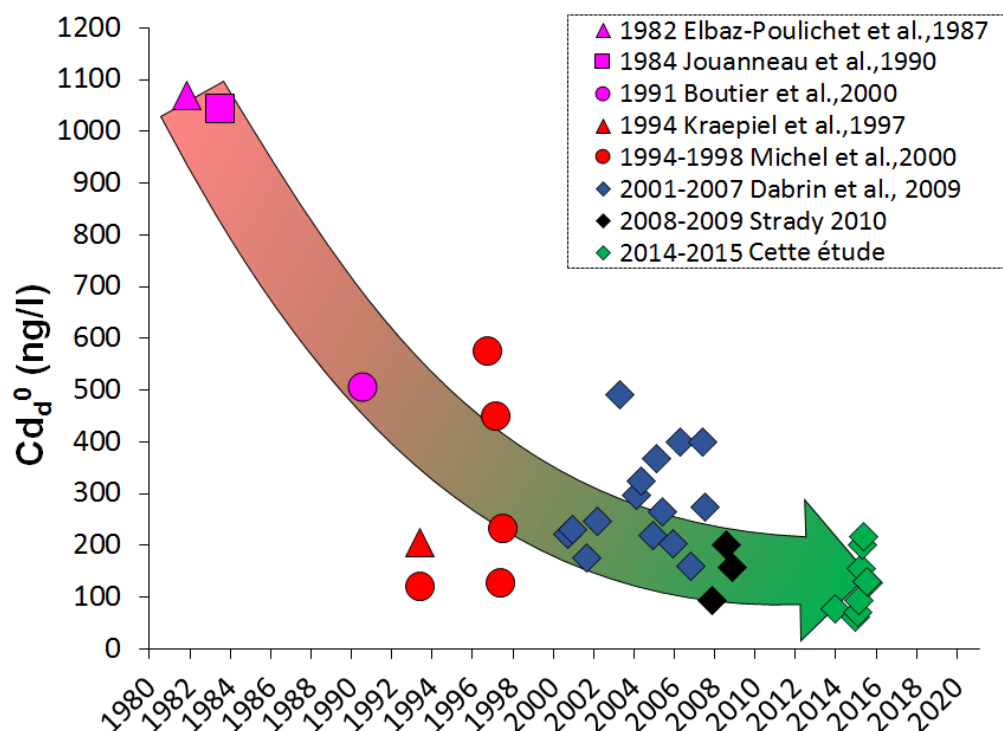


Figure 65 : Concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde au cours du temps. Compilation des données d'octobre 1982 à novembre 2015.

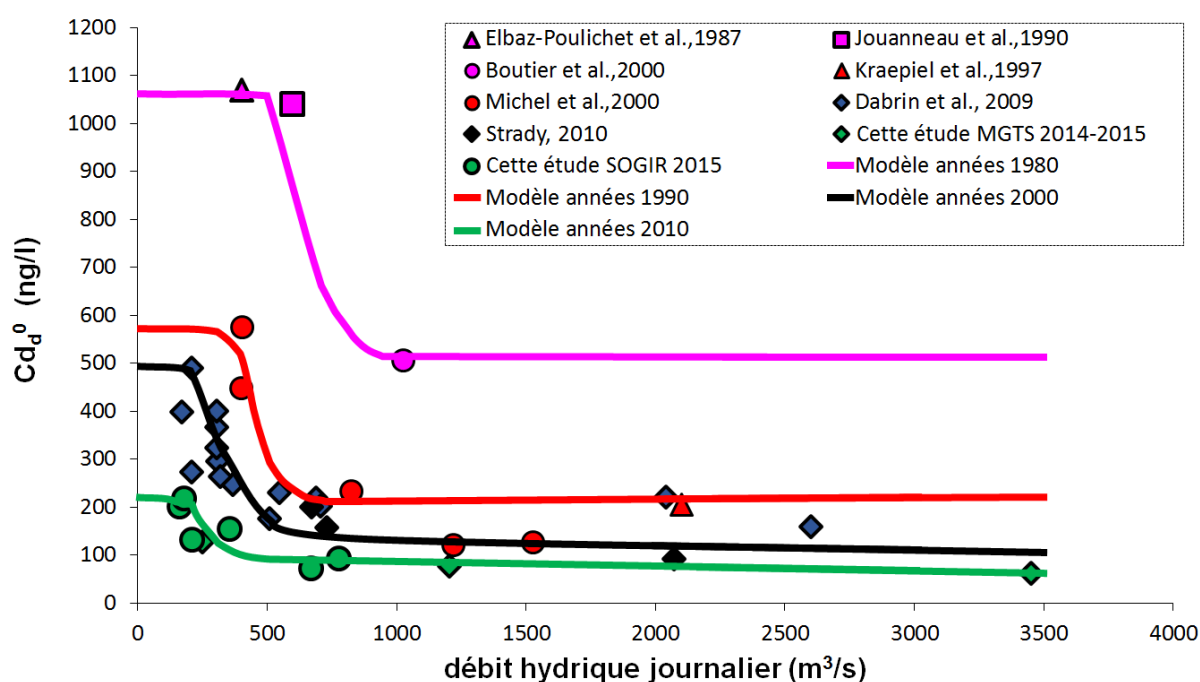


Figure 66 : Représentation des modèles de calcul de ces quatre dernières décennies à partir des concentrations théoriques en cadmium dissous à salinité zéro (Cd_d^0) en ng/l dans l'estuaire de la Gironde en fonction du débit hydrique journalier en m^3/s et des campagnes de prélèvement.

Tableau 13 : Détails des équations utilisées pour créer les modèles permettant d'estimer les flux nets annuels de cadmium dissous pour les décennies 1980 (modèle magenta), 1990 (modèle rouge), 2000 (modèle noir) et 2010 (modèle vert).

Décennie	1980 - 1990	1990 - 2000	2000 - 2010	2010 - 2016
Equation	$y = a \cdot \exp(b \cdot (x - u)) + c \cdot \exp(d \cdot (x - u)) + v$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	$y = a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$
Cd_d^0 max	1070	573	490	217
a	136200	86870	1306	445,1
b	-1,50E-02	-1,40E-02	-6,01E-03	-8,77E-03
c	203,1	201	121,1	98,07
d	2,79E-05	3,26E-05	7,59E-06	-1,47E-04
u	300	-	-	-
v	250	-	-	-
F_{nets} moyen	17,5	7,11	3,95	2,10

❖ *Interprétation des équations de type exponentiel*

Dans une équation exponentielle générale, de type $y = g^x$, g représente le facteur par lequel y incrémente quand x augmente d'une unité. Communément, g se nomme le facteur de croissance (growth rate).

Si nous avons $y = e^{zx}$, alors $g = e^z$. Ainsi, e^z représente le facteur de croissance (décrit par la valeur $e = 2.718...$ puissance z) où z est la vitesse de croissance relative car $y'/y = z \cdot e^{zx}/e^{zx} = z$ (montrant la relation ou le facteur de proportionnalité entre la fonction y et sa dérivée première y').

Si z est faible, alors le changement de y le long de x sera faible. Ainsi, pour changer significativement la valeur de y , il faudra alors un changement de x très important et la stabilité asymptotique arrive plus tard. En revanche, si z est important, une petite croissance de x augmentera ou descendra la valeur de y de façon notable et la stabilité asymptotique arrivera donc plus rapidement (courbure plus fermée).

Si l'équation exponentielle s'écrit $y = ke^{zx}$, alors k représente l'ordonnée à l'origine.

❖ *Interprétation des équations des modèles :*

Modèles « rouge », « noir » et « vert »

La fonction exponentielle reproduisant la distribution des données est du type :

$$y = ae^{bx} + ce^{dx} \text{ (où } y = Cd_d^0 \text{ et } x = Q_j \text{ ; Tableau 13)}$$

On utilisera la somme de deux exponentielles et non une seule exponentielle car le taux de changement de Cd_d^0 le long de Q_j n'est pas constant. Ainsi la première partie de décroissance des modèles (pour de faibles débits) sera définie par la somme des deux exponentielles et la seconde partie (pour de plus forts débits) sera plutôt définie par la seconde exponentielle.

D'après le Tableau 13, on remarque que la valeur de b est négative pour les modèles rouge, noir et vert.

Ainsi, dans cette étude :

- Quand Q_j est fort ($Q_j > 1000 \text{ m}^3/\text{s}$) :
 - $y \approx ce^{dx}$
 - Cd_d^0 aura des valeurs plus stables (car d est très petit).
- Quand Q_j est moyen ($500 < Q_j < 1000 \text{ m}^3/\text{s}$) :
 - On obtient la combinaison de deux exponentielles ($y = ae^{bx} + ce^{dx}$) pour décrire la relation entre x et y . La somme des deux implique une valeur de y plus forte que s'il n'y avait qu'une seule exponentielle.
- Quand Q_j est faible ($Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$) :
 - ae^{bx} a plus de poids dans l'équation et la valeur de y (qui correspond à Q) s'approche de la valeur de a (car si $x \rightarrow 0$, $e^{bx} \rightarrow 1$, donc $ae^{bx} \rightarrow a$, pour $b < 0$).

Avec les variables,

- a et c : valeur de l'ordonnée en l'origine lorsque $y = ae^{bx}$ ou $y = ce^{dx}$
- b et d : vitesse de croissance relative de Cd_d^0 par rapport à Q_j .

On remarque que $b > d$, impliquant une décroissance de Cd_d^0 pour les faibles débits plus importante que pour les hauts débits (Q).

Modèle magenta

Le modèle magenta est similaire aux précédents (somme de deux exponentielles). Toutefois, les variables u et v sont prises en considération. La variable u modifie la valeur x dans l'horizontale (dans l'axe X) et la variable v dans la verticale (l'axe Y). Celles-ci sont nécessaires à l'ajustement des équations exponentielles aux forts Cd_d^0 .

d. Flux nets annuels de cadmium dissous

Les modèles décennaux précédents (magenta à vert) sont utilisés pour calculer les Cd_d^0 journaliers à partir des débits journaliers de l'estuaire de la Gironde, entre 1982 et 2016. Les valeurs de F_{nets}^j résultent du produit journalier des Cd_d^0 par les débits. La sommation de ces F_{nets}^j à l'année, permet de déduire les F_{nets}^{an} , qui sont présentés dans la Figure 68.

Si l'on compare les trois modèles empiriques numériques (Dabrin et al. (2009), Strady (2010) et cette étude) à ce modèle empirique analytique, on observe des F_{nets}^{an} du même ordre de grandeur entre 1990 et 2016 (Figure 64 et Figure 68). En revanche, entre 1982 et 1989, le modèle magenta estime des F_{nets}^{an} un ordre de grandeur plus fort que les anciens modèles. Toutefois, ces résultats peuvent être cohérents avec une période de fortes contaminations de l'estuaire de la Gironde dans les années 1980. De plus, ces modèles décennaux estiment des F_{nets}^{an} plus proches des valeurs retrouvées dans la littérature. En effet, Elbaz-Poulichet et al. (1987) estimaient le flux annuel à 14 t/an en 1982 et Jouanneau et al. (1990) à 20,7 t/an en 1985 (Figure 68). Les flux calculés avec le modèle magenta sont de 19,8 t/an en 1982 soit 40 % plus forts que ceux de la littérature et de 17,3 t/an en 1985, soit 16 % plus bas que ceux de la littérature. Nous sommes donc très proches de la valeur de Boutier et al. (2000). L'écart entre Elbaz-Poulichet et al. (1987) et le modèle magenta est certainement dû à (i) l'erreur du modèle causée par la faible quantité de données anciennes et (ii) l'erreur relative au fait que le flux annuel de 1982 est déduit de l'extrapolation à l'année d'une seule valeur de Cd_d^0 , dans une période où l'anthropisation influence fortement les valeurs de Cd_d^0 . En 2000, Boutier et al. estimaient des F_{nets}^{an} de 11 t/an pour l'année 1985 et Michel et al. de 7,4 t/an pour l'année 1998 (Figure 68). Le modèle rouge estime à 5,8 et 6,02 t/an pour les années 91 et 98 Figure 68. Toutefois, les modèles analytiques décennaux semblent plus satisfaisants que les précédents calculs numériques de F_{nets}^{an} en Cd_d car ils intègrent les variations hydriques et anthropiques interannuelles de Cd_d . En 1989, le F_{net}^{an} est le plus bas calculé pour les années 1980 (Figure 69). Ce faible flux net en 1989 est à mettre en relation avec des conditions hydriques d'année hyper sèche caractérisée par 230 jours d'étiage et un flux hydrique annuel moyen de 500 m³/s. Ces conditions ont probablement fortement limité les apports du bassin versant et la remise en suspension et/ou le transport de sédiments contaminés. En revanche, les trois pics de flux annuels de 1992, 1994 et 1996 correspondent à une période très humide accompagnée de fortes

crues. En effet, 1992 est une année très humide après 3 ans d'années sèches et se caractérise par des apports en Cd_p extrêmement forts (Déstockage du bassin versant ; Schäfer et al., 2002b). Au cours des années 2000 à 2015, les flux nets modélisés sont nettement plus faibles pour des conditions hydriques équivalentes, voire plus humides (Figure 69).

La tendance générale d'évolution des F_{nets}^{an} en Cd_d depuis 1982 (Figure 68) montre la nette décroissance de l'exportation de Cd_d en zone côtière. En effet, le F_{net}^{an} diminue environ de moitié par palier décennal avec une moyenne de $F_{net}^{an} = 17,5$ t/an pour les années 1980, $F_{net}^{an} = 7,11$ t/an pour les années 1990, $F_{net}^{an} = 3,95$ t/an pour les années 2000 et $F_{net}^{an} = 2,10$ t/an pour les années 2010 (Tableau 13 ; Figure 68). L'évolution des F_{nets}^{an} de 1982 à 2016 montre ainsi une diminution de l'export de Cd_d par la Gironde d'environ 85 %. Ces résultats encourageants sont principalement dus aux travaux de réhabilitation de l'ancienne usine d'exploitation minière et industrielle de Decazeville. La diminution progressive des flux nets en Cd_d semble en lien avec une pression moins importante de la contamination du Lot sur la Garonne. Néanmoins, la tendance à la décroissance des flux par paliers étant en partie forcée par les modèles décennaux, il est possible que le passage d'un modèle à l'autre soit moins abrupt. Le modèle 1980 (magenta) représenterait alors la période pré- et post- accident de l'industrie métallurgique. Le modèle 2010 (vert) quant à lui pourrait alors représenter l'état le plus récent de la décontamination de l'estuaire.

De 1982 à 1989, les estimations fortes de F_{nets}^{an} reflètent bien la pollution importante en Cd issue du Lot. Si l'on compare l'évolution historique des concentrations en Cd_p le long de la carotte de Cajarc (Figure 67), réalisée sur le Lot, en aval du Riou-Mort, avec les F_{nets}^{an} des années 1980, on remarque que pour la même période, la concentration en Cd_p dans les sédiments augmente. En 1988, le pic d'exportation de Cd_d (Figure 69) correspond certainement au lessivage des sédiments post-accident de 1986 (pic de contamination dans la carotte de Cajarc ; Audry et al., 2004a), pendant une période humide.

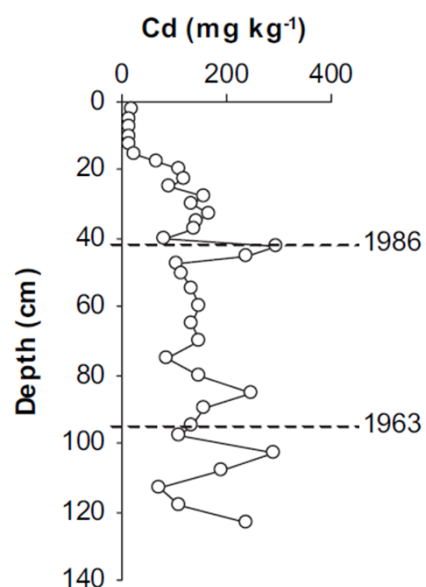


Figure 67 : Profil de concentration en cadmium (mg/kg) d'une carotte réalisée à Cajarc. Les lignes pointillées représentent les années 1986 et 1963 datées au ¹³⁷Cs (cesium). Modifiée, d'après Audry et al., 2004a.

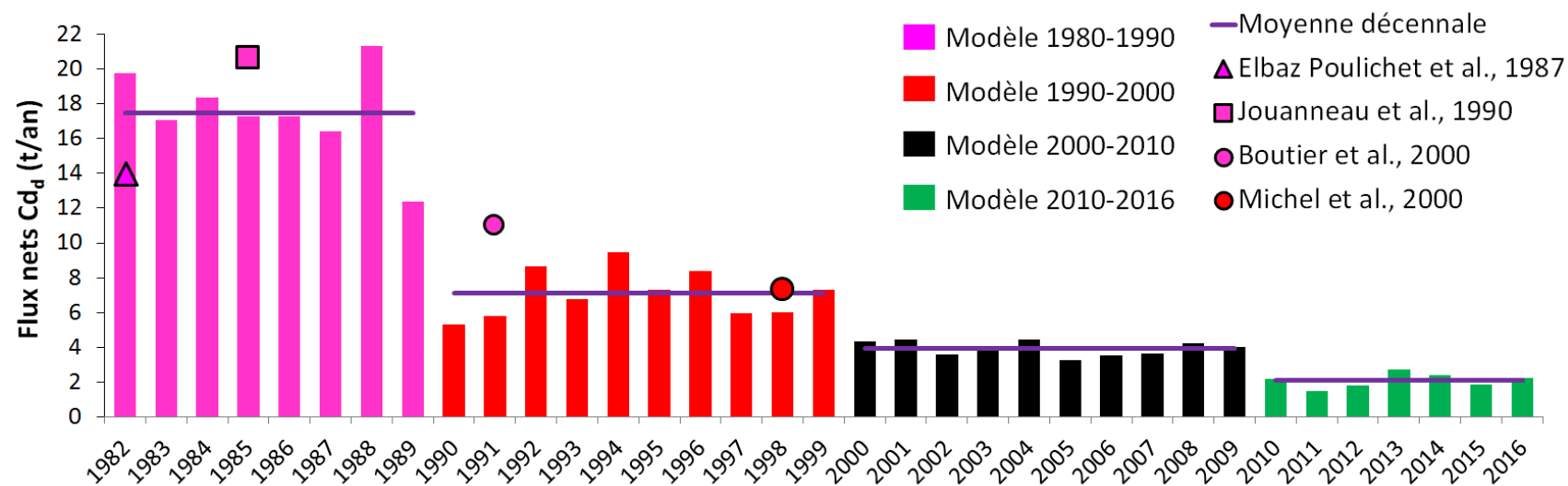


Figure 68 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016 et moyennes décennales (traits violets). Quatre modèles représentant les décennies 1980-1990 (magenta), 1990-2000 (rouge), 2000-2010 (noir) et 2010-2016 (vert) ont été utilisés et les flux nets sont comparés à ceux issus de la littérature (Boutier et al., 2000; Elbaz-Poulitchet et al., 1987; Jouanneau et al., 1990; Michel et al., 2000).

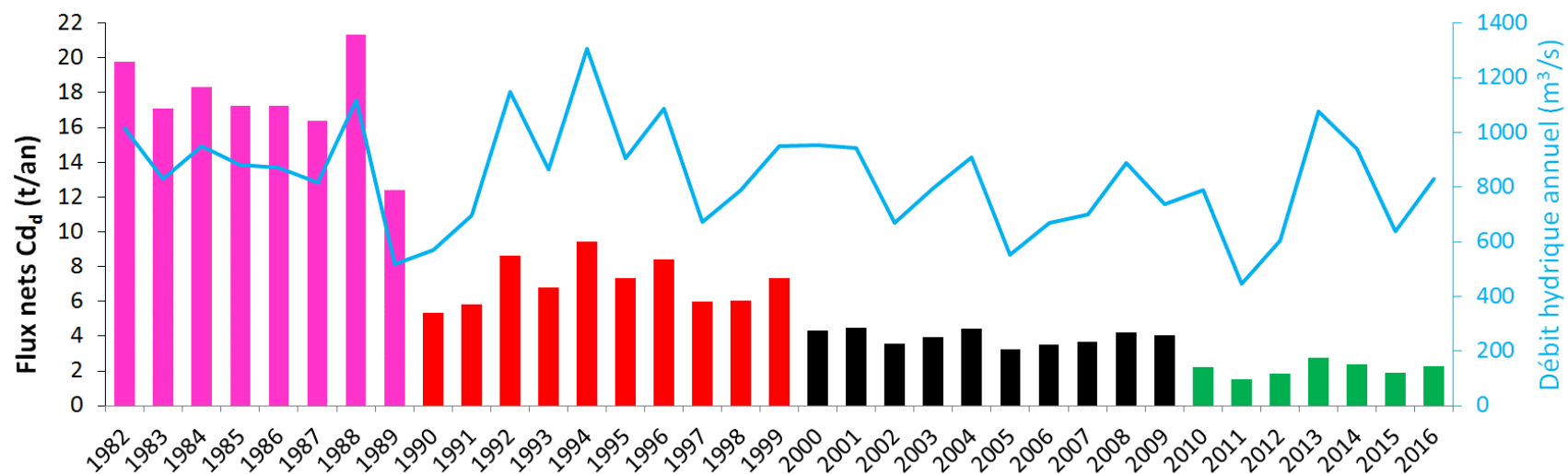


Figure 69 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde entre 1982 et 2016 et débits hydriques moyens annuels de la Gironde.

3. Estimation directe des flux nets annuels en cadmium dissous à partir des débits hydriques annuels en Gironde

Le développement d'une nouvelle méthode de calcul de $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en Cd_d , montré précédemment, a permis de mettre en évidence une diminution de type décennale de l'export de la contamination vers l'océan depuis les années 1990. Nous retrouvons cette tendance à la baisse de la contamination sur la représentation des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en Cd_d en fonction des débits hydriques moyens annuels de la Gironde (Figure 70). De plus, malgré une augmentation des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en Cd_d liée à l'augmentation des débits annuels moyens, on remarque qu'à débit équivalent, chaque décennie voit ses flux diminuer environ par deux. En effet, la Figure 70 montre des pentes de régressions variant de 0,006 à 0,003 puis 0,002 pour les années 1990, 2000 puis 2010 respectivement. Comme nous l'avons vu précédemment, nous observons ici une diminution de la source et/ou un changement de régime du système.

Les équations des régressions linéaires appliquées aux points de chaque décennie montrent des paramètres de régression (ordonnée à l'origine et pentes) significatifs (Test-Fisher, $p < 0,001$ pour les 4 équations) et une qualité d'ajustement très correcte. En effet, les coefficients de détermination (R^2) sont $R^2 = 0,99$ dans les années 80, $R^2 = 0,98$ dans les années 90, $R^2 = 0,95$ dans les années 2000 et $R^2 = 0,99$ pour les années 2010 (Figure 70). Ainsi, il existe une relation directe entre les $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en Cd_d et les débits hydriques annuels moyens de la Gironde ($Q_{\text{moy}}^{\text{an}}$) quelle que soit la décennie. De plus, ces observations nous ont permis d'obtenir l'Équation 9 suivante :

$$\text{Équation 9 : } F_{\text{nets Cd}_d}^{\text{an}} = 0,0019 \times Q^{\text{an}} + 0,6773$$

qui est à ce jour le calcul d'estimation des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en Cd_d de l'estuaire de la Gironde le plus robuste connu pour les années à venir. Notons que cette équation n'est applicable qu'aux débits moyens annuels compris entre 500 et 1100 m^3/s . Le débit moyen annuel de l'estuaire de la Gironde suffira alors à obtenir une estimation des flux nets de cadmium dissous exporté vers l'océan sans utiliser la méthode de Boyle.

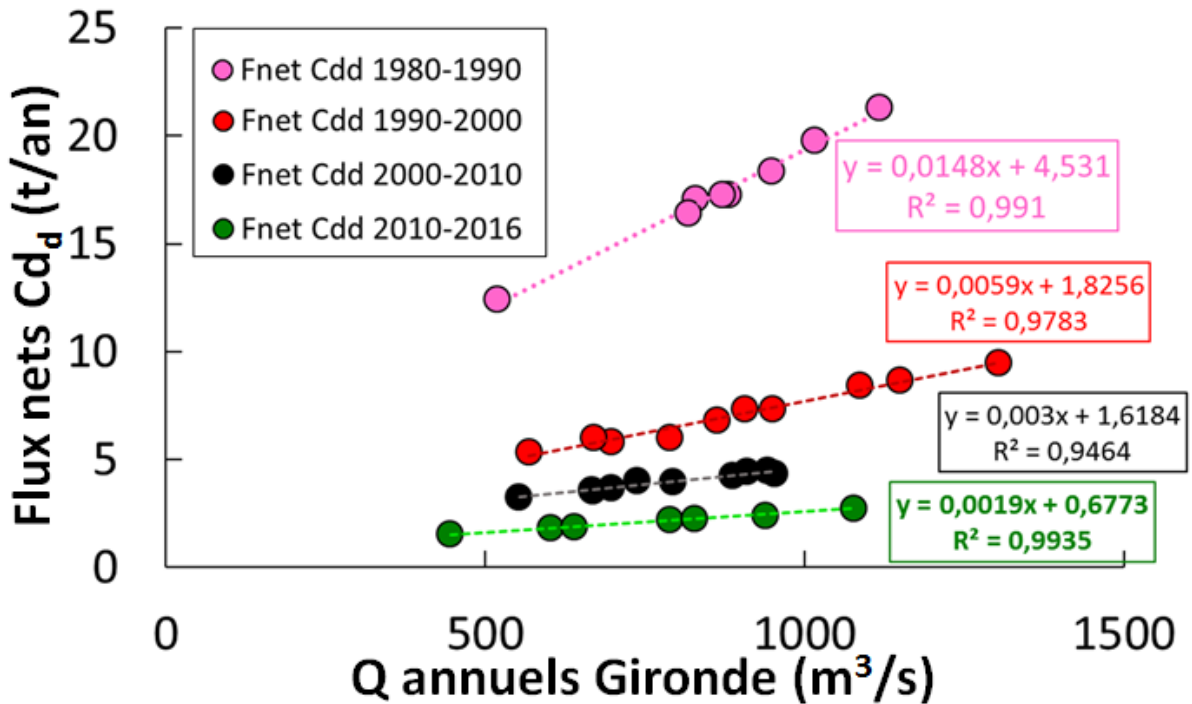


Figure 70 : Flux nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) exportés par la Gironde pour les années 1980-1990 (points roses), 1990-2000 (points rouges), 2000-2010 (points noirs) et 2010-2016 (points verts) et leur régression linéaire associée à chaque décennie, en fonction des débits hydriques (Q) annuels de la Gironde.

III. Les flux nets de matière en suspension et de cadmium particulaire exportés par l'estuaire de la Gironde

1. Bilan des méthodes d'estimation des flux nets en MES estuariennes

Depuis les premières observations de variation de la turbidité à l'embouchure de la Gironde dans les années 1930 (Glangaud, 1938; Lévêque et Barrès, 1936) jusqu'à la mise en évidence de l'expulsion des particules estuariennes vers le large dans les années 1970 (Allen et Castaing, 1973; Castaing et Jouanneau, 1979), l'estimation quantitative des flux nets de matières en suspension et/ou d'éléments traces métalliques (F_{net}^{MES} et/ou F_{net}^{ETMP}) reste encore aujourd'hui complexe à réaliser. En effet, la dispersion des MES ainsi que le stock de particules potentiellement expulsé et non repris par un estuaire dépendent des conditions hydrologiques et météorologiques (coefficients de marée, vents, débits) propres à chaque système (Castaing et al., 1999; Islam et al., 2002; Wolanski et al., 1996).

La compréhension de l'orientation du panache particulaire est aujourd'hui relativement bien documentée et modélisée par l'analyse d'images satellitaires couplée à des prélèvements de MES in-situ (Doxaran et al., 2006; Froidefond et al., 1998, 1999) ainsi que par des modèles hydro-sédimentaires (Benaouda, 2008; Hermida et al., 1998; Lazure et Jegou, 1998).

Cependant, seules quelques méthodes d'estimation demandant à être optimisées ont permis d'obtenir les premières approximations quantifiant l'expulsion des particules estuariennes girondines :

- 0,6 Mt/an, par la méthode de traçage radio-isotopique (Sauvay et al., 1975) ;
- 0,45 à 1,5 Mt/an, par la soustraction de la sédimentation annuelle continentale aux apports moyens annuels fluviaux, en tenant compte du stock estuarien et des paramètres environnementaux contrôlant le déplacement du bouchon vaseux dans l'estuaire (Jouanneau, 1980) ;
- 1,11 Mt/an par le traitement de données ADCP enregistrées au cours d'un cycle de marée entre la Pointe de Suzac et Port Bloc, couplé aux prélèvements de MES pendant les radiales (Dabrin, 2009).

Ainsi, au cours de cette étude, nous avons essayé d'optimiser la quantification des expulsions des particules en suspensions (MES) et de cadmium particulaire (Cd_p) en couplant plusieurs méthodes d'estimation d'expulsion avec les modèles hydro-sédimentaires.

2. Développement d'une méthode de quantification des flux nets en MES et Cd_p exportés en zone côtière

a. Calculs directs de l'export de MES

Les flux résiduels (stock de particules non repris par l'estuaire après expulsion) ont été estimés à partir des données ADCP enregistrées lors d'un cycle complet de marée, sur la section Pointe de Grave (PG ; rive gauche) - Pointe de Suzac (PS ; rive droite), couplées à des prélèvements ponctuels en MES pendant le trajet de l'ADCP sur la section (Figure 33). Cette méthode de mesure, précédemment appliquée à l'estuaire de la Gironde, a été développée au cours de la thèse d'Aymeric Dabrin en 2009 et consiste en l'intégration, pour la section de chaque transect (PG-PS), de la vitesse et la direction des courants, associés aux concentrations en MES prélevées au cours de l'enregistrement ADCP. Suivant ce principe, l'intensité et le sens de circulation des particules à l'embouchure de la Gironde, au cours de différents moments du cycle de marée de la campagne MGTS 1 (2014), sont représentés par des couleurs chaudes pour les flux en MES sortant de l'estuaire avec le jusant et par des couleurs froides pour les flux de MES entrant dans l'estuaire avec le flot (Figure 71).

Les 9 radiales obtenues et extrapolées à l'aide du logiciel Surfer® nous informent sur la dynamique des particules à l'embouchure de la Gironde à l'aide du dégradé de couleur, du marron foncé au bleu foncé, représentant la charge maximale à minimale de particule dans la colonne d'eau de la Basse Mer (BM) à la Pleine Mer (PM ; Figure 71). Il est à noter qu'une radiale représente environ une heure d'enregistrement. Il aurait donc fallu avoir 12 radiales pour représenter un cycle complet de marée. Les 3 radiales manquantes ont alors été estimées à partir de la tendance donnée par les flux instantanés des neuf radiales mesurées. L'évolution des flux instantanés en MES montre qu'à marée descendante, le maximum de flux sortant de l'estuaire est atteint à mi-jusant, entre PM + 2,5 et PM + 4,5 (Figure 71). Il en est de même pour le flux entrant à l'embouchure qui est maximal en période de mi-flot. Les étales de Basse et Pleine Mer correspondent aux flux minima, suite à la décantation des particules avec des courants de circulation très affaiblis (Figure 71).

Cette méthode de mesure et de calcul de F_{net}^{MES} nécessite de forts investissements temporels, matériels et humains. Ainsi nous disposons de 6 enregistrements ADCP réalisés à l'embouchure de l'estuaire pour des conditions hydriques différentes entre 2006 et 2015 :

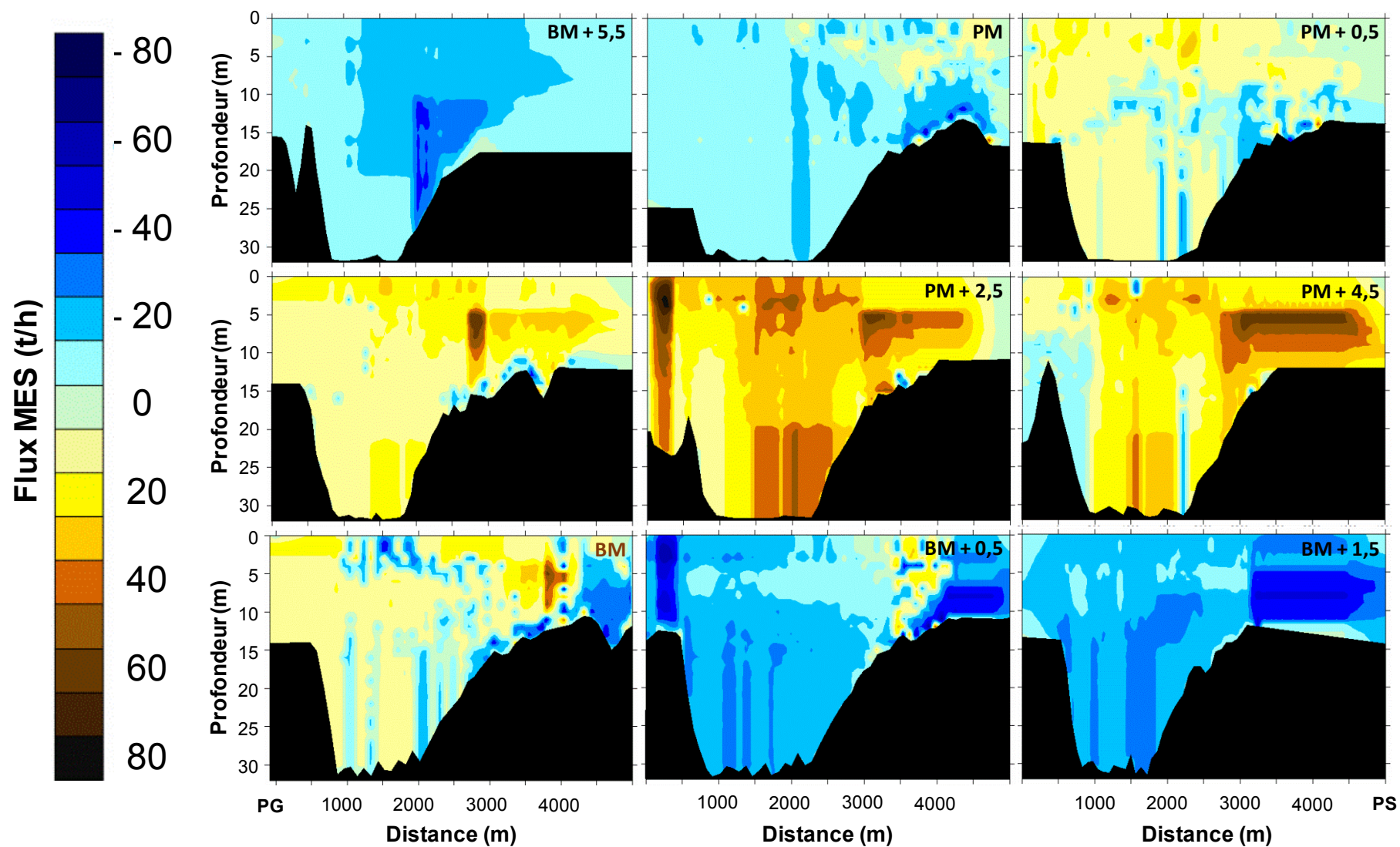


Figure 71 : Distribution des flux instantanés en MES à l'embouchure de la Gironde entre la Pointe de Grave et la Pointe de Suzac (PG-PS) au cours d'un cycle de marée le 23 mars 2014 (campagne MGTS 1). Les horaires sont donnés en heures après la Basse Mer (BM) et après la Pleine Mer (PM).

Tableau 14 : Récapitulatif des résultats de $F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$ négatifs (entrée de MES dans l'estuaire) ou positifs (expulsion de MES en zone côtière) issus du calcul direct par traitement ADCP, pour trois gammes de débits journaliers (Q_j).

Etiage : $Q_j < 500 \text{ m}^3/\text{s}$				
Date d'enregistrement ADCP	Coefficient de marée	Débit (m^3/s)	$F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$ (Kt)	Source
14 novembre 2006	35	277	20	Dabrin, 2009
3 octobre 2007	50	350	-21	Dabrin, 2009
14 octobre 2007	79	333	11,4	Dabrin, 2009
17 novembre 2007	41	263	-10,1	Dabrin, 2009
Moyen $500 < Q_j < 2500 \text{ m}^3/\text{s}$				
23 mars 2014 (MGTS 1)	61	1203 (queue de crue)	50	cette étude
Crue $Q_j > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$				
5 mars 2007	90	2600	1110	Dabrin, 2009

En 2009, Dabrin a exploité quatre campagnes avec des conditions hydrologiques semblables et faibles ($263 < Q < 356 \text{ m}^3/\text{s}$; $35 < \text{coeff} < 50$; Tableau 14 ; Figure 72). Les résultats de $F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$ pour ces campagnes montrent une excellente reproductibilité de la mesure de flux lorsque les conditions hydrologiques et les coefficients de marée sont semblables ($-21 < F_{\text{nets}}^{\text{MES}} < 20 \text{ Kt}$; Tableau 14). Dabrin (2009) a également pu mettre en évidence, à débits équivalents et à seulement un mois d'intervalle, le rôle du coefficient de marée dans l'augmentation des $F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$ entre les campagnes d'octobre 2007 ($F_{\text{nets}}^{\text{MES}} = 11,4 \text{ Kt}$; coeff = 79 ; Tableau 14) et de novembre 2007 ($F_{\text{nets}}^{\text{MES}} = -10,1 \text{ Kt}$; coeff = 41 ; Tableau 14). En effet, un débit fluvial plus important induit une migration plus importante de la Zone de Turbidité Maximale (ZTM) de l'estuaire (« bouchon vaseux ») vers l'aval (Sottolichio, 1999). Cependant, les courants de marée au cours du flot représentent un débit entrant à la Gironde jusqu'à 50 fois plus grand que le débit fluvial, avec des débits équivalents à $47\,000 \text{ m}^3/\text{s}$ en Mortes-Eaux (ME ; coefficient de marée faible : < 70) et $85\,000 \text{ m}^3/\text{s}$ en Vives-Eaux (VE ; coefficient de marée > 70 ; Doxaran, 2002; Froidefond et al., 1998). Cette méthode d'estimation des flux nets particuliers est considérée valide ou significative quand le flux résiduel est au moins 5% supérieur au flux du jusant (Lane et al., 1997).

Ainsi, trois facteurs principaux vont influencer l'expulsion des MES vers l'océan : le cycle de marée, le coefficient de marée et le débit fluvial. De plus, pour des débits fluviaux inférieurs à $700 \text{ m}^3/\text{s}$, le résultat de la modélisation SIAM 3D de Benaouda (2008 ; Figure 73) suggère que l'export de particules vers l'océan est négligeable. Cette hypothèse semble être

confirmée par les résultats de Dabrin (2009) issus des données de 4 missions océanographiques en condition de faibles débits (Tableau 14).

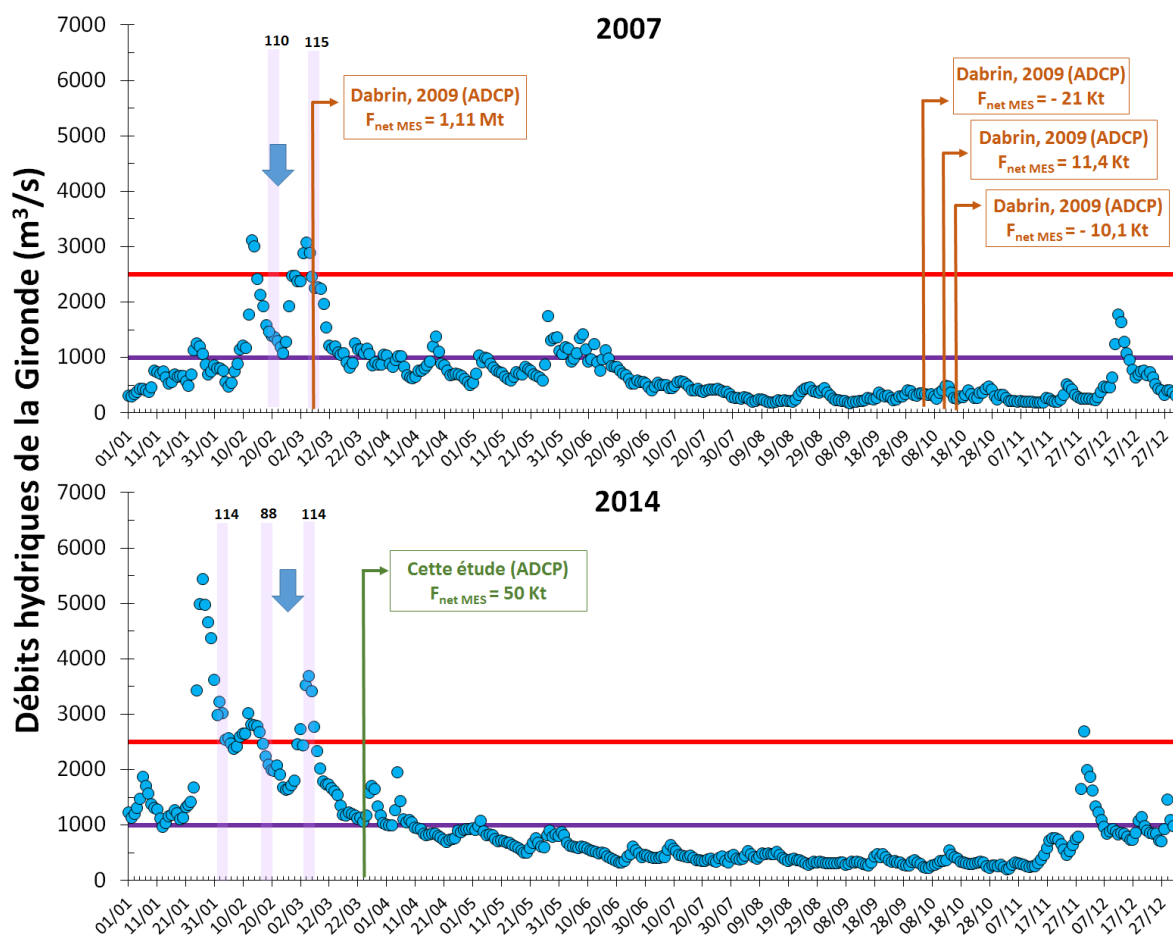


Figure 72 : Débits hydriques journaliers de la Gironde pour les années d'enregistrement ADCP 2007 et 2014 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE), coefficients de marée et évènements d'expulsion potentielle (flèche bleue). Le débit hydrique moyen (~1000 m³/s) et de crue (~2500 m³/s) de l'estuaire sont représentés par les traits violets et rouges respectivement.

Les résultats de mesure ADCP de la campagne de mars 2007 de Dabrin (2009), lors d'un fort coefficient et d'une ZTM en position aval (crue en février 2007 poussant le bouchon vaseux en aval de l'estuaire ; Figure 72) montrent un flux résiduel journalier de particules d'environ 1,11 Mt (Tableau 14).

La campagne MGTS 1 a été réalisée en condition hydrique post-crue et lors de coefficients de marée relativement faibles ($Q = 1203 \text{ m}^3/\text{s}$; coeff = 61 ; Tableau 14 ; Figure 72). En effet, une crue intense ayant été enregistrée le 5 mars 2014 ($Q = 3678 \text{ m}^3/\text{s}$; DIREN) et l'enregistrement étant réalisé en condition de Mortes-Eaux, il semble raisonnable de considérer qu'une quantité importante de particules a déjà été expulsée au cours de la vingtaine de jours

précédant la mission. Ainsi, le flux résiduel journalier, calculé pour MGTS 1 d'environ 50 Kt, serait représentatif de la fin d'un évènement d'expulsion ayant déjà eu lieu.

Afin d'obtenir une estimation temporelle sur le long terme des exports de MES et de Cd_p vers l'océan, nous développerons dans le paragraphe suivant, une méthode empirique pour l'estimation des flux nets de MES reposant sur l'analyse croisée des variations temporelles des débits journaliers et des coefficients de marée.

b. Estimation des flux nets de MES et de Cd_p entre 1990 et 2016.

Les flux nets de MES et de Cd_p sont définis au niveau de la section « embouchure », considérée comme la frontière entre un comportement biogéochimique estuarien en amont et côtier en aval. Cette frontière est notamment identifiée, en amont de l'embouchure ($10 < S < 25$), par des concentrations en Cd_p relativement constantes dans les eaux estuariennes centrales de surface, avec une concentration moyenne de $0,45 \pm 0,10$ mg/kg, (Dabrin, 2009; Strady, 2010; cette étude). L'estimation des flux nets de Cd_p étant toujours aujourd'hui un défi à relever par la difficulté d'acquisition des données (adéquation entre période de programmation de la mission océanographique et les débits de la Gironde, conditions de mer, etc...), l'obtention des paramètres permettant de contraindre correctement les modèles d'hydrodynamiques sédimentaires peut souvent être limitée. En conditions hydriques faibles ($Q_j < 700$ m³/s), les flux résiduels de MES (= flux entrant en flot – flux sortant en jusant) exportés vers l'océan sont estimés négligeables par traitement de données ADCP et de MES acquises sur la section « embouchure » (Dabrin, 2009) et par modélisation hydro-sédimentaire SIAM 3D (Benaouda, 2008 ; Figure 73). Pour la simulation hydro-sédimentaire SIAM 3D, un débit moyen de 900 m³/s est considéré représentatif des débits compris entre 700 m³/s et 2500 m³/s (Benaouda, 2008). Dans ces conditions, le modèle estime un flux résiduel de 0,5 Mt de MES pour 3,5 mois de simulation (Figure 73). Les débits de crues ne sont pas pris en compte dans ce modèle. L'observation de terrain avec l'acquisition des données de courants et de concentrations en MES au cours d'un cycle de marée pendant un évènement de crue ($Q_j > 2500$ m³/s) estime le flux net de MES à 1,1 Mt pour 24 heures en 2007 (Dabrin, 2009; Figure 73) et à environ 0,05 Mt/jr pour un débit de « post-crue » de 1203 m³/s (cette étude ; Figure 73).

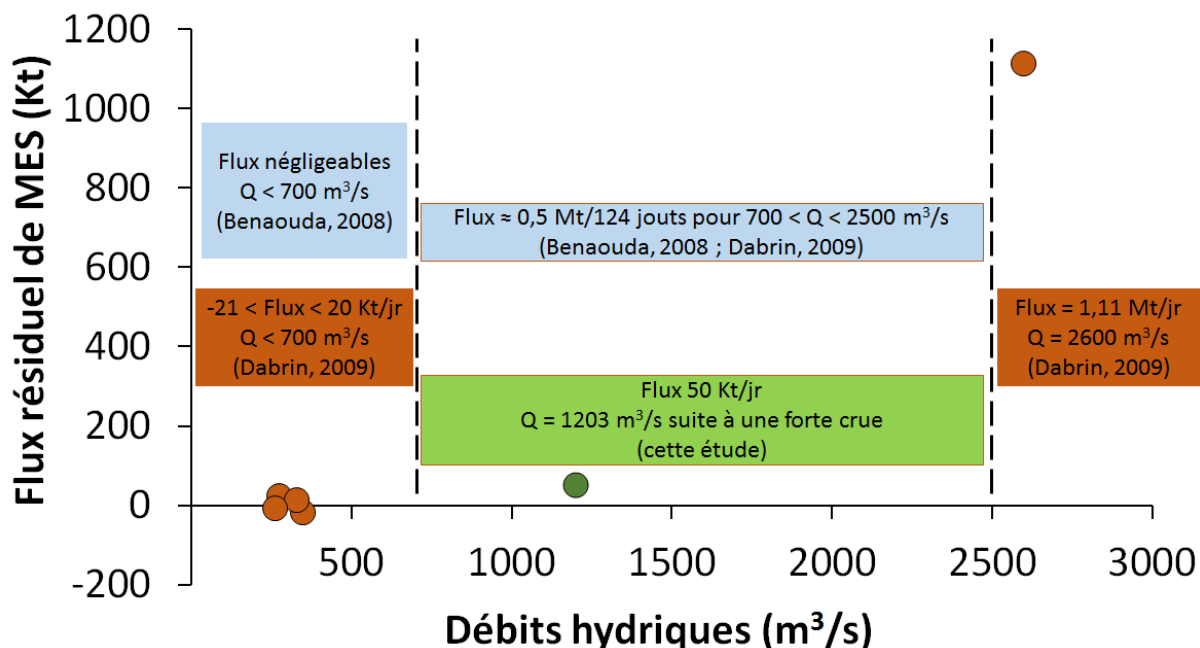


Figure 73 : Flux résiduels de matière en suspension (MES) négatifs (apport de MES océaniques) ou positifs (export de MES estuariennes) en fonction des débits des jours d'enregistrement de l'ADCP (Dabrin, 2009 en marron ; cette étude en vert) et estimation des flux d'après le modèle SIAM 3D à débit constant imposé de 900 m³/s (Benaouda, 2008).

Le $F_{\text{net}}^{\text{MES}}$ déterminé suite de la campagne MGTS 1 représente un débit ponctuel après un évènement d'expulsion massif de MES vers la zone côtière (Figure 72). Ainsi, la valeur ponctuelle déterminée en 2014 ne peut être utilisée comme une valeur moyenne de la gamme de débit $700 \text{ m}^3/\text{s} < Q_i < 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ et il faudra de nombreuses autres acquisitions de terrain pour obtenir une bonne calibration des flux nets de MES (comme cela a été le cas pour les flux dissous). Toutefois, il semble aujourd'hui justifié de mener une réflexion empirique sur la base des données existantes pour proposer une autre estimation du flux net de MES et ainsi de cadmium particulaire. L'estimation de $F_{\text{net}}^{\text{MES}}$ de 0,5 Mt (Benaouda, 2008) prend en compte tous les facteurs hydrodynamiques influençant la position du bouchon vaseux pour un débit moyen imposé de 900 m³/s, représentant théoriquement la gamme de débit $700 \text{ m}^3/\text{s} < Q_i < 2500 \text{ m}^3/\text{s}$.

La mesure ponctuelle pour $Q_i > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ de 1,1 Mt/jr (Dabrin, 2009) suggère qu'un évènement de crue peut représenter plus des 2/3 des expulsions annuelles. Ainsi, en accord avec les images satellitaires (Dabrin, 2009; Derkacheva, 2016), de petites expulsions peuvent avoir lieu au cours de l'année, sans toutefois excéder, au total, de l'ordre d'un tiers des expulsions annuelles. Par conséquent, la valeur d'export de 1,1 Mt de MES expulsée par jour correspondant à l'extrapolation à 24 h de l'observation d'un cycle de marée est considérée comme un export évènementiel de l'année 2007. De plus, cette valeur de l'ordre de 1 Mt/jr ne

peut pas être extrapolée inter-annuellement et systématiquement pour des débits supérieurs à 2500 m³/s. En effet, la masse du bouchon vaseux (MES et crème de vase) est estimée entre 3,5 et 6 Mt, en prenant en compte les apports fluviaux liquides et solides pour l'ensemble des conditions hydriques de l'année (débits d'étiage, moyens ou de crue) et les coefficients de marée (Allen et al., 1972; Jouanneau, 1979). Ainsi, 3 à 6 jours à $Q_j > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ suffiraient à vider entièrement le stock de MES de l'estuaire.

Pour proposer une estimation la plus réaliste possible des flux nets interannuels de MES, nous nous sommes attachés à borner les masses de MES expulsées par des événements de crue à partir d'une interprétation des séquences de débits hydriques de 1990 à 2016. La fréquence annuelle des jours qui dépassent $Q_j > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ pour les années humides entre 1990 et 2016 est comprise entre 8 et 52 jours/an (Tableau 15 ; DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE). Ainsi, pour une année exceptionnelle où il est constaté 52 jours avec des débits dépassant les 2500 m³/s, le flux net de MES atteindrait 58 Mt (52 jours $\times$ 1,11 Mt/jr), ce qui est irréaliste sachant que le flux brut moyen de MES est de l'ordre de 3,24 Mt/an (pour la période 1990-1999; Schäfer et al., 2002). Le seuil $Q_j > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$ n'est pas un critère suffisant pour définir un événement d'expulsion et extrapoler sur plusieurs années l'estimation du flux net de MES.

Ainsi, seules certaines configurations de crue à des débits supérieurs à 2500 m³/s associés à de forts coefficients de marée (> 70 en Vives-Eaux) dans un contexte hydrique où la Zone de Maximum de Turbidité préalablement, positionnée en aval de l'estuaire par de forts débits antérieurs, sont capables de provoquer une expulsion massive de MES vers la zone côtière. L'estimation des flux nets particuliers de Dabrin (2009) donne cependant un ordre de grandeur des quantités de MES exportées, sur la base d'une observation pendant un cycle de marée, des vitesses, des directions de courant et des concentrations en MES au niveau de la section « embouchure » qui répondent à ces critères. Pour l'année 2007, cette expulsion résulterait de deux crues majeures, la première crue positionnant la ZTM en position aval et la deuxième associée à un fort coefficient de marée permettant l'expulsion massive (Figure 72). Cette approximation semble en accord avec les travaux de Doxaran et al. (2009) qui, sur les bases de données indépendantes satellitaires, estime à 1 Mt/an la valeur moyenne annuelle de MES expulsées vers l'océan. De plus, Castaing et Jouanneau (1979) suggèrent que le renouvellement des particules de l'estuaire est de 50 %/an, soit un temps de résidence moyen d'environ 1 à

2 ans, ce qui correspondrait à une expulsion annuelle de 2 à 3 Mt/an en référence à la masse estimée de la ZTM.

Ainsi, plusieurs critères contrôlant la dynamique des particules du bouchon vaseux ont été déterminés pour définir le nombre annuel d'expulsions majeures de MES vers la zone côtière et in fine, pour proposer une estimation grossière pluri-annuelle de l'expulsion de Cd_p vers l'océan. Des travaux anciens ont suggéré que l'expulsion des particules de la ZTM vers l'océan est maximale lors de :

- forts coefficients de marée (>70 en Vives-Eaux) qui permettent une remise en suspension efficace des particules sédimentaires estuariennes et une expulsion des particules lorsque le bouchon vaseux se situe proche de l'embouchure (Allen et al., 1980; Castaing et Allen, 1981) ;
- forts débits pendant au minimum 10 à 15 jours permettant le transport des particules le long du continuum fluvio-estuarien jusqu'à l'embouchure de la Gironde (Allen et Castaing, 1973; Allen et al., 1973, 1980; Castaing et Allen, 1981; Castaing et Jouanneau, 1979; Jouanneau, 1980).

De plus, les travaux de modélisation de Benaouda (2008) ont permis de montrer qu'en période de crue ($Q = 4000 \text{ m}^3/\text{s}$), quelques jours suffisent à transporter la ZTM à l'aval de Pauillac. A ce fort débit, s'ajoutent de forts coefficients de marée, permettant un rejet important de sédiments vers l'océan.

Ainsi, le nombre d'évènements d'expulsion de la ZTM vers l'océan a été estimé sur la base d'une analyse de l'enregistrement historique des débits hydriques (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE) entre 1990 et 2016 et des coefficients de marée correspondant (GPMB) selon les critères définis ci-dessous :

- Évènements de crue isolée ($Q_i > 3500 \text{ m}^3/\text{s}$) pendant des conditions de débits moyens ($Q_j \approx 1000 \text{ m}^3/\text{s}$) et de coefficients de marée de Vives-Eaux (> 70) ;
- Deux évènements de forts débits ($Q_j > 2500 \text{ m}^3/\text{s}$) d'une durée d'au moins une dizaine de jours consécutifs, pendant de forts coefficient de marée (> 70) et séparés par des débits supérieurs à $1000 \text{ m}^3/\text{s}$. Ces conditions sont propices à l'expulsion s'ils sont réunis dans une période maximale de 3 mois.

Les débits hydriques journaliers (Q_j) et les coefficients de marée nécessaires à l'estimation d'évènements d'expulsion potentielle sont référencés sur la Figure 74 pour les années 1999, 2000, 2001 et 2002, les années 1990 à 2016 étant présentées en Annexe 6. En 1999, les Q_j sont moyens à forts de mi-janvier à mi-mars, variant entre 1000 m³/s et 2500 m³/s et permettant ainsi l'avancée du bouchon vaseux estuarien vers l'aval. Au mois de mai, et pour des coefficients de marée variant entre 54 et 92, les Q_j varient entre 1000 m³/s et 3400 m³/s, permettant une expulsion potentielle du bouchon vaseux vers l'océan (flèche bleue ; Figure 74). De juillet à fin-octobre, la Gironde est en condition d'étiage ($Q_j < 500$ m³/s), laissant le bouchon vaseux remonter en amont de Bordeaux, puis deux crues successives en novembre et décembre (2700 m³/s et 4500 m³/s respectivement ; Figure 74) vont le faire migrer vers l'embouchure. Les particules pourront ensuite potentiellement être expulsées au cours de l'année 2000, soit au cours de la crue de fin-février, soit au cours de la période de Q_j moyens à forts en avril et mai, aidées par les marées de vives-eaux (coefficients de marée compris entre 94 et 103 ; Figure 74). Les deux crues de la fin d'année 2000 sont considérées comme nécessaires à la redescente du bouchon vaseux vers l'aval, suite à une longue période d'étiage estival (Figure 74). En 2001, les Q_j varient entre des conditions moyennes ($Q_j \approx 1000$ m³/s) voire de crue ($Q_j > 2500$ m³/s) pendant plus de 5 mois et pour des coefficients de marée de vives-eaux. Il semble raisonnable de compter au moins une expulsion au cours de cette période, car bien que l'évènement d'expulsion se fasse certainement sur plusieurs jours, nous n'avons actuellement pas de réelles informations sur le temps de « recharge » nécessaire à l'estuaire pour une ou plusieurs autres expulsions notables. A partir de juin 2001 débute une longue période d'étiage, d'environ un an et demi (jusqu'en novembre 2002 ; Figure 74), accompagnée de quelques augmentations de Q_j (fin-février / début-mars 2002, début-juin 2002 ; Figure 74) mais certainement pas suffisantes à la migration du bouchon vaseux vers l'aval. A partir de mi-novembre 2002, les Q_j varient entre un débit moyen à fort jusqu'à la fin de l'année, permettant au bouchon vaseux de commencer sa migration vers l'aval de l'estuaire, sans pour autant suffire à son expulsion marine à la suite de cet étiage sévère. Il n'y a donc potentiellement pas d'expulsion en 2002.

D'après les mêmes critères d'identification décrits précédemment entre 1999 et 2002, nous avons pu estimer un nombre d'évènements d'expulsion potentielle minimum pour chaque année, entre 1990 et 2016 (Tableau 15 ; Annexe 6).

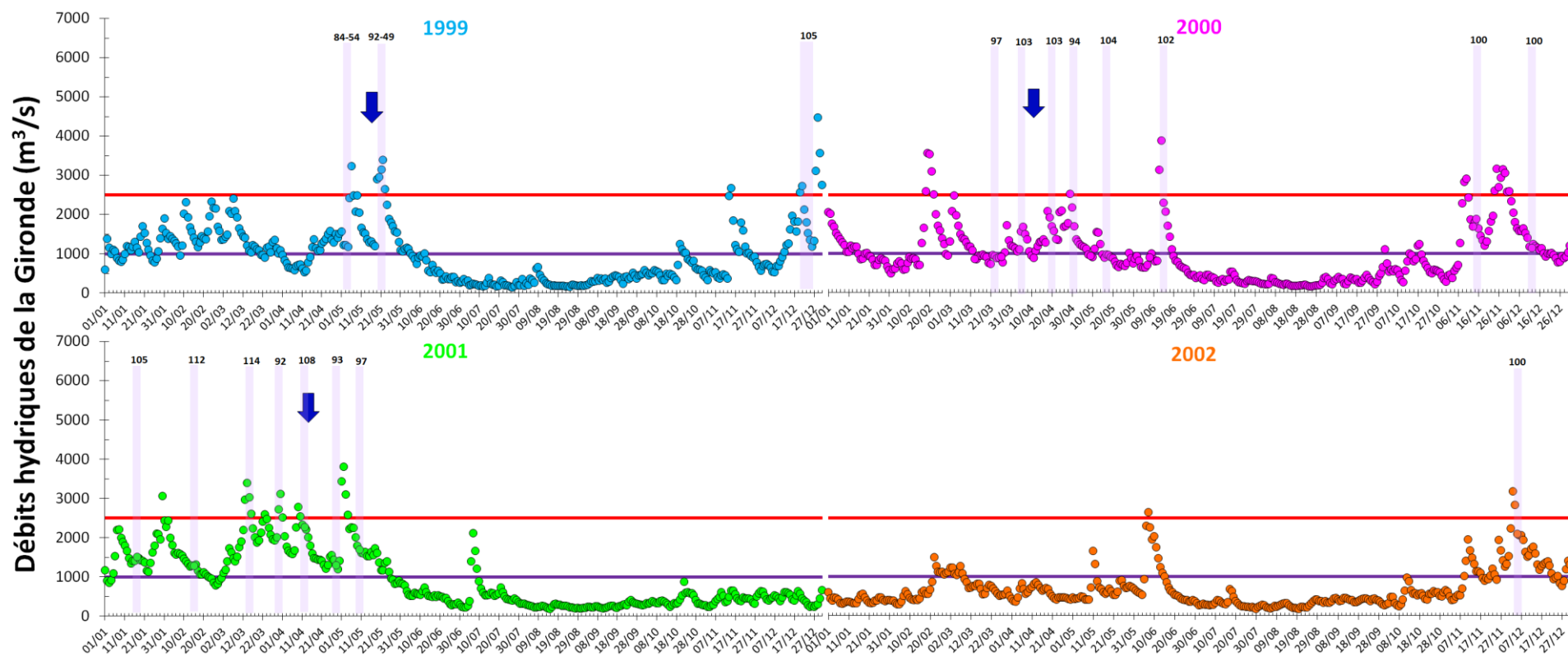


Figure 74 : Débits hydriques journaliers de la Gironde entre 1999 et 2002 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE), coefficients de marée et évènements d'expulsion potentielle (flèche bleue). Le débit hydrique moyen ($\sim 1000 \text{ m}^3/\text{s}$) et de crue ($\sim 2500 \text{ m}^3/\text{s}$) de l'estuaire sont représentés par les traits violet et rouge respectivement.

Tableau 15 : Compilation du nombre de jour (nb) où les débits journaliers (Q_j) sont $< 700 \text{ m}^3/\text{s}$, compris entre 700 et $2500 \text{ m}^3/\text{s}$ et $> 2500 \text{ m}^3/\text{s}$, du nombre d'évènements d'expulsion potentielle et des flux nets en MES estimés pour chaque année entre 1990 et 2016.

Date	nb jr <700	nb jr 700<Q<2500	nb jr Q>2500	nb expulsion (évènement)	Flux nets MES (Mt/a)	Flux nets Cdp (t/a)
1990	273	88	4	0	0,4	0,2
1991	188	174	3	0	0,7	0,3
1992	148	179	39	2	2,9	1,3
1993	188	163	14	1	1,8	0,8
1994	114	199	52	2	3,0	1,4
1995	187	158	20	1	1,7	0,8
1996	158	176	32	2	2,9	1,3
1997	244	120	1	0	0,5	0,2
1998	189	163	13	1	1,8	0,8
1999	161	191	13	1	1,9	0,8
2000	145	204	17	1	1,9	0,9
2001	203	147	15	2	2,8	1,3
2002	256	106	3	0	0,4	0,2
2003	231	124	10	1	1,6	0,7
2004	201	134	31	2	2,8	1,2
2005	256	109	0	0	0,4	0,2
2006	251	108	6	1	1,5	0,7
2007	228	132	5	1	1,6	0,7
2008	177	181	8	1	1,8	0,8
2009	222	129	14	1	1,6	0,7
2010	154	211	0	0	0,9	0,4
2011	306	59	0	0	0,2	0,1
2012	258	103	5	0	0,4	0,2
2013	142	205	18	2	3,0	1,4
2014	187	152	26	1	1,7	0,8
2015	246	108	11	1	1,5	0,7
2016	193	159	14	1	1,8	0,8

Les résultats de flux de MES et de Cd_p reportés dans ce tableau doivent être considérés, certes comme une estimation grossière ; nous pensons néanmoins qu'elle est la plus réaliste que nous puissions proposer à partir des connaissances actuelles sur les dynamiques d'expulsion des particules d'estuaire macrotidal. Toutefois, ces résultats ne nous affranchissent pas d'un travail futur important d'observations de terrain pour donner les éléments de calibration nécessaires à une modélisation hydrodynamique rendant compte plus justement des flux nets de MES et de contaminants portés par les particules.

La méthode de calcul de flux nets en MES, modifiée d'après Benaouda (2008) et Dabrin (2009), permet d'estimer une quantité minimale de particules potentiellement expulsée de l'estuaire de la Gironde vers la zone côtière. Néanmoins, de récentes études sur l'observation

de l'expulsion des particules de l'estuaire de la Gironde vers l'océan ont montré qu'en période d'étiage, l'influence du coefficient de marée en vives-eaux est assez importante pour engendrer systématiquement l'apparition d'un panache relativement développé et concentré dans la zone côtière girondine (Derkacheva, 2016). Sur le même raisonnement, lorsque le coefficient de marée est faible ou moyen (< 70 ; Morte-Eau), le panache particulaire ne disparaît pas entièrement à Pleine Mer. Le rapport de stage de Master 2 de Derkacheva (2016) a montré que le débit fluvial contrôle l'extension du panache et indirectement les concentrations en MES et que les coefficients de marée contrôlent les expulsions en zone côtière pour des débits de 500-700 m³/s. Il reste cependant à déterminer la contribution relative de l'observation d'un panache pour un débit < 700 m³/s sur les flux nets annuels en MES. Le modèle utilisé dans cette étude est une première approche quantitative, laissant ouverte la question de la sous-estimation de l'expulsion potentielle de la matière en suspension vers l'océan (surtout pour la précision de l'expulsion lorsque $Q < 500$ m³/s). Toutefois, le bilan de masse proposé suggère fortement que, depuis plus de quinze ans, nous n'observons pas d'engraisement sédimentaire de l'estuaire de la Gironde.

Les estimations des $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en MES pour cette même période (1990-2016) ont été réalisées à partir de l'Équation 10 suivante, définie par tranches de Q , à partir du modèle de Benaouda (2008) et du flux de MES mesuré par Dabrin (2009).

$$\text{Équation 10 : } F_{\text{net}_{\text{MES}}}^{\text{an}} = \frac{(nb_{700}^{2500} \times F_{\text{MES}_n})}{n} + nb_{\text{expul.}} \times F_{\text{MES}_{\text{crue}}}^{\text{ADCP}}$$

Avec :

- nb_{700}^{2500} : Nombre de jours de l'année où les débits sont de 700 m³/s $< Q < 2500$ m³/s
- F_{MES_n} : Flux en MES estimé à 0,5 Mt/124 jours pour 700 m³/s $< Q < 2500$ m³/s (Benaouda, 2008)
- n : d'après Dabrin, 2009 avec $n=124$ jours
- $nb_{\text{expul.}}$: Nombre d'évènements d'expulsion potentielle estimé (Figure 74 ; Tableau 15 ; Annexe 6)
- $F_{\text{MES}_{\text{crue}}}^{\text{ADCP}}$: Flux minimal en MES sortant de l'estuaire mesuré à l'aide de l'ADCP pendant un évènement de crue (fixé à 1,1 Mt/évènement ; Dabrin, 2009)

Le Tableau 15 présente une compilation du nombre de jour (nb) où les débits (Q) sont < 700 m³/s, compris entre 700 et 2500 m³/s et > 2500 m³/s et du nombre d'évènements

d'expulsion potentielle utilisés dans l'Équation 10 pour la détermination des flux nets en MES, pour chaque année entre 1990 et 2016. Le calcul du nombre de jours par gamme de débits met en évidence un changement de régime hydrique à partir des années 2000. En effet, à partir de cette période, les durées d'étiages semblent s'amplifier et représentent en moyenne 60 % de l'année sauf en 2008, 2010 et 2013 (Tableau 15). Les années 2002, 2005, 2006, 2011, 2012 et 2015 ont subi les étiages les plus longs depuis les années 2000 (Figure 75), avec plus de 70 % de leur année à des débits $< 700 \text{ m}^3/\text{s}$ (Q d'étiage défini selon Benaouda, 2008). Elles sont marquées par les plus faibles expulsions de matières (0,2 à 1,5 Mt ; Tableau 15). De manière générale, on constate que plus le nombre jours en crue est important, plus il y a potentiellement des expulsions de matière vers l'océan.

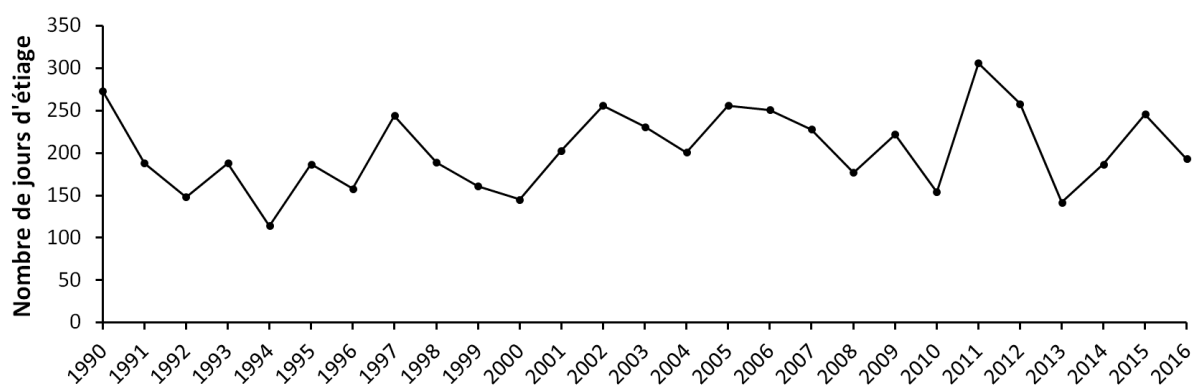


Figure 75 : Nombre de jour d'étiage au cours d'une année, entre 1990 et 2016. L'étiage étant caractérisé par un débit inférieur à $700 \text{ m}^3/\text{s}$ d'après Benaouda (2008).

Les flux nets et bruts (entrant à l'estuaire) annuels de MES ainsi que les débits hydriques annuels moyens de la Gironde entre 1990 et 2016 sont présentés dans la Figure 76. Les flux nets en MES ($F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$) ont été estimés à partir de l'Équation 10. Les flux bruts de MES ($F_{\text{bruts}}^{\text{MES}}$) entrant à l'estuaire de la Gironde sont issus de la somme des $F_{\text{bruts}}^{\text{MES}}$ observés à La Réole entre 1990 et 2016 (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et des $F_{\text{bruts}}^{\text{MES}}$ de la Dordogne et de l'Isle. Ces deux derniers ont été mesurés uniquement pour la période 1999 et 2002 (Masson, 2007). Ces résultats ont permis d'établir une contribution relative des fleuves Garonne, Dordogne et Isle d'environ 65 %, 30 % et 5 % (respectivement) au $F_{\text{bruts}}^{\text{MES}}$ total entrant dans la Gironde. Ainsi, les $F_{\text{bruts}}^{\text{MES}}$ apportés par la Garonne ont été majorés d'environ 35 %, pour les années non mesurées par l'étude de Masson (2007), correspondant aux périodes 1990 à 1998 et 2003 à 2016. Les années les plus humides telles que 1992, 1994, 1996, 2004, 2008 et 2013 montrent des valeurs de flux bruts et nets de MES supérieures à leur moyenne décennale, liées à une

érosion plus intense du bassin versant (Figure 76). Plus particulièrement, l'année 2013 avec son expulsion annuelle de 3,0 t de MES (Tableau 15, Figure 76) est une année humide sur le long terme, presque autant qu'en 1994. Les débits ont été soutenus entre janvier et juin, avec de fortes crues en février, avril et juin (Annexe 6). Les crues ont entraîné un déplacement du bouchon vaseux et de la limite de l'intrusion saline vers aval de l'estuaire (Sottolichio et al., 2014).

Des années 1990 à 2000 puis 2010, la moyenne décennale de $F_{\text{brut}}^{\text{MES}}$ passe de 2,4 Mt/an à 1,2 Mt/an puis 1,0 Mt/an, alors que les moyennes décennales de $F_{\text{net}}^{\text{MES}}$ sont relativement constantes ($1,6 \pm 0,2$ Mt/an en moyenne des années 1990 à 2016 ; Figure 76) avec une légère diminution dans les années 2010 (1,4 Mt/an ; Figure 76). Les résultats du suivi de la contamination Lot-Garonne et les estimations de $F_{\text{nets}}^{\text{MES}}$, suggèrent que depuis les années 2000, la moyenne décennale des apports de MES a diminué par deux alors que les exports de particules vers l'océan semblent relativement constants entre 1990 et 2016 (Figure 76). La différence entre les $F_{\text{brut}}^{\text{MES}}$ et $F_{\text{net}}^{\text{MES}}$ permet de réaliser un bilan de masse annuel et décennal de MES. Dans les années 1990, environ 15 Mt de MES se seraient accumulés dans l'estuaire alors que, depuis 2000, un faible déstockage sédimentaire s'opèrerait. Pour les années 1990, le stockage de MES dans l'estuaire semble relativement lié à des années de forts débits hydriques (1992, 1994 et 1996 ; Figure 77), impliquant de forts apports de matière particulaire. En effet, la Figure 76 montre, pour ces mêmes années, des apports bruts maxima de MES, avec des flux entrant à l'estuaire de 8,8, 5,2 et 6,3 Mt en 1992, 1994 et 1996, respectivement. En 1993, le bilan de masse montre un stockage de MES dans l'estuaire de 2,3 Mt ; (Figure 77). Ce stockage équivalent à l'année humide 1994 (2,2 Mt ; Figure 77) dérive du fait que 1993 est caractérisée par des débits journaliers relativement constants associés à deux « coups d'eau » (forts débits de quelques heures ; Annexe 6) qui apportent à l'estuaire une forte quantité de MES par érosion de sols et de sédiments fluviaux. Ce déstockage de MES, malgré une période sèche, a été précisément décrit lors du coup d'eau cinquantennal de décembre 2003 qui, associé à une chasse de barrage, a remis en suspension des sédiments fluviaux anciens (Coynel et al., 2007).

De 1998 à 2001, l'estuaire est en déstockage de MES, pour des débits annuels moyens relativement constants ($948 \text{ m}^3/\text{s}$ en moyenne ; Figure 77). Dans les années 2000 et 2010, le déstockage de MES est majoritaire excepté notamment pendant l'année 2003 (Figure 77), qui

implique un facteur anthropique de gestion de barrage (Coynel et al., 2007) et pour l'année 2002 où le système est resté en quasi-étiage depuis juin 2001 (Figure 74). Néanmoins, ce bilan met en évidence un changement de régime de la Garonne à partir des années 2000 avec une diminution de moitié des apports en MES fluviales impliquant non plus un stockage mais un déstockage des particules vers l'océan.

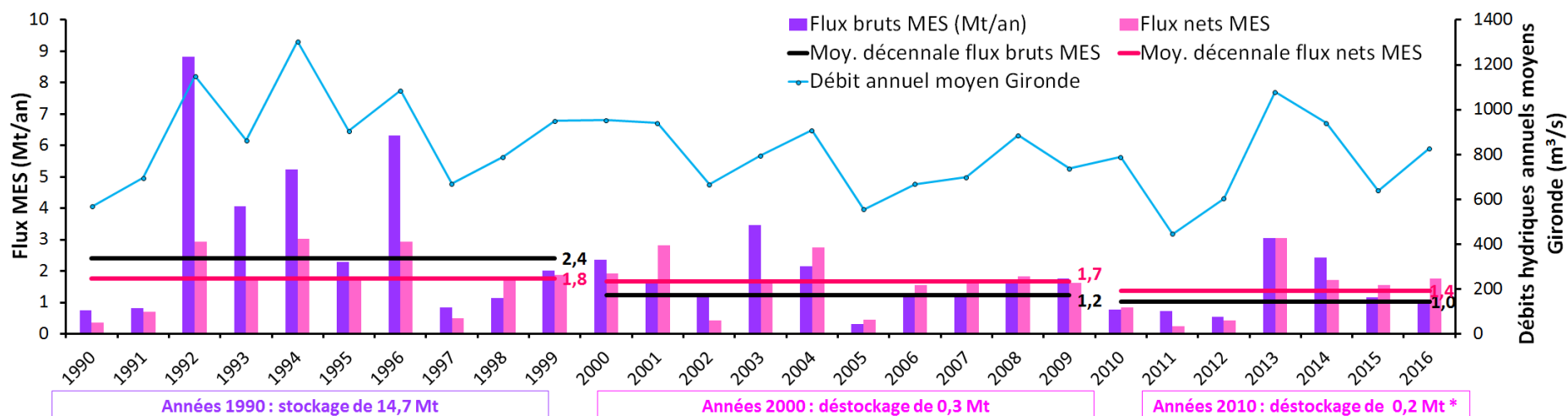


Figure 76 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de MES et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde entre 1990 et 2016. Les moyennes décennales des flux bruts et nets sont représentées par les traits noirs et rouges respectivement. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.

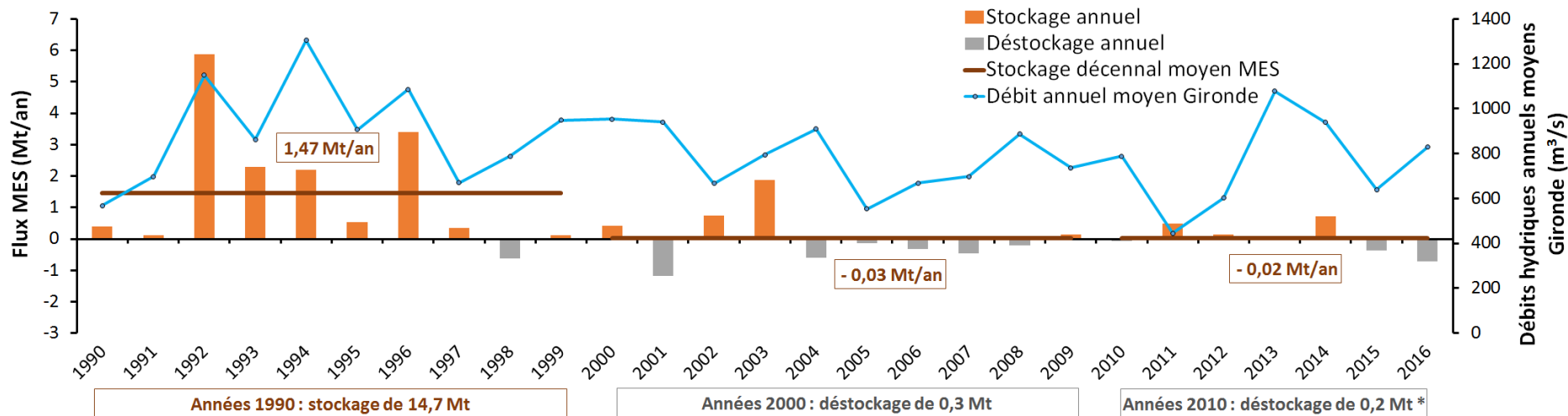


Figure 77 : Bilan de stockage/déstockage des flux de MES de la Gironde entre 1990 et 2016 et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.

3. Les flux nets annuels de Cd_p

L'estimation de $F_{\text{net}}^{\text{an}}$ de Cd_p ($F_{\text{net}_{Cd_p}}^{\text{an}}$) a été réalisée à partir de l'Équation 11 suivante, reportant l'estimation de $F_{\text{net}_{MES}}^{\text{an}}$ de l'Équation 10:

$$\text{Équation 11 : } F_{\text{net}_{Cd_p}}^{\text{an}} = F_{\text{net}_{MES}}^{\text{an}} \times Cd_{p\ Gi}$$

Avec :

- $F_{\text{net}_{MES}}^{\text{an}}$: Flux net annuel de matière en suspension (MES), calculé d'après l'Équation 10
- $Cd_{p\ Gi} = 0,45 \text{ mg/kg}$: Concentration moyenne en Cd_p dans les eaux de surface de l'estuaire de la Gironde entre 2002 et 2015. Cette concentration correspond à la valeur résiduelle en Cd_p résultant du bilan des réactions de sorption dans l'estuaire de la Gironde (Robert, 2003; Schäfer et al., 2002b ; cette étude).

Les flux nets annuels de Cd_p ($F_{\text{nets}_{Cd_p}}^{\text{an}}$) sont présentés dans la Figure 78, accompagnés des $F_{\text{nets}_{Cdd}}^{\text{an}}$ et des débits hydriques de l'estuaire de la Gironde. Le Cd_p étant directement lié aux particules en suspension, ses flux nets décrivent de légères variations semblables aux $F_{\text{nets}}^{\text{an}}$ en MES, avec des augmentations de l'export pour les années humides 1992, 1994, 1996, 1999, 2004, 2008 et 2013 (Figure 78). En revanche, on observe sur la Figure 78 des variabilités notables des $F_{\text{nets}_{Cdd}}^{\text{an}}$, avec une plus forte désorption de Cd_p vers la phase dissoute dans les années 1990, issues d'une contamination plus importante à cette période (e.g. flux bruts MES 1990-1999 ; Figure 78) sans impact apparent sur les concentrations de Cd_p qui restent relativement constantes dans l'eau de surface de l'estuaire (0,45 mg/kg ; Robert, 2003; Schäfer et al., 2002b ; cette étude). Ce phénomène résulte probablement de l'efficacité de l'estuaire à garder un équilibre dynamique entre sa phase dissoute et particulaire, impliquant une contribution du flux nets en Cd_p au flux net total peu variable depuis 1990 ($15 \pm 5 \%$; Figure 78).

Nous avons vu que l'expulsion de Cd_p reste complexe à quantifier. Cependant, ce flux représente moins de 20 % du flux net de Cd_{tot} ($Cd_{\text{tot}} = Cd_d + Cd_p$) sortant de l'estuaire. Sa possible sous-estimation induit par l'Équation 10 est donc considérée relativement négligeable sur le bilan de masse. A la suite de ces bilans sur les flux nets et bruts de Cd dissous et particulaires, nous proposerons une analyse de l'évolution temporelle de la qualité de l'estuaire de la Gironde face à sa contamination historique en Cd.

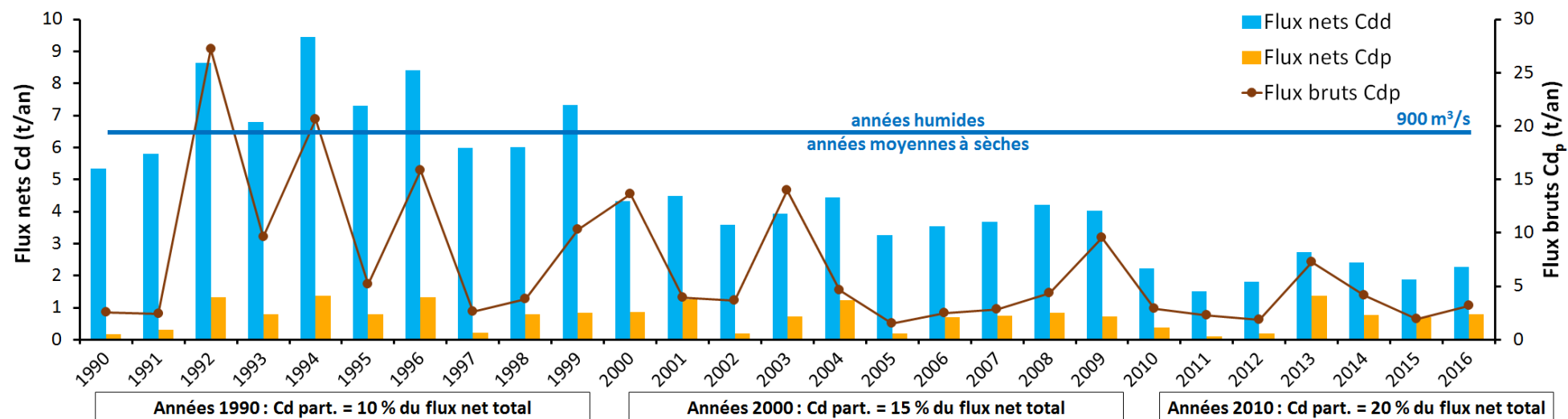


Figure 78 : Evolution des flux nets annuels de cadmium dissous (Cdd) et particulaire (Cdp) exportés par la Gironde, des flux bruts de cadmium particulaire (Cdp) et débits hydriques annuels de 900 m³/s (limite entre années sèches et humides) entre 1990 et 2016.

IV. La résilience du système face à la contamination en cadmium

1. Qu'est-ce que la résilience

En Sciences de l'Environnement, la résilience écologique reflète la capacité d'un système (population, écosystème ...) à retrouver (ou conserver) un état d'équilibre dynamique après une phase d'instabilité due à une perturbation interne ou externe à un milieu naturel terrestre ou aquatique. Cependant, la résilience a plusieurs niveaux de signification ; elle peut s'apparenter à une métaphore liée à la durabilité, une propriété de modèles dynamiques ou encore une quantité mesurable qui peut être évaluée dans les études de terrain de Système Socio-Ecologiques (SSE; Carpenter et al., 2001). Elle s'avère difficile à mesurer puisqu'il faut comprendre les façons complexes dont la nature et la société interagissent pour former un tout, différent de la somme de ses parties (Kinzig, 2001). Il existe peu de méthodes pratiques pour appliquer la théorie de résilience écologique d'un système dans des situations réelles (Carpenter et al., 2005). De plus, le passage de la théorie à la pratique nécessite une évaluation ou une estimation de la résilience par intégration de connaissances issues de nombreuses disciplines traditionnelles différentes et représentatives de tous les paramètres définissant cette résilience (Carpenter et al., 2001; Kinzig, 2001; Walker et al., 2002).

La résilience de l'estuaire de la Gironde face à sa contamination en cadmium, peut ainsi être évaluée d'un point de vue géochimique, par le bilan de masse entre les flux entrants et sortants (bruts/nets) de la Gironde ou écotoxicologique, par le suivi du contaminant dans les organismes aquatiques tels que les huîtres. Ces deux approches sont complémentaires puisque la contamination des huîtres est en relation directe avec la qualité du milieu dans lequel elles vivent. Ainsi le terme de résilience dans cette étude sera attribué à la diminution des flux nets en Cd jusqu'à un retour à un état moins contaminé, qui fixerait les concentrations en Cd dans les huîtres sauvages de la Gironde systématiquement en dessous de la norme de consommation et qui d'un point de vue légal, permettrait de s'affranchir du classement en zone B de l'estuaire de la Gironde.

2. Bilan de masse en cadmium de l'estuaire de la Gironde

Le réseau d'observation du continuum Lot-Garonne-Gironde depuis 1990 permet de comprendre l'évolution de la contamination en Cd de l'estuaire de la Gironde et de faire un bilan de stockage/déstockage à partir des flux bruts (entrants) et les flux nets (sortants) de

l'estuaire. Dans cette étude, les flux bruts (F_{bruts}) de cadmium total ($Cd_{\text{tot}} = Cd_d + Cd_p$) des principaux tributaires de la Gironde (Garonne, Dordogne, Isle), sont comparés aux F_{nets} de Cd_{tot} exportés par la Gironde vers l'océan (Figure 79).

Les flux bruts totaux entrants par la Garonne à l'estuaire de la Gironde sont présentés sur la Figure 79. Les F_{bruts} en Garonne (orange - Cd_d ; marron - Cd_p) sont calculés à partir des données journalières acquises par l'équipe TGM, entre 1990 et 2016 au site d'observation de « La Réole », localisés en amont de la marée dynamique (Figure 10). Les F_{bruts} totaux issus de la Dordogne (Figure 79; cyan - Cd_d ; bleu - Cd_p) et de l'Isle (Figure 79; magenta - Cd_d ; violet - Cd_p) ont été mesurés seulement pour les années 1999 à 2002, respectivement à Pessac sur Dordogne et à proximité de Abzac sur l'Isle (Masson, 2007). Ces données ont permis de faire des estimations de $F_{\text{brut}_{Cd_d}}^{\text{an}}$ et de $F_{\text{brut}_{Cd_p}}^{\text{an}}$ issus des rivières Dordogne et Isle paraissant correctes. En effet, les données de Masson (2007) ne représentent que 4 ans de mesures, néanmoins, elles couvrent des périodes très contrastées d'apports hydriques et particulières.

La Garonne est la source principale d'apport en MES et en Cd à la Gironde et ses flux bruts de MES et de Cd sont connus à La Réole depuis les années 1990 (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b). De plus, les résultats de Masson (2007) ont permis de calculer les concentrations moyennes en Cd_d et Cd_p apportées par les deux rivières, ainsi que les pourcentages d'apports de $F_{\text{bruts}_{MES}}^{\text{an}}$ de ces rivières par rapport à la Garonne (~30% pour la Dordogne et ~5% pour l'Isle). Les $F_{\text{bruts}_{Cd_d}}^{\text{an}}$ et les $F_{\text{bruts}_{Cd_p}}^{\text{an}}$ ont ainsi pu être estimés à partir de l'Équation 12 Et l'Équation 13 suivantes, appliquées à chacune des deux rivières :

$$\text{Équation 12 : } F_{\text{brut}_{Cd_d}}^{\text{an}} (Dord./Isle) = Q_{(Dord./Isle)}^{\text{an}} \times \overline{[Cd_d]}_{Dord./Isle}^{1999-2002}$$

Avec :

- $Q_{(Dord./Isle)}^{\text{an}}$: Débits annuels de la Dordogne (à Pessac sur Dordogne) ou de l'Isle (à Abzac ; DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE)
- $\overline{[Cd_d]}_{Dord./Isle}^{1999-2002}$: Moyenne des concentrations en cadmium dissous Cd_d entre 1999 et 2002 pour la Dordogne ou pour l'Isle (Masson, 2007)

Et l'Équation 13 :
$$F_{\text{brut}_{Cd_p(Dord./Isle)}}^{\text{an}} = F_{\text{brut}_{MES(Dord./Isle)}}^{\text{an}} \times \overline{[Cd_p]_{Dord./Isle}}^{1999-2002}$$

Avec :

- $\overline{[Cd_p]_{Dord./Isle}}^{1999-2002}$: Moyenne des concentrations en cadmium particulaire (Cd_p) entre 1999 et 2002 pour la Dordogne ou pour l'Isle (Masson, 2007)
- $F_{\text{brut}_{MESDord.}}^{\text{an}} = P_{Dord.} \times F_{\text{brut}_{MESGa.}}^{\text{an}}$: Flux bruts annuels en MES de la Dordogne estimés, avec $P_{Dord.}$: pourcentage de flux brut en MES de la Dordogne par rapport à celui de la Garonne = 30 % entre 1999 et 2002
- $F_{\text{brut}_{MESIsle}}^{\text{an}} = P_{Isle.} \times F_{\text{brut}_{MESGa.}}^{\text{an}}$: Flux bruts annuels en MES de l'Isle estimés, avec $P_{Isle.}$: pourcentage de flux brut en MES de l'Isle par rapport à celui de la Garonne = 5 % entre 1999 et 2002
- $F_{\text{brut}_{MESGa.}}^{\text{an}}$: Flux bruts annuels de MES de la Garonne (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b)

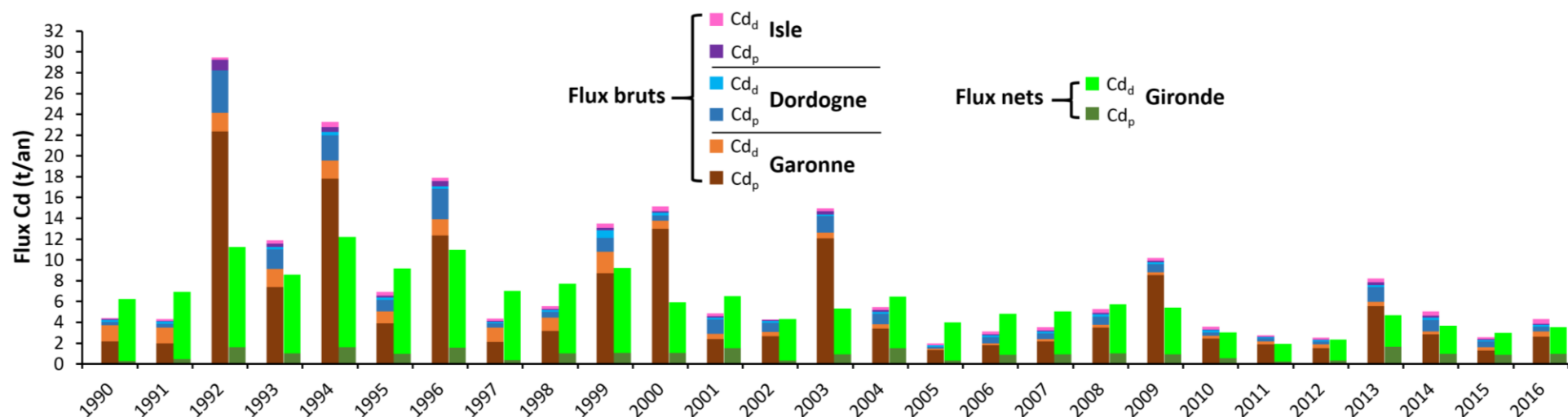


Figure 79 : Bilan des flux bruts annuels de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) des tributaires de la Gironde (Garonne, Dordogne et Isle ; Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b; Masson, 2007) et des flux nets annuels de Cd_{tot} exportés à l'océan entre 1990 et 2016. Les flux bruts de Cd_d et Cd_p sont en magenta et violet respectivement pour l'Isle, en cyan et bleu pour la Dordogne et en orange et marron pour la Garonne. Les flux nets en Cd_d et Cd_p de la Gironde sont en vert et kaki.

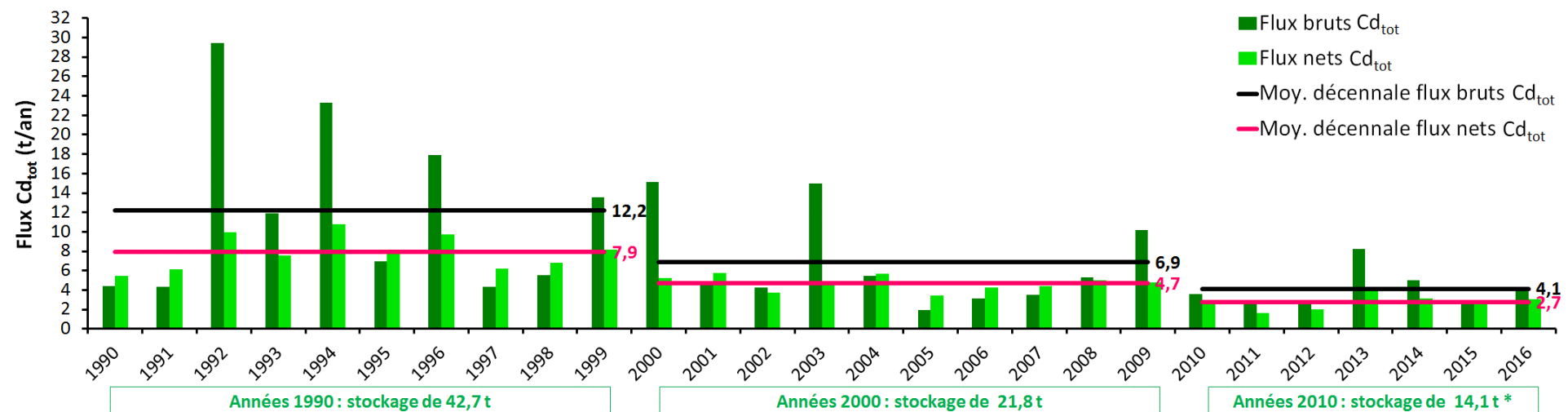


Figure 80 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.

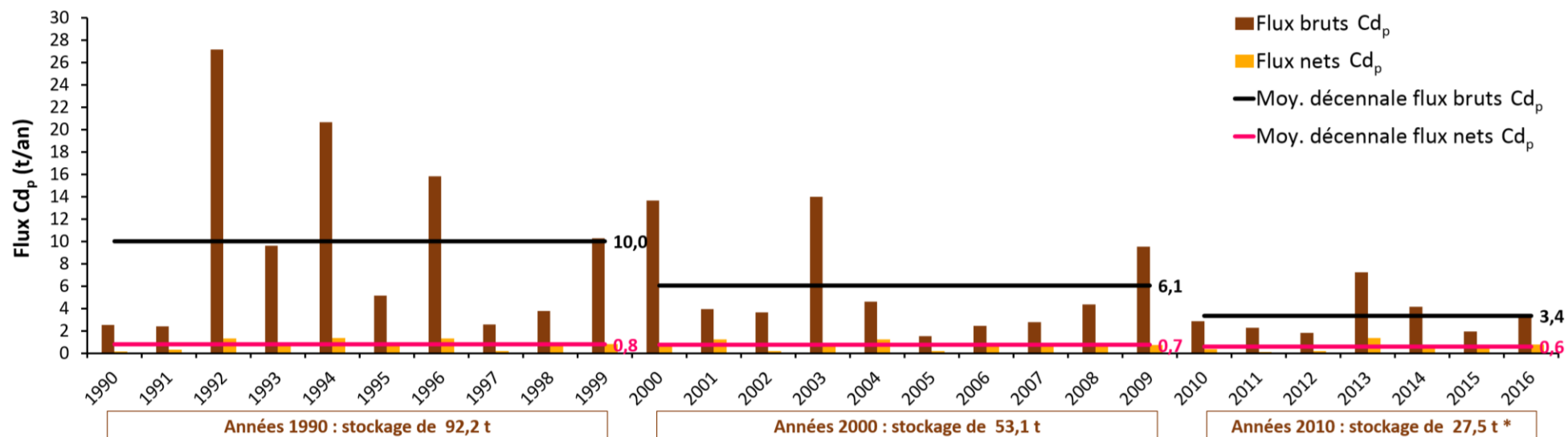


Figure 81 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium particulaire (Cd_p) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.

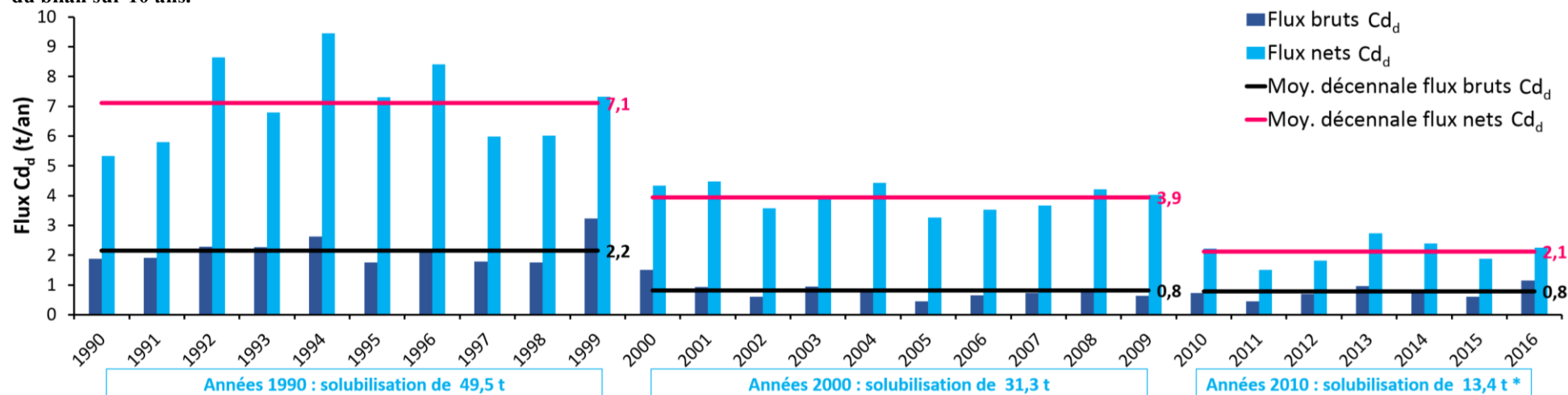


Figure 82 : Bilan des flux bruts (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b) et nets annuels de cadmium dissous (Cd_d) entre les années 1990 et 2016. * représente une estimation du bilan sur 10 ans.

Les flux nets dissous de l'estuaire de la Gironde (Figure 79 ; vert - Cd_d) ont été estimés à partir du modèle empirique analytique précédemment développé dans ce chapitre. Les flux nets particulaires de la Gironde (Figure 79 ; kaki - Cd_p) sont estimés au paragraphe précédent.

La comparaison des flux bruts totaux de la Garonne, la Dordogne et l'Isle avec les flux nets totaux de la Gironde montre que les apports de Cd à la Gironde issus de la Garonne, de la Dordogne et de l'Isle étaient fortement dominés par la Garonne. Notons que le flux brut de la Garonne est essentiellement dominé par les apports en Cd_p du Lot, qui contribuent entre 15 et 60 % de son flux brut entre 2001 et 2015 (hors crue sévère de 2003). Cet apport est par ailleurs à la baisse, hors événements de crues sévères des tributaires du Massif Central, par rapport aux études précédentes, puisqu'il variait entre 74 et 96 % pour les années 1999-2000 (Audry et al., 2004a). Ainsi, les apports de la Garonne déterminent l'effet de stockage ou déstockage de l'estuaire de la Gironde.

Afin d'observer plus clairement le bilan de masse en Cd_{tot} de l'estuaire, la Figure 80 représente les F_{bruts}^{an} et F_{nets}^{an} en Cd_{tot} sans le détail des apports des tributaires. On remarque que les F_{nets} totaux ont grossièrement diminué d'un facteur 2 à chaque décennie, passant de 7,9 t à 4,7 t et 2,7 t des années 1990 à 2010 (Figure 80). Le même comportement est observé pour les F_{bruts} , variant de 12,2 t dans les années 1990, à 6,9 t puis 4,1 t dans les années 2010 (Figure 80). La diminution des apports en Cd du Lot, suite à des travaux de remédiation de l'ancienne industrie minière de Decazeville, est majoritairement responsable de cette diminution des flux bruts totaux de Cd. Toutefois, la remise en suspension de sédiments anciens du Lot a causé et pourrait causer des augmentations des flux de cadmium à La Réole. Les remises en suspension majeures dérivent de crues cinquantennales avec chasse de barrage du Lot comme en décembre 2003 (Coynel et al., 2007) ou de travaux d'aménagement mal confinés dans le lit du Lot comme l'aménagement de l'Ecluse de Villeneuve sur Lot en 2000 (Audry et al., 2004a). Les apports de Cd dans l'estuaire de la Gironde de ces dernières années tendent à provenir à part égale de la Garonne et de la Dordogne sommée avec l'Isle. Toutefois, la contribution du Lot en Cd reste dépendante des activités anthropiques et des événements hydrologiques qui peuvent remobiliser des quantités importantes de Cd vers l'estuaire de la Gironde.

Afin de mieux comprendre l'équilibre thermodynamique de l'estuaire face à la contamination, la Figure 81 et la Figure 82 représentent le bilan de masse de la phase particulaire et de la phase dissoute respectivement. La comparaison de ces deux figures montre bien que l'entrée de la contamination en Cd dans l'estuaire se fait principalement sous la forme particulaire (Figure 81) et son export se fait principalement sur la phase dissoute (Figure 82). Quels que soient les apports de Cd_p à l'estuaire et malgré une diminution des F_{bruts} en Cd_p de 10,0 t à 3,4 t des années 1990 à 2016, on remarque que les moyennes décennales des F_{nets} de Cd_p sont quasi constantes depuis 1990 ($0,7 \pm 0,1$ t/an ; Figure 81) et toujours inférieures aux F_{bruts} . En revanche pour la phase dissoute, les F_{nets} sont toujours supérieurs aux F_{bruts} (Figure 82). De plus, on note un changement de régime dans les apports de Cd_d , avec une diminution environ de moitié entre les années 1990 et 2000 (2,2 t/an à 0,8 t/an), puis des apports relativement constants de 0,8 t/an en moyenne de 2000 à 2016 (Figure 82). En terme de bilan de masse, les sédiments stockent toujours du cadmium dans l'estuaire bien que l'on constate une diminution grossièrement de moitié à chaque décennie de ce stockage de Cd_p , passant de 92,2 t dans les années 1990 à 53,1 t dans les années 2000, puis 27,5 t dans les années 2010 (Figure 81). De cette diminution du stockage de Cd_p en découle une diminution du déstockage de Cd_d , la contamination devient moins importante car les flux bruts de Cd_p diminuent et les réactions de désorption intra-estuarienne produisent moins de Cd_d biodisponible. Ainsi, les quantités décennales de Cd libérées en phase dissoute varient de 49,5 t à 31,3 t puis 13,4 t dans les années 1990, 2000 et 2010, respectivement (Figure 82). Les F_{bruts} et les F_{nets} en Cd dissous et particulaires montrent que la majorité de Cd_p apportée par les tributaires de la Gironde passe sous forme dissoute dans l'estuaire et que c'est essentiellement sous cette forme que l'estuaire exporte sa contamination cadmifère. Toutefois, la part de Cd non désorbée participe au stockage sédimentaire intra-sédimentaire de cette contamination.

La comparaison entre les F_{bruts}^{an} et F_{nets}^{an} dans les années 90 montre que l'estuaire semble agir, tantôt comme un puit, tantôt comme une source, en stockant entre 4,8 et 19,5 t de Cd (1992, 1993, 1994, 1996 et 1999 ; Figure 83) et déstockant entre 1,1 et 1,8 t de Cd (1990, 1991, 1995, 1997 et 1998 ; Figure 83). Dans les années 2000, l'estuaire aurait stocké entre 0,2 et 10,3 t de Cd (2000, 2002, 2003, 2008 et 2009 ; Figure 83) et déstocké entre 0,2 et 1,5 t (2001, 2004 à 2007 ; Figure 83). Dans les années 2010 à 2016, il semble que l'estuaire agisse essentiellement

comme un puits de Cd avec un stockage compris entre 0,5 et 4,1 t (Figure 83). D'une année à l'autre, l'estuaire joue tantôt le rôle de puits de Cd, tantôt le rôle de source de Cd selon l'intensité de la remise en suspension des particules estuariennes. Il est difficile d'apprécier une décontamination temporelle décroissante de l'estuaire. Cependant, la Figure 80 montre clairement une décontamination de la Garonne avec des apports en Cd qui tendent à diminuer dans le temps (12,2 à 4,1 t/an), impliquant une diminution de l'intensité du stockage de Cd dans la Gironde (4,3 à 1,4 t/décennie ; Figure 83). En effet, on observe des stockages moins importants dans les années 2010 que dans les années 1990 et ce même pour des débits équivalents comme en 1996 et 2013 ($Q = 1087 \text{ m}^3/\text{s}$, stockage = 8,2 t ; $Q = 1078 \text{ m}^3/\text{s}$, stockage = 4,1 t respectivement ; Figure 83). L'étude de Audry et al. (2007) a montré que 20 à 50% des flux nets de Cd_d dérivent de la remise en suspension d'origine anthropique de sédiments estuariens (dragage). Ainsi, la diminution du stockage de Cd dans les sédiments estuariens résulte d'une diminution des apports fluviaux, avec certainement des remises en suspension de sédiments du Lot et des exports du Riou-Mort de moins en moins contaminés depuis les travaux de remédiation de Decazeville. L'estuaire semble en effet moins stocker de Cd depuis 2010, néanmoins il ne semble pas en déstocker. Ainsi, entre 2010 et 2016, le bilan de stockage de Cd dans l'estuaire de la Gironde s'élève à environ 14 t. Ce bilan suggère une forte rétention de cadmium sur les particules dans une période où les flux bruts et nets de MES sont comparables (déstockage sédimentaire, voir paragraphe précédent). Ce comportement pourrait dériver de phénomènes climatiques et/ou anthropiques régionaux avec une augmentation des périodes d'étiage annuel de ces dernières années (Tableau 15), positionnant la ZTM plus longtemps en zone amont et avec un dragage estuarien alliant un approfondissement et un désenvasement plus efficace du chenal de navigation, et libérant plus de particules fines à fort potentiel d'adsorption dans la colonne d'eau turbide.

Ce bilan de stockage/déstockage de la contamination en Cd de l'estuaire de la Gironde et la diminution des apports en Cd par ses tributaires peuvent être observés au travers de proxi tels que les huîtres. En effet, le terme de « résilience » appliqué à l'estuaire de la Gironde peut s'apparenter également à un retour des concentrations en Cd dans le corps mou des huîtres sauvages de l'estuaire de la Gironde à un niveau inférieur à la norme de consommation (5 mg/kg p.s.; Boutier et al., 1989; CE No.466/2001).

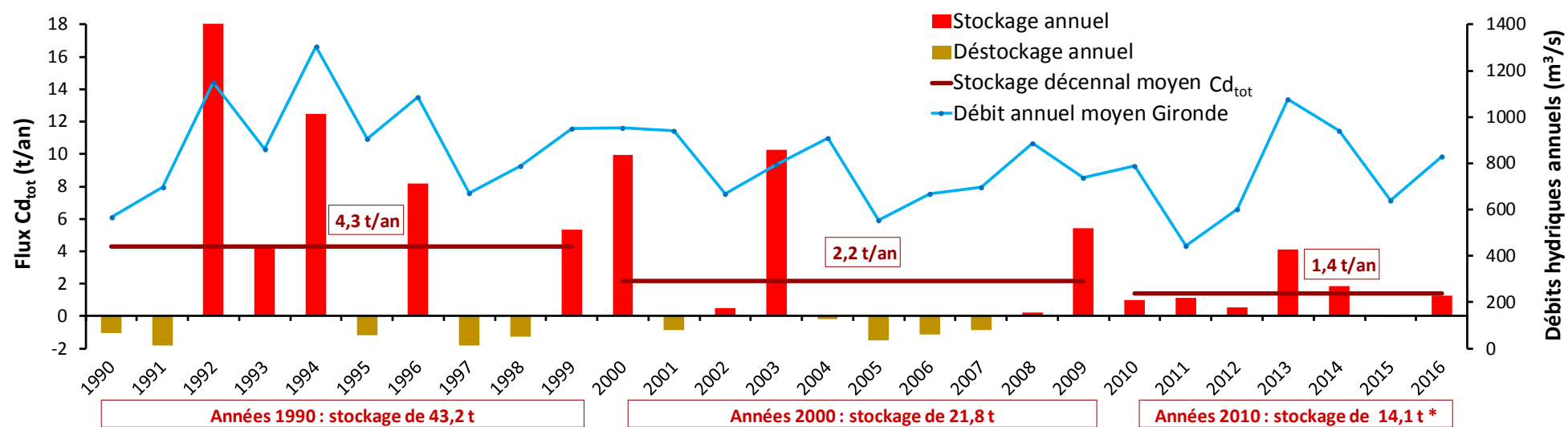


Figure 83 : Bilan de stockage/déstockage des flux de cadmium total (Cd_{tot}) dans la Gironde entre 1990 et 2016 et débits hydriques annuels de l'estuaire de la Gironde.

3. Evolution de la contamination en cadmium de l'estuaire de la Gironde

a. La contamination en Cd des huîtres sauvages de l'estuaire de la Gironde et de la Baie de Marennes Oléron

La Figure 84 présente les résultats de la contamination en cadmium dans le corps mou des huîtres creuses *Crassostrea gigas* du suivi RNO-ROCCH. Dans l'estuaire de la Gironde, les concentrations en Cd des huîtres sauvages à Bonne Anse, Pontailac et La Fosse ont atteint des valeurs jusqu'à 30 fois supérieures au seuil réglementaire de consommation de 5 mg/kg de poids sec (p.s.) dans les années 1980. Les pics de concentrations ayant été atteints en 1986 à La Fosse et Pontailac, suite à l'accident de l'industrie minière de Decazeville (Figure 84). Pour les trois sites de prélèvement, les concentrations en Cd dans les huîtres creuses diminuent globalement depuis le milieu des années 1980. En effet, la contamination a diminué d'un facteur 7 à Bonne Anse, 5 à Pontailac et 8 à la Fosse entre la période post-accident et le début des années 2000. Depuis 2007 à Bonne Anse, les concentrations en Cd sont très proches du seuil réglementaire (7 ± 2 mg/kg p.s.) sans véritablement passer en-dessous. Depuis les années 2002, la contamination en Cd des huîtres de Pontailac et La Fosse sont relativement constantes, avec des concentrations moyennes respectives de 15 ± 3 mg/kg p.s. et 25 ± 5 mg/kg p.s. entre 2000 et 2016 (Figure 84). Malgré des résultats récents encourageants autorisant l'affinage des huîtres dans les marais de la Pointe du Médoc (Baudrimont et al., 2016; Pougnet et al., 2013), les huîtres sauvages de l'estuaire Gironde sont toujours aujourd'hui 3 à 5 fois au-dessus de la norme de consommation fixée à 5 mg/kg p.s. par la directive CEE/426/2001. D'un point de vue écotoxicologique, il semble que nous ayons atteint une limite de résilience du système face à la contamination.

La contamination en cadmium de l'estuaire de la Gironde atteint la baie de Marennes Oléron principalement par le Pertuis de Maumusson. De plus 70 à 100 % des sédiments de la baie seraient issus de la Gironde (Dabrin et al., 2014). Dabrin (2009) montre également que 61 % de Cd_p se situent sur la fraction potentiellement biodisponible (extraction HCl 1M). Ainsi, nous pouvons également observer une contamination des huîtres provenant de l'estuaire de la Gironde aux sites Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus du Loup dépassant la norme de consommation entre 1980 et 1995 (Figure 84). Le gradient décroissant sud-nord de contamination des huîtres s'accorde avec la vergence de la pollution depuis l'estuaire de la

Gironde vers le bassin d'Oléron en passant par le Pertuis d'Antioche. Les concentrations les plus fortes des huîtres d'Oléron sont en moyenne 10 fois en dessous de celles de l'estuaire pour la même période du fait de la dilution de la contamination lors du transit des eaux estuariennes vers Marennes. Depuis les années 2001-2002, tous les sites d'observation de Marennes Oléron montrent des concentrations en Cd dans les huîtres inférieures en 5 mg/kg p.s., permettant leur exploitation et leur consommation (Figure 84).

Le suivi de la contamination en Cd des huîtres *Crassostrea gigas* de la Gironde et de Marennes Oléron est en accord avec la tendance à la décroissance des flux nets en Cd calculés précédemment (Figure 80 et Figure 84). Ce suivi écotoxicologique semble donc être un bon proxy du suivi de la résilience de la contamination en Cd de l'estuaire de la Gironde. Entre 2004 et 2007, l'estuaire était dans une dynamique de déstockage de Cd (Figure 83). Le suivi des huîtres sauvages de la Gironde semble refléter le déstockage de Cd dans les sédiments. Le Cd_p arrivant à l'embouchure par expulsion, va pouvoir se désorber et passer quasi totalement sous sa forme dissoute (fraction potentiellement biodisponible HCl de Cd_p = 60 % ; Dabrin, 2009), la plus biodisponible pour les organismes aquatiques. Si l'on compare ces résultats à l'évolution des concentrations en Cd dans les huîtres estuariennes pour la même période, on remarque une légère augmentation de Cd dans leur corps mou (Figure 84). Les huîtres de l'estuaire aux sites La Fosse et Pontailac semblent donc avoir accumulé plus de Cd lors des années 2004 à 2007, représentatives d'une période de déstockage de 2 t de Cd par remise en suspension des sédiments estuariens (Figure 83 et Figure 84). La même observation peut être faite pour les années 1997 et 1998.

Néanmoins, afin d'atteindre un niveau de concentration dans les huîtres sauvages de la Gironde permettant leur consommation (5 mg/kg p.s.), il est indispensable que les concentrations en Cd biodisponible sortant de l'estuaire diminuent drastiquement afin que la désorption de Cd_p fixé aux particules n'ait qu'un impact mineur sur l'augmentation de la fraction biodisponible de Cd dans les eaux aval de l'estuaire. Cependant, des résultats d'expérimentations en laboratoire de l'équipe TGM (Blanc et al., 2006) montrent que, pour des concentrations en MES supérieures à 50 mg/l, la désorption de Cd est ralentie. Sachant que dans l'estuaire de la Gironde, les concentrations en MES sont souvent largement supérieures à

50 mg/l, le bouchon vaseux constitue un réservoir temporaire de Cd et lors de l'expulsion du bouchon vaseux en zone côtière, les particules peuvent encore relarguer le Cd_a. Ce phénomène a été indirectement mis en évidence par une observation sur un an au niveau du Pertuis de Maumusson et du sud du bassin de Marennes Oléron. A ces sites, les plus fortes concentrations en Cd_d ont été constatées pendant les périodes de crue de la Gironde (Ronce-Les-Bains ; Strady et al., 2011). A contrario, les particules girondines arrivant au Pertuis d'Antioche ont déjà relargué la totalité de leur Cd désorbable et le Cd biodisponible est majoritairement dilué dans la masse d'eau de mer.

Ainsi, l'absence de contamination des huîtres oléronaises passe par une diminution des flux nets de Cd girondin. Suite à ce constat, la question qui émerge est : « Quelles sont les conditions géochimiques nécessaires pour permettre un nouvel essor à la conchyliculture estuarienne ? »

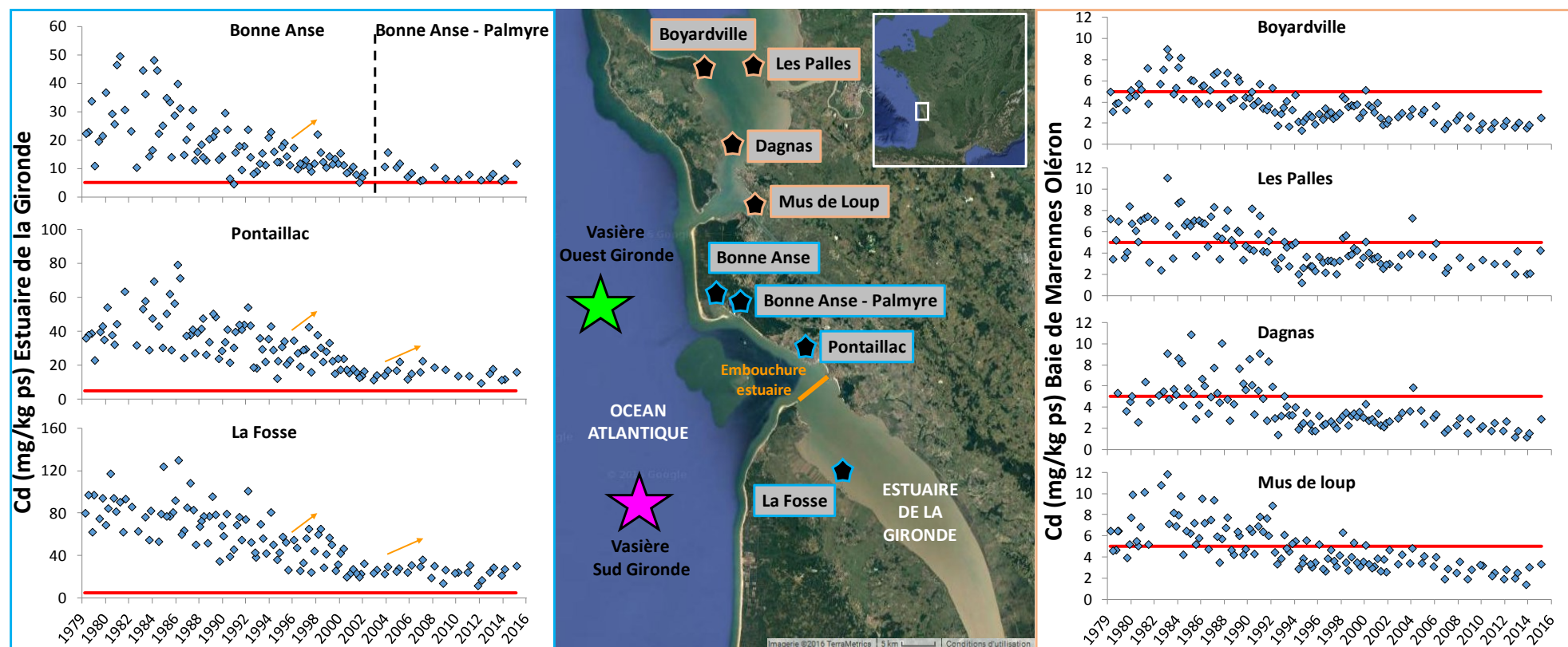


Figure 84 : Résultats du suivi RNO-ROCCH de l’Ifremer, entre 1979 et 2016, des concentrations en cadmium dans les huîtres creuses (*Crassostrea gigas*) de 3 sites de surveillance sur l’Estuaire de la Gironde (Bonne Anse, Pontaiillac, et La Fosse) et 4 sites de surveillances en Baie de Marennes Oléron (Boyardville, Les Palles, Dagnas et Mus de loup). Les traits rouges représentent les normes de limite de consommation fixée à 10 mg/kg p.s. jusqu’en 2002 puis 5 mg/kg p.s. ensuite.

b. Décontamination du bassin versant de la Garonne versus décontamination de l'estuaire de la Gironde

Dans ce contexte de diminution historique des apports en Cd à l'estuaire de la Gironde et d'après nos connaissances sur son comportement et l'évolution de ses flux nets totaux annuels, l'évaluation de la décontamination en Cd de la Garonne et de l'estuaire de la Gironde a pu être réalisée en estimant les concentrations et les flux « naturels » en Cd pour chaque système.

Dans le cas de la Garonne, le flux « naturel » représente la moyenne du flux brut à La Réole des cinq dernières années, après soustraction de l'influence du bassin de Riou-Mort (ancienne industrie métallurgique de Decazeville) et pour des conditions hydriques insuffisantes pour un transfert efficace de sédiments contaminés du bassin versant du Lot (pas d'évènements majeurs de crues). L'année 2013 n'a donc pas été prise dans cette estimation, compte-tenu des forts transferts vers l'aval de Cd_p.

Considérons le flux brut (F_{bruts}) « naturels » en Cd particulaire et dissous du bassin versant de la Garonne aval à La Réole ($F_{\text{bruts}} [\text{Cd}_p]_{\text{LR nat}}$ et $F_{\text{bruts}} [\text{Cd}_d]_{\text{LR nat}}$) comme la différence entre la moyenne des flux réels déterminés au site d'observation de La Réole et ceux du site du Riou-Mort ($F_{\text{bruts}} [\text{Cd}]_{\text{LR}} - F_{\text{bruts}} [\text{Cd}]_{\text{RM}}$; Figure 85). Ainsi, à partir des flux naturels, on peut estimer les concentrations naturelles pondérées en Cd_d et Cd_p à La Réole ($[\text{Cd}_p]_{\text{LR nat}} = 1,01 \text{ mg/kg}$; $[\text{Cd}_d]_{\text{LR nat}} = 11,5 \text{ ng/l}$; Figure 85). Ces concentrations dites « pristines » sont proches des concentrations moyennes en Cd_p et Cd_d des MES des rivières mondiales et les eaux des rivières européennes (1,00 mg/kg; Martin et Whitfield, 1983 et 10 ng/l; Salminen et al., 2005).

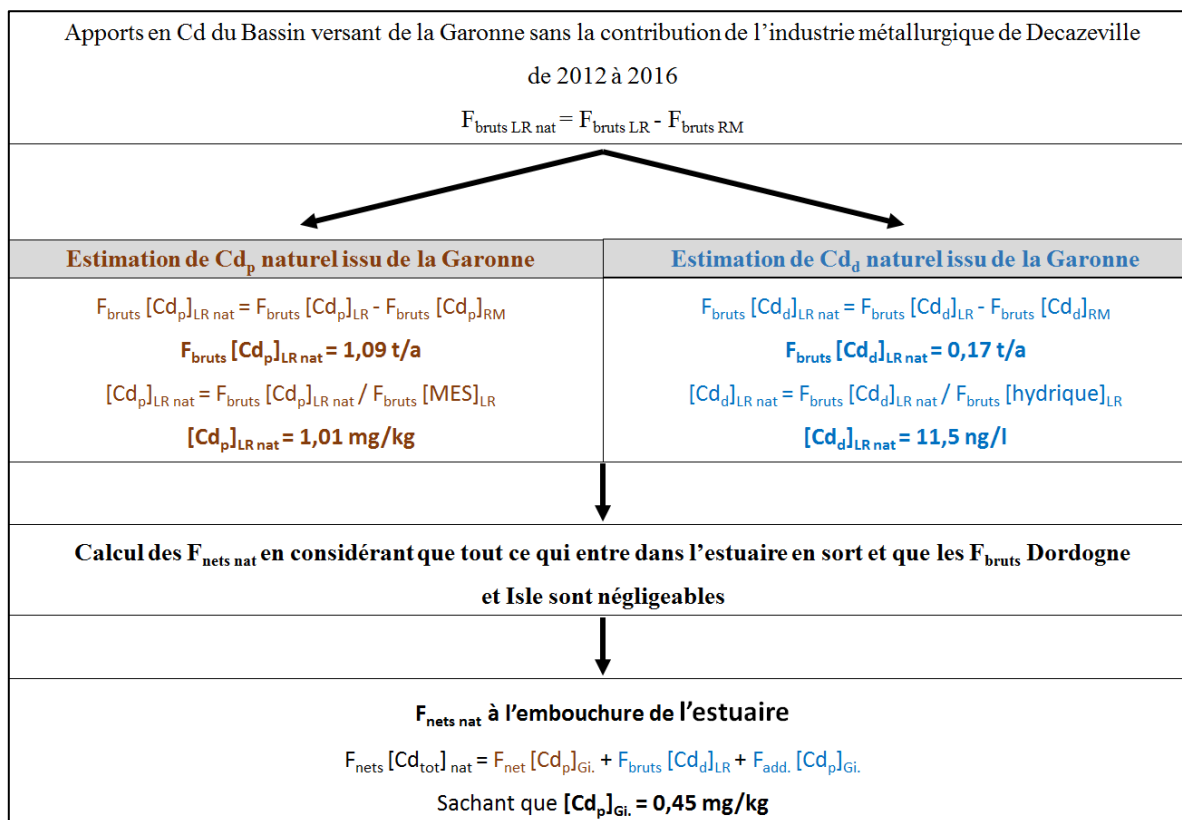


Figure 85 : Développement de la méthode d'estimation des flux nets « naturels » en Cd exportés en zone côtière.

Ces concentrations permettent de proposer une estimation des flux nets naturels de cadmium total ($F_{nets} [Cd_{tot}]_{nat}$; Équation 14) exportés à l'embouchure de l'estuaire (Figure 85) depuis 1990, en considérant les débits hydriques et pour des conditions d'expulsions identiques à celles utilisées pour l'estimation des $F_{nets\ réels}^{MES}$ donnés précédemment pour chaque année ; Figure 76):

$$\text{Équation 14 : } F_{net} [Cd_{tot}]_{nat} = F_{net} [Cd_p]_{Gi.} + F_{brut} [Cd_d]_{LRnat} + F_{désorb.} [Cd_d]_{Gi.}$$

Avec:

- $F_{net} [Cd_p]_{Gi.}$: Flux de cadmium particulaire résiduel calculés précédemment pour $[Cd_p]_{Gi.} = 0,45\ mg/kg$. Cette concentration est relativement constante depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure et résulte de l'ajustement permanent des équilibres thermodynamiques entre les phases dissoutes et particulaires de Cd dans les gradients de salinité et de turbidité qui sont contrôlés par l'hydrodynamique de l'estuaire. Ainsi cette valeur de concentration en Cd correspond à la valeur moyenne résiduelle acquise

par les particules estuariennes après la désorption d'environ 55% $((1,01 - 0,45) * 100)$ de la concentration naturelle à La Réole (Dabrin, 2009)

- $F_{\text{brut}}[Cd_d]_{\text{LR nat}} = F_{\text{brut}}[Cd_d]_{\text{LR réel}} - F_{\text{brut}}[Cd_d]_{\text{RM réel}}$
- $F_{\text{add.}}[Cd_d]_{\text{Gi.}} = ([Cd_p]_{\text{LR nat}} - [Cd_p]_{\text{Gi}}) \times F_{\text{net}}^{\text{MES}}$: Flux issus de l'addition de cadmium dissous par désorption des particules contaminées le long de l'estuaire de la Gironde.

La Figure 86 présente les flux nets réels, naturels estimés et anthropiques (calculés par la différence de ces deux derniers) de 1990 à 2016. D'après les estimations des $F_{\text{nets}}[Cd_{\text{tot}}]_{\text{nat}}$, on observe une forte diminution des flux nets anthropiques, compris entre 4,9 et 7,4 t/an dans les années 1990 puis 2,5 et 3,2 t/an dans les années 2000 et enfin 0,8 et 1,6 t/an entre 2010 et 2016 (Figure 86). Ainsi, la contribution anthropique dans l'export de Cd en zone côtière passerait globalement de 80 % à 60 % puis 50 % ces trois dernières décennies (Figure 86). Cette diminution est liée à la baisse des apports en Cd_d et Cd_p à La Réole, en provenance du Riou-Mort par transport direct et/ou indirect (remise en suspension de sédiments), particulièrement depuis les années 2000 (Figure 81 et Figure 82), impliquant également une diminution des flux en Cd_d désorbé dans l'estuaire.

Afin de vérifier si la contribution anthropique en Cd diminue également au niveau de la source principale de contamination de la Garonne (Lot ; Riou-Mort), la Figure 87 présente les flux bruts en Cd_{tot} de la Garonne au site d'observation de Port Sainte Marie (PSM), localisé en amont de la confluence Lot-Garonne et ceux du Lot, au site d'observation de Le Temple (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b ; Figure 17). La somme des flux de ces deux sites (PSM + Temple) représente les flux bruts totaux de la Garonne apportés à la Gironde et sont comparables aux flux du site d'observation de La Réole, localisé en aval de la confluence avec le Lot (Figure 87). Sur la Figure 87, nous constatons, qu'à partir de 2004, la moyenne des flux apportés à la Gironde par la Garonne (PSM + Temple) est de 3,3 t/an, ce qui est trois fois moins important que la moyenne des années précédentes (9,3 t/an entre 1990 et 2003 ; Figure 87). Cette baisse aurait certainement été visible dès 2001 si les travaux de l'écluse de Villeneuve sur Lot (2000-2001) avaient été mieux confinés et que la gestion des barrages le long du Lot fût autre pour gérer la crue cinquantennale sur le Lot du 3 au 6 décembre 2003 (Annexe 3). Les observations montrant des flux bruts plus faibles en 2000, 2001, 2002 et 2003, au site La Réole

(13,8 t ; 2,9 t ; 3,2 t et 12,6 t respectivement ; Figure 87), par rapport à la somme des flux à Le Temple et PSM (16,2 t ; 11,0 t ; 5,3 t et 17,4 t respectivement ; Figure 87), peuvent être attribuées à une phase de sédimentation entre les sites amont (PSM et Temple) et le site aval (La Réole). En 2009, 8,9 t de Cd_{tot} sont mesurés à La Réole contre 5,1 t pour la somme PSM et Temple (Figure 87). Cette différence de flux correspond à un apport supplémentaire de Cd entre Port st Marie et La Réole. Cet apport pourrait dériver d'une remise en suspension par les crues de 2009 de sédiments contaminés probablement déposés lors des crues de 2001 et 2003 du Lot. Le suivi des sites d'observation réalisé par l'équipe TGM sur le continuum Riou-Mort – Lot – Garonne représente une banque de données exceptionnelle, apportant des informations précises sur l'évolution à long terme de la contamination principale de l'estuaire de la Gironde. Ce suivi confirme une diminution de l'impact anthropique sur la pollution cadmifère, avec une contribution du Lot à la Garonne passant de 60 % à 30 % entre les années 1990 et la dernière décennie (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).

Ainsi, l'étude de l'évolution des apports anthropiques face aux apports naturels estimés de la Garonne (Figure 86), montre une tendance nette à la décontamination du bassin versant de la Garonne.

Les observations réalisées sur l'évolution des flux en Cd entrants à la Gironde depuis La Réole et ceux sortants à l'embouchure de la Gironde laissent alors penser que nous assistons à la résilience de l'estuaire face à la pression cadmifère. Cependant, le bilan des flux montrant un stockage de Cd depuis 2009 (Figure 83), il convient alors de se demander si la résilience observée dérive d'une réelle décontamination cadmifère ou d'un constat erroné dû à un stockage de la contamination au sein de l'estuaire.

Les rapports entre le flux net réel et le flux net naturel estimé de cadmium total (Cd_{tot}) à l'embouchure sont représentés sur la Figure 88 et montrent des variations interannuelles importantes entre 1990 et 2016 et notamment dans les années 1990 plus polluées. Néanmoins, une courbe de tendance de type exponentiel permet d'observer une diminution des rapports qui tendent à se rapprocher de 1 (ligne pointillés noirs représentant les conditions « naturelles » de transfert de Cd ; Figure 88) ces quatre dernières années. Bien que la courbe de tendance n'a

aucune valeur statistique (Figure 88), sa prolongation désigne l'année 2035 comme l'année « potentielle » où les flux nets réels seraient équivalents aux flux nets naturels. Ce résultat suggère que, pour s'affranchir de cette pollution cadmifère dans les quinze ou vingt prochaines années, il faudra que les sources cadmifères de bassin versant baissent encore et que des efforts réels et innovants soient entrepris sur la gestion des sédiments estuariens. Une logique conservatrice du statut-co aura certainement peu d'impacts économiques mais le risque de non remboursement de la dette patrimoniale écologique est très probablement énorme. Sachant que le comportement de Cd dans l'estuaire est un bon modèle de dispersion pour de nombreux polluants inorganiques et organiques émergents, il semble raisonnable de proposer que de nouveaux modes de gestion des sédiments estuariens soient rapidement étudiés pour laisser une chance à de nouveaux développements économiques plus respectueux du patrimoine écologique de l'estuaire de la Gironde. Même si ces développements économiques sont difficilement chiffrables aujourd'hui, ils auraient certainement l'avantage d'assurer un développement écologique, économique et sociologique à plus long terme.

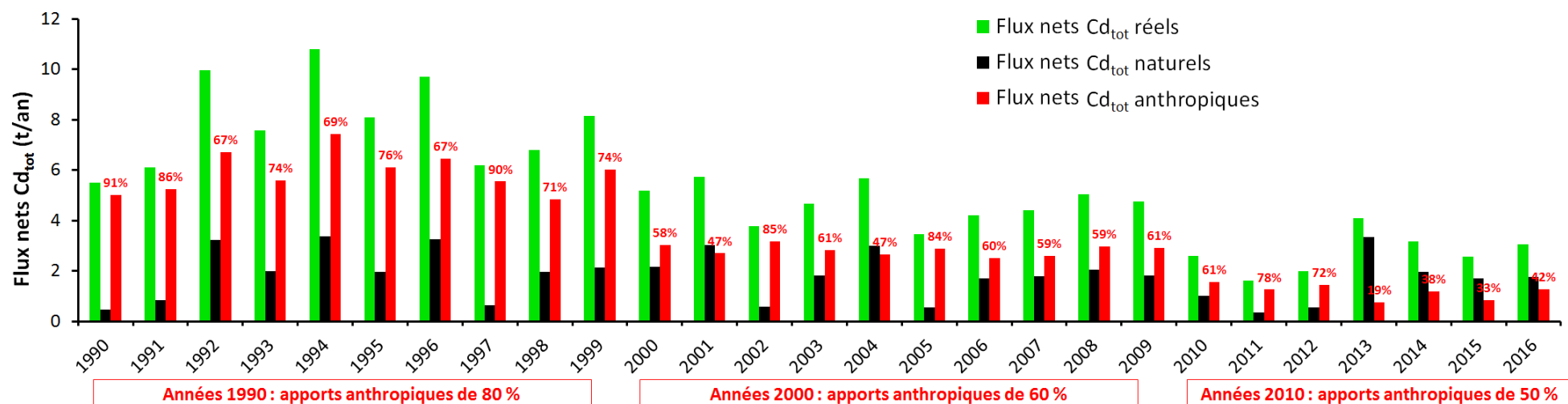


Figure 86 : Comparaison entre les flux nets de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) réels, naturels et anthropiques (contribution en %) exportés par l'estuaire de la Gironde entre 1990 et 2016.

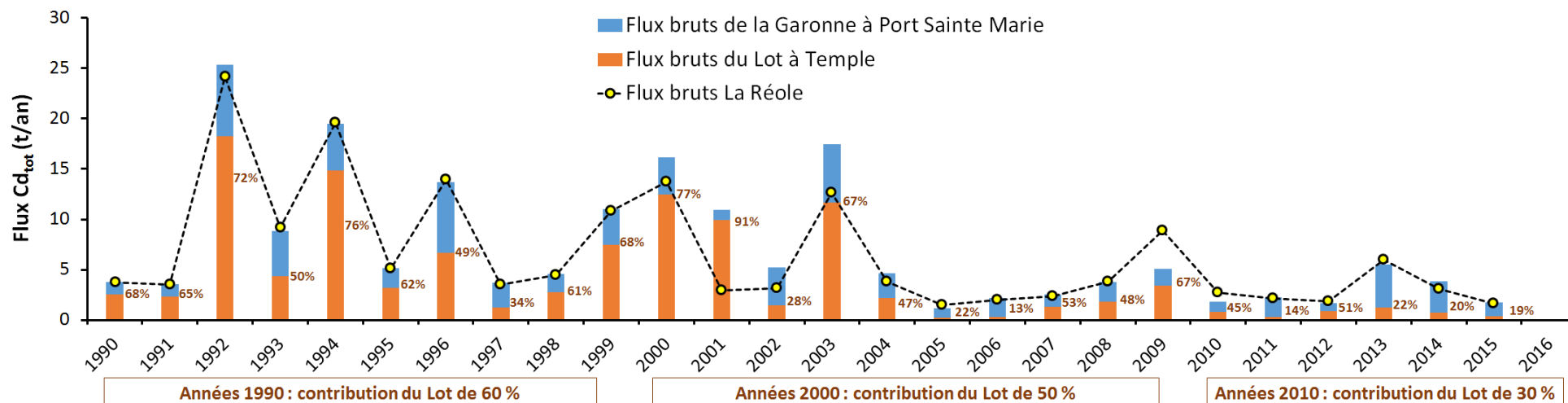


Figure 87 : Comparaison entre les flux bruts de cadmium total ($Cd_{tot} = Cd_d + Cd_p$) de la Garonne à la Réole et ceux à Port Saint Marie et à Le Temple sur Lot (contribution du Lot en %) entre 1990 et 2016 (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).

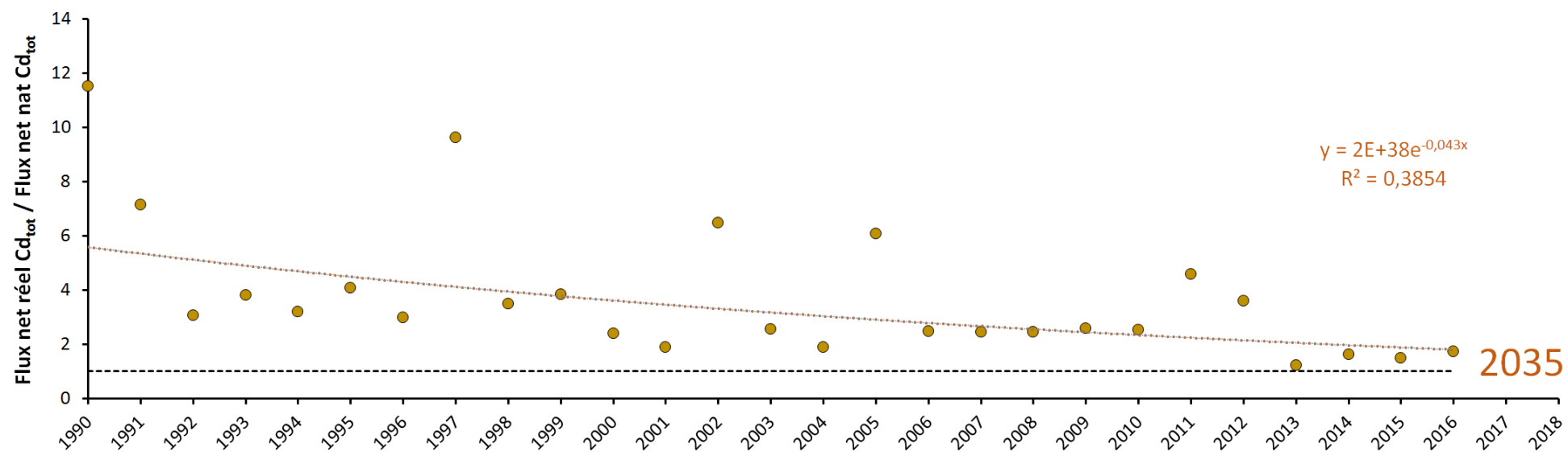


Figure 88 : Rapport entre le flux net réel et le flux net naturel estimé de cadmium total (Cd_{tot}). Les lignes en pointillés noirs et oranges représentent le rapport = 1 et la courbe de tendance de type exponentiel, respectivement.

V. Conclusion

Dans l'estuaire de la Gironde, le cadmium se désorbe des particules qui le transportent pour passer en phase dissoute, selon des conditions de salinité et de concentrations en MES. Il devient alors biodisponible pour les organismes et particulièrement pour les filtreurs tels que les huîtres. L'étude du comportement de Cd dans l'estuaire de la Gironde depuis plusieurs décennies a permis de mieux comprendre son origine, son comportement et sa tendance temporelle. Dans cette étude, les 9 campagnes océanographiques réalisées ont permis (i) d' étoffer la base de données historique de Cd, (ii) de créer un modèle conceptuel d'export afin qu'il décrive au mieux les différents forçages rencontrés au sein de l'estuaire de la Gironde, (iii) de faire un bilan de ses flux nets et bruts annuels dissous et particulaires et (iv) de proposer un premier constat d'un retour ou non vers le niveau de résilience du système. Ainsi, ce chapitre a permis de confirmer les résultats antérieurs et d'en proposer de nouveaux sur la base d'une analyse comparative de l'ensemble des données de Cd acquises antérieurement et au cours de cette étude, sur le continuum Lot-Garonne-Gironde. Ci-dessous sont reportés les résultats les plus significatifs de cette étude.

Le cadmium étant en eau douce, à plus de 90% transporté sur les MES, les flux entrants dépendent majoritairement du transport solide qui est contrôlé par les débits et les aménagements anthropiques dans le bassin versant du Lot. **Les flux bruts entrant dans l'estuaire de la Gironde dépendent des débits fluviaux, du nombre et de l'intensité des crues dans l'année et de l'action anthropique au travers des travaux de remédiation de l'ancienne industrie métallurgique aveyronnaise, des travaux d'aménagements fluviaux et de la gestion des retenues d'eau ensédimentées.**

Les données de concentrations de Cd_d dans le gradient de salinité estuarien et les concentrations de Boyle « Cd_d^0 » estimées en Gironde en 2014 et 2015 en fonction des débits hydriques, compilées avec les données antérieures ont permis de proposer pour la première fois un modèle empirique analytique pour calculer des flux nets journaliers qui intègrent sur 30 ans les variations des concentrations de Boyle en fonction des débits hydriques, des coefficients de marée et la diminution par paliers décennaux de la pollution cadmifère. Ce modèle a permis de revoir à la baisse d'environ 25%, les flux nets de cadmium dissous. De plus, les flux nets Cd_d déterminés suite aux missions 2014 et 2015 sont les plus faibles depuis 30 ans. Ce nouveau

modèle confirme une diminution de l'export net de Cd dissous malgré des variations liées à des conditions de marée et de débits extrêmes ou aux travaux du bassin versant et valide les **effets positifs de la réduction de la source métallurgique suite au plan de remédiation réalisé**. Ce nouveau modèle montre également les limites des modèles numériques précédemment conçus par l'insuffisance de données de terrain. Ceci montre les limites des nombreuses tentatives de calcul de flux sans une base de données de terrain représentative des transferts de masse spécifiques du bassin versant étudié. De plus ce nouveau modèle a permis de créer une **équation simple, permettant d'estimer le flux net de cadmium dissous exporté à l'océan seulement en utilisant le débit hydrique annuel** de l'estuaire de la Gironde. C'est une grande avancée dans le domaine de la quantification des exports de contaminant par la Gironde. Néanmoins, il est indispensable de continuer à affiner ces modèles d'estimation par des campagnes de prélèvements afin de suivre l'évolution de la dynamique du cadmium au sein de l'estuaire. En effet, il est aujourd'hui difficile de comprendre les causes du changement des flux nets en Cd_d car au moins trois facteurs peuvent en être à l'origine :

- La diminution d'apport de contaminant par la source
- Un changement de régime hydrique
- Un changement de réactivité de l'estuaire

Cependant, la contamination en cadmium dissous et particulaire ayant diminué, les sites de fixations de Cd sur les particules sont alors plus forts, limitant la désorption voire augmentant la sorption de Cd sur les particules.

L'estimation **quantitative** des flux nets particuliers est complexe et a été faite pour la première fois en 2007 (Dabrin, 2009). Elle demande des moyens logistiques matériels, financiers et humains importants et nécessite encore de nombreuses calibrations afin de paramétrer correctement les modèles numériques d'hydrodynamique sédimentaire. **Cette étude a permis d'enregistrer des données de terrain dans des conditions jamais rencontrées jusqu'à lors ($Q_{MGTSI} = 1203 \text{ m}^3/\text{s}$), confirmant la validité du couplage du modèle hydrodynamique de Benaouda (2008) et des données de terrain de Dabrin (2009)**. Cependant le modèle de calcul de flux nets en Cd_p reste aujourd'hui une approche quantitative préliminaire. La précision de l'estimation de l'expulsion des particules en zone côtière doit entrer dans une démarche multidisciplinaire, mêlant à la fois les modèles de prédiction d'expulsion (Benaouda, 2008), la télédétection (observations satellitaires ; Doxaran, 2002) ainsi

que les enregistrements de terrain (ADCP ; Dabrin, 2009, cette étude). **Néanmoins, le modèle montre que les flux nets en Cd_p représentent seulement 20 % des flux nets en Cd_{tot} ce qui est conforme avec la réactivité estuarienne qui fixe la concentration des particules estuariennes de surface à environ 0,45 mg/kg qui sont celles majoritairement expulsées en zone océanique côtière. En attendant le développement d'une méthode de quantification plus juste, l'estimation perfectible des flux nets de MES et Cd_p proposée dans cette étude est cependant une première qui intègre les résultats du modèle SIAM3D, les données de terrain disponible et une analyse fine des chroniques de débits sur les dernières décennies. Cette estimation des flux nets de MES indique que depuis les années 2000, il n'y a davantage de stockage sédimentaire estuarien en regard des flux bruts.**

Le bilan de masse entre flux nets annuels sortant à la mer et flux bruts annuels entrant en Cd_d et Cd_p montrent une décontamination du bassin versant de l'estuaire de la Gironde (12,2 à 4,1 t/an en moyenne) ainsi qu'une diminution du stockage intra-estuarien (4,3 à 1,4 t/an en moyenne), d'un facteur 2 au cours de chaque décennie depuis les années 1990 jusqu'aux années 2010. Cette décontamination est également observée dans les huîtres de la baie de Marennes-Oléron, où les concentrations en Cd redescendent en-dessous de la norme de consommation de 5 mg/kg p.s. à partir des années 1993 (CEE/426/2001 ; RNO-ROCCH Ifremer). En revanche, la concentration en Cd dans les huîtres sauvages situées à l'embouchure de l'estuaire de la Gironde ne descend jamais en-dessous de cette norme de consommation, malgré une diminution importante de la contamination depuis la fin des années 80. **Tous ces résultats montrent que les sédiments estuariens jouent encore aujourd'hui le rôle de réservoirs secondaires de Cd pour les eaux estuariennes et côtières de la Gironde ($F_{bruts} > F_{nets}$). Ces dernières années, malgré une diminution de la source du bassin aval et un bilan sédimentaire estuarien déficitaire, les sédiments estuariens continuent de stocker du cadmium. Ainsi, le taux de rétention sur les particules semble plus efficace. Suite à ce constat, il paraît raisonnable de continuer l'effort de réduction des sources de cadmium des déchets métallurgiques aveyronnais et des engrais phosphatés sur le bassin versant et d'apprendre à mieux gérer les sédiments de dragage des chenaux de navigation estuarien, qui sont sans cesse remis en suspension et déplacés vers l'aval de l'estuaire. Les remises**

en suspension naturelles et anthropiques des sédiments estuariens représentent encore aujourd'hui, une source constante et persistante de libération de Cd biodisponible au sein de l'estuaire.

Ces résultats montrent également que seul un suivi précis des niveaux de concentrations dans les eaux estuariennes est capable de renseigner sur l'évolution de la qualité des eaux vis-à-vis des pollutions métalliques et sur les transferts de métaux en zone côtière. Dans le cadre d'un éventuel suivi de la contamination de l'estuaire de la Gironde, il semblerait raisonnable de programmer plusieurs campagnes océanographiques associant mesures chimiques et physiques afin d'améliorer la justesse du modèle d'estimation des flux nets de cadmium dissous exportés à la mer et de contrôler les effets de remédiation entrepris dans un avenir climatique annoncé favorable à la « marinisation » estuarienne et par conséquence défavorable à la dépollution estuarienne.

CHAPITRE V : LES BUTYLETAINS DANS L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE

I. Introduction

L'étain (Sn) est un élément essentiel, naturellement présent dans l'environnement (2,5 mg/kg dans la croûte continentale supérieure ; Wedepohl, 1995). Son utilisation et donc ses rejets par l'homme depuis l'Antiquité (vaisselle) jusqu'à nos jours (boîtes de conserves de produits alimentaires, soudure, composants électroniques, produits ménagers ... ; Yamada et al., 1993) ont modifié ses concentrations environnementales depuis l'évolution de l'industrie. En effet les premières utilisations de composés organiques de Sn remontent aux années 1925 comme agents anti mites (tetra-alkylétain, tétra-arylétain ; Farbenind, 1930; Moore et al., 1991) et 1950 comme agents fongicides en agriculture (acétate de triphénylétain ; hydroxide de triphénylétain ; Crowe, 1987). Néanmoins, les composés organostanniques les plus abondamment produits mais également des plus dangereux pour l'environnement tels que les butylétains (BTs ; e.g. tributylétain (TBT) ; dibutylétain (DBT) ; monobutylétain (MBT) ; Fang et al., 2017; Kannan et al., 1995) sont utilisés à partir des années 1960 pour leurs propriétés biocides dans les peintures antisalissures « antifouling » (Bryan et al., 1989; Smith, 1981), l'agriculture (Kerk et al., 1954) et les produits domestiques (Yamada et al., 1993) ainsi que dans l'industrie plastique comme additifs stabilisants (Pors et Fuhlendorff, 2001). En effet, en raison de leur solubilité lipidique, les BTs peuvent pénétrer dans les tissus et le système nerveux central avec une toxicité potentiellement plus grande pour les organismes (Bowen, 1988).

Les études des composés butylés se sont principalement intéressées au TBT, historiquement connu pour son utilisation intensive dans les peintures antisalissures, et ses effets toxiques sur les organismes aquatiques (Alzieu et Michel, 1998; Alzieu et al., 1981; Huet et Paulet, 2006). Il se dégrade en DBT puis MBT et enfin en Sn inorganique (noté Sn ; Maguire et al., 1983). Ses produits de dégradation sont en revanche relativement peu étudiés bien qu'ils aient été reconnus dangereux pour les poissons, les mammifères marins et terrestres ainsi que pour l'homme (Bulten et Meinema, 1991; Frouin et al., 2008; Hai Le et al., 1999; Kannan et al., 1995; Whalen et al., 1999).

En dépit des interdictions actuelles sur l'utilisation des BTs, et plus particulièrement celle du TBT dans les peintures antisalissures pour tous les pays membres de l'OMI (Organisation Maritime Internationale ; règlement 536/2008/CE ; OMI, 2008), la contamination par les BTs reste encore problématique dans de nombreux pays (Chahinian et al., 2013; Ho et Leung, 2014; Paz-Villarraga et al., 2015). Alors qu'il existe de nombreuses études visant à comprendre le comportement des BTs dans les sédiments et les eaux interstitielles marines (Berg et al., 2001; Briant et al., 2016; Hoch et al., 2003; Langston et Pope, 1995; Pougnet et al., 2014; Sarradin et al., 1995; Unger et al., 1988), les systèmes fluviaux (Bancon-Montigny et al., 2004, 2008; Lespes et al., 2005b) et plus récemment dans les eaux et les boues domestiques (Bancon-Montigny et al., 2012; Sabah et al., 2016), les études des BTs dans les estuaires concernent principalement leurs effets toxiques sur les organismes aquatiques (Alzieu et Michel, 1998; Sant'Anna et al., 2014). Rares sont les études qui ont pour objectif de comprendre leur comportement dans la colonne d'eau à partir de mesures in-situ dans ces milieux dynamiques (e.g. MBT dissous le long du gradient de salinité de l'estuaire du Tage ; Andreae et al., 1983).

Depuis l'entrée du TBT dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ; 2000/60/CE), ses effets délétères font l'objet d'une surveillance sur les côtes françaises exigée par la convention OSPAR (Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est ; OSPAR pour « Oslo-Paris ») depuis les années 2000. Parmi les différentes réponses biologiques, nous pouvons citer la masculinisation des femelles chez les gastéropodes (i.e. imposex ; Huet et Koken, 2010; Huet et Paulet, 2006; Huet et al., 2003, 2008). Les résultats de cette surveillance indiquent la présence du composé dans les eaux de surface à des concentrations de l'ordre de l'ultra trace (ng/l) et un imposex persistant chez le gastéropode *Nucella Lapillus* sur l'ensemble des sites de surveillance de la côte Atlantique Nord-Est et de la Manche. Le site d'observation de Saint-Palais-sur-mer, situé dans l'estuaire de Gironde, enregistre la plus faible perturbation des gastéropodes liée à l'imposex (Huet et Koken, 2010; Huet et al., 2008). Néanmoins, dans cette même zone d'étude, la mise en application du suivi DCE sur les eaux de transition girondines par le groupe de travail «DCE littoral Adour-Garonne», piloté par l'Agence de l'Eau Adour Garonne (en tenant compte des recommandations émises au niveau national), a déclassé la masse d'eau de la partie centrale de

la Gironde pour la substance TBT (Abadie et al., 2012; Devault et al., 2012). Les résultats de cette étude ont également été publiés par l'AEAG (revue n°15, mars 2012).

Ce chapitre s'inscrit dans un contexte de possible contamination en TBT dans l'estuaire de la Gironde. Ainsi, dans le cadre du réseau de contrôle opérationnel demandé par l'Europe pour les masses d'eau déclassées, une nouvelle campagne répondant aux critères de prélèvements et d'analyses de la DCE a été réalisée en 2015, à raison d'un prélèvement d'eau par mois pendant un an à pleine mer sur deux sites de surveillance, encadrant la masse d'eau centrale girondine aux points kilométriques PK52 et PK87. Des prélèvements complémentaires ont été réalisés au site PK30 afin d'étendre le suivi annuel sur l'ensemble de la masse d'eau estuarienne jusqu'au mélange des eaux Garonne/Dordogne et pendant différentes conditions de marée (basse mer : BM et pleine mer : PM). De plus, deux profils longitudinaux de prélèvements ont été réalisés depuis Bordeaux (PK0) jusqu'à l'embouchure de l'estuaire dans le but (i) d'obtenir un premier inventaire de l'état de la contamination en BTs de l'estuaire de la Gironde (ii) de mieux comprendre les processus contrôlant la distribution des espèces BTs dans un milieu ouvert dynamique, (iii) d'identifier des sources potentielles en BTs dans l'estuaire et enfin (iii) de caractériser les risques de dispersion de cette pollution par les BTs en Gironde.

II. Etat chimique des masses d'eau de l'estuaire de la Gironde pour le TBT

1. Contexte de l'étude et du suivi mensuel en 2015

Le premier objectif de ce chapitre sur les butylétains (BTs) visait à répondre à une sollicitation de l'Agence de l'eau Adour-Garonne (AEAG) suite au déclassement (concentrations supérieures aux normes de qualité environnementale (NQE)) de la masse d'eau de la partie centrale de la Gironde, pour la substance TBT, lors d'un précédent suivi mis en place par l'Ifremer entre 2008 et 2010 (Abadie et al., 2012; Devault et al., 2012). Pour rappel, ces NQE sont définies dans le contexte réglementaire de la DCE (2000/60/EC) pour la gestion des eaux intérieures de surface, souterraines, estuariennes et côtières afin, en particulier, de prévenir et de réduire leur pollution.

La dangerosité des BTs est différente selon leur degré de substitution. Le TBT est classé comme substance prioritaire pour la DCE et sa NQE moyenne annuelle est de 0,2 ng/l. Le DBT

est classé comme substance pertinente. S'il n'existe pas de NQE pour le DBT, l'Ineris recommande de prendre la NQE du dichlorure de dibutylétain qui est de 0,17 µg/l (valeur 1000 fois plus élevée que celle du TBT). Le MBT, quant à lui, ne fait pas partie de la DCE ; aucune NQE n'existe. Cependant, comme le TBT peut se dégrader rapidement en DBT puis en MBT (Maguire et al., 1983), suivre le DBT et le MBT permet de tracer une éventuelle présence de TBT.

Les NQE définies pour l'eau pour le TBT sont exprimées en concentrations totales dans l'échantillon d'eau brute d'après la Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (2013). Dans ce chapitre, afin de nous placer dans un cadre réglementaire, nous allons, dans un premier temps, évaluer si les concentrations totales en TBT respectent les NQE. Ces concentrations totales sont les résultantes des sommes des concentrations dissoutes et des concentrations particulières exprimées en ng(Sn)/l (i.e. concentrations particulières en ng(Sn)/g multipliées par les concentrations en MES (g/l)). Puis, nous avons souhaité, dans un second temps, analyser les variations spatio-temporelles dans les fractions dissoutes et particulières.

Pour confirmer ou non ce déclassement, un suivi mensuel a été réalisé durant l'année 2015 sur les deux mêmes sites de surveillance de l'Ifremer, PK52 et PK86 ; un troisième site, PK30, a été choisi dans cette étude pour compléter le réseau d'observation et avoir une position plus en amont dans l'estuaire. Ce suivi a été réalisé grâce aux campagnes SOGIR sur le navire « *Côtes de la Manche* » et a permis, en plus de la caractérisation de l'état chimique des masses d'eau, d'étudier l'évolution temporelle potentielle des BTs dans l'estuaire de la Gironde. Aucune campagne de prélèvement n'a eu lieu en février, septembre et décembre 2015 pour des raisons techniques. Les prélèvements ont été réalisés à Pleine Mer (PM), comme effectués par l'Ifremer mais également à Basse Mer (BM). Cette stratégie d'échantillonnage permet de suivre l'évolution temporelle des eaux sur un gradient de salinité de 0 à 20-30 selon les conditions hydriques des fleuves Garonne et Dordogne et des coefficients de marées.

2. Caractéristiques générales des campagnes SOGIR 2015

L'année 2015 est au 3^{ème} rang des années les plus chaudes depuis 1900 et est caractérisée par des épisodes de canicules en juillet et une fin d'année exceptionnellement douce. Après un mois de janvier 2015 avec des débits modérés et stables ($\sim 460 \text{ m}^3/\text{s}$ pour la Garonne), ces derniers augmentent fortement de février à mi-mai suite à plusieurs crues successives dont l'une dépasse $3160 \text{ m}^3/\text{s}$ pour la Garonne à Tonneins fin février. Le suivi réalisé dans le cadre du SOMLIT a permis d'échantillonner ces différentes conditions hydrologiques avec des campagnes représentées par des débits d'environ $160 \text{ m}^3/\text{s}$ à l'entrée de l'estuaire en juillet 2015 jusqu'à $1200 \text{ m}^3/\text{s}$ en mars 2015. La salinité a montré également des variations spatiales et temporelles avec une forte dessalure de l'estuaire en raison des débits hydriques élevés de février à début mai. Les crues ont favorisé l'expulsion des eaux turbides des sections fluviales et, à partir de mars, de l'estuaire central (Schmidt, 2016). Le retour des eaux turbides est notable dans les sections fluviales de l'estuaire à partir de la fin mai puis plus en amont à partir de juillet. Puis, en septembre, une réaugmentation des débits a conduit à une baisse de la turbidité et de la salinité (Schmidt, 2016). La migration du bouchon vaseux s'observe partiellement au travers de l'analyse des concentrations en MES lors des campagnes SOGIR (Figure 89). En effet, à PK30, nous pouvons observer une diminution des concentrations en MES entre mars et mai ($\sim 320\text{-}400 \text{ mg/l}$) alors qu'elles sont comprises entre 600 et 900 mg/l en janvier 2015 et à partir de juin 2015 lors de la Basse Mer (BM). Les concentrations à Pleine Mer (PM) montrent également cette diminution en mars-mai mais avec des teneurs plus faibles dues aux conditions hydrodynamiques. Les PK52 et PK87 montrent la même tendance, avec des concentrations en MES plus faibles, d'autant plus faibles ($\sim 100 \text{ mg/l}$ à BM et $\sim 30 \text{ mg/l}$ à PM) que l'on se situe à l'aval. Les plus fortes concentrations en MES observées en 2015 à PK30 semblent cohérentes avec l'observation faite par les sondes de turbidité du réseau MAGEST qui ont montré que le bouchon vaseux aura été présent 6 mois à Bordeaux de juillet à décembre 2015.

3. Application de la réglementation DCE pour évaluer l'état chimique de l'estuaire de la Gironde pour le TBT

a. Recommandation autour de l'utilisation des NQE

Ce paragraphe a pour objectif d'attirer l'attention des utilisateurs des normes environnementales sur le risque d'erreur communément rencontré dans les suivis de type DCE

lors de la comparaison entre concentration mesurée et NQE. En effet, il est à noter que les laboratoires d'analyses déterminent la concentration de l'élément Sn présent dans la molécule TBT, exprimées alors en ng(Sn)/l. Or, la réglementation DCE établit des Normes de Qualité Environnementale (NQE) exprimées en ng/l de cation TBT. Ainsi, pour comparer les concentrations mesurées avec les NQE, il faut utiliser un facteur correctif, permettant d'appliquer cette fois la NQE non pas au cation TBT mais à l'élément Sn présent dans la molécule TBT. Ce facteur correctif est simplement issu du rapport entre la masse molaire (M) du cation TBT (M_{TBT^+}), pour laquelle la NQE est effective, et la masse molaire de l'élément Sn (M_{Sn}).

Le TBT^+ , de formule moléculaire $(C_4H_9)_3Sn$, possède une masse molaire égale à la somme des masses molaires des atomes composant le TBT. Ainsi, $M_{TBT^+} = 3 \cdot (4 \cdot M_C + 9 \cdot M_H) + M_{Sn} = 289,7 \text{ g/mol}$. L'élément Sn, quant à lui, possède une masse molaire de $118,7 \text{ g/mol}$. Le rapport entre ces deux masses molaires est de 2,44. Ce facteur correctif, une fois appliqué aux NQE exprimées en ng/l, ramène la NQE-MA à **0,082 ng(Sn)/l** et la NQE-CMA à **0,614 ng(Sn)/l**. Ces valeurs de NQE converties sont désormais exprimées selon la même unité (ng(Sn)/l) que les concentrations en TBT mesurées, permettant une comparaison directe entre les concentrations mesurées au cours du suivi et les normes DCE nécessaires à l'étude de la qualité chimique de la masse d'eau « Gironde centrale ».

b. Application de la réglementation DCE à l'estuaire de la Gironde

Le « bon état chimique » pour une masse d'eau est défini lorsque les concentrations de polluants n'y excèdent pas les NQE (Chochois and Migné-Fouillen, 2011). Dans le cas du TBT, une masse d'eau sera classée en « mauvais état chimique » lorsque :

- au moins une concentration ponctuelle dépasse une valeur-seuil correspondant à la concentration maximale admissible (NQE-CMA = $0,614 \text{ ng(Sn)/l}$) ;
- la moyenne annuelle des concentrations dépasse la NQE moyenne (NQE-MA = $0,082 \text{ ng(Sn)/l}$).

Pour le TBT, un des principaux défis consistait à avoir une LQ inférieure ou égale à 30% de la NQE (i.e. $LQ = 0,027 \text{ ng(Sn)/l}$) pour atteindre les objectifs réglementaires. Notons que malgré des développements analytiques performants (ID-GC-ICP-MS), il est particulièrement difficile

d'atteindre les LQ représentant 30% de la NQE. Les développements analytiques pour le dosage des BTs réalisés dans cette thèse (cf. partie Matériels et Méthodes) ont permis d'atteindre une LQ de 0,045 ng(Sn)/l. Toutefois, dans cette étude, les limites de détection ($LD = 0,015 \text{ ng(Sn)/l}$; intervalle de confiance de 95%) sont suffisamment basses pour approcher cette contrainte. Il est à rappeler que, lors du précédent suivi, l'Ifremer n'avait également pas pu atteindre cet objectif avec une LQ (0,2 ng(Sn)/l) supérieure à la NQE-MA corrigée (0,082 ng(Sn)/l).

Les résultats obtenus lors des campagnes SOGIR montrent des concentrations totales en TBT dépassant la NQE-CMA de 0,614 ng(Sn)/l au mois de janvier à PK52 et PK86 à Pleine Mer et au mois d'août à Basse Mer (Tableau 16, Figure 89). Pour le DBT, aucune valeur ne dépasse la recommandation de l'INERIS établie à 0,17 $\mu\text{g/l}$ et équivalent à 87 ng(Sn)/l ; le maximum étant à 46 ng(Sn)/l (Figure 89). Le MBT est caractérisé par les plus fortes teneurs comparativement au TBT et au DBT. Quelle que soit la forme de BTs, nous pouvons observer une forte variabilité temporelle et spatiale (Figure 89) que nous examinerons dans un second temps, en dissociant les formes dissoutes et particulaires.

Dans cette étude, le déclassement de la masse d'eau est clairement établi. En effet, deux valeurs ponctuelles sont supérieures à la NQE-CMA et la moyenne annuelle est supérieure à la NQE-MA (Tableau 16). Néanmoins, la DCE ne répond que partiellement à la définition de la méthode de calcul de la moyenne et peut engendrer des biais, comme déjà souligné par Ghestem (2009). En effet, selon la réglementation, les données environnementales inférieures à la LQ doivent être remplacées par $LQ/2$. De plus, il existe, semble-t-il, un « vide juridique » quant à la méthodologie de prélèvement ; l'Ifremer a fait le choix de prélever durant la Pleine Mer ; dans cette étude, nous avons réalisé quasi systématiquement des campagnes à Pleine Mer et à Basse Mer. Enfin, cette moyenne semble devoir être calculée sur 12 valeurs. Dans le cas, d'une campagne manquante (et donc d'une valeur), il nous a été recommandé d'associer la $LQ/2$ pour calculer la moyenne. L'ensemble de ces observations peut avoir un impact non négligeable sur la déclaration de l'état de la masse d'eau et potentiellement sur sa « gestion ».

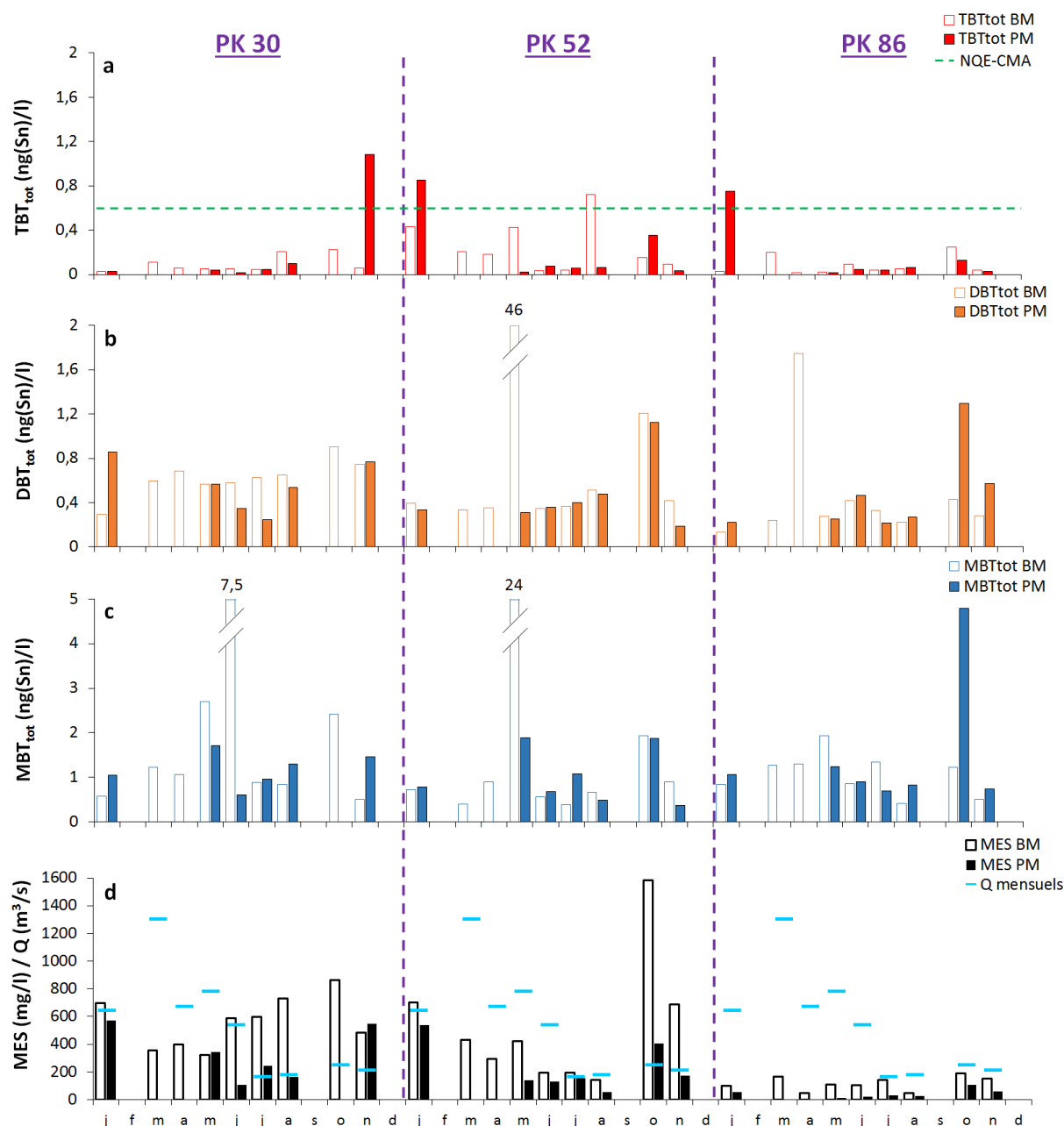


Figure 89 : Suivi mensuel des concentrations totales en butylétains (TBT (a), DBT (b), MBT (c)), et concentrations en MES et débits journaliers (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.

Afin d'avoir un regard scientifique plus critique sur la méthode de calcul de la moyenne annuelle en TBT_{tot} (i.e. indice de qualité des masses d'eau), différents scénarios de calculs ont été testés (Tableau 16) :

- Scénario 1 : mêmes conditions que celles définies par l'Ifremer afin de réaliser une stricte comparaison : prélèvements à Pleine Mer, même LQ (= 0,2 ng(Sn)/l) et donc remplacement des valeurs inférieures à la LQ de l'Ifremer par LQ/2 et moyenne annuelle calculée sur 12 valeurs en prenant LQ/2 de l'Ifremer pour les données manquantes.

- Scénario 2 : mêmes conditions de marée (Pleine Mer) et LQ établie durant cette étude (= 0,04 ng(Sn)/l) et donc remplacement des valeurs inférieures à la LQ déterminée dans cette étude par la LQ/2 correspondante (=0,02 ng(Sn)/l) et moyenne annuelle calculée sur 12 valeurs en prenant la LQ/2 pour les données manquantes.
- Scénario 3 : variante au scénario 1 (PM et LQ=0,2 ng(Sn)/l) mais avec une moyenne annuelle calculée à partir des valeurs existantes (i.e. 7 valeurs en PM).
- Scénario 4 : variante au scénario 2 (PM et LQ établie durant cette étude =0,04 ng(Sn)/l) mais avec une moyenne annuelle calculée à partir des valeurs existantes (i.e. 7 valeurs en PM).

Quatre autres scénarios (notés scénario 1', scénario 2', scénario 3', scénario 4') ont été testés et sont basés sur les mêmes conditions que les 4 premiers – la seule modification est liée au moment des prélèvements qui sont ici réalisés à Basse Mer ; pour le scénario 4', la moyenne a été calculée sur 9 valeurs. Les PK échantillonnés par l'Ifremer étaient les PK52 et PK86. Bénéficiant du suivi SOMLIT, nous avons également considéré le PK30 pour effectuer la même démarche.

Ces huit simulations montrent des résultats différents selon les critères choisis avec des masses d'eau qui sont systématiquement déclassées. En raison du grand nombre de valeurs inférieures à la LQ de l'Ifremer (0,2 ng(Sn)/l ; n=10 à PK52 et n=11 à PK86), il est logique de constater que le scénario 2, utilisant notre LQ (et donc notre LQ/2 pour les valeurs en-dessous de 0,04 ng(Sn)/l), fasse diminuer significativement la moyenne annuelle à ~0,12 ng(Sn)/l, nettement inférieure à la NQE-MA. Cependant, cette moyenne est calculée en considérant que, pour les mois non échantillonnés, la valeur affectée est LQ/2. Or, si l'on calcule la moyenne annuelle comme une moyenne sur les 7 valeurs mesurées (Scénario 3 ou 4), nous arrivons toujours à des moyennes supérieures à la NQE-MA soit pour le PK52 (Scénario 3) soit pour les PK52 et PK86 (Scénario 4). Les scénarios basés sur les valeurs obtenues lors de la Basse Mer montrent également des déclassements systématiques de la masse d'eau « Gironde centrale » avec des moyennes annuelles au PK52 supérieures en BM qu'en PM et des moyennes annuelles au PK86 inférieures à BM qu'à PM pour tous les scénarios.

Tableau 16 : Différents scénarios testés pour évaluer la moyenne annuelle en TBT dans l'estuaire de la Gironde en condition de Pleine Mer (PM) et de Basse Mer (BM).

			Scénario 1			Scénario 2			Scénario 3			Scénario 4		
Suivi DCE 2009 IFREMER LQ _{IFREMER} = 0,2 ng(Sn)/l			Suivi DCE 2015 cette étude LQ _{IFREMER} = 0,2 ng(Sn)/l Moyenne sur 12 mois			Suivi DCE 2015 cette étude LQ _{cette étude} = 0,04 ng(Sn)/l Moyenne sur 12 mois			Suivi DCE 2015 cette étude LQ _{IFREMER} = 0,2 ng(Sn)/l Moyenne sur 6/7 mois			Suivi DCE 2015 cette étude LQ _{cette étude} = 0,04 ng(Sn)/l Moyenne sur 6/7 mois		
PM	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86
janv-15	0,1	0,1	0,10	0,85	0,75	0,02	0,85	0,75	0,10	0,85	0,75	0,02	0,85	0,75
févr-15	0,8	0,9	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
mars-15	0,7	1,8	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
avr-15	0,5	0,6	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
mai-15	0,2	0,3	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02
juin-15	0,1	0,1	0,10	0,10	0,10	0,02	0,07	0,04	0,10	0,10	0,10	0,02	0,07	0,04
juil-15	0,1	0,1	0,10	0,10	0,10	0,04	0,06	0,02	0,10	0,10	0,10	0,04	0,06	0,02
août-15	0,1	0,1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,06	0,06	0,10	0,10	0,10	0,10	0,06	0,06
sept-15	0,1	0,1	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
oct-15	0,1	0,1	0,10	0,35	0,10	0,02	0,35	0,13		0,35	0,10		0,35	0,13
nov-15	0,1	0,1	1,08	0,10	0,10	1,08	0,02	0,02	1,08	0,10	0,10	1,08	0,02	0,02
déc-15	0,1	0,1	0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
Nbr mesures	12	12	6	7	7	6	7	7	6	7	7	6	7	7
NB>LQ	4	4	1	2	1	3	5	4	1	2	1	3	5	4
moy an.	0,3	0,4	0,18	0,18	0,15	0,12	0,13	0,10	0,26	0,24	0,19	0,21	0,21	0,15

			Scénario 1'			Scénario 2'			Scénario 3'			Scénario 4'		
			Suivi DCE 2015 TGM LQ _{IFREMER} = 0,2 ng(Sn)/l Moyenne sur 12 mois			Suivi DCE 2015 TGM LQ _{TGM} = 0,04 ng(Sn)/l Moyenne sur 12 mois			Suivi DCE 2015 TGM LQ _{IFREMER} = 0,2 ng(Sn)/l Moyenne sur 9 mois			Suivi DCE 2015 TGM LQ _{TGM} = 0,04 ng(Sn)/l Moyenne sur 9 mois		
BM			PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86	PK 30	PK 52	PK 86
janv-15			0,10	0,43	0,10	0,02	0,43	0,02	0,10	0,43	0,10	0,02	0,43	0,02
févr-15			0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
mars-15			0,10	0,21	0,10	0,11	0,21	0,20	0,10	0,21	0,10	0,11	0,21	0,20
avr-15			0,10	0,10	0,10	0,05	0,18	0,02	0,10	0,10	0,10	0,05	0,18	0,02
mai-15			0,10	0,42	0,10	0,05	0,42	0,02	0,10	0,42	0,10	0,05	0,42	0,02
juin-15			0,10	0,10	0,10	0,05	0,02	0,09	0,10	0,10	0,10	0,05	0,02	0,09
juil-15			0,10	0,10	0,10	0,05	0,02	0,02	0,10	0,10	0,10	0,05	0,02	0,02
août-15			0,21	0,72	0,10	0,21	0,72	0,05	0,21	0,72	0,10	0,21	0,72	0,05
sept-15			0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
oct-15			0,23	0,10	0,25	0,23	0,15	0,25	0,23	0,10	0,25	0,23	0,15	0,25
nov-15			0,10	0,10	0,10	0,06	0,09	0,04	0,10	0,10	0,10	0,06	0,09	0,04
déc-15			0,10	0,10	0,10	0,02	0,02	0,02						
Nbr mesures			9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
NB>LQ			2	4	1	8	7	5	2	4	1	8	7	5
moy an.			0,12	0,22	0,11	0,07	0,19	0,06	0,13	0,25	0,12	0,09	0,25	0,08

4. Réflexion scientifique sur les exigences réglementaires

Les concentrations en TBT_{tot} du suivi 2015 à Pleine Mer donnent lieu à un déclassement de la masse d'eau centrale de l'estuaire quels que soient les scénarios étudiés et les variations de Concentrations Moyennes Annuelles. En revanche, dans le cas où le suivi de la qualité chimique porterait uniquement sur le site de prélèvement PK30, cette masse d'eau aval ne peut être considéré comme en bon état chimique à un moment de la marée (BM ; scénario 2' ; Tableau 16) et déclassé à un autre moment (PM ; scénario 2 ; Tableau 16). Ces résultats démontrent l'importance du moment de prélèvement et du biais que ce dernier peut avoir sur la définition de l'état chimique d'une masse d'eau de transition. Un estuaire ne peut être considéré comme

en bon état chimique à un moment de la marée et déclassé à un autre moment. De même, les données environnementales qui sont souvent proches des LQ (variables selon les méthodes et équipements analytiques) ont pour conséquence des incertitudes fortes, notamment pour les systèmes dont l'état de contamination est proche de la valeur limite déclassante. La LQ est alors un paramètre clé, indispensable à la validité des données et ainsi en lien direct avec la définition du bon état des masses d'eau. La détermination de la LQ est basée sur des méthodes analytiques qui peuvent être différentes selon les laboratoires et il est alors difficile de comparer deux campagnes réalisées par des organismes différents.

De plus, nous nous positionnons au côté de l'Ifremer sur le fait d'émettre des réserves pour la surveillance de la qualité de l'eau utilisant la fraction non filtrée pour la mesure des contaminants organiques. *« On peut s'interroger sur la raison qui prévaut à surveiller seulement les métaux dans la phase dissoute et non les contaminants organiques. Les normes de qualité environnementale (NQE) sont élaborées à partir de données écotoxicologiques provenant pour l'essentiel d'expérimentations utilisant des toxiques en phase dissoute. Par ailleurs, l'emploi futur de méthodes alternatives de surveillance, comme les échantillonneurs passifs, reflètent des concentrations de contaminants chimiques en phase dissoute et non dans l'eau non filtrée. Enfin, il est aisé de montrer qu'en milieu estuarien, la concentration d'un contaminant dans l'eau non filtrée peut conduire à des conclusions erronées sur le réel état chimique d'une masse d'eau. Ainsi, un estuaire fortement turbide et faiblement contaminé aura une concentration dans l'eau non filtrée plus importante qu'un estuaire peu turbide mais fortement contaminé par le même élément. L'ensemble de ces considérations amène à recommander, pour les eaux marines et les eaux de transition, une surveillance des contaminants dans l'eau filtrée plutôt que dans l'eau brute (Marchand et James, 2006) »*

Dans la suite de ce chapitre, nous avons alors choisi d'analyser ces données en distinguant les phases dissoutes et particulaires pour vérifier les biais possibles quant au déclassement des eaux : nous pourrions alors vérifier si les concentrations dissoutes auraient déclassé à elles-seules les eaux de la partie centrale de l'estuaire de la Gironde.

5. Evolution mensuelle des concentrations en butylétains

L'analyse des concentrations totales en BTs durant l'année 2015 a mis en évidence des variations temporelles. Pour caractériser ces variations, nous avons choisi de décrire les données en distinguant les fractions dissoutes (Figure 90) et particulaires (Figure 92).

Fraction dissoute : A Basse Mer (BM), les concentrations dissoutes en TBT_d varient de la limite de détection (LD) à 0,28 ng(Sn)/l à PK30, 0,39 ng(Sn)/l à PK52 et 0,27 ng(Sn)/l à PK86 (Figure 90a). A Pleine Mer (PM), les concentrations en TBT_d n'ont pas dépassé les limites de quantification sauf en août avec 0,08 ng(Sn)/l à PK30 alors que la plus forte valeur en TBT totale (1,08 ng(Sn)/l ; Figure 89) avait été mesurée en novembre démontrant que ce pic était associé à la phase particulaire. Pour les deux autres PK, les concentrations dissoutes en TBT_d varient de <LD à 0,77 ng(Sn)/l à PK52 et <LD à 0,73 ng(Sn)/l à PK86 (Figure 90a). Les plus fortes concentrations en TBT se localiseraient plutôt en aval (PK52 et PK 86), en janvier et à PM, puis montreraient une diminution le reste de l'année.

Les concentrations en DBT_d à BM varient de <LD (0,05 ng(Sn)/l) quel que soit le PK à 0,41 ng(Sn)/l à PK30, 0,37 ng(Sn)/l à PK52 et jusqu'à un pic de 1,56 ng(Sn)/l à PK86 (Figure 90b). Ce pic de DBT a été mesuré en avril 2015. Les concentrations en DBT à PM sont nettement supérieures à celles en TBT et celles en DBT à BM (excepté le pic d'avril 2015 à PK86) avec des variations comprises entre la LD et 0,20 ng(Sn)/l à PK30, 0,90 ng(Sn)/l à PK52 et 1,26 ng(Sn)/l à PK86 Figure 90b). L'analyse spatio-temporelle montre, comme pour TBT de plus fortes valeurs à PK52 et PK86 (avec un gradient amont-aval) qu'à PK30 où est positionné (et également plus en amont) le bouchon vaseux pendant la moitié de l'année. Sa remontée vers l'amont de l'estuaire durant les faibles débits pourrait limiter les processus de photo-dégradation du TBT en DBT et MBT au PK30.

Concernant le MBT en phase dissoute, à BM, il varie de <LD (0,08 ng(Sn)/l) pour les 3 PK à des valeurs comparables quel que soit le site : 1,22 ng(Sn)/l à PK30, 1,28 ng(Sn)/l à PK52 et 1,27 ng(Sn)/l à PK86, contrairement à PM où les concentrations en MBT montrent un gradient amont-aval avec des valeurs comprises entre la LD et 1,03 ng(Sn)/l à PK30 1,35 ng(Sn)/l à PK52 et 4,73 ng(Sn)/l à PK86 (Figure 90c). Les plus faibles valeurs en MBT (mai-septembre) coïncident avec la période d'étiage et les plus fortes turbidités qui limiteraient les processus de

photo-dégradation, comme évoqué pour le DBT. Les variations spatio-temporelles ne semblent pas facilement corrélées aux paramètres environnementaux accompagnant ces données (débits, turbidité) et ne montrent pas un schéma clair et similaire pour les 3 sites et les 3 espèces de BTs. L'étude saisonnière de Yemenicioglu et de Mora (2009) a montré que, dans plusieurs ports d'une baie semi-fermée en Turquie, les plus faibles concentrations en TBT_d se retrouvent en été (contrairement au DBT_d et MBT_d) et s'expliqueraient soit par la photo-dégradation soit par l'adsorption du TBT_d sur les particules. Dans notre cas, l'adsorption pourrait être un processus expliquant une diminution du TBT_d en étiage (diminution qui serait variable selon les sites en fonction l'extension et le positionnement du bouchon vaseux) sans impliquer une augmentation de ses produits de dégradations et sans limitation de la photo-dégradation par la turbidité.

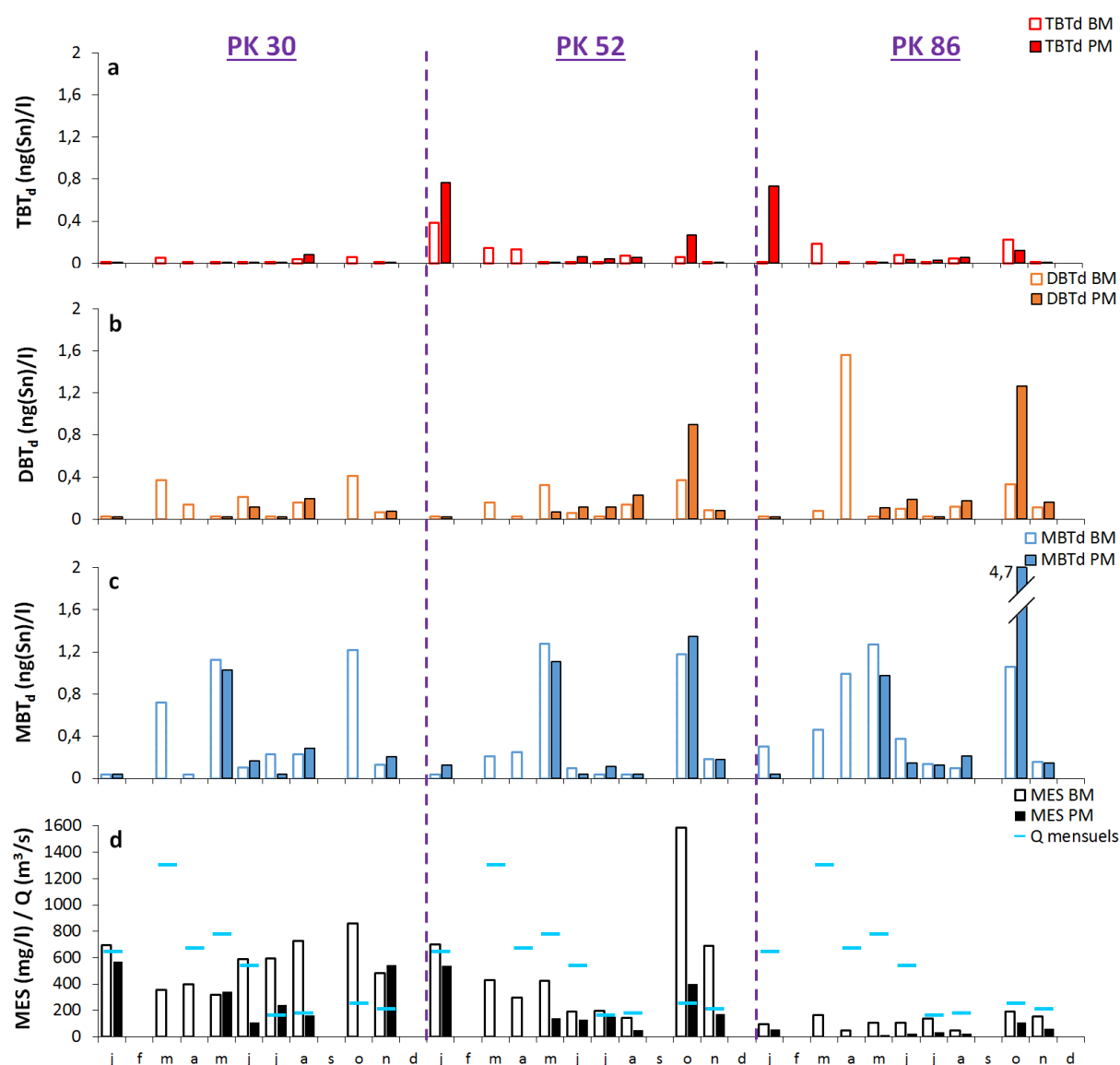


Figure 90 : Suivi mensuel des concentrations dissoutes en BTs (TBT (a), DBT (b), MBT (c)) et concentrations en MES et débits journaliers (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.

Un autre résultat majeur, que nous développerons par la suite pour les campagnes MGTS, concerne la contribution de la fraction dissoute à la fraction totale pour le TBT (Figure 91). Au PK30, durant la Basse Mer, la fraction dissoute ne représente qu'entre 20 et 50% de la fraction totale ; cette contribution augmente lors de la Pleine Mer, pouvant atteindre 80%. Pour le PK 52, la contribution du TBT dissous à la fraction totale couvre une large gamme, à PM et BM, avec des valeurs comprises entre 2% (en mai, BM) et 90%. Ce résultat pourrait justifier la mise en garde de l'Ifremer, i.e. l'évaluation de la qualité d'une masse d'eau uniquement basée sur des mesures de la fraction totale implique de grandes incertitudes (§4Réflexion scientifique sur les exigences réglementaires). Cependant, la moyenne annuelle de TBT à Pleine Mer est dominée par les valeurs supérieures à la LQ (Tableau 16), à savoir janvier et octobre où la contribution du dissous est respectivement de 90 et 80% (Figure 91). Si l'on applique le scénario 3, en utilisant uniquement les concentrations dans la fraction dissoute, la masse d'eau reste déclassée avec des moyennes annuelles supérieures à la NQE-MA à BM et à PM. Le déclassement des eaux est également valide pour le scénario 4 au PK52 et PK86 à PM et BM. Les valeurs de contribution dissoute à PK86 sont supérieures à celles des 2 autres PK avec des pourcentages compris entre 25-95% pour la Basse Mer et entre 35-98% pour la Pleine Mer.

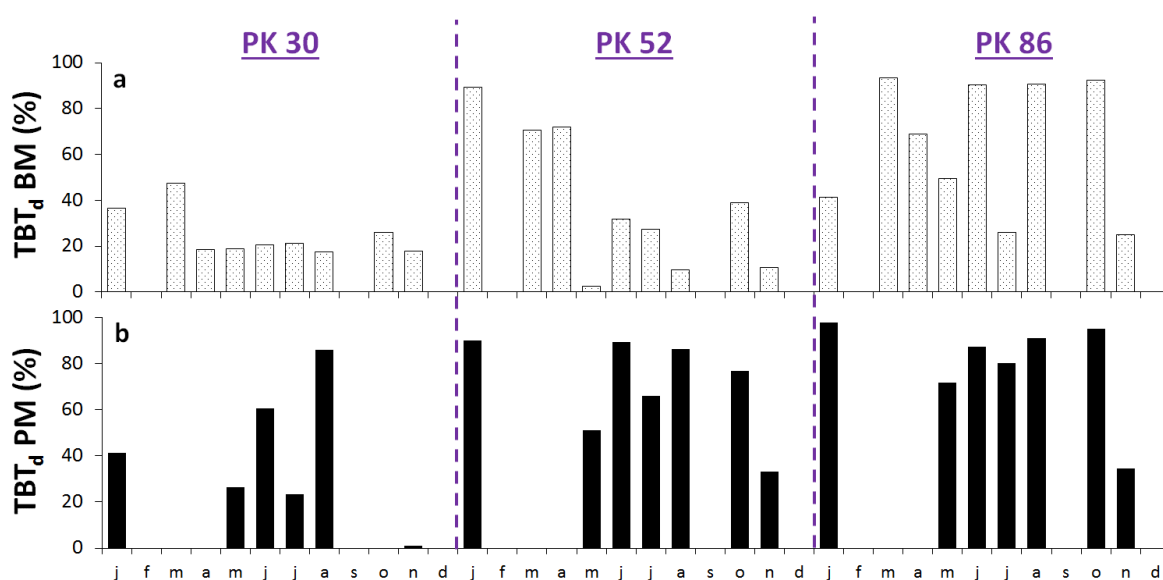


Figure 91 : Abondances de la fraction dissoute en TBT par rapport à la fraction totale à Basse Mer (BM ; en haut) et Pleine Mer (PM ; en bas) pour les campagnes SOGIR 2015.

En conclusion, la comparaison entre les teneurs totales en TBT (Figure 89) et celles dissoutes (Figure 90) montrent les mêmes conclusions dans cette étude, et suggèrent que les NQE pourraient s'appliquer à la fraction dissoute plutôt qu'à la fraction totale. En raison des

dépendances avec les MES, nous avons choisi d'exploiter les résultats particuliers suivants en les exprimant en ng(Sn)/g.

Fraction particulaire : Les concentrations particulières, exprimées en mg/kg pour Sn et en ng(Sn)/g pour les BTs pour s'affranchir des variations de turbidité (Figure 92), montrent : (i) des teneurs en Sn_p similaires et stables (~ 7 mg/kg), similaires à la valeur du bruit de fond géochimique déterminé dans l'Anse de Macau (6,8 mg/kg ; Morelli et al., soumis), quels que soient les PK, les dates de prélèvements et les périodes de marée (BM et PM) ; seul deux prélèvements à PK86, l'un à BM et l'autre à PM ont des valeurs significativement différentes ; (ii) une variabilité spatio-temporelle pour les BTs.

A Basse Mer (BM), contrairement au TBT_d , les concentrations en TBT_p sont comparables à PK30 et PK86 alors que PK52 montre des variations temporelles. En effet, les teneurs varient de <LD (0,05 ng(Sn)/g) à 0,23 ng(Sn)/g à PK30, de 0,06 à 4,6 ng(Sn)/g à PK52 et de 0,08 à 0,20 ng(Sn)/g à PK86 (Figure 92a). A Pleine Mer (PM), les concentrations en TBT_p augmentent légèrement d'amont en aval avec des valeurs comprises entre <LD à 0,13 ng(Sn)/g (si on exclut le pic mesuré en novembre à 1,96 ng(Sn)/g responsable de la plus forte valeur en TBT totale) à PK30, de 0,06 à 0,20 ng(Sn)/g à PK52 et de 0,06 à 0,31 ng(Sn)/g à PK86 (Figure 92).

Les concentrations en DBT_p et MBT_p montrent globalement les mêmes faits marquants avec (i) des concentrations qui augmentent, elles aussi, d'amont en aval, (ii) les plus fortes concentrations qui sont centrées sur la période mai-août correspondant à la période d'étiage et (iii) des concentrations qui sont supérieures à PM qu'à BM sauf pour les pics exceptionnels comme à PK52. En effet, si les plus faibles valeurs en DBT sont similaires (entre 0,4 et 0,5 ng(Sn)/g), les plus fortes valeurs en DBT, mesurées respectivement à BM et PM, sont à 1,69 ng(Sn)/g et 2,14 ng(Sn)/g à PK30, 2,66 ng(Sn)/g (excepté le pic à 107 ng(Sn)/g) et 4,72 ng(Sn)/g à PK52 et de 4,02 ng(Sn)/g et 12,6 ng(Sn)/g à PK86 (Figure 92b). Concernant le MBT_p , à BM il atteint 12,6 ng(Sn)/g à PK30, 4,72 ng(Sn)/g (excepté le pic à 51,8 ng(Sn)/g) à PK52 et 8,64 ng(Sn)/g à PK86 contre 6,14 ng(Sn)/g à PK30, 9,36 ng(Sn)/g à PK52 et 34,8 ng(Sn)/g à PK86 à PM (Figure 92c). Mai 2015 est marqué par des pics exceptionnels en DBT et MBT, plus modérément en TBT à PK52 durant la Basse Mer, sans que celui-ci soit marqué par une augmentation en BTs dissous.

Les pics de TBT_p en novembre et août, en l'absence de DBT_p et MBT_p, pourraient provenir de petits éclats de peinture, connus pour être difficilement dégradables, comme l'ont suggéré d'autres études (Figure 92a,b,c ; e.g. Unger et al., 1988). Cette hypothèse de contamination n'est pas applicable à l'échantillon de mai qui présente deux pics en DBT_p et MBT_p et MBT_d. Nous pouvons alors faire l'hypothèse d'un échantillon prélevé dans la zone de clapage au cours de l'activité de dragage, favorisant l'augmentation des concentrations des produits de dégradation dans les sédiments de l'estuaire.

Il est également à noter que les BTs ne représentent qu'une très faible proportion des teneurs en Sn, expliquant pourquoi les pics importants en BTs ne se traduisent pas par une augmentation des valeurs de Sn.

Les concentrations en BTs_p sont donc supérieures à BM qu'à PM. Cette différence pourrait résulter hypothétiquement d'une turbidité plus importante à BM, limitant la photo-dégradation de ce dernier et/ou de sources amont de TBT arrivant dans la masse d'eau centrale avec le jusant. Toutefois, le brassage des masses d'eau à chaque marée, oscillant de manière permanente à différentes échelles n'est partiellement pas compatible avec ces deux hypothèses, ainsi la méthode d'évaluation consistant à un prélèvement par mois à des points fixes dans un estuaire macrotidal ne semble pas compatible avec une évaluation des sources et des processus affectant les BTs. Afin d'identifier les origines potentielles des anomalies en TBT_{tot}, il est nécessaire de comprendre la distribution des BTs (TBT, DBT, MBT) en regardant les concentrations dissoutes et les concentrations particulières sur l'ensemble de l'estuaire de la Gironde en complétant la résolution spatiale (i.e. réalisation de profils longitudinaux).

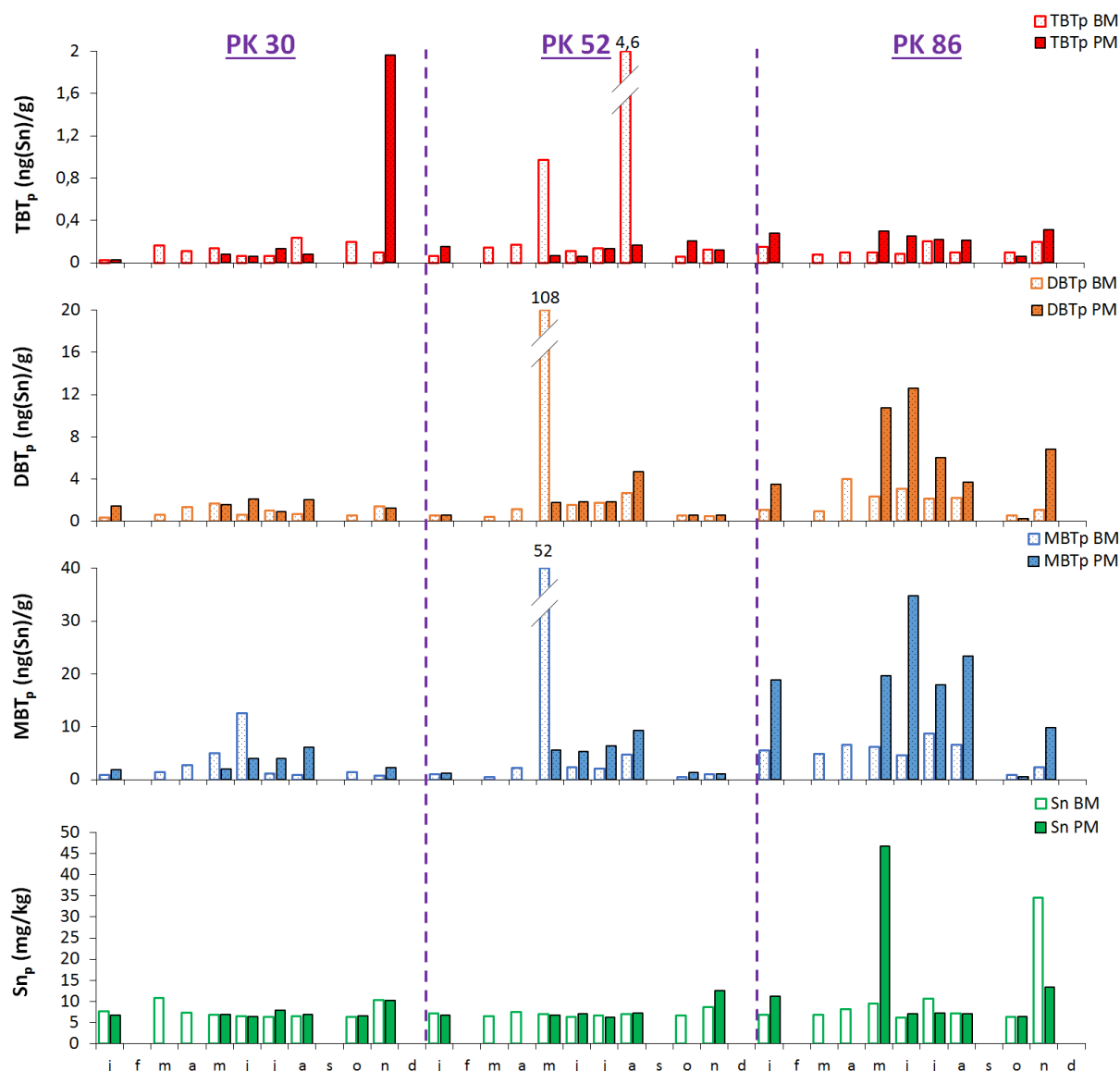


Figure 92 : Suivi mensuel des concentrations particulières en BTs (TBT (a), DBT (b), MBT (c)) et Sn (d) à Basse Mer (BM ; histogramme vide) et à Pleine Mer (PM ; histogramme plein). Echantillons collectés au cours des campagnes SOGIR 2015 aux points de surveillance PK30, PK52 et PK86.

III. Comportement des butylétains et de l'étain inorganique dans l'estuaire de la Gironde

1. Distribution des concentrations en butylétains et en étain inorganique en fonction du gradient de salinité

Dans un milieu estuarien, le comportement d'un contaminant est communément représenté par la distribution de ses concentrations selon le gradient de salinité (Audry et al., 2007a, 2007b; Chiffoleau et al., 1994; Cindrić et al., 2015; Robert et al., 2004; Zhang et Liu, 2002). Ainsi, les concentrations en Sn et en BTs (TBT, DBT et MBT) dissous et particulières des échantillons prélevés dans la colonne d'eau au cours des campagnes océanographiques MGTS (Métaux

Gironde Transfert et Spéciation) sont présentées selon le gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde (Figure 93 et Figure 94).

a. Rappels des conditions physico-chimiques lors des deux campagnes MGTS

Les conditions physico-chimiques des deux campagnes montrent des différences notables et nécessitent d'être succinctement rappelées. Ces deux campagnes ont été choisies car elles représentent des situations hydrologiques contrastées ; d'un côté, MGTS 1 a été réalisée en mars 2014, en fin d'épisode de crue hivernale ($Q=1203 \text{ m}^3/\text{s}$), alors que MGTS 3 l'a été en octobre 2015 en fin de saison estivale ($Q=248 \text{ m}^3/\text{s}$), après plusieurs mois d'étiage. L'estuaire présente une forte dessalure avec une salinité de $\sim 0,1$ à PK50 pour MGTS 1 en raison des apports importants d'eau fluviale principalement par la Garonne alors que cette même valeur est observée à Bordeaux pour MGTS 3, soit 50 km plus en amont durant l'étiage. Ces conditions ont une influence sur la position du bouchon vaseux qui est très étendu lors de MGTS 3 avec de fortes concentrations en MES ($\sim 1100 \text{ mg/l}$) mesurées en amont de Bordeaux, et ce, jusqu'au PK70 où elles sont encore à $\sim 500 \text{ mg/l}$. A noter également un pic à plus de $12\,000 \text{ mg/l}$ à PK43, probablement conséquent aux activités de dragage qui étaient effectuées au même moment, à proximité de notre site de prélèvement. A l'inverse pour MGTS 1, le maximum de MES est essentiellement situé dans la partie centrale de l'estuaire pour MGTS 1, entre le PK30 et la PK60 avec un maximum de MES à $\sim 1400 \text{ mg/l}$ à PK57. Au-delà, les concentrations sont nettement plus faibles ($< 200 \text{ mg/l}$).

La température des eaux pour ces deux profils varie entre $11,5$ et $13,8^\circ\text{C}$ pour MGTS 1 et de $14,9$ à $17,6^\circ\text{C}$ pour MGTS 3 avec les eaux les plus froides dans la partie aval de l'estuaire ($\text{PK} > 70$) et pour le(s) site(s) le(s) plus en amont. L'évolution du pH le long de l'estuaire est différente selon la campagne. Le pH décroît de l'amont ($\text{pH}=8,31$) jusqu'à PK60 ($\text{pH}=8,03$) puis réaugmente jusqu'à la sortie de l'estuaire ($\text{pH}=8,27$) pour MGTS 1 ; pour MGTS 3, la tendance est plus chaotique avec néanmoins les plus faibles valeurs dans la partie amont et les plus fortes valeurs dans la partie aval et avec une chute locale vers PK65. L'oxygène dissous a été uniquement mesurée lors de MGTS 1. Les taux de saturation évoluent comme le pH avec les plus fortes valeurs ($> 100\%$ d' O_2) en amont alors qu'ils sont à 92% à $\sim \text{PK}60$. Ces taux sont corrélés négativement avec les teneurs en MES où les processus hétérotrophes (dégradation de

la matière organique) sont favorisés et où au contraire les processus autotrophes (production primaire) sont limités par le manque de lumière (Lanoux, 2013).

b. Butylétains et étain inorganique dissous le long du gradient de salinité

La Figure 93 présente les concentrations en TBT (a,b), DBT (c,d), MBT (e,f), Sn dissous (g,h) et en MES (i,j) le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde, depuis Bordeaux jusqu'à son embouchure.

Au cours de la campagne MGTS 1, les concentrations en TBT dissous (TBT_d) varient de la limite de détection ($LD < 0,02 \text{ ng(Sn)/l}$) à $0,41 \text{ ng(Sn)/l}$ sans tendance claire le long du gradient de salinité (Figure 93a). La concentration moyenne de TBT_d pendant MGTS 1 est de $0,21 \pm 0,11 \text{ ng(Sn)/l}$. Au cours de la campagne MGTS 3, les concentrations en TBT_d sont relativement constantes, avec une moyenne de $0,12 \pm 0,07 \text{ ng(Sn)/l}$ pour $0 < S < 20$. Elles augmentent ensuite pour $S > 20$ jusqu'à $3,73 \text{ ng(Sn)/l}$ (Figure 93b), valeur qui est nettement supérieure à la concentration maximale mesurée en TBT_{tot} durant les campagnes SOGIR ($\text{max} = 1,08 \text{ ng(Sn)/l}$ en novembre 2015 à PK30 ; Figure 89) et supérieure à la NQE-CMA définie à $0,614 \text{ ng(Sn)/l}$. Si ce site avait été échantillonné lors des campagnes SOGIR, l'estuaire aurait été automatiquement déclassé selon la réglementation de la DCE.

Les concentrations en DBT dissous (DBT_d) au cours de MGTS 1 diminuent de $1,25$ à $0,07 \text{ ng(Sn)/l}$ pour $0 < S < 15$, puis augmentent avec la salinité jusqu'à $0,64 \text{ ng(Sn)/l}$ (Figure 93c). Au cours de la mission MGTS 3, les concentrations en DBT_d montrent la même tendance hyperbolique que pour MGTS 1 avec des valeurs diminuant de $1,85$ à $0,15 \text{ ng(Sn)/l}$ pour $0 < S < 15$ (hors valeur isolée à $1,0 \text{ ng(Sn)/l}$ pour $S = 10$) jusqu'à atteindre $7,8 \text{ ng(Sn)/l}$ pour les fortes salinités avec une valeur isolée à $S = 20$ de $9,0 \text{ ng(Sn)/l}$ (Figure 93d). En excluant le pic de DBT_{tot} à 46 ng(Sn)/l en mai 2015 (majoritairement sous forme particulière ; Figure 89 ; Figure 90), les valeurs en DBT_{tot} pour SOGIR ($\sim 0,4 \text{ ng(Sn)/l}$ à BM et $< LQ$ à PM) sont dans la même gamme que la médiane obtenue pour les deux profils. Le profil de MGTS 3 confirme bien la présence d'anomalies en amont et surtout en aval de l'estuaire.

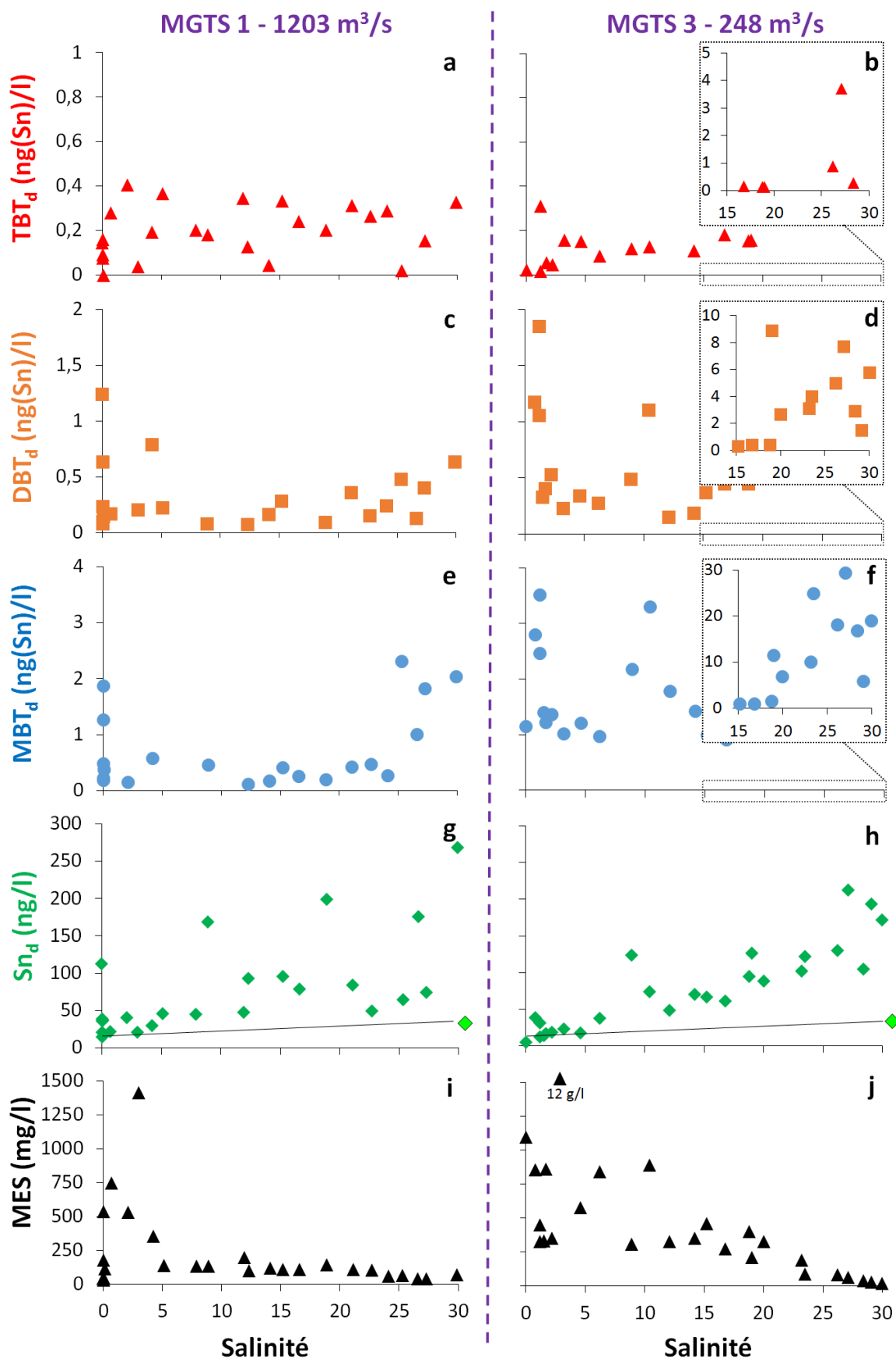


Figure 93 : Distribution des concentrations en BTs dissous (TBT_d (a,b), DBT_d (c,d) et MBT_d (e, f)), en Sn dissous (Sn_d (g,h)) et en matières en suspension (MES (i,j)) en fonction de la salinité, depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m³/s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m³/s ; à droite). Les concentrations en Sn_d des eaux de rivières et eaux de mer sont représentés par les losanges verts clairs.

Les concentrations en MBT dissous (MBT_d) montrent les mêmes distributions que celles du DBT_d respectivement pour les campagnes MGTS 1 et MGTS 3 (Figure 93e,f). Elles varient de 0,11 à 2,31 ng(Sn)/l pour MGTS 1 (Figure 93e) et de 0,91 à 29 ng(Sn)/l pour MGTS 3 (Figure 93f).

Les profils ont permis de mesurer des concentrations équivalentes (voire supérieures) à celles mesurées lors du suivi réglementaire de la DCE. L'ensemble des résultats des concentrations en BTs dissous (BTs_d) montre des anomalies positives pour des fortes salinités ($S > 20$), avec des distributions des teneurs en DBT_d et MBT_d en forme concave le long de l'ensemble du gradient de salinité pour les deux campagnes (Figure 93c,d,e,f). On note néanmoins des différences majeures entre les deux campagnes représentées par des concentrations maximales au cours de MGTS 3 pour $S > 20$ pouvant être jusqu'à 10 fois supérieures à celles de MGTS 1 pour les trois espèces butylés. De plus, les concentrations des trois espèces de BTs_d pour MGTS 3 augmentent pour $20 < S < 27$ puis diminuent pour $S > 27$ (Figure 93b,d,f). Ce comportement a été observé dans l'estuaire du Tage au Portugal (Andreae et al., 1983), où les concentrations en MBT_d augmentaient avec la salinité jusqu'à 1,2 ng(Sn)/l puis diminuaient à partir de $S > 28$ par dilution avec l'eau de mer non contaminée. Pendant la campagne MGTS 1, les trois BTs_d ne semblent pas montrer de diminution vers le pôle marin (Figure 93a,c,e).

Les concentrations en Sn_d suivent une hyperbole le long le gradient de salinité pour les deux campagnes, passant de 111 à 14 ng/l pour MGTS 1 et de 41 à 18 ng/l pour MGTS 3 (Figure 93g,h). Une augmentation des concentrations en Sn_d vers le pôle marin a également été observée dans l'estuaire du Tage (Andreae et al., 1983), sans pour autant que les auteurs en donnent une explication. Un prélèvement d'eau de mer a été réalisé à Lacanau (zone côtière hors influence estuarienne) et analysé en Sn_d en respectant la même méthodologie ; sa teneur a été évaluée à 5 ± 1 ng/l (Gil-Diaz, comm. Pers.). Si l'on considère que (i) la moyenne des concentrations mensuelles en Sn_d , mesurées à La Réole en 2015 est de 5 ± 3 ng/l et que (ii) la concentration mesurée à Lacanau peut être considérée comme le pôle « eau de mer » alors Sn_d montrerait un comportement globalement non conservatif. Bien que ce comportement ait déjà été observé sur quelques estuaires, il ne semble pas systématique puisque certaines études ont montré, à l'inverse, un comportement conservatif (e.g. Andreae et al., 1983 ; Froelich et al., 1985). Les

points s'écartant de la droite théorique de dilution entre ces deux pôles, au-dessus de la tendance, seraient expliqués par des sources additionnelles intra-estuariennes et/ou des processus de désorption avec passage de Sn_p vers Sn_d . Pour MGTS 3, une des explications des écarts de points pour les salinités ~25 pourrait être l'ajout de MBT_d et DBT_d qui peuvent atteindre 30 ng(Sn)/l et 10 ng(Sn)/l pour une concentration théorique en Sn_d de 40 ng/l (Figure 93h).

c. Comparaison des concentrations en butylétains dissous de l'estuaire de Gironde avec d'autres systèmes mondiaux

Le Tableau 17 compile de manière non exhaustive des concentrations dissoutes en BTs (TBT, DBT et MBT) mesurées dans divers environnements côtiers (baies, estuaires) et continentaux (fleuves, rivières). Ces travaux permettent une comparaison de la contamination en BTs sur des matrices variées, dissoutes (eaux douces, saumâtres à salées et les eaux de rejets urbains). Notons que les études choisies ont été réalisées entre les années 1995 et 2016, soit au minimum 10 ans après la première interdiction d'utilisation de TBT (1982 : directive 76/769/CEE).

Tableau 17 : Comparaison des teneurs en BTs (TBT, DBT, MBT) dissous de l'estuaire de la Gironde dans différents systèmes mondiaux. * gamme de concentration moyenne, 1 prélèvement/mois pendant 9 mois entre fév. et oct. 2001

Références	Concentrations BTs dissous (ng/l)			Matrice	Environnement
	MBT	DBT	TBT		
Sarradin et al., 1995	30 ± 6	23 ± 4	28 ± 12	EdM	Chenal de navigation / Port de Plaisance de Boyardville
Gomez-Ariza et al., 1995	<5,3 - 41	<5,2 - 68	<4,6 - 488	EdM	Baie de Cadix (Espagne)
Lespes et al., 2005	0,7 - 35*	<0,2 - 33*	<0,2 - 30*	E _{douce}	Rivières Adour, Gave de Pau et Midouze / bassin versant de l'Adour (France)
	3 - 44*	<0,2 - 17*	<0,2 - 12*		Garonne, Dropt, Trec et Tolzac / bassin versant de la Garonne (France)
	0,6 - 16*	<0,2 - 7*	<0,2 - 18*		Rivière Gourgues / zone cotière (France)
	1 - 40*	<0,2 - 29*	<0,2 - 32*		Rivières Thoré et Dadou / Tam-Aveyron / sites urbains (France)
	2 - 21*	<0,2 - 10*	<0,2 - 27*		Fleuve Charente / sites urbains (France)
Michaud and Pelletier, 2005	<0,05 - 82	32 - 216	> 0,05 - 46	E _{sau}	Estuaire et Golfe du Saint Laurent (Canada)
Viglino et Pelletier, 2006	20 - 90	20 - 81	1 - 4	E _{sau}	Fjord Saguenay (Canada)
	40 - 60	30 - 50	1 - 4		Baie des Ha! Ha! (Canada)
Thomaidis et al., 2007	<2 - 19	<2 - 159	<2 - 70	EdM	Golfe de Saronique et Pélasgique (Grèce)
Ohji et al., 2007	2,5 - 23	2,1 - 13	3,9 - 27	EdM	Baie de Maizuru (Japon)
Üveges et al., 2007	0,2 - 0,8	0,1 - 0,9	0,1 - 6,2	EdM	Estuaire de l'Eo (Espagne)
Berto et al., 2007	-	75 - 139	10 - 24	EdM	Chantiers navals / Lagune de Venise (Italie)
	<5 - 139	237 - 586			Ports / Lagune de Venise (Italie)
	-	16 - 95	273 - 572		Ports de plaisance / Lagune de Venise (Italie)
Bancou-Montigny et al., 2008	<LQ - 26	<LQ - 22	<LQ - 20	E _{douce}	Rivière de l'Hérault (France)
	<LQ - 28	<LQ - 25	<LQ - 24		Tributaires de la rivière de l'Hérault (France)
Yemenicioglu et Mora, 2009	5 - 96	15 - 98	2,92 - 33,2	EdM	Port d'Alexandrette (Turquie)
Briant et al., 2016	40,7 - 301,6	3,7 - 221,7	0,1 - 69,6	E _{int}	Port Camargue (France)
Sabah et al., 2016	21,5 ± 3,6	2,0 ± 1,2	1,0 ± 0,7	E _{brute} E _{traitée}	Système d'épuration par lagunage de Gigan (6000 équivalents habitants, France)
	11,5 ± 8,2	1,3 ± 1,5	0,7 ± 0,6		
Cette étude	<0,08 - 2,31	<0,05 - 1,25	<0,02 - 0,41	E _{sau}	Campagne MGTS 1/ Estuaire de la Gironde débit moyen (France)
	0,91 - 29,4	<0,05 - 8,97	<0,02 - 3,74		Campagne MGTS 3 / Estuaire de la Gironde en étiage (France)

Les concentrations en BT_s_d dans l'estuaire de la Gironde restent relativement faibles (1 à 3 ordres de grandeur inférieurs) par rapport à la plupart des environnements mondiaux considérés dans la littérature scientifique souvent sous l'influence directe des activités portuaires et des rejets urbains et industriels. Seul l'estuaire de la rivière Eo (Espagne ; Üveges et al., 2007) montre une contamination en BTs équivalente à celle de la Gironde (Tableau 17). Tout comme l'estuaire de la Gironde, celui de la rivière Eo est affecté par des activités portuaires touristiques, militaires et de pêche (Üveges et al., 2007). Néanmoins les auteurs expliquent que ces faibles concentrations <1 ng(Sn)/l sont l'effet d'un important renouvellement d'eau dans l'estuaire, ce qui pourrait être une explication des faibles concentrations en BT_s_d de l'estuaire.

d. Butylétains et étain inorganique particuliers le long du gradient de salinité

Les teneurs en TBT (a,b), DBT (c,d), MBT (e,f), Sn (g,h) particuliers et les concentrations en MES (i,j) le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde, depuis Bordeaux jusqu'à son embouchure, sont représentées sur la Figure 94 pour les campagnes MGTS 1 (1203 m³/s) et MGTS 3 (248 m³/s). Les concentrations en TBT_p le long du gradient de salinité varient de la limite de détection (LD = 0,05 ng(Sn)/g) à 0,44 ng(Sn)/g pendant MGTS 1 (Figure 94a) et de la LD à 0,45 ng(Sn)/g pour MGTS 3 (hors pic à 1,7 ng(Sn)/g pour S=3,2 ; Figure 94b). Lorsque S<20, les concentrations en TBT_p semblent relativement stables (0,13 ± 0,05 ng(Sn)/g hors valeurs isolées de 0,45 ng(Sn)/g à S=0 et 1,7 ng(Sn)/g à S=3,2 pour MGTS 3) pour les deux campagnes. Les concentrations augmentent ensuite pour S>20 jusqu'à être quasi identiques avec 0,44 ng(Sn)/g pour MGTS 1 et 0,43 ng(Sn)/g pour MGTS 3 (Figure 94a,b).

La distribution des concentrations en DBT_p pour MGTS 1 varie de 0,31 à 1,2 ng(Sn)/g, avec une moyenne de 0,59 ± 0,24 ng(Sn)/g sur l'ensemble du gradient de salinité, hors valeurs isolées de concentrations 2,2 et 2,1 ng(Sn)/g aux salinités 8 et 23 (Figure 94c). Le profil de concentrations de la campagne MGTS 3 est relativement constant pour 0<S<25 avec une concentration moyenne en DBT_p de 0,45 ± 0,10 ng(Sn)/g, hors valeur isolée de 27 ng(Sn)/g à S=1,2. Les concentrations augmentent ensuite pour S>25 jusqu'à 1,3 ng(Sn)/g (pour S=30 ; Figure 94d).

Les concentrations en MBT_p fluctuent fortement avec une moyenne de 2,6 ± 2,1 ng(Sn)/g sur l'ensemble du gradient salin pour la campagne MGTS 1 (Figure 94e). Cet écart-type non

négligeable ($2,1 \text{ ng(Sn)/g}$) est conséquent aux deux augmentations de MBT_p pour $S=6-10$ et $S=20-25$ ($8,8$ et $7,0 \text{ ng(Sn)/g}$ respectivement), séparées par une diminution des concentrations atteignant $1,1 \text{ ng(Sn)/g}$ pour une salinité comprise entre 10 et 20 (Figure 94e). Ce comportement n'est pas observé pour la campagne MGTS 3 dont les concentrations ne montrent aucun comportement particulier. La concentration moyenne représentant l'ensemble des salinités est de $3,8 \pm 2,4 \text{ ng(Sn)/g}$ pour des valeurs généralement comprises entre 0,5 et $8,9 \text{ ng(Sn)/g}$ et sans tenir compte des valeurs isolées de $14,1 \text{ ng(Sn)/g}$ ($S=9$), $28,3 \text{ ng(Sn)/g}$ ($S=12$) et $27,0 \text{ ng(Sn)/g}$ ($S=19$; Figure 94f).

Les concentrations en Sn_p sont relativement homogènes, avec des valeurs moyennes de $6,9 \pm 1,3 \text{ mg/kg}$ pour MGTS 1 (Figure 94g ; hormis la valeur isolée de 16 mg/kg à $S=0$), et de $7,3 \pm 1,2 \text{ mg/kg}$ pour MGTS 3 (Figure 94h). En étiage, les particules plus fines transportées, avec des surfaces spécifiques plus importantes, pourraient expliquer les concentrations en Sn plus élevées pour MGTS 3. Si ces valeurs sont supérieures à la valeur de la croûte continentale (Wedepohl, 1995), elles restent identiques au bruit de fond régional déterminé à partir d'une carotte sédimentaire prélevée dans l'Anse de Macau (Morelli et al., soumis) et seraient donc essentiellement lithogéniques.

Les concentrations des trois espèces BT_p et Sn_p dans l'estuaire de la Gironde, ne semblent pas être en relation avec les variations de concentrations en MES le long du gradient de salinité, pour les deux campagnes (Figure 94i,j). Seul le TBT_p montre une concentration isolée de $1,7 \text{ ng(Sn)/g}$ en lien avec la valeur extrême de concentration en MES de 12 g/l (MGTS 3 ; Figure 94j). Ce constat mène à l'hypothèse d'un apport de TBT_p probablement par remobilisation de sédiments plus contaminés (car peut-être plus anciens et anoxiques et/ou protégés de la lumière ; e.g. temps de demi-vie ($t_{1/2}$) de 87 ± 17 ans pour le TBT_p ; Viglino et al., 2004) lors des activités de dragage qui avaient lieu à proximité de notre prélèvement.

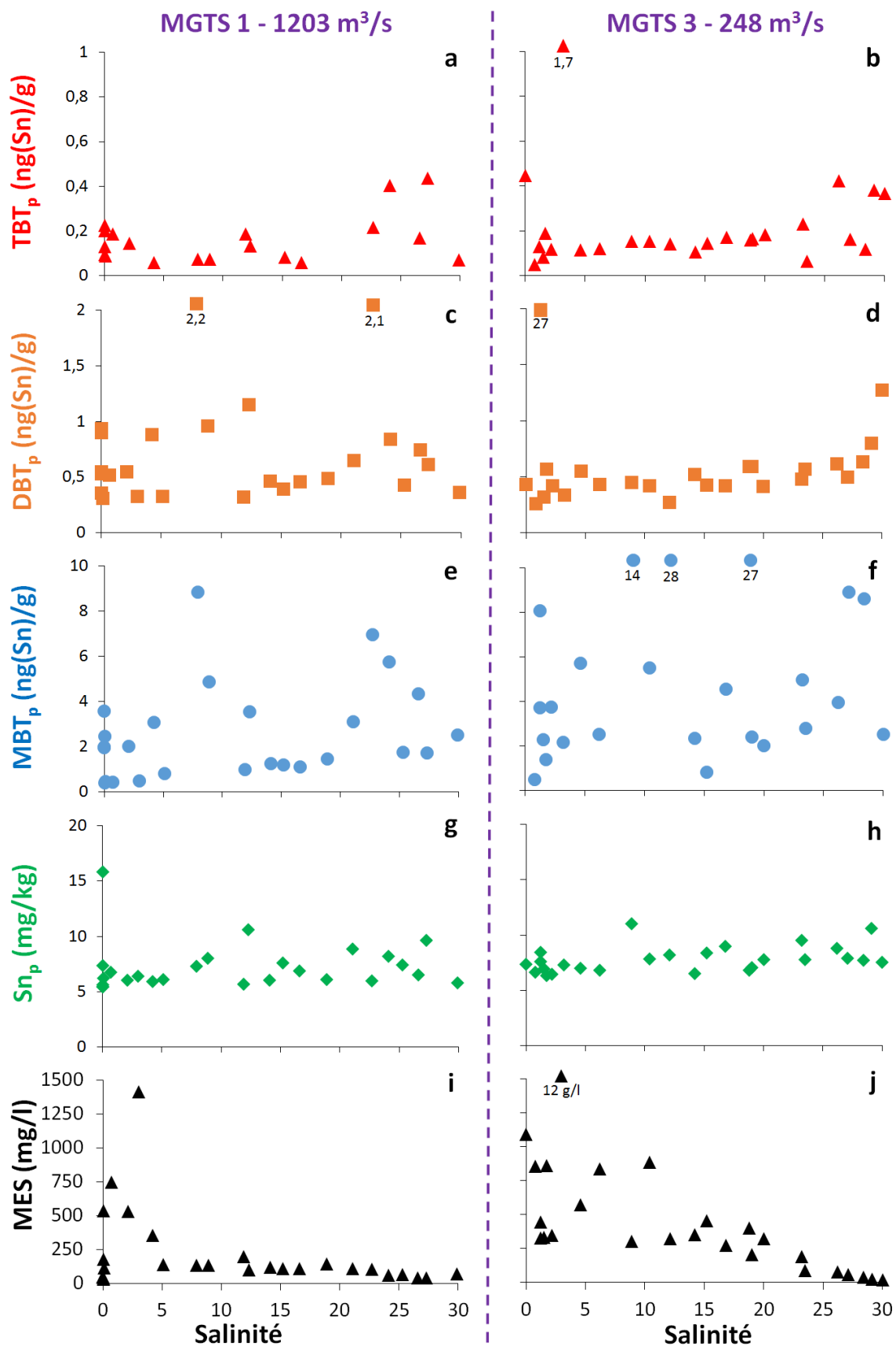


Figure 94 : Distribution des concentrations en BTs particulières (TBT_p(a,b), DBT_p (c,d) et MBT_p (e, f)), en Sn particulaire (Sn_p (g,h)) et en matières en suspension (MES (i,j)) en fonction de la salinité, depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m³/s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m³/s ; à droite).

e. Comparaison des concentrations en butylétains particulières de l'estuaire de Gironde avec d'autres systèmes mondiaux

Le Tableau 18 est une compilation non exhaustive des études les plus récentes (1995 à 2016) réalisées sur les BTs particulières (carottes sédimentaires ou sédiments de surface) après la première réglementation sur l'utilisation du TBT en 1982 (directive 76/769/CEE). Il permet une comparaison des résultats de cette étude avec des données produites au moins 10 ans après la première interdiction d'utilisation de TBT pour les pays de l'Union Européenne (UE). Cette discrimination des études de la littérature scientifique permet de s'affranchir de la variabilité des valeurs en BTs de certains environnements au cours de la période pré-règlementaire. De plus, quelques exemples de concentrations en BTs dans des pays hors UE permettent d'observer l'état de la contamination en BTs_p des environnements aquatiques mondiaux pour la même période. L'étude des BTs sur les matières en suspension étant relativement rare, seul le travail de Viglino et Pelletier (2006) a pu être intégré au Tableau 18. Notons que les carottes peuvent intégrer des sédiments anciens et donc plus contaminés (Viglino et al., 2004).

Malgré la variabilité des vitesses de dégradation des BTs dans la phase particulière (Berto et al., 2007; Ohji et al., 2007), la comparaison des concentrations en BTs_p de l'estuaire met en évidence sa très faible contamination en BTs et particulièrement en TBT_p (1 à 5 ordre de grandeur) par rapport à la plupart des environnements mondiaux. Néanmoins, les concentrations en DBT_p et MBT_p dans les MES de la Gironde sont du même ordre de grandeur que dans la baie des Ha ! Ha !, le Fjord de Saguenay et la baie de Maizuru (Ohji et al., 2007; Viglino et Pelletier, 2006 ; Tableau 18) qui sont pourtant sous l'influence d'industrie de verre, de ciment et de fortes activités portuaires. Ces concentrations faibles pourraient également s'expliquer par un fort renouvellement d'eau (e.g. Andreae et al., 1983) et/ou une dilution par des apports importants de MES provenant du bassin versant de la Garonne, faiblement contaminés.

Tableau 18 : Comparaison des teneurs en BTs (TBT, DBT, MBT) particulières dans différents systèmes mondiaux avec l'estuaire de la Gironde. * gamme de concentration moyenne, prélèvement en juil. et sept. 2001

Références	Concentrations BTs particulières (ng(Sn)/g)			Matrice	Environnement
	MBT	DBT	TBT		
Sarradin et al., 1995	58 - 193 96 ± 13	37 - 153 121 ± 12	19 - 195 164 ± 15	Sed _{car} Sed _{surf}	Port de plaisance de Boyardville (France) Chenal de navigation / Port de Plaisance de Boyardville (France)
Gomez-Ariza et al., 1995	1,2 - 31	1,1 - 52	1,6 - 225	Sed _{surf}	Baie de Cadix (Espagne)
Amouroux et al., 2000	2460 - 2720 5 - 20	530 - 2030 1 - 22	600 - 3340 9 - 20	Sed _{surf}	Port de la Baie d'Arcachon (France) Estuaire de l'Escault (Belgique/Pays-Bas)
Diez et al., 2002	7 - 1674	92 - 6860	124 - 18722	Sed _{surf}	Port de commerce de Barcelone (Espagne)
Arambarri, 2003	0,86 - 2,87	0,15 - 0,71	<0,05 - 5,5	Sed _{surf}	Estuaire de Guipuscoa (Espagne)
Lespes et al., 2005	13 - 33* 8,8 - 40,5* 14 - 38* 1 - 125* 21 - 48*	<0,1 - 2,2* <0,03 - 2,1* <0,03 - 1,8* <0,03 - 87* 1,2 - 37*	<0,1 - 3,6* <0,03 - 13,7* 3 - 6* <0,03 - 89* <0,03 - 4,3*	Sed _{surf}	Rivières Adour, Gave de Pau et Midouze / bassin versant de l'Adour (France) Garonne, Dropt, Trec et Tolzac / bassin versant de la Garonne (France) Rivière Gourgues / zone côtière (France) Rivières Thoré et Dadou / Tam-Aveyron / sites urbains (France) Fleuve Charente / sites urbains (France)
Benoit, 2005	58 <LD 58	136 25 80	177 41 109	Sed _{surf}	Port de plaisance d'Arcachon (France) Petit port de plaisance d'Arcachon (France) Port de travail d'Arcachon (France)
Viglino et Pelletier, 2006	6 - 29 13 - 19	13 - 49 18 - 28	13 - 16 20 - 22	MES	Fjord Saguenay (Canada) Baie des Ha! Ha! (Canada)
Berto et al., 2007	- - - - -	20 - 12623 29 - 44 2 - 950 2 - 18 2 - 142	87 - 39300 966 - 2747 43 - 517 21 - 817 bancon	Sed _{surf}	Chantiers navals / Lagune de Venise (Italie) Ports / Lagune de Venise (Italie) Ports de plaisance / Lagune de Venise (Italie) Centre ville / Lagune de Venise (Italie) Chenaux de navigation / Lagune de Venise (Italie)
Ùveges et al., 2007	0,9 - 32,5	0,1 - 357	0,4 - 303	Sed _{surf}	Estuaire de l'Eo (Espagne)
Ohji et al., 2007	4,3 - 22	2,3 - 23	1,2 - 19	Sed _{surf}	Baie de Maizuru (Japon)
Garg et al., 2009	<LD - 797	<LD - 439	<LD - 573	Sed _{surf}	Golfe de Cadix (Espagne)
Pinochet et al., 2009	<27 - 470	<20 - 1170	14 - 1560	Sed _{surf}	Baie de Saint Vincent (Chili)
Carvalho et al., 2009	0,8 - 443	0,1 - 9,2	0,1 - 66	Sed _{surf}	Zone côtière (Portugal)
Choi et al., 2009	-	<LD - 2367	<LD - 5372	Sed _{surf}	Baies industrialisées (Corée)
Santos et al., 2010	<LD - 161	<LD	<LD - 137	Sed _{surf}	Pescadores Beach / Estuaire de Sao Vicente (Brésil)
Briant et al., 2013	5,02 - 710	0,55 - 5066	0,24 - 10738	Sed _{surf}	Port Camargue (France)
Pougnat et al., 2014	0,6 - 1000	0,5 - 1800	0,5 - 2700	Sed _{car}	Baie de Toulon (France)
Brossillon et al., 2014	112 - 710	235 - 5066	308 - 10738	Sed _{surf}	Port Camargue (France)
Paz-Villarraga et al., 2015	10,4 - 456	14,8 - 990	57,0 - 1929	Sed _{surf}	Côte des Caraïbes (Venezuela)
Sabah et al., 2016	3,7 - 43,1	0,8 - 30,5	0,8 - 16,3	Boues	STEP par lagunage de Gigean (6000 éq/hab, France)
Cette étude	0,40 - 8,82 <0,38 - 28,3	0,31 - 2,16 <0,03 - 27,2	<0,05 - 0,44 <0,05 - 1,66	MES	Estuaire de la Gironde débit moyen (France) Estuaire de la Gironde en étiage (France)
	0,83 - 1,89	0,32 - 0,78	0,06 - 0,70	Sed _{surf}	Ports de l'estuaire de la Gironde (France)

Pour résumer : la distribution des concentrations des trois espèces en BTs dissous et particuliers a permis de mettre en évidence des valeurs isolées clairement plus fortes que les moyennes rencontrées sur l'ensemble du gradient de salinité pour les deux campagnes. Les gammes de concentrations en TBT, DBT et MBT particuliers restent du même ordre de grandeur entre MGTS 1 et MGTS 3 alors que les BTs dissous peuvent voir leurs concentrations augmenter d'un facteur dix pour de fortes salinités. Les variations des concentrations dissoutes des trois espèces BT_s_d ne semblent pas montrer de lien avec la salinité. Néanmoins, les distributions des trois espèces dissoutes ont montré une tendance claire à l'augmentation des concentrations à partir d'une salinité donnée de S=20. On retrouve ces augmentations dans la phase particulière pour 20<S<25 ainsi que des valeurs isolées ponctuelles en BT_s_p à des salinités faibles et fortes.

Dans le contexte de la dégradation des BTs en Sn, il est à noter que les proportions relatives entre les BT_s_d (TBT_d + DBT_d + MBT_d) et le Sn_d inorganique (i.e. produit de dégradation des

BTs) varient selon les conditions hydriques (Tableau 19). En effet, la contribution en DBT et en MBT sur la somme des produits de dégradation du TBT (BTs + Sn_d) sont 3 à 6 fois plus importants au cours de la campagne MGTS 3 (Tableau 19). De plus, les BTs_p ne contribuent qu'à 1 % des concentrations en Sn_p pour les deux campagnes. Contrairement à Sn_p, les BTs_d contribuent à de 10 à 100% de ses concentrations. Ce constat peut expliquer pourquoi nous avons observé des comportements similaires entre les BTs_d et Sn_d contrairement aux BTs_p avec Sn_p.

Tableau 19 : Contribution (%) du TBT et de ses composés de dégradation par rapport à la somme des BTs + Sn_d

% relatif	Sn _d	MBT _d	DBT _d	TBT _d
MGTS 1	92 ± 5	4,4 ± 4,4	2,0 ± 1,6	2,0 ± 1,7
MGTS 3	69 ± 22	24 ± 17	6,6 ± 4,5	1,0 ± 1,5

Les concentrations en BTs dissous et particuliers enregistrées dans l'estuaire de la Gironde sont relativement faibles par rapport à la plupart des autres systèmes aquatiques étudiés. Néanmoins, ces concentrations sont suffisamment élevées pour que la masse d'eau centrale de l'estuaire de la Gironde soit déclassée en 2012 et 2015. De plus, la comparaison entre les systèmes mondiaux reste à prendre avec précaution dans la mesure où la majorité des études sur les BTs concernent des systèmes largement contaminés par les activités anthropiques et ayant moins d'apports sédimentaires provenant du bassin versant amont qui peuvent diluer la contamination et/ou minimiser les processus de photo-dégradation.

2. Partition des butylétains dans l'estuaire de la Gironde

a. Abondances relatives des espèces de butylétains dissous et particuliers

L'abondance des espèces MBT, DBT et TBT totaux (dissous + particuliers) montre une dominance du MBT_{tot} (MBT_{tot} > DBT_{tot} > TBT_{tot}) par rapport à la somme des BTs (MBT_{tot} + DBT_{tot} + TBT_{tot}) pour les deux campagnes MGTS 1 et 3 (57 % et 74 % respectivement en moyenne ; Figure 95a,b). Les environnements fortement contaminés et/ou sous influence d'une source récente en TBT présentent une distribution des abondances des espèces butylées comme suit : TBT > DBT > MBT (Choi et al., 2009; Garg et al., 2009; Gomez-Ariza et al., 1995; Pinochet et al., 2009; Pougnet et al., 2014; Thomaidis et al., 2007). La prédominance du TBT sur les BTs

est un marqueur d'une contamination récente et/ou d'une dégradation fortement ralentie par les conditions environnementales du milieu (anoxie, faible luminosité, etc...) malgré les interdictions en vigueur depuis plusieurs années. La faible contribution du TBT en Gironde est en accord avec les études concernant d'autres systèmes côtiers comme celles de Viglino et Pelletier (2006) et Yemenicioglu et de Mora (2009) qui ont montré que le TBT représenterait moins de 25 % dans les eaux et les sédiments (Tableau 18). Cependant, ces mêmes auteurs trouvent que le DBT est l'espèce majoritaire, contrairement à l'estuaire de la Gironde où c'est le MBT.

Le DBT_{tot} est relativement constant d'une campagne à l'autre avec 25 % et 21 % d'abondances moyennes sur l'ensemble des espèces pour MGTS 1 et 3 (Figure 95a,b). Le TBT_{tot} montre des variations d'abondance moyenne avec 18 % pour MGTS 1 et seulement 5 % pour MGTS 3 (Figure 95a,b). Ainsi, malgré une dominance de l'espèce MBT_{tot} nous constatons que pour une campagne à débit moyen (MGTS 1 ; $1203 \text{ m}^3/\text{s}$), le MBT est environ 20 % moins abondant que pour une campagne en période d'étiage (MGTS 3 ; $248 \text{ m}^3/\text{s}$). En revanche, le TBT_{tot} est environ 10 % supérieur à débit moyen (Figure 95a,b). Il semblerait que les conditions hydriques et leur impact (ex. migration et extension du bouchon vaseux) pourraient jouer un rôle dans la cinétique de dégradation du TBT avec une vitesse de dégradation certainement plus lente pour des conditions hydriques moyennes (Figure 95a) que lors des étiages (Figure 95b). Néanmoins, malgré la diversité des processus influençant la dégradation des BTs décrits dans la littérature (turbidité, qualité des MES, pH, activité bactérienne, spéciation des BTs ; Berto et al., 2007; Yemenicioglu et de Mora, 2009), le débit n'est pas considéré. Il est alors possible que d'autres processus liés au débit (temps de résidence des masses d'eau, dessalure, etc..) jouent un rôle dans la cinétique de dégradation.

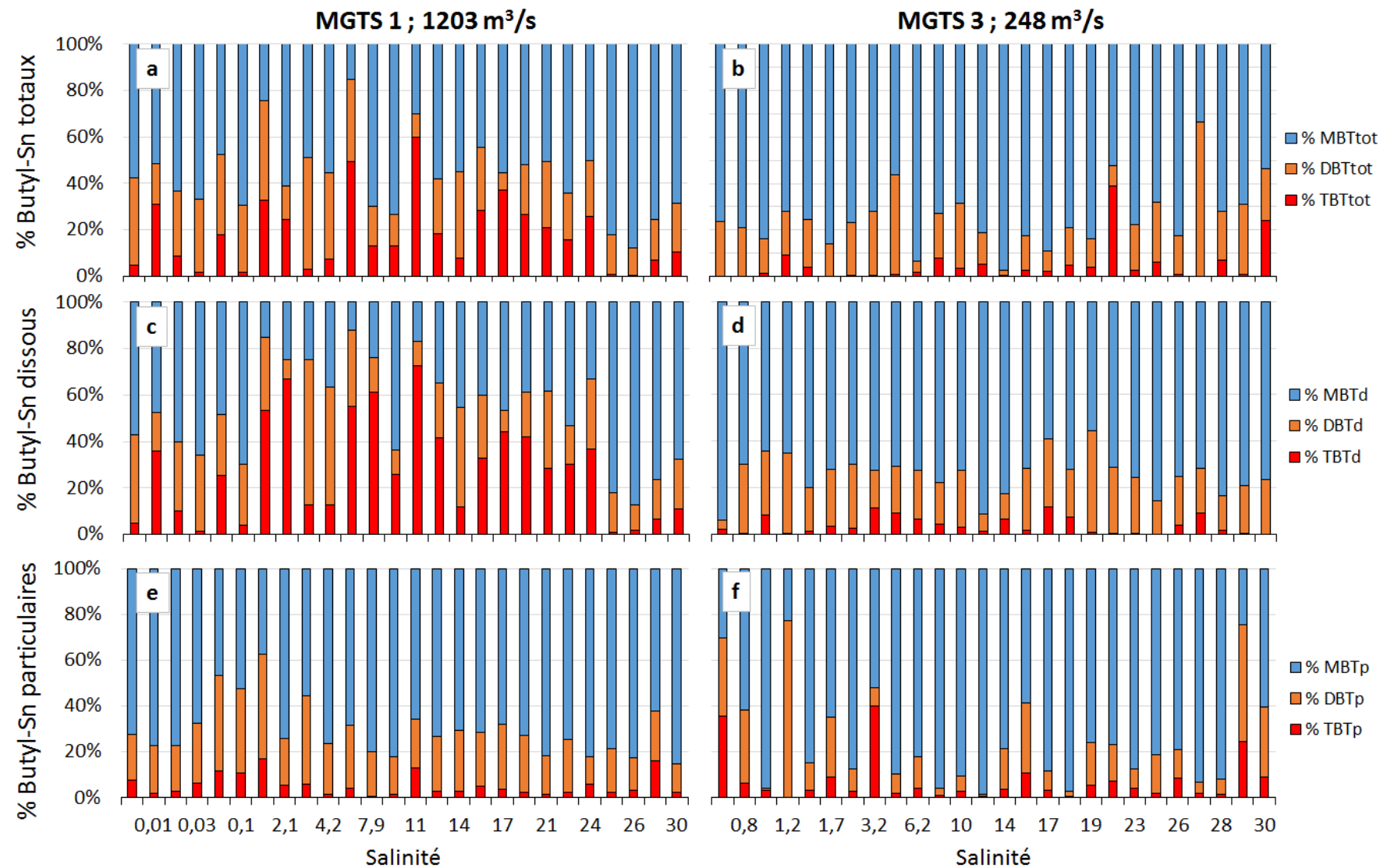


Figure 95 : Abondance relative de TBT, DBT et MBT par rapport à la somme des BTs (TBT+DBT+MBT) totaux (dissous + particulaires ; a,b), puis dans la phase dissoute (c,d) et particulaire (e,f) pour les campagnes MGTS 1 (a,c,e) et MGTS 3 (b,d,f).

Randall et Weber (1986) ont montré, lors de simulation de processus estuariens en laboratoire, que le MBT est présent principalement dans la phase adsorbée, le DBT se trouve principalement dans la colonne d'eau et des quantités importantes de TBT restent en solution et sur les particules ($10 < \text{MES} < 1000 \text{ mg/l}$). Ils mettent ainsi en évidence l'omniprésence du TBT qui serait alors disponible à la fois pour les organismes pélagiques et benthiques. Dans notre cas (conditions réelles), les espèces de BTs MBT, DBT sont principalement représentées dans leur phase dissoute pour les deux campagnes (60 %, 70 % respectivement en moyenne). De même, le TBT est majoritairement sous sa forme dissoute pour MGTS 1 (90 %) et pour MGTS 3 (60 %). Ainsi, hormis pour le DBT, nous n'arrivons pas aux mêmes conclusions que les études faites en laboratoire par Randall et Weber (1986).

En comparant la répartition des abondances de chaque espèce dans la phase dissoute (TBT_d , DBT_d , MBT_d) pour MGTS 1 (Figure 95c) et MGTS 3 (Figure 95d), on constate des différences d'abondance moyenne avec 47 % et 74 % de MBT respectivement, 28 % et 4 % de TBT_d respectivement et des abondances moyennes relativement constantes pour le DBT_d avec 25 % et 22 % respectivement. Dans la phase dissoute et pour un débit moyen, on retrouve donc une abondance de TBT_d plus importante et de MBT_d moins importante qu'en étiage. Ceci coïncide avec (i) de fortes concentrations en MES dans l'estuaire (augmentation de la turbidité) qui limitent la pénétration de la lumière, (ii) un temps de résidence plus long (faible taux de renouvellement des eaux) et (iii) une forte intrusion marine (augmentation de l'entendu du gradient salin) en étiage. De plus, les abondances des espèces en phase dissoute et en étiage sont relativement constantes le long du gradient de salinité (Figure 95d) alors que le MBT_d domine le TBT_d et DBT_d pour des salinités extrêmes (i.e. quasi nulles ($S < 0,1$) et d'eau de mer ($S > 25$) en débit moyen ; Figure 95c).

Dans la phase particulaire, on retrouve le comportement inverse à la phase dissoute, avec des abondances en BTs (TBT_p , DBT_p , MBT_p) relativement constantes le long du gradient de salinité, cette fois, pour des conditions hydriques moyennes lors de MGTS 1 (5 %, 24 % et 71 % respectivement ; Figure 95e). En revanche, à l'étiage des variations d'abondances ponctuelles apparaissent le long du gradient de salinité (MGTS 3 ; Figure 95f). Néanmoins, les abondances moyennes de chaque espèce en phase particulaire ne montrent pas de différences notables entre les deux campagnes (Figure 95e,f).

b. Coefficient de partage solide / liquide (Kd)

Plusieurs études ont montré que les composés BTs (TBT, DBT, MBT) s'absorbent sur les particules et les MES, mais peu ont étudié son comportement dans des conditions estuariennes (Harris et al., 1996; Langston et Pope, 1995; Unger et al., 1988). Pour appréhender les processus de désorption et d'adsorption dans l'estuaire, nous avons représenté le coefficient de partage Kd qui est le rapport entre la concentration particulaire et la concentration dissoute, exprimé en l/kg (Turner et al., 1993), des BTs et de Sn (Figure 96). En débit moyen, les $\log_{10}Kd$ de BTs varient de 2,3 à 3,4 l/kg pour le TBT (Tableau 20), de 2,6 à 4,2 l/kg pour le DBT, de 2,9 à 4,5 l/kg pour le MBT et de 4,8 à 6,2 l/kg pour Sn (MGTS 1 ; Figure 96) alors qu'en étiage les $\log_{10}Kd$ varient de 1,6 à 4,3 l/kg pour le TBT (Tableau 20), de 1,8 à 4,2 l/kg pour le DBT, de 2,1 à 4,2 l/kg pour le MBT et de 5,1 à 6,2 l/kg pour Sn (MGTS 3 ; Figure 96).

Si l'on compare les gammes de Kd_{TBT} pour différents environnements, on constate que MGTS 1 présente une gamme de Kd très faible (221 - 2805 l/kg), dont le Kd_{max} est du même ordre de grandeur que les Kd_{min} retrouvés en eau lacustre et en eau de mer (Tableau 20). Ce résultat confirme la forte contribution, en général, de la fraction dissoute, comme vu pour SOGIR (Figure 91). En revanche, le Kd_{max} de MGTS 3 correspondant au $\log_{10}Kd = 4,3$ l/kg (19170 l/kg ; Tableau 20), est du même ordre de grandeur que les Kd_{max} des autres études (Tableau 20) mais le Kd_{min} est d'un ordre de grandeur en dessous.

Les plus forts Kd_{TBT} sont souvent rencontrés dans les zones d'activités portuaires et peuvent être issus d'une forte sorption du TBT sur les particules, une source prédominante en TBT_p (e.g. une remise en suspension des sédiments) et/ou à la présence d'éclats de peinture qui se dégradent plus lentement et contribuent fortement à la phase particulaire (Unger et al., 1988).

Tableau 20 : Comparaison entre les coefficients de répartition (Kd) de différents milieux.

Références	Matrice	Kd_{TBT} l/kg	$\log_{10}Kd$ l/kg	Environnement
Fent, 1996	Eau lacustre	1500- 27300	3,2 – 4,4	Ports du Lac Lucerne (Suisse)
Langston et Pope, 1995	Mélange eau de mer / eau fluviale	248 - 24677	2,4 – 4,4	Fleuve Tamar (Angleterre)
Tessier et al., 2007	eau de mer et sédiments artificiels	13000 - 25000 7000 - 14000	4,1 – 4,4 3,8 – 4,1	Expérimentation biotique Expérimentation abiotique
Sarradin et al., 1995	eau de marine	3700 - 11100	3,6 – 4,0	Port de Boyardville (France)
Berto et al., 2007	Eau marine	>630	> 2,8	Ports de plaisances lagune de Venise (Italie)
Cette étude	Eau estuarienne	221 – 2805	2,3 – 3,4	MGTS 1 estuaire de la Gironde (France)
	Eau estuarienne	44 – 19170	1,6 – 4,3	MGTS 3 estuaire de la Gironde (France)

Dans l'eau de mer, le TBT étant principalement sous forme d'hydroxyde (TBTOH) ou de carbonate, il est fortement bioaccumulable de par son affinité avec la phase dissoute et sa structure moléculaire (organométallique). Lors de notre étude, le pourcentage de TBT sur la phase particulaire varie avec la concentration en MES, dans la majorité des cas, entre 0 et ~30 % (TBT ; Figure 96) avec, néanmoins 6 sites, prélevés uniquement durant MGTS 3, qui peuvent atteindre 100% pour les eaux les plus chargées en MES. Pour Sn_p , la partition est majoritairement particulaire (85 à 100 %) ; quelques sites sont représentés par une fraction de Sn_p particulaire plus faible (60 à 85% pour les concentrations en MES les plus faibles <50 mg/l) mais qui reste dominante. Ces partitions du TBT sont en accord avec les études antérieures sur le partage du TBT dans les eaux douces (Fent, 1996; Maguire, 1996; Tessier et al., 2007). Ainsi, plus l'estuaire est turbide et plus la proportion de particulaire est grande, accompagnée d'un K_d élevé. Cette distribution est donc fortement dépendante des conditions hydrologiques et de son corolaire (positionnement et amplitude du bouchon vaseux), ainsi que des conditions de marée (PM et BM comme nous l'avons vu pour SOGIR ; coefficients). Notons que les K_d de DBT et MBT sont systématiquement plus forts pour MGTS 1 pour une concentration en MES donnée (Figure 96). Lors de conditions hydriques d'étiages comme rencontrées au cours de la campagne MGTS 3, le temps de résidence de l'eau et des particules est plus long. Ainsi, s'il existe une source en TBT_p , lors de MGTS 3 sa vitesse de dégradation sera plus lente que lors de MGTS 1 en condition de débit moyen. Ceci pourrait expliquer les plus faibles K_d de ses produits de dégradation à MGTS 3 par rapport à MGTS 1 (Figure 96).

Ainsi, en situation de forts débits, les concentrations en MES sont plus faibles avec une possible expulsion d'une partie du bouchon vaseux hors de l'estuaire. Dans l'hypothèse d'un rejet de TBT dans l'estuaire, moins de 30 % sera piégé dans les particules (TBT ; Figure 96). Pour ses produits de dégradation dans les mêmes conditions, le DBT sera piégé entre 10 et 30 % (DBT ; Figure 96) sur les particules ; pour le MBT, la proportion est plus variable avec des valeurs pouvant aller jusqu'à 90 % (MBT ; Figure 96). Les pourcentages restants des BTs se trouvent alors sur la phase dissoute qui sera soit dégradée, soit transportée vers la côte sous forme biodisponible. A l'inverse, en conditions d'étiage (et de forts coefficients de marée), les teneurs en MES plus élevées et centrées majoritairement sur la partie amont de l'estuaire, favorisent une plus grande proportion de TBT sous forme particulaire, susceptible de peu se

dégrader (limitation de la photo-dégradation) et qui pourra être piégée (temporairement) dans les sédiments estuariens.

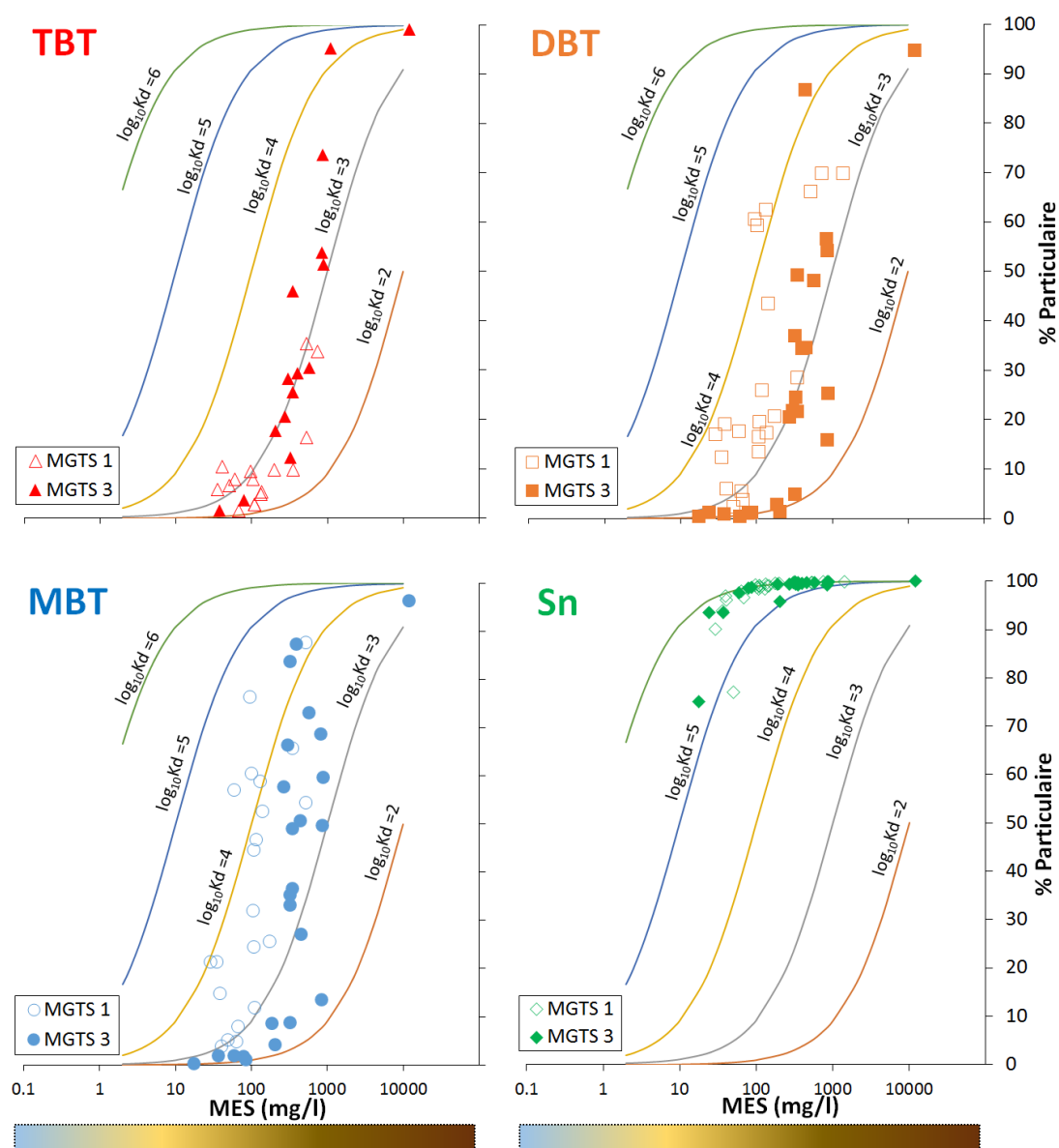


Figure 96 : Evolution de la fraction particulaire et des Kd des BTs et de Sn en fonction des concentrations en MES pour les campagnes MGTS 1 et 3.

L'affinité relative des BTs et Sn pour la phase particulaire ou dissoute montre qu'à chaque étape de la dégradation du TBT vers Sn, le Kd augmente avec $K_{dTBT} < K_{dDBT} \approx K_{dMBT} \ll K_{dSn}$ pour tous les échantillons des profils longitudinaux des campagnes MGTS 1 et MGTS 3 (Figure 96). Ce qui implique que, pendant la dégradation des BTs vers l'état inorganique, l'espèce obtenue a de plus en plus d'affinité avec la phase particulaire. L'évolution du Kd pour chaque espèce montre que les produits de dégradation du TBT sont potentiellement de moins en moins biodisponibles dans la colonne d'eau et donc potentiellement moins toxiques (Briant et al., 2013) pour les organismes (hors fouisseurs).

c. Distribution spatiale du coefficient de partage Kd dans l'estuaire de la Gironde

La distribution spatiale des $\log_{10}K_d$ de chaque BTs et de Sn en fonction du gradient de salinité lors des campagnes MGTS 1 et MGTS 3 est représentée sur la Figure 97a,b. Les $\log_{10}K_d$ de Sn ont un comportement (diminution en amont et en aval) et des teneurs similaires pour les deux campagnes MGTS 1 et 3 ($K_{d\text{moy}} = 5,8 \pm 0,3$; Figure 97a,b).

A débit moyen (MGTS 1), la représentation des $\log_{10}K_d$ des BTs ne montre aucun comportement significatif selon le gradient de salinité (Figure 97a). En revanche, en étiage (MGTS 3), les $\log_{10}K_d$ des BTs semblent relativement constants pour $0 < S < 20$ avec $\log_{10}K_{d\text{TBT}} = 3,2 \pm 0,4$ l/kg, $\log_{10}K_{d\text{DBT}} = 3,0 \pm 0,6$ l/kg et $\log_{10}K_{d\text{MBT}} = 3,3 \pm 0,5$ l/kg (Figure 97b) puis ils diminuent brusquement pour $S < 20$ avec $\log_{10}K_{d\text{TBT}} = 2,3 \pm 0,9$ l/kg, $\log_{10}K_{d\text{DBT}} = 2,2 \pm 0,7$ l/kg et $\log_{10}K_{d\text{MBT}} = 2,4 \pm 0,7$ l/kg (Figure 97b).

Afin d'identifier si le comportement en phase solide et liquide des BTs dépend de la salinité et/ou de la position de l'échantillon dans l'estuaire, les $\log_{10}K_d$ sont représentés en fonction des Points Kilométriques depuis Bègles (PK-5) jusqu'à l'embouchure (Figure 97c,d) pour les deux campagnes. La rencontre de la masse d'eau océanique change de façon nette la répartition des espèces butylées qui montrent une plus forte affinité avec la phase dissoute lorsque la salinité est $S \geq 15$ (Figure 97c,d).

Il semble difficile d'identifier si la répartition des espèces est influencée par leur distribution spatiale ou par la salinité. Néanmoins, le comportement des espèces butylées pourrait dépendre de la nature des particules fluviales ou océaniques et/ou de sources ponctuelles d'apport en BTs_d. Ainsi, en période d'étiage, on observe un changement de comportement des BTs qui pourrait être attribué à une diminution des particules contaminées en BTs lors de la dilution par les eaux océaniques moins chargées et/ou un apport de BTs_d vers le PK70 et/ou à un processus de désorption des particules (chlorocomplexation) provoqué par la rencontre des eaux marines plus en amont dans l'estuaire. Ce comportement de K_d pour les BTs est à l'inverse du comportement de Cd dont les $\log_{10}K_d$ augmentent principalement par dilution avec les eaux océaniques moins concentrées en Cd_d pour $S \geq 15$ à 20.

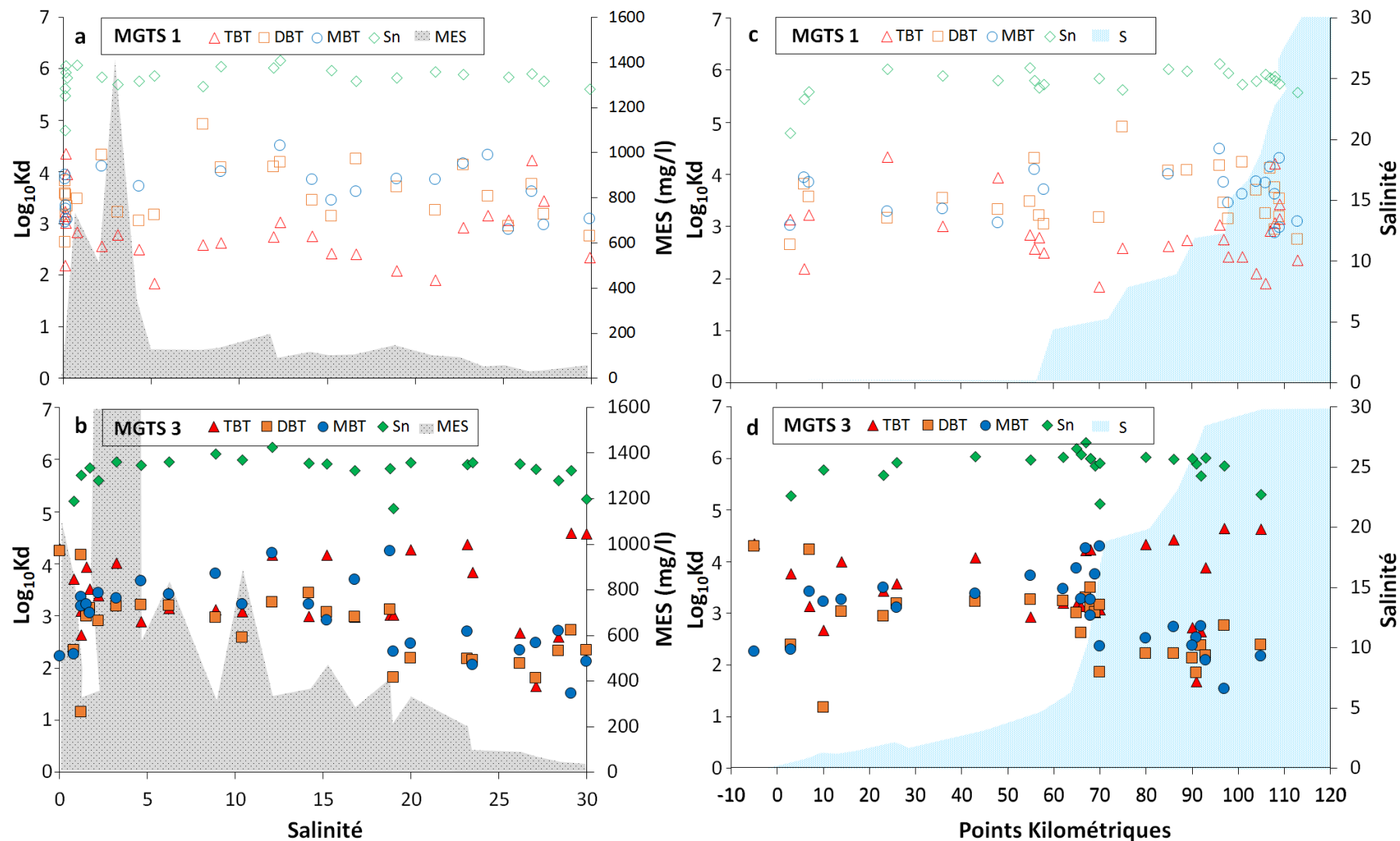


Figure 97 : Coefficients de partage entre la phase particulaire et la phase dissoute ($\log_{10}K_d$) du TBT (losanges rouges) et de ses produits de dégradation (DBT : carrés oranges ; MBT : ronds bleus ; Sn : losanges verts) avec les MES (a,b) et l'intrusion d'eau marine (salinité ; c,d), le long de l'estuaire de la Gironde (Points Kilométriques) pour les campagnes MGTS 1 (a,c) et MGTS 3 (b,d).

La salinité revêt une importance majeure dans la détermination de la spéciation et du comportement de nombreux contaminants dans les estuaires. Cependant, les données publiées sur les effets de la salinité sur le partitionnement TBT sont limitées et parfois contradictoires. En effet, Harris et al. (1996) et Unger et al. (1988) ont indiqué que les valeurs de K_d diminuent ou augmentent avec une salinité élevée. Langston et Pope (1995) expliquaient alors que ces résultats, apparemment contradictoires, pourraient être artificiels en raison des procédures expérimentales adoptées. L'utilisation de sédiments séchés à différentes concentrations et le choix des milieux (eau distillée / eau potable et eau de mer naturelle) pour les dilutions de l'eau de mer sont des sources possibles de divergence entre ces deux études antérieures et soulignent la nécessité d'expérimentation avec des sédiments naturels. Langston et Pope (1995) ont donc réalisé des tests avec des eaux et des sédiments naturels et leurs résultats indiquaient une faible solubilité du TBT, avec un K_d bas pour de faibles salinités et une forte solubilité pour un pH neutre. De plus, leur étude a mis en évidence les caractères à la fois des ions métalliques et des matériaux hydrophobiques chez le TBT. Unger et al. (1988) allaient même jusqu'à trouver une dépendance de K_{dTBT} de la salinité, similaire à celle de K_{dCd} dans les sédiments du Rhin (Salomons et Förstner, 1984). Ils émettaient alors l'hypothèse d'une sorption du TBT similaire à celle d'un ion métallique (Unger et al., 1988).

Il semble difficile d'établir une répartition généralisée des BTs entre les phases particulières et dissoutes car beaucoup de paramètres environnementaux peuvent influencer le K_d (e.g. concentrations en MES, pH, salinité, teneur en MO ; Hoch et Schwesig, 2004; Langston et Pope, 1995). Les propriétés physico-chimiques opérant dans une région ne sont pas toujours applicables à d'autres environnements. Cela peut expliquer les divergences entre les différents processus qui expliquent le comportement biogéochimique du TBT (Langston et Pope, 1995). Ainsi, de plus en plus d'auteurs s'accordent à dire qu'il est nécessaire d'étudier le K_d de chaque élément pour un environnement donné (Garnier-Laplace et al., 1997) afin de tenir compte des paramètres physico-chimiques et des sources potentielles d'apport en contaminants. Ce sont par ailleurs ces sources que nous tenterons d'identifier par la suite.

3. Etat de dégradation des butylétains dans l'estuaire de la Gironde

La dégradation des BTs dans le système aquatique est réalisée par désalkylation par photolyse UV et/ou dégradation microbienne (Cooney, 1988; Hoch, 2001; Navio et al., 1993) et pour rappel, selon la séquence : TBT → DBT → MBT → Sn. Le degré de l'avancement de la dégradation du TBT est souvent quantifié par l'indice de dégradation (IDB ; Díez et al., 2002; Garg et al., 2009; Pougnet et al., 2014; Rodríguez et al., 2010). Cet indice permet également d'identifier l'existence de sources récentes en TBT et il se décrit par le rapport entre les concentrations des BTs selon l'Équation 15 suivante :

$$\text{Équation 15 : IDB} = \frac{[\text{DBT}] + [\text{MBT}]}{[\text{TBT}]}$$

Les IDB ont été calculés pour les phases dissoutes et particulaires pour les deux campagnes MGTS 1 et 3. Les résultats montrent des IDB dissous compris entre 0,4 et 131 avec une médiane à 2,7 pour MGTS 1 (Figure 98a) et entre 7 et 265 (voire jusqu'à plus de 1000 si l'on tient compte des valeurs inférieures à la LD pour TBT) pour MGTS 3 avec une médiane à 44 (Figure 98b). Dans la phase particulaire, ils sont compris entre 5 et 141 pour MGTS 1 (Figure 98a) et entre 1 et 198 pour MGTS 3 (Figure 98b). Notons que les seuls processus caractérisant un IDB décrit selon l'Équation 15 est une dégradation lente du TBT (principalement dans les sédiments ; de Mora et al., 1995; Viglino et al., 2004) et/ou une source récente en TBT lorsque $\text{IDB} < 1$ (Díez et Bayona, 2009; Pougnet et al., 2014). Dans un système ouvert contaminé par les zones d'activités portuaires, la dégradation des BTs fait augmenter l'IDB vers la mer (e.g. 0,6 à 43,1 ; Pougnet et al., 2014).

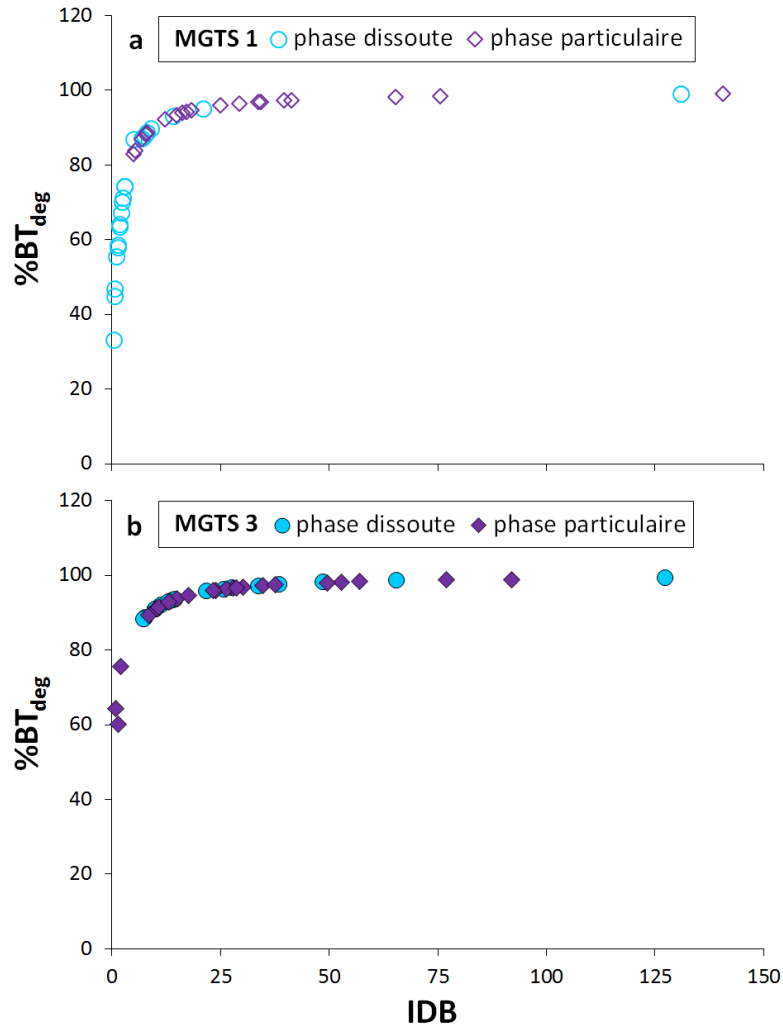


Figure 98 : Relation entre l'indice de dégradation (IDB) et le pourcentage de BTs dégradés (%BT_{deg}) pour les campagnes MGTS 1 (a) et MGTS 3 (b).

Il existe aussi deux autres équations pour représenter la dégradation des BTs, l'Équation 16 (Pouget et al., 2014) et Équation 17 (Díez et Bayona, 2009) peuvent être utilisées :

$$\text{Équation 16 : } IDB_{\text{mod}} = \frac{[Sn_{\text{tot}}] - [Sn_{\text{bdf}}] - [TBT]}{[TBT]}$$

Avec :

- $[Sn_{\text{tot}}]$: Concentration en Sn mesurée dans le milieu
- $[Sn_{\text{bdf}}]$: Bruit de fond géochimique local en Sn_p

$$\text{Et l'Équation 17 : } \%BT_{\text{deg}} = \left[1 - \left(\frac{[TBT]}{[TBT + DBT + MBT]} \right) \right] \times 100$$

Avec

- $\%BT_{\text{deg}}$: Pourcentage de BTs dégradés

L'Équation 16 prend en compte l'intégralité de la chaîne de dégradation du TBT jusqu'à Sn_p . Les IDB_{mod} dans l'estuaire de la Gironde varient entre 5 et 140 pour MGTS 1 et entre 1 et

200 pour MGTS 3 alors qu'ils étaient compris entre 10 et 10 000 pour une précédente étude sur la baie de Toulon (Pouget et al., 2014). Ces faibles valeurs en Gironde s'expliquent par le faible enrichissement en Sn (avec des Sn_{tot} très proches du bruit de fond local/régional). Cette équation est plus appropriée à un milieu fortement contaminé (e.g. Baie de Toulon), où la dégradation du TBT a un fort impact sur l'apport en Sn. Néanmoins, l'Équation 17 permet d'affiner l'état de dégradation à partir de l'Équation 15. Selon cette approche, l'évolution de la dégradation en BT_{sp} est relativement constante le long du gradient de salinité et supérieure à 85% pour les deux campagnes hormis quelques points isolés qui représentent une dégradation d'environ 60% pour MGTS 3. La dégradation des BT_{sd} est relativement constante depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure et supérieure à 90 % pour MGTS 3 mais semble plus variable pour MGTS 1 (30 à 98% de l'aval vers l'amont de l'estuaire).

La représentation des deux méthodes d'estimation de la dégradation des BTs (IDB et $\%BT_{deg}$) montre que le $\%BT_{deg}$ atteint un plateau de dégradation maximale pour un IDB compris entre 25 et 50 (Figure 98). Pour des $IDB < 1$, le $\%BT_{deg}$ est déjà de 30 à 50% dans la phase dissoute pour MGTS 1 (débit moyen ; Figure 98a) et de 65% dans la phase particulaire pour MGTS 3 (débit d'étiage ; Figure 98b). Ainsi, dans l'estuaire de la Gironde, une contamination récente en TBT_d sera potentiellement très rapidement dégradée en condition de débit moyen. Le TBT_p en condition d'étiage suivra potentiellement deux étapes (i) dissolution puis (ii) dégradation.

Néanmoins, ces deux méthodes, pour des fortes valeurs en IDB, ne permettent pas d'identifier une source ancienne en TBT fortement dégradée ou un effet de sources plus ou moins récentes en MBT et DBT indépendantes du TBT.

Des comportements différents existent donc entre les espèces BTs selon qu'elles soient en phase dissoute ou particulaire ou encore selon le gradient de salinité et/ou les conditions hydriques des campagnes de prélèvements MGTS 1 et MGTS 3. Dans ce qui suit, nous tenterons d'identifier les facteurs de contrôle afin de mieux comprendre les grandes tendances dans la répartition des espèces butylées.

4. Etude des corrélations entre les butylétains et les paramètres environnementaux

a. Corrélations entre les butylétains en phases dissoute et particulaire

Afin d'affiner la compréhension des processus communs de comportement entre les BTs (TBT, DBT et MBT) dissous et particulaires, des tests de corrélation de Pearson ont été réalisés (dont seulement les coefficients de détermination R^2 sont présentés dans les Tableau 21, Tableau 22 et Tableau 23, sachant que toutes les corrélations trouvées sont positives). Ces tests ont été réalisés séparément par campagne, avec MGTS 1 en vert et MGTS 3 en saumon. Les corrélations significatives, présentant un niveau de confiance de 95 % ($p < 0,05$), sont représentées par le symbole * et les corrélations significatives présentant un niveau de confiance de 99 % ($p < 0,01$), sont représentées par le symbole **.

Le Tableau 21 présente les tests de corrélation de Pearson entre les BTs (TBT, DBT et MBT) dissous et particulaires effectués sur l'ensemble du gradient de salinité ($0 < S < 30$). Les tests réalisés sur les concentrations en BTs de la mission MGTS 1, en condition de débit moyen (MGTS 1 ; $Q = 1203 \text{ m}^3/\text{s}$), mettent en évidence un lien significatif mais relativement faible entre le DBT_d et le MBT_d ($R^2 = 0,50$; Tableau 21). Le DBT_p et le MBT_p montrent, quant à eux, une corrélation significative et forte de l'évolution de leurs concentrations dans l'estuaire ($R^2 = 0,81$; Tableau 21). Les corrélations entre les autres espèces en phase dissoute et particulaire ne montrent aucune autre corrélation significative (Tableau 21).

Les résultats de la campagne MGTS 3, réalisée en période d'étiage (MGTS 3 ; $Q = 248 \text{ m}^3/\text{s}$), montrent qu'il existe des corrélations significatives mais faibles entre le TBT_d et ses produits de dégradation le DBT_d et le MBT_d ($R^2 = 0,27$ et $R^2 = 0,37$ respectivement ; Tableau 21). En revanche, on constate que l'évolution des concentrations en MBT_d est liée ($R^2 = 0,70$) à celle du DBT_d (Tableau 21). Aucune autre corrélation n'est remarquée entre les espèces en phase particulaire. Ainsi, nous venons de montrer que, quelle que soit la campagne (et donc les conditions hydrologiques), de fortes corrélations existent entre les concentrations en DBT et MBT, mettant en évidence la dégradation du DBT en MBT dans les deux fractions. La faible corrélation entre TBT_d et DBT_d pour MGTS 3 ($R^2 = 0,27$; Tableau 21) ainsi que l'absence de corrélation entre le TBT et le DBT nous amènent à émettre deux hypothèses :

- La vitesse de dégradation plus lente du DBT permet d'observer plus facilement son lien avec le MBT particulièrement en phase particulaire (Maguire et al., 1983) et/ou

- Il existe une source d'apport en DBT dans l'estuaire, indépendante de la dégradation du TBT qui fausse la corrélation entre les deux espèces et/ou d'autres conditions qui optimisent la dégradation du DBT vers le MBT (e.g. STEU ; Chahinian et al., 2013; Sabah et al., 2016).

Tableau 21 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m³/s) et MGTS 3 (248 m³/s) pour tout le gradient de salinité et de turbidité. Les coefficients de détermination (R²) non significatifs sont en gris.

	TBT _d	DBT _d	MBT _d	TBT _p	DBT _p	MBT _p	
TBT _d		0,27**	0,37**	0,00	0,00	0,01	MGTS 3 248 m ³ /s
DBT _d	0,01		0,70**	0,00	0,00	0,02	
MBT _d	0,07	0,50**		0,00	0,00	0,00	
TBT _p	0,00	0,01	0,06		0,01	0,02	
DBT _p	0,00	0,01	0,01	0,03		0,00	
MBT _p	0,00	0,01	0,00	0,05	0,81**		
MGTS 1 - 1203 m ³ /s							

Des corrélations entre les BTs dissous et particulaires pour des salinités <15 et des teneurs en MES>200 mg/l (Tableau 22) et des salinités >15 et des teneurs MES<200 mg/l (Tableau 23) ont été effectuées pour distinguer ainsi un estuaire amont/central plus turbide et un estuaire central/aval plus clair. Ces distinctions font apparaître de nouvelles corrélations.

Ne considérant que les coefficients de détermination (R²) significatifs (*p<0,05 et **p<0,01), dans le cas où S<15 et MES>200 mg/l (Tableau 22), nous observons, pour les deux campagnes, des corrélations très fortes (R²=0,80) entre le DBT_d et MBT_d. Des corrélations identiques sont observées entre ces deux espèces dans la phase particulaire mais seulement pour MGTS 1 (débit moyen). Ces corrélations pourraient représenter la dégradation du DBT vers le MBT et/ou des sources communes. Des relations sont observées entre DBT_p et MBT_d (Tableau 22). Dans ce cas, il semblerait que, dans des conditions de débit moyen (MGTS 1), les fortes concentrations (MES>200 mg/l), indicatrices dans certains cas de la présence du bouchon vaseux, sont un facteur favorable à des processus de désorption/dégradation et/ou dégradation/désorption de DBT_p vers MBT_d (R²=0,77), les changements de fractions pouvant être réversibles ; e.g. bassin de lagune ; Sabah et al., 2016) et cumulés à de la dégradation (débutylation ; Ophithakorn et al., 2016). En effet, dans le cas de l'étude des processus intervenant dans les répartitions des BTs dans des boues de rejet de STEU, Ophithakorn et al. (2016) ont mis en évidence que la transformation et l'emplacement des trois espèces diffèrent

en fonction des différentes conditions de dilution des boues, d'épandage de TBT et de durée de test. Après dilution des boues de lagune, la désorption (désalkylation) rapide du TBT des boues a été observée, augmentant le DBT_d et la MBT_d en phase liquide. La nature du diluant (c'est-à-dire l'eau du robinet ou la solution saline) semblait influencer légèrement le comportement des boues. Ainsi, leurs tests ont démontré que les espèces sorbées pouvaient être remobilisées et transformées après une dilution. Ce constat est confirmé par l'étude de Tessier et al. (2007) qui a montré clairement que la dégradation du TBT par la débutylation séquentielle n'est pas la seule voie pour l'élimination des BTs dans les milieux aquatiques. Le partage des différentes BTs dans les différents compartiments des microcosmes biotiques a mis en évidence que le biote représente un puit important pour TBT dès le premier jour d'exposition. Les corrélations trouvées ainsi que les manquantes renforcent l'idée que les concentrations en BTs trouvées dans l'estuaire de la Gironde décroissent dans cet ordre : $MBT > DBT > TBT$. Ce constat ne peut pas être seulement dû à la dégradation d'une source ancienne en TBT.

A l'inverse, dans des conditions d'étiage (MGTS 3), ce seraient les faibles salinités ($S < 15$) qui influenceraient la corrélation (avec un $R^2 = 0,30$ significatif mais faible). De plus, un phénomène de désorption ou d'adsorption de DBT entre les phases solide/liquide pourrait expliquer la corrélation trouvée entre DBT_p et DBT_d avec la salinité en étiage (MGTS 3 ; Tableau 22) comme observé par Berto et al. (2007) pour le lac de Venise.

Selon cette même démarche, les corrélations des BTs ont été effectuées pour des salinités supérieures à 15 et des concentrations en MES inférieures à 200 mg/l (Tableau 23), laissant apparaître des corrélations moindres, comparativement aux précédentes conditions ($S < 15$ et $MES > 200$ mg/l). Les corrélations entre DBT_d et MBT_d sont plus faibles ($R^2 = 0,20$ et $R^2 = 0,40$) pour les deux campagnes MGTS, quelle que soit l'influence de la salinité ou des concentrations en MES. Il en est de même pour les corrélations entre DBT_p et MBT_p , pour MGTS 1, dont le coefficient de détermination est plus élevé avec les $MES < 200$ mg/l ($R^2 = 0,82$), comme vu précédemment pour $MES > 200$ mg/l (Tableau 22), qu'avec la salinité ($R^2 = 0,68$).

Tableau 22 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m³/s) et MGTS 3 (248 m³/s). Les valeurs bleues représentent les coefficients de détermination (R²) pour les salinités < 15 et les valeurs oranges pour des concentrations en MES >200 mg/l. Les coefficients de détermination (R²) non significatifs sont en gris.

$S < 15$ MES >200 mg/l	TBT _d	DBT _d	MBT _d	TBT _p	DBT _p	MBT _p	
TBT _d		0,01 0,02	0,01 0,00	0,05 0,03	0,06 0,05	0,01 0,00	MGTS 3 248 m ³ /s
DBT _d	0,03 0,02		0,80** 0,93**	0,01 0,01	0,49** 0,01	0,00 0,02	
MBT _d	0,08 0,00	0,80** 0,85*		0,10 0,02	0,30* 0,01	0,05 0,01	
TBT _p	0,01 0,54	0,03 0,02	0,27* 0,21		0,02 0,02	0,02 0,02	
DBT _p	0,01 0,16	0,00 0,71	0,00 0,77*	0,00 0,00		0,01 0,00	
MBT _p	0,00 0,17	0,00 0,53	0,00 0,73	0,01 0,06	0,93** 0,82*		
MGTS 1 - 1203 m ³ /s							

Tableau 23 : Corrélations entre les BTs (TBT, DBT et MBT) en phase dissoute et particulaire pour les campagnes MGTS 1 (1203 m³/s) et MGTS 3 (248 m³/s). Les valeurs bleues représentent les coefficients de détermination (R²) pour les salinités >15 et les valeurs oranges pour des concentrations en MES < 200 mg/l. Les coefficients de détermination (R²) non significatifs sont en gris.

$S > 15$ MES <200 mg/l	TBT _d	DBT _d	MBT _d	TBT _p	DBT _p	MBT _p	
TBT _d		0,23 0,58*	0,37* 0,43	0,00 0,03	0,04 0,13	0,02 0,41	MGTS 3 248 m ³ /s
DBT _d	0,01 0,01		0,48* 0,70*	0,00 0,00	0,04 0,00	0,11 0,20	
MBT _d	0,18 0,08	0,66** 0,58**		0,01 0,24	0,04 0,02	0,06 0,26	
TBT _p	0,00 0,00	0,01 0,01	0,00 0,06		0,31 0,26	0,09 0,30	
DBT _p	0,03 0,00	0,11 0,04	0,11 0,04	0,09 0,03		0,02 0,23	
MBT _p	0,04 0,00	0,04 0,04	0,11 0,02	0,18 0,05	0,68** 0,82**		
MGTS 1 - 1203 m ³ /s							

b. Analyse statistique multivariée (ACP)

• Principe de l'analyse

L'objectif de l'analyse statistique multivariée est d'identifier d'éventuelles corrélations entre les variables (e.g. paramètres environnementaux, concentrations analysées) et les individus (sites) dans un nouveau repère dont les axes (1, 2, ...) sont calculés à partir des valeurs

et vecteurs propres de la matrice de corrélation. Ces nouveaux axes représentent de nouvelles variables indépendantes les unes des autres. La projection des anciennes variables est effectuée dans ce nouveau repère (ainsi que les individus représentés plus tard dans la Figure 103) afin d'analyser les éventuelles corrélations. L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel R et devient pertinente lorsqu'un petit nombre d'axes ou composantes principales (CP) permettent de synthétiser le maximum de l'information.

Les variables (concentrations des espèces en BTs et les paramètres physico-chimiques) sont projetées dans un cercle de rayon 1 ($R=1$) appelé cercle des corrélations. Plus une variable est proche du bord du cercle (longueur du vecteur), mieux elle est corrélée avec la CP la plus proche du vecteur constituant ce plan. Le cercle permet également de voir la corrélation ou la liaison entre les variables. La corrélation entre deux variables est égale au cosinus de l'angle formé par leurs vecteurs. Ainsi, plus cet angle est petit plus la corrélation est forte. Des corrélations négatives sont observées lorsque les vecteurs des variables vont dans des directions opposées. Le principal objectif de ces ACP sera donc de mettre en évidence des affinités entre le comportement des BTs et la dynamique des paramètres environnementaux qui subsistent dans le milieu estuarien Girondin.

- ACP des butylétains dans l'estuaire de la Gironde

Dans cette étude, deux ACP ont été réalisées (Figure 99). La première pour la campagne MGTS 1 (condition de débit hydrique moyen ; $1203 \text{ m}^3/\text{s}$) et la seconde pour la campagne MGTS 3 (condition hydrique d'étiage ; $248 \text{ m}^3/\text{s}$). Pour différencier l'identité des CP entre les deux campagnes, on a appelé les axes CP pour MGTS 1 et CP' pour MGTS 3 car les composantes n'ont pas toujours les mêmes significations.

Les individus représentent les sites de prélèvements (PK) des échantillons et les variables sont les concentrations en BTs et Sn dissous et particulaires ainsi que les différents paramètres géochimiques environnementaux (matière en suspension : MES ; pH ; carbone organique particulaire exprimé en % dans les MES : COP ; carbone organique dissous : COD ; salinité : S ; température : T ; chlorophylle-a : Chl-a et phéopigments : Pheo).

Les trois premières composantes des campagnes MGTS 1 (CP1 : 27 %, CP2 : 20 % et CP3 13 %) et MGTS 3 (CP1' : 33 %, CP2' : 17 % et CP3' : 10 %) n'expliquent qu'environ

60 % des variables, ce qui tend à démontrer que la distribution spatiale des BTs en phases dissoutes et particulaires ne s'explique pas aisément par l'ensemble des facteurs testés.

L'ACP de la campagne MGTS 1 montre que :

- MBT_d et DBT_d semblent corrélés avec le pH, COP et le rapport Chlorophylle a sur la concentration en MES. Les plus fortes valeurs de COP % sont situées hors du bouchon vaseux, en amont et en aval et comportent une part de carbone organique labile (avec un rapport $Chl-a/[MES]$ élevé), contrairement aux faibles teneurs de COP (~1,5 %), mesurées classiquement dans le bouchon vaseux (Etcheber et al., 2007), représentant un COP réfractaire. La part labile de COP est minéralisée, en produisant du CO_2 qui pourrait contribuer à abaisser le pH. La dégradation de ce COP et/ou le fait que nous soyons dans une partie de l'estuaire avec une forte réactivité géochimique pourrait expliquer la présence (libération) de DBT_d et MBT_d ou uniquement la présence de DBT_d qui ensuite se dégraderait en MBT_d . Ce constat semble indiquer que CP1 représenterait les processus physico-chimiques (liés à la production ou dégradation des COP-COD avec les variations de pH).
- L'axe 2 serait porté par les formes particulaires du MBT et DBT. La position de ces deux formes sur l'axe 2 tendrait à indiquer que les formes particulaires n'ont aucun lien avec les formes dissoutes. Les autres paramètres sont faiblement portés par les axes 1 et 2 (faible saturation des variables selon les axes factoriels), l'axe 3 n'apportant pas plus d'information.

L'ACP de la campagne MGTS 3 est très différente de MGTS 1 (Figure 99) et montre que :

- L'axe 1 est porté par la salinité S, MBT_d , DBT_d , rapport $Chl-a/MES$ et plus modérément par TBT_d et Sn_p . L'axe 1 (CP1) illustrerait le gradient amont – aval ; l'estuaire aval (avec les plus fortes salinités) serait caractérisé par de fortes concentrations dissoutes des BTs, comme nous l'avions précédemment signalé.
- Les MES, les phéopigments (et les teneurs en chlorophylle-a exprimées en $\mu g/l$, non représentées sur les ACP) d'un côté et COP et pH et TBT_p sont portés par les axes 1 et 2. La chlorophylle-a est connue pour être un proxy de blooms phytoplanctoniques qui se produisent en l'absence de forte turbidité. Cependant, si les teneurs de $Chl-a$ (en $\mu g/l$) sont effectivement supérieures pour les fortes turbidités, comme déjà observé par

Irigoien et Castel (1997) en Gironde, la concentration relative (exprimée en $\mu\text{g/g}$ de MES) diminue fortement pour les fortes MES.

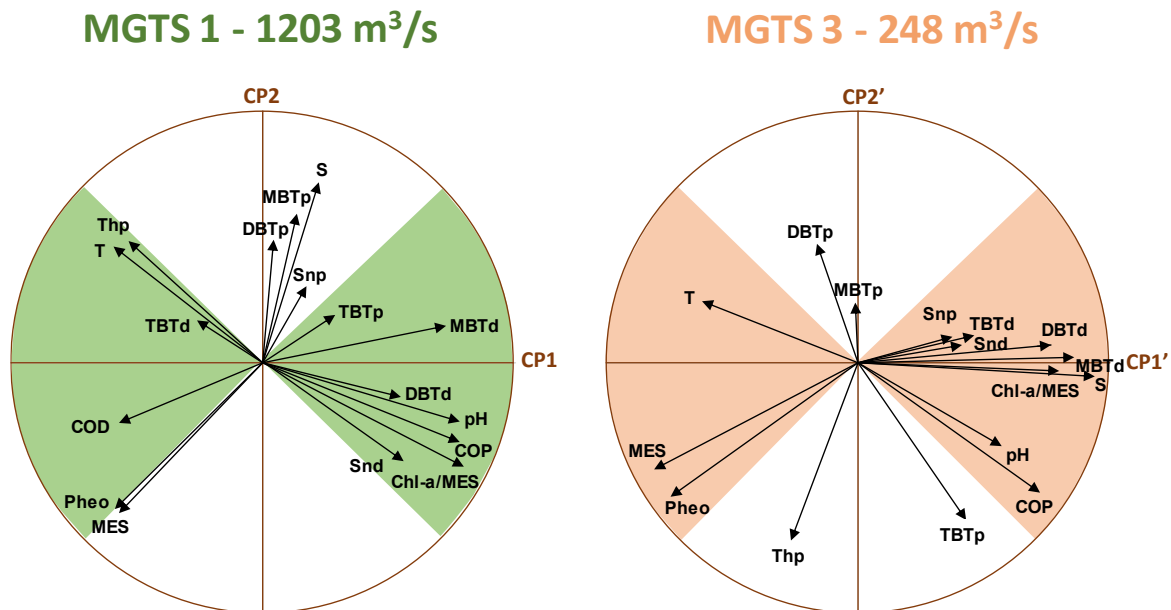


Figure 99 : Résultats de l'ACP appliquée aux échantillons des profils longitudinaux des campagnes MGTS 1 (1203 m³/s) et MGTS 3 (248 m³/s), présentés par les cercles des corrélations dans les plans factoriels des composantes principales (MGTS 1) et CP1' à CP3' (MGTS 3). Les zones colorées sont des indicatifs visuels du lien des variables avec chaque CP.

En conclusion, cette partie de travail statistique a montré des corrélations fortes entre le DBT et le MBT dissous et particulaire, en liaison avec la salinité (Tableau 22) qui apparaîtrait comme un paramètre ou un proxy important. Il est complexe d'interpréter les résultats des corrélations entre les différentes espèces dissoutes et particulaires car l'apport des BTs peut avoir des origines diverses telles que les rejets urbains ou industriels, le lessivage des sols agricoles ou urbains et les activités maritimes portuaires et à cela s'ajoutent des processus biologiques ou photochimiques ou encore les affinités de liaisons. Les deux campagnes montrent néanmoins des résultats d'ACP différents suggérant que l'hydrologie (campagne en étiage versus campagne à débit moyen) influençant les temps de résidence et de mélange pourrait être un facteur de contrôle supplémentaire. Les concentrations particulières en BTs ne semblent pas s'expliquer par les paramètres environnementaux testés, avec des distributions aléatoires, qui pourraient s'expliquer par l'existence de sources ponctuelles (e.g. dragages de sédiments des ports, etc.).

IV. Identification des zones de contamination potentielle en butylétains dans l'estuaire de la Gironde

1. Distribution spatiale des concentrations en butylétains et étain inorganique en fonction des Points Kilométriques

La présence des BTs dissous et particuliers dans l'estuaire de la Gironde est uniquement d'origine anthropique. Ainsi, l'observation de la répartition spatiale des concentrations des différentes espèces butylées permet de localiser potentiellement les sources ponctuelles de ces contaminants.

a. Butylétains dans la phase dissoute

Dans le but de mieux comprendre la distribution des BT_{sd} et de Sn_d et d'identifier les sources potentielles d'apport en contaminants, les concentrations peuvent être représentés géographiquement, selon les Points Kilométriques (PK), depuis Bordeaux (PK0) jusqu'à l'embouchure (Figure 100).

Lors de la campagne MGTS 1, les concentrations en TBT_d les plus basses se situent en amont de l'estuaire (0,12 ng(Sn)/l en moyenne de PK0 à PK60 ; Figure 100a). Ces concentrations augmentent d'un facteur 2 vers l'estuaire aval (0,23 ng(Sn)/l en moyenne pour PK>60 ; Figure 100a) et coïncident avec l'augmentation de la salinité et la diminution des concentrations en MES (Figure 100i). En étiage (MGTS 3), on observe la légère augmentation des concentrations en TBT dissous vers l'embouchure (Figure 100a). Les niveaux de base de DBT et MBT dissous sont plus élevés pour MGTS 3 avec des valeurs élevées en amont et surtout après le PK60 (Figure 100c,d,e,f). La localisation (PK>60) de ces valeurs plus fortes correspond à la masse d'eau de forte salinité et de basse turbidité (Figure 100j). Une tendance exponentielle pourrait représenter l'évolution spatiale des concentrations en DBT, MBT et Sn dissous pour MGTS 3. Les concentrations en Sn_d montrent une augmentation entre le pôle fluviale (i.e. moyenne annuelle mesurée à La Réole 5+/- 3ng/l) et les premières concentrations de Sn_d à PK0 (~111 ng/l pour MGTS 1 et 41 ng/l pour MGTS 3 ; Figure 100g,h). Ces fortes valeurs diminuent vers le PK55 et PK65 (~10 ng/l en moyenne pour MGTS 1 et MGTS 3). Une augmentation plus nette est également observée à partir de PK60 pour MGTS 1 et à partir de PK70 pour MGTS 3. Les concentrations en Sn_d peuvent alors atteindre des niveaux entre 3 fois pour MGTS 1 et 10 fois pour MGTS 3 plus fortes que le pôle eau de mer (i.e. Lacanau, estimé à 5 ng/l).

Rappelons que le front d'eau marine ($S > 1$) apparaît aux environs du PK50 pour la campagne MGTS 1 alors que l'intrusion d'eau salée arrive beaucoup plus en amont (PK0) au cours de la campagne MGTS 3 en étiage (Figure 100i,j).

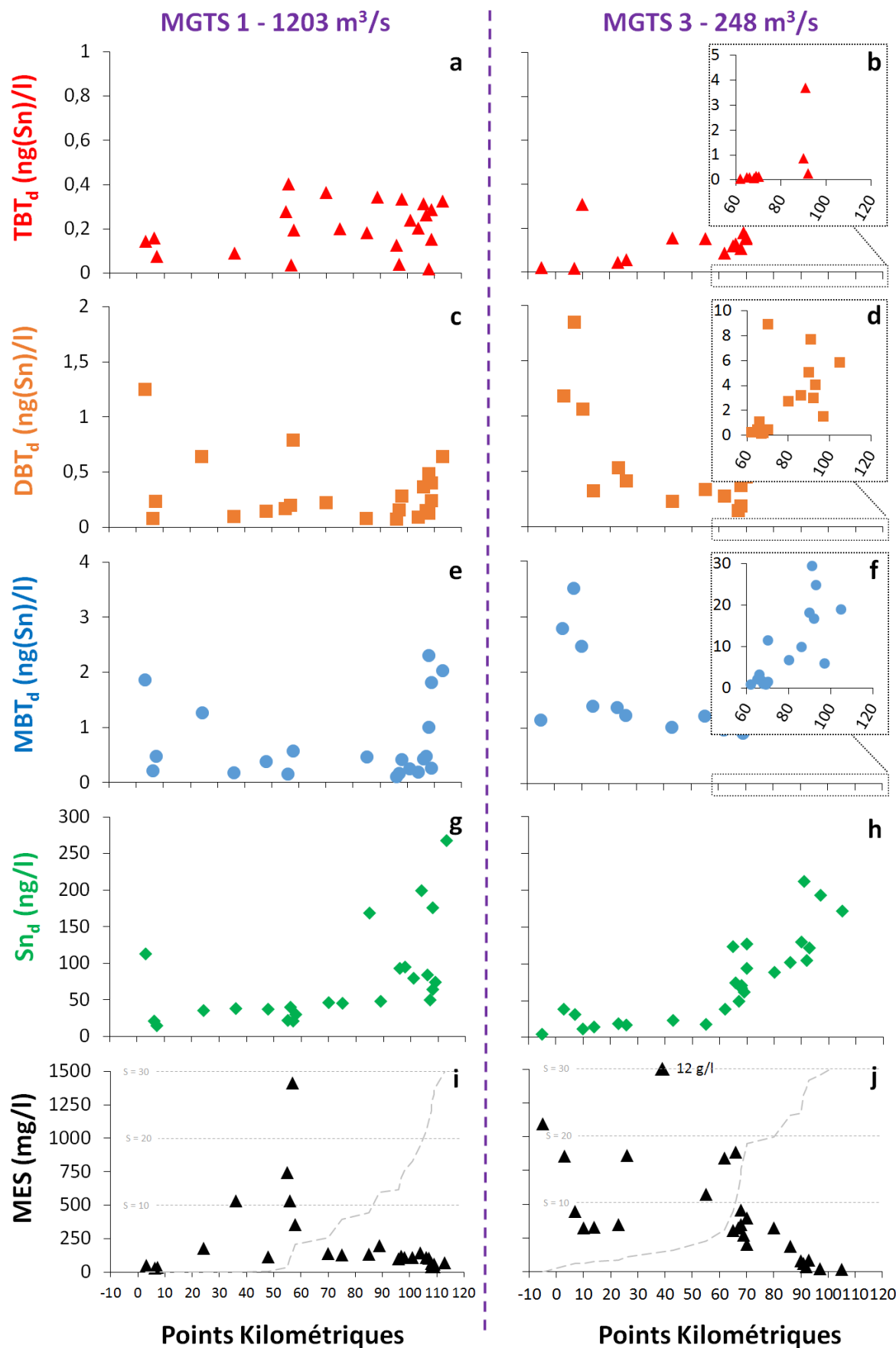


Figure 100 : Distribution des concentrations en BTs dissous (TBT_d(a,b), DBT_d(c,d) et MBT_d(e, f)), en Sn dissous (Sn_d (g,h)) et en matières en suspension (MES (i,j)) avec la salinité (S ; traits gris discontinus), en fonction des Points Kilométriques (PK) depuis Bordeaux (PK 0) jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m³/s ; à gauche) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m³/s ; à droite).

b. Butylétains dans la phase particulaire

Lors de la campagne MGTS 1, les concentrations en TBT_p montrent une répartition spatiale homogène depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure, avec une légère augmentation à PK109 (0,41 et 0,44 ng(Sn)/g ; Figure 101a). Pour MGTS 3, les concentrations moyennes sont de 0,15 ng(Sn)/g et cinq valeurs clairement plus fortes sont constatées, à PK-5 (0,45 ng(Sn)/g), PK43 (1,6 ng(Sn)/g) et aux PK90, 97 et 105 (0,43, 0,38 et 0,37 ng(Sn)/g respectivement; Figure 101b).

Les deux anomalies en DBT_p et MBT_p mesurées lors de MGTS 1 à S=8 et S=23 (Figure 101c,e) sont localisées à PK75 et PK107 (Figure 101c,e), respectivement. Pour MGTS 3, le pic à 27,2 ng(Sn)/g se trouve à PK7 (Figure 101d) et les trois valeurs fortes en MBT_p (salinité 9, 12 et 19 ; Figure 101f) se trouvent dans la même zone géographique (PK65, PK67 et PK70 ; Figure 101f).

Il a été montré que les variations de concentrations en BTs (TBT, DBT, MBT) particulières ne dépendent pas des variations de salinité dans l'estuaire. Les concentrations pourraient donc être liées à des sources ponctuelles. Les zones influencées par ces sources peuvent s'étaler dans l'estuaire selon la marée (formant une moyenne de concentration le long du gradient de salinité issue d'une source ponctuelle et/ou diffuse) et peuvent également sortir vers la zone côtière. En effet, les anomalies positives en BTs dissous et particuliers sont localisées i) en amont de l'estuaire : à proximité des ports du Bassin à Flot, des sorties de station d'épuration de Bordeaux Métropole et du port de Bassens (PK<10), ainsi que de la zone d'activité du Bec d'Ambes et ii) en aval de l'estuaire (PK>70 ; Figure 10): ports du Verdon, de Royan et de Bonne Anse.

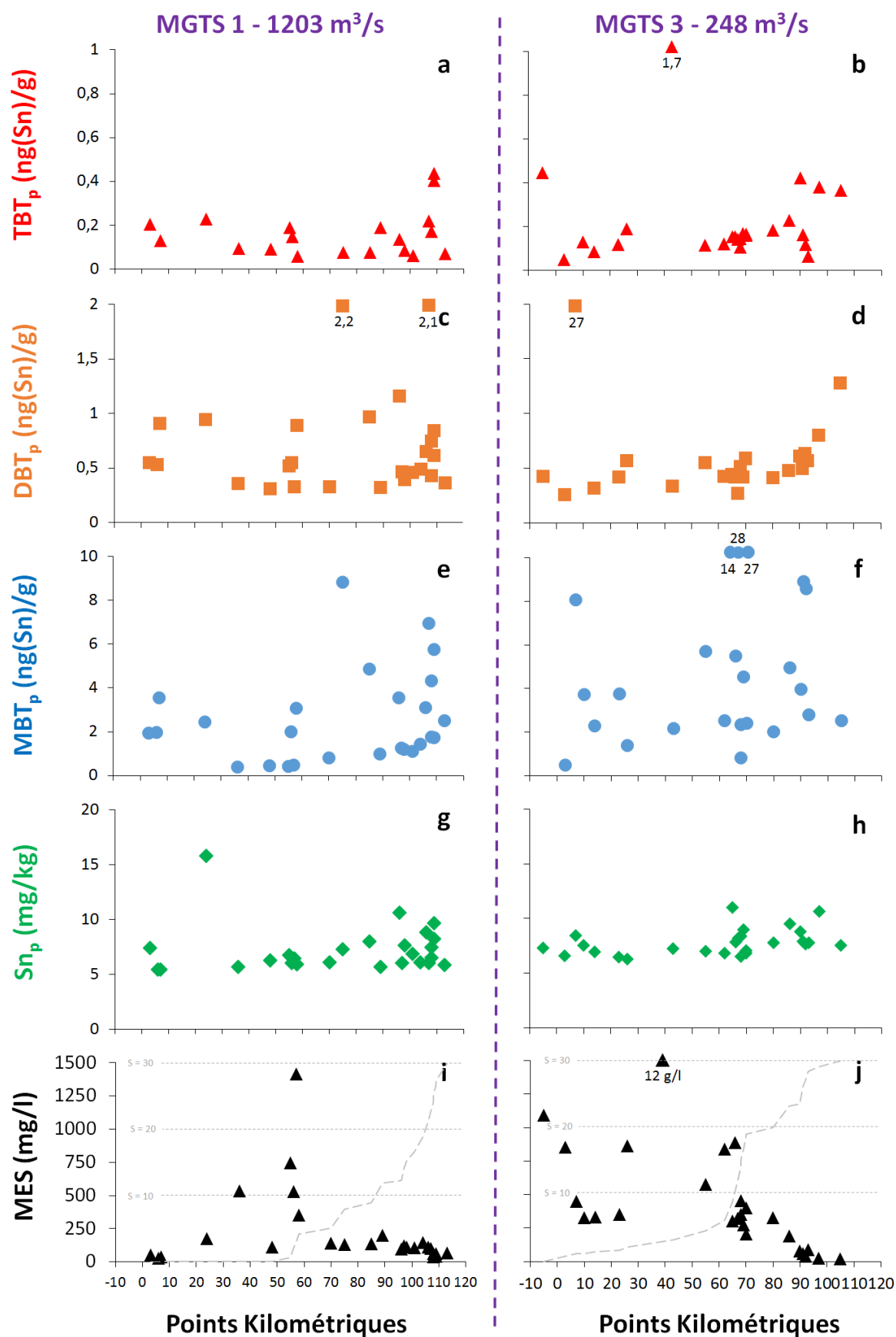


Figure 101 : Distribution des concentrations en BTs particulières (TBT_p(a,b), DBT_p (c,d) et MBT_p(e, f)), en Sn particulaire (Sn_p (g,h)) et en matières en suspension (MES (i,j)) avec la salinité (S ; traits discontinus), en fonction de la distance kilométrique depuis Bordeaux (PK 0) jusqu'à l'embouchure, lors des campagnes MGTS 1 (mars 2014 ; 1203 m³/s) et MGTS 3 (octobre 2015 ; 248 m³/s).

2. Identification des sources potentielles en butylétains

a. Enregistrement historique : qualité des sédiments anciens

Partant du constat que les concentrations en BTs particulaires (en ng(Sn)/g) lors des campagnes SOGIR étaient supérieures en BM qu'en PM et que le TBT est interdit depuis 1982, une de nos premières hypothèses de travail a été de vérifier si les courants de jusant précédant la BM n'étaient pas responsables de la remobilisation de sédiments anciens contaminés.

L'analyse géochimique d'enregistrements sédimentaires, issus de carottage, est un bon moyen de reconstitution de la qualité géochimique passée (>30 ans) des particules véhiculées (e.g. pour les hydrosystèmes français : Grousset et al., 1999 ; Audry et al., 2004 ; Meybeck et al., 2007 ; Grosbois et al., 2012). L'analyse de la distribution verticale des concentrations en métaux dans des carottes du continuum Lot-Garonne-Gironde a montré de forts gradients (Audry et al., 2004 ; Grousset et al., 1999 ; Morelli et al., en prép.) qui ont pu être corrélés aux évolutions temporelles des activités anthropiques dans différentes parties du bassin versant.

L'accumulation rapide et importante de sédiments estuariens implique que ces dépôts soient peu affectés par les procédés de diagenèse et qu'ils procurent un enregistrement historique des arrivées en ETM permettant de retracer l'évolution des pressions anthropiques et définir le bruit de fond géochimique ambiant. Toutefois, ceci nécessite une remise en suspension (soit par les courants de la marée, soit par dragages) absente ou très limitée. L'Anse de Macau (en amont de l'Ile Nouvelle et de la quasi-totalité des sites du Médoc), où a été prélevée la carotte GIRHISTO3 (440 cm) en 2011, est une zone propice à la sédimentation des particules issues de l'ensemble du bassin versant de la Gironde. En effet, pour faciliter l'entretien naturel du chenal de navigation, l'Etat fit réaliser en 1862 une digue longitudinale reliant Macau à l'amont de l'Ile Verte, favorisant ainsi l'érosion dans le chenal de navigation et le piégeage de sédiments dans le chenal secondaire de Macau. En vue de la dynamique hydrosédimentaire de l'estuaire de la Gironde on peut supposer que ces particules ont subi les processus biogéochimiques intervenant sur tout le continuum fluvio-estuarien (oxydation de la matière organique, adsorption/désorption, sédimentation).

La datation de cette carotte est en cours ; cependant, les premières indications dont nous disposons, est que la base de la carotte serait plus ancienne que 1900, le niveau à 120 cm serait daté des années ~1950. Cette carotte montre une alternance de sédimentation avec des particules

fines (médiane granulométrique $D_{50} < 10\mu\text{m}$) et de sables ($D_{50} > 200\mu\text{m}$). Des analyses des BTs et Sn dans les sédiments ont été effectuées et comparées aux résultats que nous avons obtenus dans deux carottes prélevées dans la Rade de Toulon (Pouget et al., 2014), fortement contaminée en TBT du fait des activités militaires/navales. Les concentrations en BTs dans les sédiments de la Gironde sont excessivement faibles sur l'ensemble de la carotte. En effet, les concentrations en TBT, DBT et MBT particulières ne dépassent pas leur limite de quantification (LQ) respectivement de 0,17 ng(Sn)/g, 0,10 ng(Sn)/g et 1,26 ng(Sn)/g (sauf quelques rares exceptions pour DBT). Les concentrations des BTs dans la carotte de Macau varient donc entre les limites de détection et de quantification, suggérant que les sédiments anciens ne sont probablement pas une source significative de BTs dans l'estuaire.

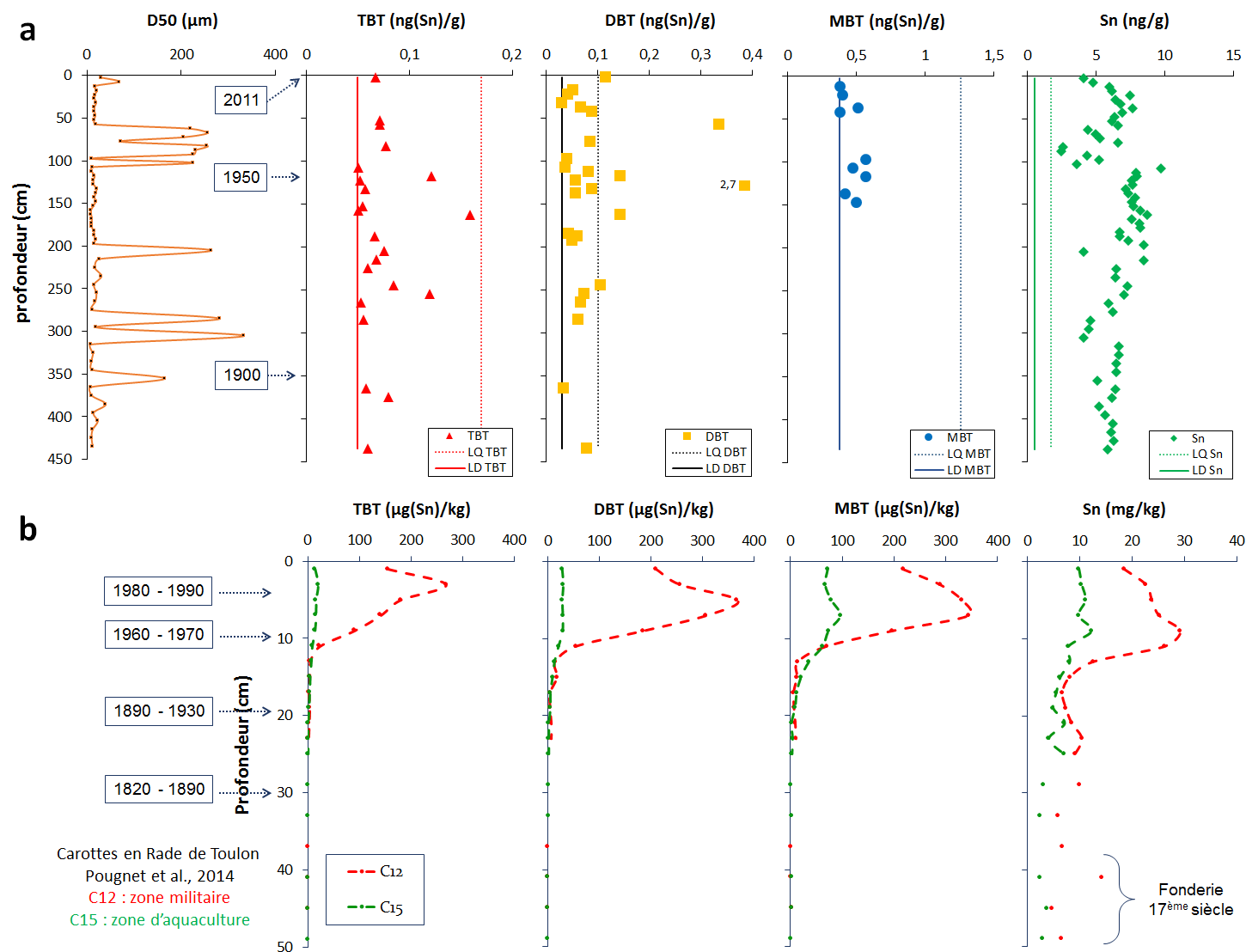


Figure 102 : Comparaison entre deux enregistrements historiques des concentrations en BTs (TBT, DBT, MBT). (a) carotte de l'estuaire central de la Gironde (Anse de Macau) et (b) deux carottes de la Rade de Toulon, l'une en zone militaire (C12 en rouge) en l'autre en zone d'aquaculture (C15 en vert ; Pouget et al., 2014)

b. Projection spatiale des sites de prélèvement (PK) versus corrélations entre les butylétains, étain et les paramètres environnementaux

Dans cette partie, nous avons exploité les résultats de l'analyse statistique correspondant aux projections des sites sur les nouveaux axes CP1 et CP2 de l'ACP (Figure 103) ; nous avons remis les cercles des variables pour une meilleure lisibilité. Les anomalies en BTs se situent principalement au niveau de PK>70 et de quelques PK<10 (Figure 101). Ainsi, les PK ont été classés en deux groupes distincts, les PK<70 (cercles rouges ; Figure 103) et les PK>70 (cercle bleus ; Figure 103).

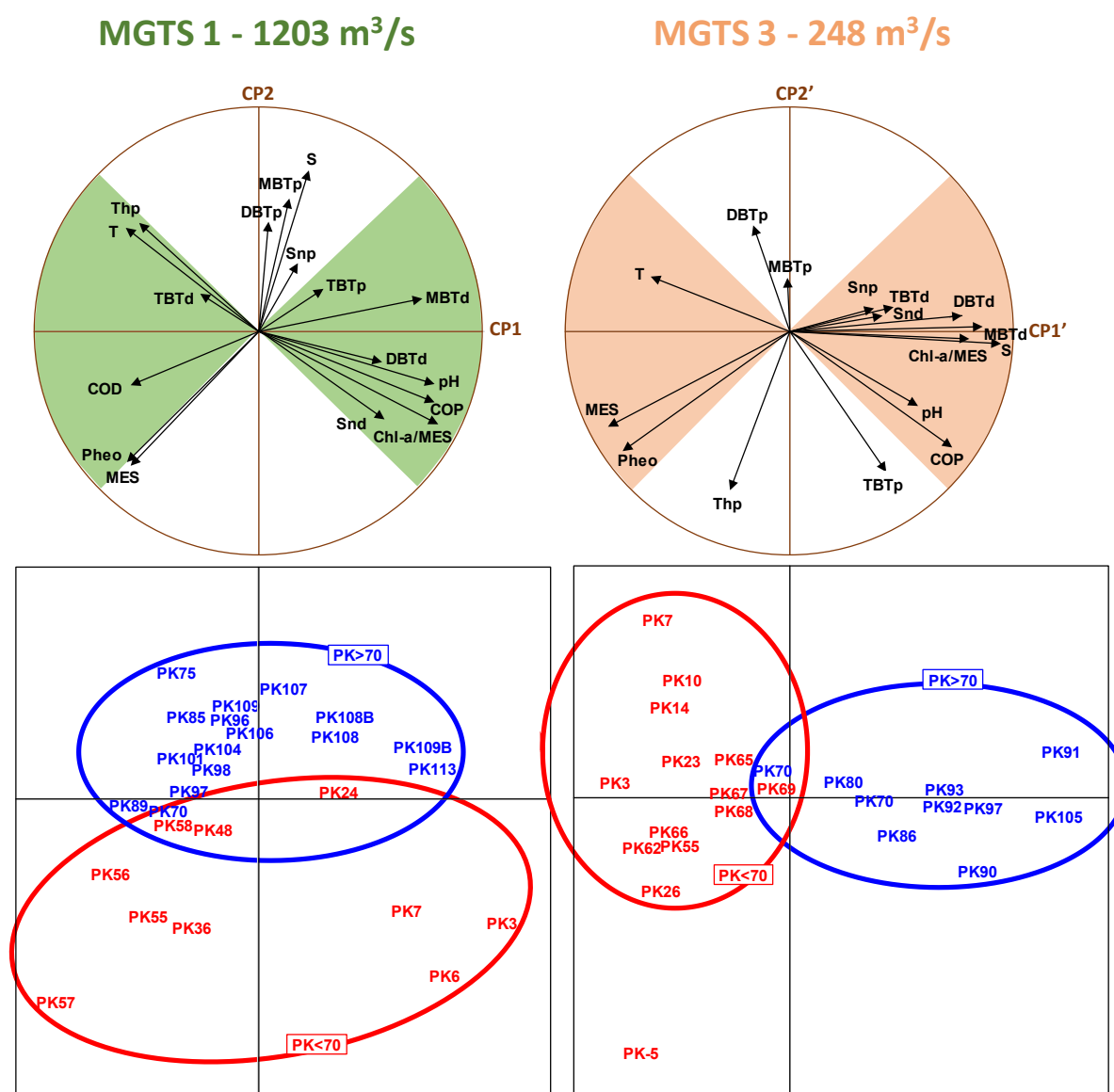


Figure 103 : Projection spatiale des sites de prélèvement (PK) dans le plan factoriel CP1, CP2 (MGTS 1) et CP1' à CP2' (MGTS 3). Les PK sont organisés en deux groupes : inférieurs à 70 km (cercle rouge) et supérieurs à 70 km (cercle bleu). Les cercles de corrélations correspondants ont été reportés.

Lors de la campagne MGTS 1, les PK<70 sont caractérisés plutôt par les paramètres et/ou processus physicochimiques naturels présents dans l'estuaire (MES, Phéo, pH, COP). Néanmoins, on peut soupçonner une source potentielle en DBT_d à PK3, qui ressort de la tendance générale de répartition des PK<70. Le site de prélèvement PK3 reste marginal lors de la campagne MGTS 3 et sort également de la tendance des PK<70 pour la campagne MGTS 1 (cercle rouge ; Figure 103). En période d'étiage, il semble lié à la présence de DBT_p (Figure 103) et de TBT_p (Figure 103). Ainsi, quelles que soient les conditions de débits hydriques, nous avons pu identifier le site PK3 comme étant à l'écart de la tendance générale, probablement lié aux activités portuaires du **port de Bordeaux Bassins à Flots** (Figure 104) comme une source d'apport en BTs dissous et particuliers (principalement TBT et DBT). Ce port est actuellement en travaux mais l'une de ses activités principales est la réparation navale et la maintenance ce qui, a fortiori, impacte sur le relargage de BTs malgré la réglementation. On ne peut pas exclure le relargage retardé de BTs à partir d'anciens engins flottants stockés depuis des années sur les berges de l'estuaire dans la zone du port.

Pour les deux campagnes, on retrouve des sites de prélèvements voisins ayant des corrélations avec les BTs semblables au PK3. En effet, PK6 et PK7 (MGTS 1 ; Figure 103) sont en lien avec Sn_p, TBT_p et DBT_d et PK7 et PK10 (MGTS 3 ; Figure 103) sont liés aux TBT_p et DBT_p. Ces sites de prélèvements se situent tous à proximité du **port de plaisance** de Bordeaux (PK6), d'épave de navire militaires (PK7) et du **grand port industriel de Bassens** qui s'étend de PK7 à PK10 environ (Figure 104). Au PK10 s'ajoute l'exutoire de la rivière Jalle et un stockage pétrolier (Figure 104). La Jalle draine un camp militaire, l'aéroport de Bordeaux-Mérignac et des sites industriels spécialisés dans l'aéronautique. Il sert également d'exutoire au rejet du collecteur des eaux pluviales de la section Nord de la rocade bordelaise et au rejet de deux stations d'épuration (Martignas : 10500 équivalent habitants et Cantinolle : 85 000 équivalent habitants). Cependant, la distribution spatiale des concentrations en MBT ne montre pas d'anomalies majeures dans cette zone comme c'est le cas par exemple dans le bassin méditerranéen (Bancon-Montigny et al., 2008). Néanmoins, le PK7 étant un site marginal par rapport à tous les PK<70 (cercle rouge ; Figure 103), il pourrait être la source principale d'apport en BTs de la zone portuaire de Bassens. On retrouve les mêmes affinités avec les BTs au site PK14 (MGTS 3 ; Figure 103). Dans cette zone, la présence des BTs peut s'expliquer par

Le site PK57 est, lui aussi, un point se distinguant de la majorité des PK<70. Il semble fortement corrélé avec les MES et les Phéo (Figure 103) ce qui est en parfaite adéquation avec le fait que ce prélèvement a été effectué pour une des plus fortes concentrations en MES (1410 mg/l ; Figure 101i), dans le bouchon vaseux lors de MGTS 1. Pour MGTS 3, ce phénomène s'observe à PK43 (Figure 103) où la concentration en MES la plus forte (12 g/l ; Figure 101j) se situe encore plus en amont de l'estuaire. La remontée vers l'amont du bouchon vaseux est due aux faibles débits hydriques (248 m³/s) ; cependant dans cette situation, les PK43 et PK57 sont également des sites proches des zones de clapage (Figure 104), nous avons très certainement prélevé à la suite du passage de la drague, dont l'augmentation des concentrations en MES est en grande partie anthropique.

Dans la zone géographique PK<70 (cercle rouge ; Figure 103), seul les PK65 à PK69, correspondant à la zone de clapage, montrent une corrélation avec le MBT_p pour MGTS 3 (Figure 103 ; Figure 104). Cela ne signifie pas que le MBT n'est pas présent dans la zone PK<70 mais qu'il n'est pas assez fortement lié à la projection spatiale de ces sites de prélèvement en amont de l'estuaire.

L'observation générale des sites PK>70 (cercle bleu ; Figure 103) selon la CP2 pour MGTS 1 CP1' pour MGTS 3 montre que le comportement de la majorité des BTs dissous et particuliers est lié à la zone géographique aval de l'estuaire de la Gironde. Les prélèvements, réalisés entre PK96 et PK109 pendant MGTS 1, représentent des zones d'apports de la contamination en BTs et Sn avec comme sources potentielles les rejets des villes de Saint Georges-de-Didonne (PK96 et PK97 ; Figure 104) et de Royan (PK101 à PK107 ; Figure 104), ainsi que les épaves de bateaux (PK98, PK108 et PK109) et le transport fluvial de passagers entre Port Bloc et Royan, sans oublier les **ports de plaisances de Royan** (rive droite ; PK99) et **Port Bloc** (rive gauche ; PK96 ; Figure 104). Le site PK113 marginal dans la projection spatiale (Figure 103) pourrait, quant à lui, être sous la contamination en BTs de la ville de la Palmyre et du **Port de Bonne Anse** (épave ; Figure 104). Pour la campagne MGTS 3, les BTs sont représentés principalement pour les PK>70 (Figure 103). Le PK93, sortant du cercle bleu représentant les PK>70 (Figure 103) correspond au **Port du Verdon** (Figure 104), avec ses activités industrielles et pétrolières et ses travaux de réhabilitation.

La majorité des PK sortant de la tendance de leur groupe de points (PK3, 7, 48, 93 et 113) sont des prélèvements effectués à proximité des ports. L'une des hypothèses la plus probable est un impact de la drague du port du Verdon (PK93), mise en place depuis décembre 2013. Cette source pourrait avoir un impact en aval de l'estuaire s'étalant plus en amont du fait de l'hydrodynamisme fort de l'estuaire. Une étude plus approfondie sur les teneurs en BTs dans les sédiments portuaires de quelques ports girondins a donc été réalisée par la suite.

c. Etat de la contamination en butylétains des sédiments de cinq ports de l'estuaire de la Gironde

Afin d'identifier des sources potentielles en aval de l'estuaire, des prélèvements de sédiments de surface ont été réalisés dans plusieurs ports proches de l'embouchure de l'estuaire de la Gironde. Ainsi, des sédiments de surface ont été prélevés à la benne Shipeck à Port Bloc (en vert; Figure 105), Port Médoc (en rouge; Figure 105), aux ports de Bonne Anse (en jaune; Figure 105), de Royan (en bleu; Figure 105) et de Pauillac (en rose ; Figure 105).

La Figure 106 présente les concentrations en BTs des bennes des cinq ports échantillonnés (Figure 105). Au sein même de chaque port, les concentrations en BTs sont très hétérogènes et peuvent doubler, comme à Port Bloc pour le TBT_p (0,30 ng(Sn)/g à 0,69 ng(Sn)/g entre les bennes 2 et 3 ; Figure 106) ou encore pour le DBT Port Médoc (0,34 ng(Sn)/g à 0,70 ng(Sn)/g entre la benne 5 et 6). Les concentrations en DBT_p peuvent également rester relativement constantes comme à Pauillac ($0,43 \pm 0,02$ ng(Sn)/g en moyenne ; Figure 106).

L'hétérogénéité des concentrations en BTs ainsi que la présence, dans certains cas de MBT dans les échantillons, est certainement dû aux caractéristiques de la zone de prélèvement. En effet, il est possible que certains échantillons aient été prélevés dans un chenal fréquemment dragué du port (B6, B7, B9, B10, B11 ou B19; Figure 106) et présentent alors des concentrations en TBT et DBT plus faibles et pas de MBT. La plupart des échantillons montrant des concentrations plus fortes en BTs a été prélevée à proximité d'activités d'entretien de bateaux (B15 ; Port de Royan ; Figure 106) ou dans des zones à très faibles courants (B1, B5, B8, B13, B14 et B17 ; Figure 106). Ainsi, les sites aux concentrations en MBT dominantes peuvent montrer une dégradation avancée du TBT en DBT puis MBT et/ou une source récente en MBT (Figure 106).

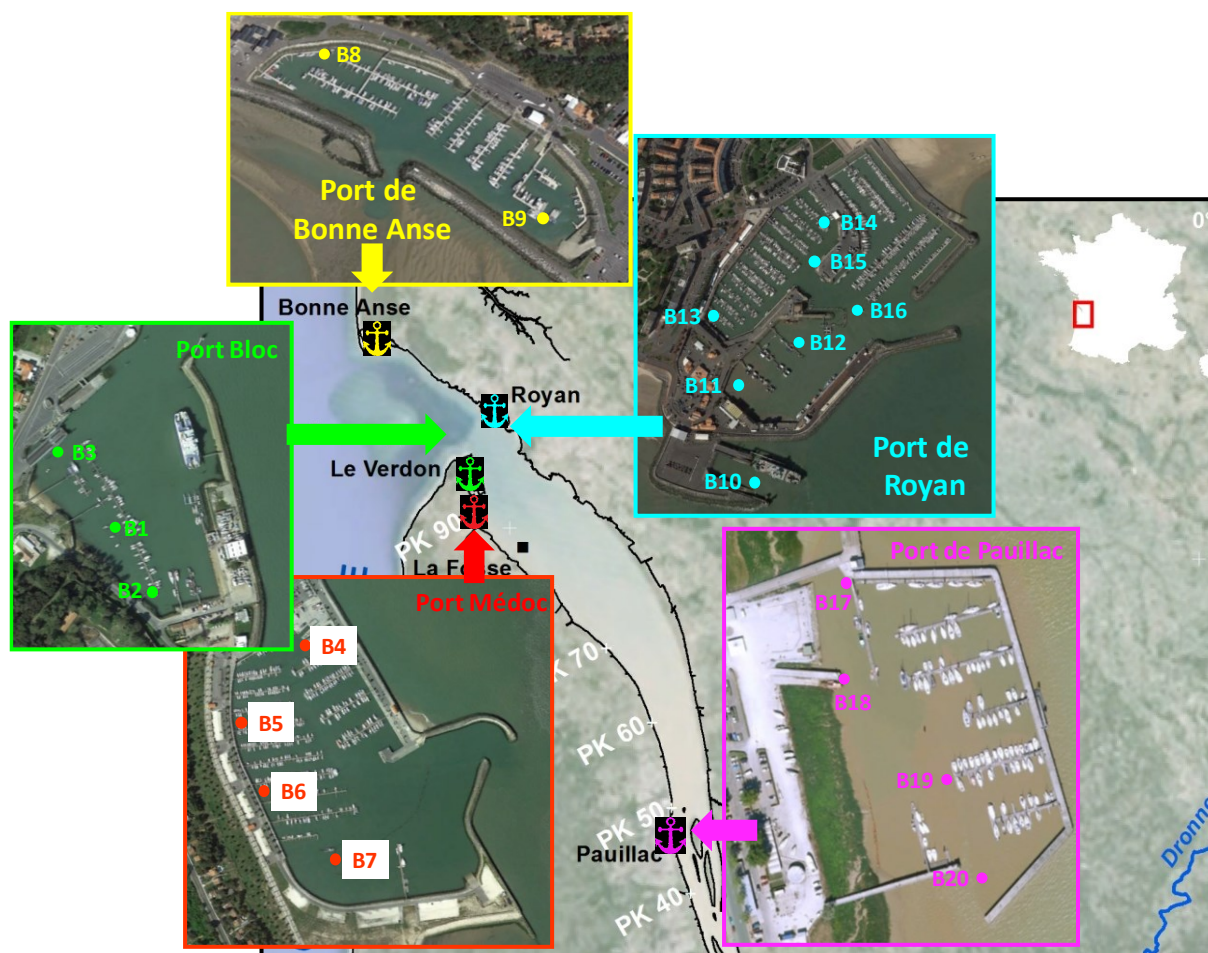


Figure 105 : Sites de prélèvement des sédiments de surface dans les ports de Bonne Anse (jaune), Royan (cyan), Pauillac (magenta), Port Médoc (rouge) et Port Bloc (vert) pendant la campagne MGTS 3 en octobre 2017.

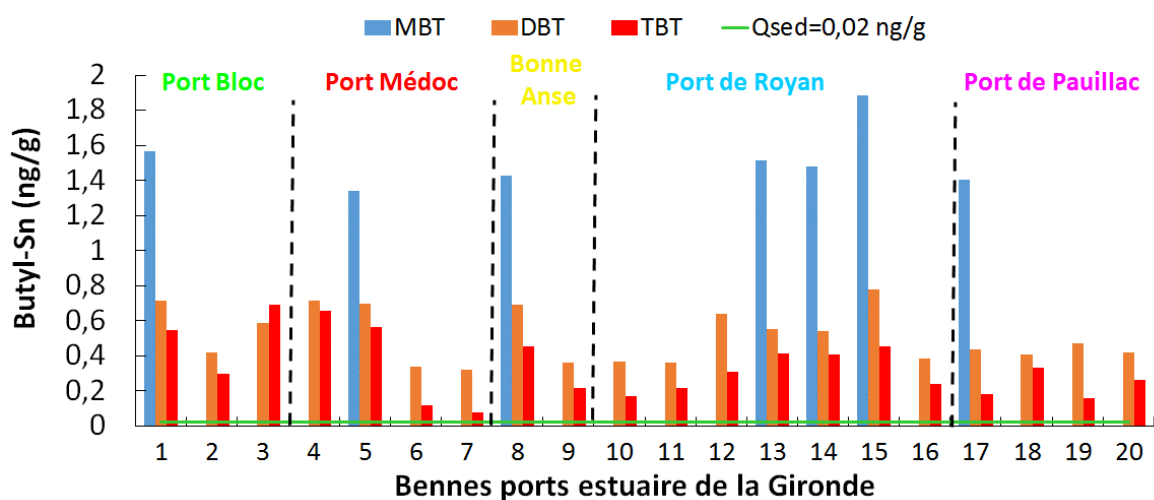


Figure 106 : Concentrations en TBT (rouge), DBT (orange) et MBT (bleu) particulières dans les sédiments de surface des Ports de l'estuaire de la Gironde. Le trait vert représente la norme de qualité du sédiment (Qsed) pour le TBT.

Les concentrations en TBT_p dans l'estuaire aval de la Gironde (PK>70) sont en moyennes de 0,18 ng(Sn)/g pour MGTS 1 et de 0,23 ng(Sn)/g pour MGTS 3. La moyenne des concentrations en TBT_p dans les cinq ports échantillonnés est de 0,38 ng(Sn)/g. Ces

concentrations dans le sédiment des ports sont légèrement plus fortes que les concentrations dans les MES de l'estuaire (0,20 ng(Sn)/g) jusqu'à un PK<70. Une forte remobilisation des sédiments dans les ports pourrait donc participer ponctuellement au léger enrichissement de la masse d'eau aval moins turbide.

Les concentrations en BTs des sédiments des ports girondins sont nettement inférieures à l'ensemble des études réalisées dans plusieurs ports mondiaux. En effet, la plupart des ports rencontre des concentrations supérieures d'au moins 3 à 5 ordres de grandeur pour le TBT et 1 à 3 ordres de grandeurs pour le DBT et le MBT (Arambarri et al., 2003; Benoit, 2005; Berto et al., 2007; Maata et Koshy, 2001; Pougnet et al., 2014; Sarradin et al., 1995; Tableau 18). Toutefois, la totalité des sédiments de port analysés est caractérisée par des concentrations en TBT, qui dépassent d'un facteur 50 la norme de qualité du sédiment (QS_{sed}) de 0,02 ng/g (cation TBT), soit 0,008 ng(Sn)/g (Figure 106).

L'hypothèse raisonnable issue de ces observations est que les **forts coefficients de marée et la remise en suspension lors du curage des sédiments des ports constitue une des sources potentielles de la pollution en BTs dans les masses d'eau centrale et aval de l'estuaire de la Gironde. De plus, la persistance d'une pollution dans les sédiments des ports de l'estuaire (concentrations fortes en MBT ; Figure 106) et une photo-dégradation de TBT relativement peu efficace dans l'estuaire de la Gironde en relation avec ses fortes turbidités peuvent représenter, même des décennies après l'interdiction de TBT, une source secondaire de contamination.**

- Contamination des ports estuariens face aux normes environnementales

Afin d'identifier l'impact potentiel de la contamination d'un sédiment sur les organismes aquatiques, les concentrations en TBT_p peuvent être comparées à des normes environnementales telles que les niveaux GEODE et la norme de qualité du sédiment (QS_{sed}). La comparaison des résultats par rapport aux normes réglementaires montre que :

- Les concentrations dans les sédiments des ports de l'estuaire sont plus de 100 fois plus faibles que le premier niveau GEODE (N1 = 100 ng/g équivalent à 41 ng(Sn)/g). Ainsi, du point de vue de la réglementation en vigueur, le dragage de ses ports est considéré comme sans risque pour l'environnement. Notons que les niveaux GEODE sont définis comme multiples de la

médiane des concentrations en contaminants mesurés dans les ports français sans aucune mise en relation avec des effets potentiels sur les organismes vivant dans les milieux côtiers. Contrairement aux niveaux GEODE la norme de Qualité du sédiment ($Q_{S_{sed}}$) est basée sur une évaluation des risques potentiels d'expositions d'organismes vivant en contact avec le sédiment (rapport DRC-11-118981-08866A ; Chochois et Migné-Fouillen, 2011).

- Ainsi, les concentrations en TBT_p dans les sédiments des ports de l'estuaire de la Gironde sont conformes aux seuils permettant leur dragage et le reclapage des sédiments dans le milieu, mais leur degré de contamination est environ 50 fois au-dessus de la norme de qualité du sédiment ($Q_{S_{sed}} = 0,008\text{ng(Sn)/g}$). De manière plus générale, les concentrations en TBT_p dans les MES sont supérieures à la norme de Qualité du sédiment (Q_{sed}) tout le long de l'estuaire. Ces concentrations qualifient le sédiment de mauvaise qualité pouvant impacter les organismes aquatiques benthiques.

Ainsi, d'après les normes GEODE, l'impact du dragage est jugé sans risque pour l'environnement alors que la qualité du sédiment est jugée à risques pour les organismes benthiques d'après la Q_{sed} . Il semblerait que les réglementations autour des normes soient en contradiction.

- Impact du dragage du port de Bonne Anse

A partir de ces observations se pose la question : le dragage est-il un risque pour les organismes ? Là encore quelques contradictions subsistent. En effet, des mesures in-situ ont montré que les concentrations en TBT dissous pouvaient temporairement augmenter pendant les opérations de dragage puis revenir au niveau pré-dragage lors de l'arrêt de l'activité (Pynaert et Speleers, 2004). Pour des conditions identiques, Cheung et al. (2003) ne notaient aucune augmentation dans le port d'Hong Kong. Néanmoins, des études *in vitro* enregistraient bien une augmentation des concentrations dissoutes, suivie d'une diminution par réadsorption sur les MES lors de phénomènes de resuspension de sédiments contaminés (Svavarsson et al., 2001).

Paz-Villarraga et al. (2015) ont montré que les niveaux élevés de TBT dans les sédiments de surface, en général, conduisent à des indices d'imposex élevés chez les gastéropodes. Ainsi, afin de mesurer l'impact d'un dragage sur la libération du TBT dans la colonne d'eau de

l'estuaire de la Gironde, nous avons pris l'exemple du dragage des 30 000 m³ de sédiments du port de Bonne Anse en 2016. Les concentrations en BTs utilisées sont celles de la benne B8, considérée comme un point non dragué (sédiment induré et anoxique) et représentatif de l'ensemble des teneurs les plus élevées trouvées dans tous les ports échantillonnés (Figure 106). La densité du sédiment consolidé estimée étant de 1500 g/l, la masse de sédiment remobilisée par le dragage serait de 45 000 t (volume de sédiments dragués x densité du sédiment = 30 000 m³ x 1,5 t/m³). Ainsi, les concentrations en TBT, DBT et MBT étant de 0,45 ng(Sn)/g, 0,69 ng(Sn)/g et 1,43 ng(Sn)/g respectivement dans la benne 8 (Figure 106), les masses estimées en BTs remobilisés sont de 20,3 g de TBT, 31,1 g de DBT et 64,4 g de MBT.

En considérant un même volume et densité de sédiments dragués (45 000 m³ et 1,5 t/m³) que ceux de la Rade de Toulon dont le dragage des 25 premiers centimètres du point le plus contaminé (MIS ; 2500 ng(Sn)/g ; Pougnet et al., 2014) remobiliserait 5 à 25 kg de TBT, la quantité de BTs remobilisable estimée pour le dragage du port de Bonne Anse est très faible (entre 150 et 800 fois plus faible). Néanmoins, sachant que les sédiments de dragages sont rejetés à 700 m de la zone de dragage (toujours dans la baie de Bonne Anse), on peut s'attendre à une mise en équilibre des BTs entre la phase particulaire et dissoute, dans la zone de rejet. En effet, d'après les coefficients de partages (K_d ; Figure 96), pour des concentrations en MES comprises entre 100 et 1000 mg/l, 80 %, 65 % et 45 % du TBT, DBT et MBT (respectivement) peuvent potentiellement se désorber. Ainsi, dans le cas d'une dilution du TBT désorbé, un volume d'eau inférieur ou égale à $24,3 \cdot 10^6$ m³ (environ 5 fois le volume d'eau de la baie de Bonne Anse et environ 1000 fois le volume du port) donnerait une concentration en TBT_d $\geq$ à 1 ng/l (concentration ayant déjà un impact nocif sur les organismes ; Alzieu et Michel, 1998). Le port de Bonne Anse étant l'un des plus petits ports échantillonnés à l'embouchure de l'estuaire, il semble normal de retrouver des concentrations en BTs plus importantes dans cette zone aval de l'estuaire.

Au-delà des remobilisations sédimentaires naturelles ou anthropiques, les ports peuvent contribuer, surtout en période estivale, à des rejets domestiques au même titre que les rejets de station d'épuration (dont une partie rejette également dans les ports). Au cours de cette thèse, nous avons pu doser, lors de deux campagnes, les BTs dissous en entrée et en sortie de la station d'épuration de Louis Fargues qui se rejettent directement dans la Garonne (PK3 ; Tableau 24).

Les résultats montrent que la forme principale est le MBT qui peut atteindre des concentrations plus importantes que dans l'estuaire pour des conditions hydrologiques moyennes. Les eaux en sortie de STEU ont des concentrations qui peuvent être supérieures à celles de l'entrée, comme pour le TBT et le MBT les 2-3 avril 2015. A l'inverse, le 7-8 avril 2015, les concentrations en sortie sont plus faibles, suggérant un abattement en BTs lors de cette dernière campagne et/ou un possible passage vers la forme particulaire ou les boues.

Tableau 24 : Concentrations en butylétains (ng(Sn)/l) dans les eaux brutes et traitées de la STEU de Louis Fargues.

Echantillons	[MBT]	[DBT]	[TBT]
STEP 2-3/04/15 Entrée	2,65	0,758	0,057
STEP 2-3/04/15 Sortie	6,11	0,137	0,102
STEP 7-8/04/15 Entrée	4,73	1,04	0,204
STEP 7-8/04/15 Sortie	3,27	0,323	0,040

En effet, dans les bassins d'effluent de STEU, les BTs ont révélé une forte affinité pour la phase solide des boues (plus de 98% ; Ophithakorn et al., 2016) et une forte accumulation dans les boues des bassins anaérobies (Sabah et al., 2016). L'accumulation dans les boues est expliquée par Sabah et al. (2016) comme l'effet d'apport continu d'eaux usées contaminées et une dégradation incomplète des BTs dans la phase particulaire et dissoute (Harris et al., 1996; Langston et Pope, 1995; Unger et al., 1988). Ainsi, les BTs rejetés pourraient être nettement plus importants dans la phase particulaire. Or, en période d'orages d'été, des eaux domestiques peuvent être rejetés sans traitement (au même titre que les rejets sauvages portuaires), contribuant ainsi à l'apport de BTs dans l'estuaire.

V. Conclusions et perspectives

L'ensemble des résultats des campagnes MGTS et SOGIR ont permis de présenter un premier point de vue spatial sur l'estuaire de la Gironde, suite aux travaux menés par l'Ifremer publiés en 2012.

Les résultats du suivi mensuel de l'année 2015, selon la réglementation DCE (prélèvement à Pleine Mer et $LQ_{\text{IFREMER}} = 0,2 \text{ ng/l}$) ainsi que tous les scénarios testés, donnent lieu à un déclassement de la masse d'eau centrale de l'estuaire. Ces différents scénarios, proposant des

conditions de prélèvement et d'analyse alternatives, montrent l'importance de ces derniers sur la définition de l'état chimique d'une masse d'eau de transition. Il semble alors difficile de comparer deux campagnes réalisées par des organismes différents lors d'étude de systèmes dont la contamination est proche du seuil de déclassement.

Les enregistrements longitudinaux des concentrations en BTs (TBT, DBT et MBT) ont permis de mettre en évidence plusieurs sources potentielles actuelles localisées au niveau de Bordeaux, du Bec d'Ambes ainsi qu'au niveau de la masse d'eau aval, proche de l'embouchure de l'estuaire. Il est à noter que les sources potentielles en DBT et/ou MBT peuvent être liées à la dégradation du TBT et/ou à leurs rejets directs (urbains, industriels) dans l'environnement aquatique. Les niveaux de concentrations en BTs restent relativement bas le long de l'estuaire ainsi que dans ses ports par rapport à la plupart des systèmes analogues. Néanmoins, cette contamination reste suffisante pour enregistrer un signal en BTs tout le long de l'estuaire de la Gironde et pour représenter un risque potentiellement nocif pour les organismes aquatiques. De plus, ce risque peut être plus important avec les variations des conditions hydrologiques et les activités anthropiques tels que les dragages.

Les faibles concentrations en BTs le long de l'estuaire de la Gironde, l'étude temporelle liée au suivi DCE 2015 et la dynamique hydrique et physico-chimique complexe de l'estuaire de la Gironde, rendent difficile l'identification de processus liés à la spéciation des BTs. Néanmoins, il a été possible d'identifier un comportement plus soluble du TBT par rapport à ses produits de dégradation (DBT, MBT et Sn).

Un nouveau suivi annuel, incluant des conditions de marée variables (Pleine Mer, Basse Mer, Jusant, Flot), des sites de prélèvements supplémentaires se basant sur la mise en évidence des différentes sources potentielles ainsi que des prélèvements à plusieurs profondeurs serait un plus à la compréhension du comportement des BTs dans l'estuaire de la Gironde.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les estuaires sont les réceptacles des contaminants terrestres et aquatiques avant leur export en zone côtière. Leur suivi qualitatif permet d'identifier l'origine des contaminants, de mieux comprendre leur comportement lors de leur rencontre avec les eaux salées et de mesurer leur impact potentiel sur l'environnement. Cette démarche a l'avantage de proposer des recommandations aux gestionnaires des systèmes aquatiques. Elle est aussi susceptible d'améliorer la qualité des biotopes et de favoriser l'adaptation des écosystèmes face au changement climatique.

Ce travail de thèse répond à une demande de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne (AEAG) et couvre deux volets majeurs de la contamination métallique de l'estuaire de la Gironde : cadmium (Cd) et butylétains (BTs ; comprenant les espèces tributylétain (TBT), dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT)). La contamination historique en Cd est à l'origine d'une interdiction de production de bivalves et menace l'ostréiculture à Marennes-Oléron. Plus récemment, une étude sur le TBT menée par l'Ifremer a indiqué un déclassement au sens de la réglementation Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de la masse d'eau « Gironde centrale ». Cette étude se place dans un contexte de décontamination progressive en Cd, nourrissant l'espoir d'une reprise des activités ostréicoles girondines, et face à l'objectif réglementaire d'atteinte du bon état chimique de la masse d'eau estuarienne.

Pour mener à bien ce travail, des prélèvements d'eau, de matières en suspension (MES) et de sédiments ont été réalisés au cours de 12 campagnes océanographiques sur l'estuaire de la Gironde (MGTS 1 à 3 et SOGIR 1 à 9) entre 2014 et 2015. Ces travaux ont permis d'analyser les variations spatiales et temporelles de Cd et BTs dans différentes matrices et pour des conditions hydriques très variables (débits d'étiage, moyens et de crue), afin de lever des verrous scientifiques concernant Cd et BTs en phases dissoute et particulaire. Ainsi, les résultats obtenus représentent la synthèse la plus complète de l'évolution (1982-2015) de la contamination en Cd. Cette étude a également produit des résultats originaux sur la présence et le comportement des BTs dans les gradients physico-chimiques de l'estuaire de la Gironde. L'ensemble des résultats a mis en évidence les principales conclusions suivantes :

Evolution de la contamination en cadmium dans l'estuaire de la Gironde :

L'étude de la distribution de Cd entre les phases dissoute (Cd_d) et particulaire (Cd_p) le long du gradient de salinité et au cours de conditions hydriques contrastées a montré que :

La dynamique des particules portant Cd, en lien avec l'hydrologie, détermine la distribution spatiale et temporelle des concentrations en Cd_p qui influence les processus de chlorocomplexation (addition) à l'origine des concentrations élevées en Cd_d dans l'estuaire de la Gironde, ainsi que son export en zone côtière. En effet, les variations des débits hydriques et la marée contrôlent le mélange entre les « particules fraîches » (arrivant du bassin versant et enrichies en Cd) et les « particules vieilles » (ayant subi des processus de désorption dans l'estuaire et appauvries en Cd). Le déplacement saisonnier du front de mélange entre les particules fluviales et estuariennes suit la migration du front de salinité en fonction du débit hydrique. Avec la tendance à la marinisation de l'estuaire, nous pouvons nous attendre à une potentielle remontée des processus estuariens vers l'amont.

L'évolution des concentrations moyennes en Cd_p , pour $10 < S < 25$ indiquent une tendance générale à la décontamination de la masse d'eau estuarienne entre 1984 (0,85 mg/kg) et 2009 (0,25 mg/kg) en lien avec la diminution de la contamination en Cd issue du bassin versant de la Garonne d'un facteur 5 pour la même période (5 à 1 mg/kg). Cette tendance à la décroissance peut être mise en relation avec les travaux successifs de réhabilitations sur le site industriel de Decazeville. Néanmoins, les résultats des 14 missions océanographiques entre 2012 et 2015 indiquent une stagnation de la décontamination en Cd_p , la concentration moyenne étant de $0,45 \pm 0,10$ mg/kg et comparable à la moyenne observée au début des années 2000. Cette stagnation peut être imputable à l'hydrologie et à l'apport conséquent de « particules fraîches » (2013, 2014, années humides).

Les enregistrements sur le long terme des profils de Cd_d dans l'estuaire de la Gironde depuis le début des années 2000 montrent l'importance de la relation addition-débit et de la cinétique de désorption liée au temps de résidence des eaux, plus faible en période de forts débits que de bas débits. Au cours de cette étude, les profils de concentrations en Cd_d le long du gradient de salinité de l'estuaire montrent les plus faibles amplitudes d'addition de Cd_d depuis 2001, quelles que soient les conditions hydriques lors des prélèvements.

Les hypothèses évoquées pour expliquer ce changement d'amplitude dans la désorption de Cd, seraient (i) un changement (temporaire) de régime hydrodynamique de l'estuaire avec des temps de résidence des eaux et des particules plus courts limitant les processus d'addition, (ii) une augmentation de la dilution et (iii) un changement de nature des particules estuariennes pouvant provenir de différents affluents dans le bassin versant (e.g. particules des bassins versants des Pyrénées moins chargées et plus abondantes). Dans ces conditions de forts débits hydriques (2013-2014) limitant les niveaux de concentration en Cd_d potentiellement biodisponible, l'accumulation de Cd dans les huîtres cultivées dans les marais de la Pointe du Médoc (étude expérimentale) est conforme avec leur commercialisation récente. En revanche, la désorption incomplète de Cd_d et le déplacement de cette désorption de Cd plus en aval est probablement à l'origine de concentrations encore fortes en Cd_p malgré une diminution générale des apports des sources. En dépit de la baisse des niveaux en Cd_d dans l'estuaire, les concentrations en Cd dans les huîtres sauvages à l'embouchure restent au-dessus de la norme de consommation fixée à 5 mg/kg p.s..

Estimation des flux bruts en Cd dissous et particulaire entrant dans l'estuaire de la Gironde :

Les flux bruts en Cd_d, MES et Cd_p provenant des trois principaux tributaires de l'estuaire de la Gironde (Garonne+Dordogne+Isle) sont basés sur les données issues du réseau d'observation mis en place par l'équipe TGM (soutien AEAG) depuis les années 1990 sur la Garonne (contributeur majeur). Les moyennes décennales des flux bruts en Cd ont diminué (hors année exceptionnelle de crue) de 2,2 à 0,8 t/an pour Cd_d et de 10 à 3,4 t/an pour Cd_p entre les années 1990 et 2016. Ces résultats ont confirmé que Cd était toujours principalement apporté sous forme particulaire dans l'estuaire. De plus, la diminution de la source principale en Cd_d et Cd_p témoigne de l'efficacité des travaux de remédiation et l'amélioration de la gestion des barrages et des travaux sur les voies de navigation.

Estimation des flux nets en Cd dissous et particulaire sortant de l'estuaire de la Gironde :

Les flux nets en Cd_d nécessitent de déterminer les concentrations en Cd_d dans le gradient de salinité couvrant au moins la partie de forte salinité (S>15-20) et en utilisant la méthode de

Boyle. La concentration théorique (Cd_d^0) pour une salinité nulle varie selon les débits hydriques et les forçages anthropiques (rejets, remise en suspension sédimentaire) et permet l'estimation des flux journaliers uniquement pour le jour de prélèvement. Les profils de concentrations en Cd_d le long du gradient de salinité de l'estuaire de la Gironde, réalisés entre 1982 et 2015, représentent une base de données exceptionnelle. Néanmoins, cette étude a permis d'ajouter, en seulement deux ans de prélèvements, neuf valeurs de Cd_d^0 permettant ainsi l'amélioration significative du premier modèle développé par Dabrin et al. (2009). Cette étude a montré un lien direct entre la diminution des flux en Cd_d exportés avec la diminution des flux bruts entrant dans l'estuaire via la Garonne. Le développement de quatre modèles empiriques d'estimation des flux nets journaliers de type « exponentielle tronquée », pour chaque décennie a permis d'estimer les flux nets annuels en Cd_d . Ces flux annuels montrent une nette diminution, passant en moyenne de 17,5 t/an dans les années 1980, à 7,11 t/an dans les années 1990 puis 3,95 t/an dans les années 2000 et enfin 2,10 t/an dans les années 2010. Sur la base de ces modèles d'estimation des flux nets annuels en Cd_d , une équation linéaire a été proposée, liant directement les flux nets annuels en Cd_d avec les débits annuels de l'estuaire. Cette équation est à ce jour la plus robuste pour estimer l'export de Cd_d en zone côtière pour les années 2010.

Une étude préliminaire (Dabrin, 2009), couplant prélèvements et mesures courantologiques par ADCP avait permis d'estimer l'expulsion instantanée de MES et d'Eléments Traces Métalliques particuliers (ETM_p). Cette présente étude a eu pour objectif de réaliser pour la première fois une estimation des flux nets annuels en Cd_p sur le long terme en développant une méthode de calcul empirique basée sur de nouvelles mesures ADCP et intégrant des travaux antérieurs (e.g. Benaouda (2008) et Dabrin (2009)). La comparaison entre les flux bruts et nets ont permis de réaliser un bilan de masse (stockage/déstockage) pour l'estuaire de la Gironde montrant :

De grandes périodes de stockage de MES, avec 14,7 Mt de particules piégées dans l'estuaire entre 1990 et 1999. Depuis les années 2000, le bilan massique sédimentaire montre un fonctionnement proche d'un état quasi stationnaire (flux entrant $\approx$ flux sortant).

Pour la même période on observe une diminution du stockage de Cd_{tot} , passant de 4,3 t/an en moyenne dans les années 1990 à 1,4 t/an dans les années 2010.

Ces bilans suggèrent que la contamination en Cd dans l'estuaire tend à diminuer, toutefois, celle-ci dépend encore des variations temporelles des conditions physico-chimiques et hydrosédimentaires (temps de résidence). Ainsi, les derniers résultats acquis en 2014 et 2015 suggèrent que la résilience de la contamination en Cd ne sera atteinte que lorsque les sources sédimentaires soit du bassin de la Garonne soit de l'estuaire même seront considérées par les gestionnaires comme un facteur entravant le développement durable économique et patrimonial de l'estuaire de la Gironde.

Etat de la contamination en butylétains :

Une précédente étude (Devault et al., 2012) sur la mise en application du suivi DCE dans les eaux de transition girondines, par le groupe de travail « DCE littoral Adour-Garonne » avait déclassé la masse d'eau de la partie centrale de la Gironde pour la substance TBT. Dans le but d'un suivi de l'état de la masse d'eau « Gironde centrale », un nouveau suivi temporel répondant à la réglementation DCE a été réalisé en 2015. Ce travail confirme que plus de 30 ans après les premières restrictions d'utilisation du TBT (1982), il existe des concentrations détectables en BTs et ainsi une persistance du TBT dans les phases dissoute et particulaire de l'estuaire de la Gironde. Les prélèvements mensuels à Pleine Mer, d'eau et de MES, aux sites de surveillance réglementaires PK52 et PK86, ont montré deux valeurs de TBT_{tot} au-dessus de la Norme de Qualité Environnementale maximale (NQE-CMA) de 0,614 ng(Sn)/l. Pour des paramètres de prélèvements et de calculs identiques à ceux mis en place par l'Ifremer lors du suivi de 2009, les moyennes annuelles étant supérieures à la NQE-MA de 0,082 ng(Sn)/l, ce suivi en 2015 ne devrait pas donner lieu au déclassement de la masse d'eau « Gironde centrale ». Néanmoins, des prélèvements complémentaires incluant les périodes de Basse Mer et le site PK30 ont montré l'importance du moment et du site de prélèvement pour l'évaluation de l'état chimique d'une masse d'eau. En effet, les moyennes annuelles calculées sur les concentrations en TBT mesurées lors de la BM (scénario 2') dépassent la NQE-MA. Le même suivi au site PK30 à PM montre une moyenne annuelle en TBT supérieure à la NQE-MA, suggérant un déclassement de la masse d'eau aval. En l'absence de valeur mesurée, la DCE prévoit l'intégration d'une valeur équivalente à la moitié de la limite de quantification (LQ/2) pour l'estimation des moyennes annuelles. Ainsi, une moyenne annuelle pourrait être

influencée par la sensibilité des méthodes analytiques variables selon les laboratoires. Par conséquent, une série de scénarios basés sur (i) différentes périodes de marée lors des prélèvements, (ii) l'utilisation ou non de la LQ pour l'estimation de la moyenne annuelle et (iii) le choix des sites de prélèvements, a montré que les sites PK30, PK52 et PK86 sont quasi systématiquement au-dessus d'une valeur limite de type NQE-MA. Ainsi, l'état chimique de la masse d'eau « Gironde centrale » n'est pas clairement évident à définir, compte tenu de l'ensemble de ces incertitudes. Une masse d'eau d'un estuaire macrotidal oscillant continuellement de l'amont vers l'aval peut-elle être déclassée à Marée Basse et conforme à la réglementation à Marée Haute ? Toutefois, les concentrations en BTs dans l'estuaire de la Gironde sont relativement faibles par rapport à d'autres systèmes à forte activité nautique étudiés pour leur contamination en BTs (e.g. Rade de Toulon ; Pougnet et al., 2014).

Le suivi mensuel du TBT et de ses produits de dégradation en phases dissoute et particulaire n'a pas montré de lien évident entre les variations spatio-temporelles des BTs_d et les paramètres environnementaux tels que la marée, le débit, la turbidité ou la localisation du site de prélèvement. Néanmoins, en phase particulaire, les concentrations en BTs suggèrent une augmentation vers la zone côtière.

Des prélèvements le long du gradient de salinité, lors des campagnes MGTS 1 et MGTS 3, ont permis de documenter pour la première fois un état de la contamination en BTs de l'estuaire de la Gironde, depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure. Ces profils longitudinaux en BTs (TBT, DBT et MBT) dissous et particuliers dans les eaux de surface de l'estuaire représentent deux conditions hydrodynamiques contrastées. La distribution des concentrations des trois espèces en BTs dissous et particuliers a montré des valeurs isolées clairement plus fortes que les moyennes rencontrées sur l'ensemble du gradient de salinité pour les deux campagnes. Les gammes de concentrations en BTs particuliers restent du même ordre de grandeur entre MGTS 1 et MGTS 3 alors que les BTs dissous peuvent voir leurs concentrations augmenter d'un facteur dix pour de fortes salinités. Contrairement au Cd et à son processus de chlorocomplexation (expliquant sa distribution le long du gradient de salinité), aucun processus majeur n'a pu être mis en évidence entre la distribution des concentrations en BTs et la salinité. Les concentrations en BTs dissous et particuliers mesurées dans l'estuaire de la Gironde sont restées relativement faibles par rapport à la plupart des autres systèmes aquatiques reportés dans

la littérature. Toutefois, la mauvaise qualité des particules pourrait impacter les organismes benthiques ou la colonne d'eau dans les cas multiples de remises en suspension sédimentaires (Devault et al., 2012).

Dans les fractions particulaires et dissoutes, chaque BT a été détecté sur l'ensemble de l'estuaire de la Gironde depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure. Les distributions des trois espèces dissoutes ont montré une tendance claire à l'augmentation vers la partie aval de l'estuaire avec une dominance de l'espèce MBT, en particulier lors de MGTS 3 (étiage), pouvant s'expliquer par des sources intra-estuariennes. Les sédiments des ports de l'estuaire de la Gironde ont été identifiés comme des sources potentielles d'apports en BTs dans cette zone. Les anomalies en BTs le long de l'estuaire peuvent être mises en relation avec les activités industrielles et de dragage de ces zones. Cette contamination peut avoir plusieurs sources potentielles, en lien notamment avec la remise en suspension de sédiments (e.g. Briant et al., 2016) et le passage des BTs depuis la phase particulaire vers la phase dissoute. Les sources de ces sédiments contaminés en BTs peuvent être attribuées aux curages des ports, sans exclure une participation du dragage du chenal de navigation principal, associée à la remise en suspension sédimentaire naturelle sur l'ensemble de l'estuaire par forts coefficients de marée. Néanmoins, à l'échelle de l'estuaire, les sédiments anciens, prélevés à partir d'une carotte sédimentaire, n'ont pas montré d'enrichissements notables en BTs. Ce résultat n'exclut pas la présence de zones ponctuelles contaminées. Les apports urbains (via les stations d'épuration ou rejets directs), industriels voire agricoles (pesticides) ainsi que la présence de navires étrangers qui ne respecteraient pas les réglementations françaises du point de vue des peintures « antifouling » peuvent aussi être considérés comme des sources potentielles. Des analyses réalisées sur l'une des stations d'épuration majeure de Bordeaux Métropole ont montré des concentrations en MBT (2,7 à 6,1 ng(Sn)/l) équivalentes voire supérieures aux valeurs fortes rencontrés dans l'estuaire (hors zone de source potentielle en BTs en aval de l'estuaire pour $S > 20$).

Les facteurs environnementaux contrôlant la distribution des concentrations en BTs dans l'estuaire n'ont pas été clairement établis au cours de cette étude, en raison de la multitude de paramètres physico-chimiques interagissant in situ, à commencer par la dynamique intense des masses d'eau de transition, et les activités anthropiques continues (dragages) et discontinues

(rejets sauvages). Nous avons pu néanmoins constater que lors de la dégradation des BTs vers l'état inorganique, l'espèce obtenue a de plus en plus d'affinité avec la phase particulaire ($K_{d_{BT}} < K_{d_{DBT}} \approx K_{d_{MBT}} \ll K_{d_{Sn}}$). Des analyses statistiques (type Analyse en Composante Principale) ont montré des corrélations entre les BT_{sd} et l'étain dissous (Sn_d) contrairement aux BT_{sp} avec Sn_p . En effet, les BT_{sp} ne contribueraient qu'à 1 % des concentrations en Sn_p pour les deux campagnes alors que les concentrations en BT_{sd} pourraient être, dans certains cas, équivalentes à celles en Sn_d selon les conditions hydriques. Elles ont également permis d'établir des corrélations fortes entre DBT et MBT dissous et particulaires, en liaison avec la salinité. Les BTs pouvant avoir des origines diverses (e.g. rejets urbains, agricoles ou industriels), l'interprétation des corrélations reste complexe.

L'analyse des résultats selon la localisation des sites de prélèvement a permis de mettre en évidence plusieurs sources potentielles en BTs, localisées au niveau de Bordeaux, du Bec d'Ambès et de la masse d'eau aval.

Le continuum girondin constitue un modèle de terrain unique en Europe, remarquable de par son hydrodynamisme sédimentaire associé, à de très forts gradients physico-chimiques transitoires, amenant à envisager d'autres pistes de recherche afin de mieux comprendre la dynamique des BTs.

BIBLIOGRAPHIE

A

- Abadie, M., Bayche, V., Galaup, M.-M., Mauvais, B., and Simonet, F. (2012). Revue de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne. Delort.
- Abril, G., Etcheber, H., Le Hir, P., Bassoullet, P., Boutier, B., and Franki-Gnoulle, M. (1999). Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnol. Oceanogr.* *44*, 1304–1315.
- Abril, G., Riou, S.A., Etcheber, H., Frankignoulle, M., De Wit, R., and Middelburg, J.J. (2000). Transient, tidal time-scale, nitrogen transformations in an estuarine turbidity maximum—fluid mud system (The Gironde, South-west France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* *50*, 703–715.
- Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., and Brogueira, M.. (2002). Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* *54*, 241–262.
- Allen, G.P. (1973). Étude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde (Institut de géologie du bassin d'Aquitaine).
- Allen, G.P., and Castaing, P. (1973). Suspended sediment transport from the Gironde estuary (France) onto the adjacent continental shelf. *Mar. Geol.* *14*, 47–53.
- Allen, G.P., and Castaing, P. (1977). Carte de répartition des sédiments superficiels sur le plateau continental du Golfe de Gascogne. *Bull. Inst. Géologie Bassin Aquitaine* 255–260.
- Allen, G.P., Castaing, P., and Klingebiel, A. (1972). Contribution A l'étude de la circulation des masses d'eau à l'embouchure de la Gironde. *CR Acad Sci Paris Sér II* *275*, 181–184.
- Allen, G.P., Castaing, P., Jouanneau, J.M., and Klingebiel, A. (1973). Bed load dispersal patterns in the Gironde Estuary inlet.
- Allen, G.P., Sauzay, G., Castaing, P., and Jouanneau, J.M. (1977). Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde Estuary, France. *Estuar. Process.* *2*, 63–81.
- Allen, G.P., Salomon, J.C., Bassoullet, P., Du Penhoat, Y., and De Grandpre, C. (1980). Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. *Sediment. Geol.* *26*, 69–90.
- Alzieu, C., and Michel, P. (1998). L'étain et les organoétains en milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie (Editions Quae).
- Alzieu, C., Thibaud, Y., Heral, M., and Boutier, B. (1980). Evaluation des Risques dus a l'emploi des Peintures Anti-Salissures Dansales Zones Conchylicoles. *Rev. Trav. Inst. Pêches Marit.* *44*, 305–348.
- Alzieu, C., Heral, M., Thibaud, Y., Dardignac, M.-J., and Feuillet, M. (1981). Influence des Peintures Antisalissures a Base d'Organostanniques sur la Calcification de la Coquille de l'Huitre *Crassostrea gigas*. *Rev. Trav. Inst. Pêch. Marit.* *45*, 101–116.
- Alzieu, C., Sanjuan, J., Michel, P., Borel, M., and Dreno, J. (1989). Monitoring and assesement of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* *20*, 22–26.
- Aminot, Y., Le Menach, K., Pardon, P., Etcheber, H., and Budzinski, H. (2016). Inputs and seasonal removal of pharmaceuticals in the estuarine Garonne River. *Mar. Chem.* *185*, 3–11.

- Amouroux, D., Tessier, E., and Donard, O.F. (2000). Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environ. Sci. Technol.* *34*, 988–995.
- Andreae, M.O., Byrd, J.T., and Froehlich, P.N. (1983). Arsenic, antimony, germanium, and tin in the Tejo Estuary, Portugal: modeling a polluted estuary. *Environ. Sci. Technol.* *17*, 731–737.
- Antizar-Ladislao, B. (2008). Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environ. Int.* *34*, 292–308.
- Arambarri, I., Garcia, R., and Millan, E. (2003). Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. *Chemosphere* *51*, 643–649.
- Atkinson, C.A., Jolley, D.F., and Simpson, S.L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* *69*, 1428–1437.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., and 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.
- Audry, S., Blanc, G., and 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., Schäfer, J., Blanc, G., and Jouanneau, J.-M. (2004c). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* *132*, 413–426.
- Audry, S., Blanc, G., and Schäfer, J. (2005). The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot–Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.* *20*, 919–931.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., and Robert, S. (2006). Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* *70*, 2264–2282.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., and Robert, S. (2007a). Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France). *Mar. Chem.* *107*, 433–448.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., and Robert, S. (2007b). Effect of estuarine sediment resuspension on early diagenesis, sulfide oxidation and dissolved molybdenum and uranium distribution in the Gironde estuary, France. *Chem. Geol.* *238*, 149–167.

B

- Balls, P. (1989). The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Neth. J. Sea Res.* *23*, 7–14.
- Bancon-Montigny, C., Lespes, G., and Potin-Gautier, M. (2001). Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation. *Water Res.* *35*, 224–232.
- Bancon-Montigny, C., Lespes, G., and Potin-Gautier, M. (2004). Organotin survey in the Adour–Garonne basin. *Water Res.* *38*, 933–946.
- Bancon-Montigny, C., Seidel, J.-L., Brissaud, F., and Elbaz-Poulichet, F. (2008). Organotins in a medium-size Mediterranean basin (the Hérault River). *J. Environ. Monit.* *10*, 638–647.

- Bancon-Montigny, C., Delalonde, M., Rondet, E., Vachoud, L., Grosmaire, L., Delarbre, J.-L., and Wisniewski, C. (2012). A contribution to the understanding of micro-pollutant sorption mechanisms in wastewater biological processes: case of the tributyltin. *Environ. Technol.* 33, 2229–2233.
- Baretta, J.W., and Malschaert, J.F.P. (1988). Distribution and abundance of the zooplankton of the Ems estuary (North Sea). *Neth. J. Sea Res.* 22, 69–81.
- Bassoulet, P., and Le Hir, P. (1998). The Gironde Estuary (Internal report of IFREMER-URM13).
- Baudrimont, M., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Boudou, A., and Blanc, G. (2005). Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). *Sci. Total Environ.* 337, 265–280.
- Baudrimont, M., Chelini, A., Gourves, P.-Y., Maury-Brachet, R., and Legeay, A. (2016). On the possibility to produce again oysters *Crassostrea gigas* in the North Médoc salt marshes (Gironde estuary, Southwestern France): A comparison study of metals bioaccumulation in spats 13years after. *Mar. Pollut. Bull.* 111, 184–193.
- Becker van Slooten, K., Merlini, L., Stegmueller, A.-M., De Alencastro, L.F., and Tarradellas, J. (1994). Contamination des boues de stations d'épuration suisses par les organoétains.
- Benaouda, A. (2008). Dynamique saisonnière des sédiments en suspension dans l'estuaire de la Gironde: modélisation opérationnelle de la réponse aux forçages hydrodynamiques. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.
- Bendell, L.I., and Feng, C. (2009). Spatial and temporal variations in cadmium concentrations and burdens in the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) sampled from the Pacific north-west. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1137–1143.
- Benoit, C. (2005). Biogéochimie et enregistrement des composés organostanniques dans les sédiments du Bassin d'Arcachon. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.
- Berg, M., Arnold, C.G., Müller, S.R., Mühlemann, J., and Schwarzenbach, R.P. (2001). Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment– pore water systems. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3151–3157.
- van den Berg, G.A., Meijers, G.G., van der Heijdt, L.M., and Zwolsman, J.J.. (2001). Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Res.* 35, 1979–1986.
- Berman, S.S., Mykytiuk, A.P., Yeats, P.A., and Bewers, J.M. (1983). ICES fifth round intercalibration for trace metals in sea water. Prelim. Rep. CM 1983E24.
- Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M., and Grassia, L. (2007). Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 55, 425–435.
- Bijoux, H. (2014). Etude des impacts toxiques des contaminants chimiques du Bassin d'Arcachon sur l'huitre cultivée *Crassostrea gigas*: Approche in-situ et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux.
- Billy, I., Oriol, L., Mousseau, L., and Passafiume, O. (2015). Détermination de la chlorophylle a par fluorimétrie. Procédure : protocole national chlorophylle a. SOMLIT.
- Biselli, S., Bester, K., Hühnerfuss, H., and Fent, K. (2000). Concentrations of the antifouling compound Irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 233–243.

- Blanc, G. (2016). Les cahiers métalliques n°1 : le cadmium. (Etat de l'art 2015 en Gironde). Quelles sont les sources assurant la pérennité de la pollution en cadmium depuis plus de trente ans? Quelles solution pour y remédier?
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., and Anschutz, P. (1999). A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). In *Man and River Systems*, (Springer), pp. 331–341.
- Blanc, G., Schäfer, J., Audry, S., Bossy, C., Lavaux, G., and Lissalde, J.P. (2006). Le cadmium dans le Lot et la Garonne: sources et transport. *Hydroécologie Appliquée* 15, 19–41.
- Blunden, S.J., and Chapman, A.H. (1982). The environmental degradation of organotin compounds—a review. *Environ. Technol.* 3, 267–272.
- Bossy, C., Coynel, A., Blanc, G., Dutruch, L., Derriennic, H., Kessaci, K., and Schäfer, J. (2013). Suivi de l'évolution des flux de cadmium (1990-2012) et de zinc (1999-2012) émis et transitant dans le système Riou-Mort-Lot-Garonne.
- Bourg, A. (1983). Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques (Éditions du Bureau de recherches géologiques et minières).
- Bourg, A.C. (1987). Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Cont. Shelf Res.* 7, 1319–1332.
- Boutier, B., and Chiffoleau, J.-F. (1986). La contamination par le cadmium en Gironde et son extension sur le plateau continental.
- Boutier, B., Chiffoleau, J.-F., Jouanneau, J.-M., Latouche, C., and Philipps, I. (1989). La contamination de la Gironde par le cadmium: origine, extension, importance.
- Boutier, B., Chiffoleau, J.F., Auger, D., and Truquet, I. (1993). Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 36, 133–145.
- Boutier, B., Chiffoleau, J.-F., Gonzalez, J.-L., Lazure, P., Auger, D., and Truquet, I. (2000). Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Oceanol. Acta* 23, 745–757.
- Bowen, H.J.M. (1988). *Tin* (Elsevier: Amsterdam).
- Boyle, E., Collier, R., Dengler, A., Edmond, J., Ng, A., and Stallard, R. (1974). On the chemical mass-balance in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1719–1728.
- Boyle, E.A., Husteded, S.S., and Grant, B. (1982). The chemical mass balance of the amazon plume—II. Copper, nickel, and cadmium. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 29, 1355–1364.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., and Muller, J.-P. (1998). Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 273–299.
- Briant, N., Bancon-Montigny, C., Elbaz-Poulichet, F., Freydier, R., Delpoux, S., and Cossa, D. (2013). Trace elements in the sediments of a large Mediterranean marina (Port Camargue, France): Levels and contamination history. *Mar. Pollut. Bull.* 73, 78–85.
- Briant, N., Bancon-Montigny, C., Freydier, R., Delpoux, S., and Elbaz-Poulichet, F. (2016). Behaviour of butyltin compounds in the sediment pore waters of a contaminated marina (Port Camargue, South of France). *Chemosphere* 150, 123–129.
- Brignon, J.M., and Malherbe, L. (2005). Cadmium et ses dérivés. INERIS Données Tech.-Économiques Sur Subst. Chim. En Fr. 25p.

- Brosillon, S., Bancon-Montigny, C., and Mendret, J. (2014). Study of photocatalytic degradation of tributyltin, dibutyltin and monobutyltin in water and marine sediments. *Chemosphere* 109, 173–179.
- Bruland, K.W., and Franks, R.P. (1983). Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. In *Trace Metals in Sea Water*, (Springer), pp. 395–414.
- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M., and Goldberg, E.D. (1974). History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.* 8, 425–432.
- Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Huggett, R.J., Curtis, L.A., Bailey, D.S., and Dauer, D.M. (1989). Effects of tributyltin pollution on the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*, from the York River and Sarah Creek, Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 458–462.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., and Garrigues, P.H. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85–97.
- Bulten, E.J., and Meinema, H.A. (1991). Tin.
- Byrd, J.T., and Andreae, M.O. (1986). Geochemistry of tin in rivers and estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 835–845.

C

- van Calsteren, P., and Thomas, L. (2006). Uranium-series dating applications in Natural Environmental Science. *Earth-Sci. Rev.* 75, 155–175.
- Carpenter, S., Walker, B., Anderies, J.M., and Abel, N. (2001). From metaphor to measurement: resilience of what to what? *Ecosystems* 4, 765–781.
- Carpenter, S.R., Westley, F., and Turner, M.G. (2005). Surrogates for Resilience of Social–Ecological Systems. *Ecosystems* 8, 941–944.
- Carvalho, P.N., Rodrigues, P.N.R., Basto, M.C.P., and Vasconcelos, M.T.S. (2009). Butyltin levels in several Portuguese coastal areas. *Environ. Monit. Assess.* 159, 183–190.
- Castaing, P. (1981). Le transfert à l’océan des suspensions estuariennes: cas de la Gironde (Original typescript).
- Castaing, P., and Allen, G.P. (1981). Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: a macrotidal estuary in France. *Mar. Geol.* 40, 101–118.
- Castaing, P., and Jouanneau, J. (1979). Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l’estuaire de la Gironde. *J Rech Océan.* IV 41–52.
- Castaing, P., Froidefond, J.M., Lazure, P., Weber, O., Prud’Homme, R., and Jouanneau, J.M. (1999). Relationship between hydrology and seasonal distribution of suspended sediments on the continental shelf of the Bay of Biscay. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 1979–2001.
- Castelle, S. (2008). Spéciation et réactivité du mercure dans le système fluvio-estuarien Girondin.
- Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Lanceleur, L., and Masson, M. (2009). Gaseous mercury at the air–water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). 10th Int. Estuar. Biogeochem. Symp. - “Estuaries Chang. World” 117, 42–51.
- Castro, Í.B., Arroyo, M.F., Costa, P.G., and Fillmann, G. (2012a). Butyltin compounds and imposex levels in Ecuador. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 68–77.

- Castro, Í.B., Rossato, M., and Fillmann, G. (2012b). Imposed reduction and residual butyltin contamination in southern Brazilian harbors. *Environ. Toxicol. Chem.* *31*, 947–954.
- Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M.M., Donard, O., and Ewald, M. (1990). Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean Sea. *Fr.-JGOFS ECOMARGE Part. Fluxes Ecosyst. Response Cont. Margin* *10*, 1025–1037.
- Chahinian, N., Bancon-Montigny, C., Brunel, V., Aubert, G., Salles, C., Marchand, P., Rodier, C., Seidel, J.L., Gayraud, E., and Hernandez, F. (2013). Temporal and spatial variability of organotins in an intermittent Mediterranean river. *J. Environ. Manage.* *128*, 173–181.
- Champ, M.A. (2000). A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. *Sci. Total Environ.* *258*, 21–71.
- Cheung, K.C., Wong, M.H., and Yung, Y.K. (2003). Toxicity assessment of sediments containing tributyltin around Hong Kong harbour. *Toxicol. Lett.* *137*, 121–131.
- Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., and Truquet, I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.* *47*, 145–158.
- Chiffolleau, J.-F., Auger, D., and 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., Auger, D., Chartier, E., Michel, P., Truquet, I., Ficht, A., Gonzalez, J.-L., and Romana, L.-A. (2001). Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries* *24*, 1029–1040.
- Chiffolleau, J.-F., Auger, D., Roux, N., Rozuel, E., and Santini, A. (2005). Distribution of silver in mussels and oysters along the French coasts: Data from the national monitoring program. *Mar. Pollut. Bull.* *50*, 1719–1723.
- Chochois, L., and Migné-Fouillen, V. (2011a). Méthodologie utilisée pour la détermination de normes de qualité environnementale (NQE) (INERIS).
- Choi, M., Moon, H.-B., Yu, J., Eom, J.-Y., and Choi, H.-G. (2009). Butyltin contamination in industrialized bays associated with intensive marine activities in Korea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* *57*, 77.
- Cindrić, A.-M., Garnier, C., Oursel, B., Pižeta, I., and Omanović, D. (2015). Evidencing the natural and anthropogenic processes controlling trace metals dynamic in a highly stratified estuary: The Krka River estuary (Adriatic, Croatia). *Mar. Pollut. Bull.* *94*, 199–216.
- Clark, E.A., Sterrit, R., and Lester, J.N. (1988). Fate of tributyltin in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* *22*, 600–604.
- Cooney, J.J. (1988). Microbial transformations of tin and tin compounds. *J. Ind. Microbiol.* *3*, 195–204.
- Coynel, A., Etcheber, H., Abril, G., Maneux, E., Dumas, J., and Hurtrez, J.-E. (2005). Contribution of small mountainous rivers to particulate organic carbon input in the Bay of Biscay. *Biogeochemistry* *74*, 151–171.
- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., and Bossy, C. (2007). Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* *22*, 821–836.
- Coynel, A., Blanc, G., Marache, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., and Lavaux, G. (2009). Assessment of metal contamination in a small mining-and smelting-affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *J. Environ. Monit.* *11*, 962–976.

- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., and Mojtahid, M. (2016a). Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *J. Sea Res.* *118*, 77–91.
- Coynel, A., Blanc, G., Schäfer, J., Dutruch, L., Bossy, C., Lerat, A., Gorse, L., Pougnet, F., Kessaci, K., Abdou, M., et al. (2016b). Fiche synthétique sur la contamination en Cd en 2014-2015 dans le système Riou-Mort-Lot-Garonne et évolution des flux de cadmium de 1999_2015.
- Cristòfol, R.M., Gassó, S., Vilchez, D., Pertusa, M., Rodríguez-Farré, E., and Sanfeliu, C. (2004). Neurotoxic effects of trimethyltin and triethyltin on human fetal neuron and astrocyte cultures: a comparative study with rat neuronal cultures and human cell lines. *Toxicol. Lett.* *152*, 35–46.
- Crowe, A.J. (1987). Organotin compounds in agriculture since 1980. Part I. Fungicidal, bactericidal and herbicidal properties. *Appl. Organomet. Chem.* *1*, 143–155.
- Cruz, J.M. (2015). Etude de la contamination par les pesticides des milieux eau, air et sols: développement de nouveaux outils et application à l'estuaire de la Gironde. Université de Bordeaux.

D

- Dabrin, A. (2009). Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques (ETM) et réactivité estuarienne: cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron.
- Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., and Coynel, A. (2009). Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: application to the Gironde Estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* *84*, 429–439.
- Dabrin, A., Schäfer, J., Bertrand, O., Masson, M., and Blanc, G. (2014). Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. *Cont. Shelf Res.* *72*, 119–130.
- Dai, S.G., Sun, H.W., Wang, Y.Q., Chen, W.P., and Li, N. (2003). Sorption behavior of butyltin compounds in estuarine environments of the Haihe river, China. (ACS Publications), p.
- Daskalakis, K.D. (1996). Variability of metal concentrations in oyster tissue and implications to biomonitoring. *Mar. Pollut. Bull.* *32*, 794–801.
- David, V., Selleslagh, J., Nowaczyk, A., Dubois, S., Bachelet, G., Blanchet, H., Gouillieux, B., Lavesque, N., Leconte, M., Savoye, N., et al. (2016). Estuarine habitats structure zooplankton communities: Implications for the pelagic trophic pathways. *Spec. Issue Funct. Dysfunctioning Mar. Brackish Ecosyst.* *179*, 99–111.
- Davis, J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* *48*, 679–691.
- De Mora, S.J., King, N.G., and Miller, M.C. (1989). Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation. *Environ. Technol.* *10*, 901–908.
- Demuth, N., and Heumann, K.G. (2001). Validation of methylmercury determinations in aquatic systems by alkyl derivatization methods for GC analysis using ICP-IDMS. *Anal. Chem.* *73*, 4020–4027.

- Derkacheva, A. (2016). Dynamique des matières en suspension (MES) dans le panache turbide de la Gironde par télédétection (Laboratoire d'Océanographie de Villefranche-sur-Mer UMR 7093 CNRS / UPMC).
- Devault, D., Auby, I., Trut, G., Duval, M., D'Amico, F., and Kantin, R. (2012). Valorisation des données de la surveillance DCE-Synthèse des données des suivis chimiques «Biote»(2008-2010),«Sédiment»(2008) et «Eau»(2009)-Masses d'eau côtières et de transition du district Adour-Garonne.
- Devier, M.-H., Augagneur, S., Budzinski, H., Le Menach, K., Mora, P., Narbonne, J.-F., and Garrigues, P. (2005). One-year monitoring survey of organic compounds (PAHs, PCBs, TBT), heavy metals and biomarkers in blue mussels from the Arcachon Bay, France. *J. Environ. Monit.* 7, 224–240.
- Deycard, V.N., Schäfer, J., Blanc, G., Coynel, A., Petit, J.C., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., and Ventura, A. (2014). Contributions and potential impacts of seven priority substances (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) to a major European Estuary (Gironde Estuary, France) from urban wastewater. *Mar. Chem.* 167, 123–134.
- Díez, S., and Bayona, J.M. (2009). Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula. *Implic. Organotins Mar. Environ. Their Prohib.* 90, S25–S30.
- Díez, S., Jover, E., Albaigés, J., and Bayona, J.M. (2006). Occurrence and degradation of butyltins and wastewater marker compounds in sediments from Barcelona harbor, Spain. *Environ. Int.* 32, 858–865.
- Din, Z.B. (1992). Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 484–491.
- Directive 2013/39/UE Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Directive Cadre sur l'Eau : 2000/60/CE Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau | AIDA.
- Díez, S., Ábalos, M., and Bayona, J.. (2002). Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Res.* 36, 905–918.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M., and Lester, J.N. (1993). Depositional profiles and relationships between organotin compounds in freshwater and estuarine sediment cores. *Environ. Monit. Assess.* 28, 145–160.
- Doxaran, D. (2002). Télédétection et modélisation numérique des flux sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.
- Doxaran, D., Castaing, P., and Lavender, S.J. (2006). Monitoring the maximum turbidity zone and detecting fine-scale turbidity features in the Gironde estuary using high spatial resolution satellite sensor (SPOT HRV, Landsat ETM+) data. *Int. J. Remote Sens.* 27, 2303–2321.
- Doxaran, D., Froidefond, J.-M., Castaing, P., and Babin, M. (2009). Dynamics of the turbidity maximum zone in a macrotidal estuary (the Gironde, France): Observations from field and MODIS satellite data. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 81, 321–332.
- DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE Banque de Donnée Hydrologique Nationale. Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie.
- Duan, L.-Q., Song, J.-M., Yuan, H.-M., Li, X.-G., Li, N., and Ma, J.-K. (2014). Distribution, chemical speciation and source of trace elements in surface sediments of the Changjiang Estuary. *Environ. Earth Sci.* 72, 3193–3204.

E

- Edmond, J.M., Spivack, A., Grant, B.C., Ming-Hui, H., Zexiam, C., Sung, C., and Xiushau, Z. (1985). Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Cont. Shelf Res.* 4, 17–36.
- Elbaz-Poulichet, F., Martin, J., Huang, W., and Zhu, J. (1987). Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Mar. Chem.* 22, 125–136.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., and Braungardt, C.B. (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river–estuarine system, the Ria of Huelva (south–west Spain). *Sci. Total Environ.* 227, 73–83.
- Elliott, J.E., Kamilli, R.J., Miller, W.R., and Livo, K.E. (1995). Vein and greisen Sn and W deposits. Prelim. Compil. Descr. Geoenvironmental Miner. Depos. Models U. S. Geol. Surv. Denver 62–69.
- Encinar, J.R., Monterde Villar, M.I., Santamaría, V.G., García Alonso, J.I., and Sanz-Medel, A. (2001). Simultaneous Determination of Mono-, Di-, and Tributyltin in Sediments by Isotope Dilution Analysis Using Gas Chromatography–ICPMS. *Anal. Chem.* 73, 3174–3180.
- Espanet, C. (1999). Modélisation et conception optimale de moteurs sans balais à structure inversée–Application au moteur-roue. Thèse de Doctorat. Université de Franche-Comté.
- Etcheber, H., Relexans, J.-C., Beliard, M., Weber, O., Buscail, R., and Heussner, S. (1999). Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 2249–2288.
- Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., and Commarieu, M.-V. (2007). Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* 588, 245–259.
- Exley, C. (2003). A biogeochemical cycle for aluminium? *J. Inorg. Biochem.* 97, 1–7.

F

- Falconer, R.A., and Lin, B. (1997). Three-dimensional modelling of water quality in the Humber Estuary. *Water Res.* 31, 1092–1102.
- Fang, L., Xu, C., Li, J., Borggaard, O.K., and Wang, D. (2017). The importance of environmental factors and matrices in the adsorption, desorption, and toxicity of butyltins: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 9159–9173.
- Farbenind, I.G. (1930). *Chem. Zbl.* 1, 146.
- Fent, K. (1996). Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 26, 3–117.
- Fent, K., and Meier, W. (1992). Tributyltin-induced effects on early life stages of minnows *Phoxinus phoxinus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22, 428–438.
- Fent, K., and Stegeman, J.J. (1993). Effects of tributyltin in vivo on hepatic cytochrome P450 forms in marine fish. *Aquat. Toxicol.* 24, 219–240.
- Féral, C. (1982). Etude expérimentale des mécanismes assurant l'apparition, le maintien et le cycle d'un tractus génital mâle externe chez les femelles de *Nucella lapillus* (L.), *Nassarius reticulatus* (L.), *Ocenebra erinacea* (L) mollusques néogastéropodes gonochoriques.

- Fergusson, J.E. (1990). Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects (Pergamon).
- Fernandez-Castro, N., His, E., and Cantin, C. (1996). Contamination par le tributylétain (TBT) du Bassin d'Arcachon évaluée à l'aide d'un indicateur biologique: l'imposex chez *Ocenebra erinacea*. Résultats préliminaires. In CIEM-Conseil International Pour l'Exploration de La Mer, p.
- Froelich, P., Klinkhammer, G., Bender, M. a al, Luedtke, N., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., and Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- Froidefond, J.-M., Jegou, A.-M., Hermida, J., Lazure, P., and Castaing, P. (1998). Variabilité du panache turbide de la Gironde par télédétection. Effets des facteurs climatiques. *Oceanol. Acta* 21, 191–207.
- Froidefond, J.-M., Castaing, P., and Prud'homme, R. (1999). Monitoring suspended particulate matter fluxes and patterns with the AVHRR/NOAA-11 satellite: application to the Bay of Biscay. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 46, 2029–2055.
- Frouin, H., Lebeuf, M., Saint-Louis, R., Hammill, M., Pelletier, É., and Fournier, M. (2008). Toxic effects of tributyltin and its metabolites on harbour seal (*Phoca vitulina*) immune cells in vitro. *Aquat. Toxicol.* 90, 243–251.
- Furdek, M., Vahčić, M., Ščančar, J., Milačič, R., Kniewald, G., and Mikac, N. (2012). Organotin compounds in seawater and *Mytilus galloprovincialis* mussels along the Croatian Adriatic Coast. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 189–199.

G

- Gaillardet, J., Viers, J., and Dupré, B. (2003). Trace elements in river waters. *Treatise Geochem.* 5, 605.
- Gardes, T. (2016). Comportement biogéochimique de l'étain inorganique dans le continuum Lot-Garonne-Gironde : Première approximation du devenir de rejets accidentels de radionucléides des centrales nucléaires (Université de Bordeaux).
- Garg, A., Antón-Martín, R., García-Luque, E., Riba, I., and DelValls, T. (2009). Distribution of butyltins (TBT, DBT, MBT) in sediments of Gulf of Cádiz (Spain) and its bioaccumulation in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology* 18, 1029–1035.
- Garnier-Laplace, J., Fournier-Bidoz, V., and Baudin, J.P. (1997). Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires. *Radioprotection* 32, 49–71.
- Geffard, A., Geffard, O., Amiard, J.C., His, E., and Amiard-Triquet, C. (2007). Bioaccumulation of metals in sediment elutriates and their effects on growth, condition index, and metallothionein contents in oyster larvae. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 53, 57–65.
- Ghestem, J.P. (2009). BRGM/RP-58049-FR, Conséquences de la directive européenne 2009/90/CE sur l'estimation des limites de quantification des méthodes d'analyse chimique.
- Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Pougnet, F., Abdou, M., Dutruch, L., Eyrolle-Boyer, F., Coynel, A., and Blanc, G. (2016). Distribution and geochemical behaviour of antimony in the Gironde

- Estuary: A first qualitative approach to regional nuclear accident scenarios. *Mar. Chem.* 185, 65–73.
- Glangeaud, L. (1938). Transport et sédimentation dans l'estuaire et à l'embouchure de la Gironde. Caractères pétrographiques des formations fluviales, saumâtres, littorales et néritiques. *Bull. Soc. Geol. Fr. Paris* 7, 599–630.
- Gomez-Ariza, J.L., Beltrán, R., Morales, E., Giraldez, I., and Ruiz-benitez, M. (1995). Acid extraction treatment of sediment samples for organotin speciation; occurrence of butyltin and phenyltin compounds on the cadiz coast, south-west spain. *Appl. Organomet. Chem.* 9, 51–64.
- Gonzalez, J.-L. (1992). Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiment en zone littorale.
- Gonzalez, J.-L., and Chiffoleau, J.-F. (1999). Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire (Editions Quae).
- Gonzalez, J.-L., Thouvenin, B., Dange, C., Chiffoleau, J.-F., and Boutier, B. (2006). Role of particle sorption properties in the behavior and speciation of trace metals in macrotidal estuaries: The cadmium example. *Estuaries* 265–301.
- Goosen, N.K., Kromkamp, J., Peene, J., van Rijswijk, P., and van Breugel, P. (1999). Bacterial and phytoplankton production in the maximum turbidity zone of three European estuaries: the Elbe, Westerschelde and Gironde. *J. Mar. Syst.* 22, 151–171.
- Guard, H.E., Cobet, A.B., and Coleman Iii, W.M. (1981). Methylation of trimethyltin compounds by estuarine sediments (CALIFORNIA UNIV OAKLAND NAVAL BIOSCIENCES LAB).
- Guo, L., Santschi, P.H., and Warnken, K.W. (2000). Trace metal composition of colloidal organic material in marine.

H

- Hai Le, L.T., Takahashi, S., Saeki, K., Nakatani, N., Tanabe, S., Miyazaki, N., and Fujise, Y. (1999). High percentage of butyltin residues in total tin in the livers of cetaceans from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1781–1786.
- Harino, H., Fukushima, M., Yamamoto, Y., Kawai, S., and Miyazaki, N. (1998). Contamination of butyltin and phenyltin compounds in the marine environment of Otsuchi Bay, Japan. *Environ. Pollut.* 101, 209–214.
- Harman, D. (1956). Aging: a theory based on free radical and radiation chemistry. *J. Gerontol.* 11, 298–300.
- Harris, J.R.W., Cleary, J.J., and Valkirs, A.O. (1996). Particle-water partitioning and the role of sediments as a sink and secondary source of TBT. In *Organotin*, (Springer), pp. 459–473.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., and Szymczak, R. (2003). Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environ. Int.* 29, 619–629.
- Hayes, M. (1975). Morphology and sand accumulations in estuaries, ed. LE Cronin, *Estuarine Research*. Acad. Press N. Y. 2, 3–22.
- Hermida, J., Lazure, P., Froidefond, J.-M., Jegou, A.-M., and Castaing, P. (1998). La dispersion des apports de la Gironde sur le plateau continental. Données in situ, satellitaires et numériques. *Oceanol. Acta* 21, 209–221.

- Heroult, J., Zuliani, T., Bueno, M., Denaix, L., and Lespes, G. (2008). Analytical advances in butyl-, phenyl- and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD. *Talanta* 75, 486–493.
- Hinga, K., Adelman, D., and Pilson, M. (1987). Radiolabeled butyl tin studies in the Merl enclosed ecosystems. In *OCEANS'87*, (IEEE), pp. 1416–1419.
- His, E., and Robert, R. (1983). Developpement des veligeres de *Crassostrea gigas* dans le bassin d'Arcachon. Etudes sur les mortalites larvaires. *Rev. Trav. Inst. Pêch. Marit.* 47, 63–88.
- Ho, K.K.Y., and Leung, K.M.Y. (2014). Organotin contamination in seafood and its implication for human health risk in Hong Kong. 7th Int. Conf. Mar. Pollut. Ecotoxicol. 85, 634–640.
- Hoch, M. (2001). Organotin compounds in the environment—an overview. *Appl. Geochem.* 16, 719–743.
- Hoch, M., and Schwesig, D. (2004). Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. *Appl. Geochem.* 19, 323–334.
- Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., and Lischick, M. (2003). Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). *Environ. Pollut.* 123, 217–227.
- Hocquard, C. (2011). Matière premières minérales nouveaux enjeux et nouvelles contraintes.
- Huet, M., and Koken, M. (2010). RNO. Imposex-TBT. Intensité de l'imposex chez *Nucella lapillus* le long des côtes de la Manche et de l'Atlantique en 2009. Avril 2010.
- Huet, M., and Paulet, Y.M. (2006). RNO. Imposex-TBT. Estimation de la pollution par le Tributyletain en 2006 à l'aide de l'imposex. Novembre 2006.
- Huet, M., Michel, P., Averty, B., and Paulet, Y. (2003). La pollution par les organostanniques le long des côtes françaises, de la Manche et de l'Atlantique. Rapp. Final Contrat Univ. IFREMER N 20035440453 Novembre 2003.
- Huet, M., Averty, B., and Paulet, Y.M. (2004). RNO. Imposex-TBT. Intensité de la pollution par le tributyletain le long des côtes françaises, de la Manche et de l'Atlantique. Octobre 2004.
- Huet, M., Paulet, Y.M., and Averty, B. (2005). RNO. Imposex-TBT. Suivi annuel de l'imposex le long des côtes françaises. Novembre 2005.
- Huet, M., Le Goïc, N., and Paulet, Y.M. (2008). RNO. Imposex-TBT. Suivi de l'imposex chez *Nucella Lapillus* le long des côtes de la Manche et de l'Atlantique en 2008. Novembre 2008.

I

- INERIS (2005). Données technico-economiques sur les substances chimiques en France : Tributylétain.
- INERIS (2014). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Mono et dibutylétain cation.
- Irigoién, X., and Castel, J. (1997a). Light limitation and distribution of chlorophyll pigments in a highly turbid estuary: the Gironde (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 44, 507–517.
- Irigoién, X., and Castel, J. (1997b). Light Limitation and Distribution of Chlorophyll Pigments in a Highly Turbid Estuary: the Gironde (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 44, 507–517.
- Islam, M.R., Begum, S.F., Yamaguchi, Y., and Ogawa, K. (2002). Distribution of suspended sediment in the coastal sea off the Ganges–Brahmaputra River mouth: observation from TM data. *J. Mar. Syst.* 32, 307–321.

- Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno, T., and Tatsukawa, R. (1995). High accumulation of toxic butyltins in marine mammals from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* *29*, 2959–2962.
- Izrael, Y.A., and Tsiban, A.V. (1982). Ecological principles of World Ocean monitoring. *Environ. Monit. Assess.* *2*, 425–433.

J

- Jalón-Rojas, I., Schmidt, S., and Sottolichio, A. (2015). Turbidity in the fluvial Gironde Estuary (southwest France) based on 10-year continuous monitoring: Sensitivity to hydrological conditions. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* *19*, 2805–2819.
- Jespersen, A.-M., and Christoffersen, K. (1987). Measurements of chlorophyll—*a* from phytoplankton using ethanol as extraction solvent. *Arch. Für Hydrobiol.* *109*, 445–454.
- Jouanneau, J. (1979). Evaluation du volume et de la masse des matières en suspension dans le système bouchon vaseux-crème de vase de la Gironde. *Bull Inst Geol Bassin Aquitaine* *25*, 11–120.
- Jouanneau, J.M. (1980). Crème de vase dans le chenal de Saintonge. *IGBA* *6*.
- Jouanneau, J.M. (1982). Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien Girondin. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux *1*.
- Jouanneau, J.M., Boutier, B., Chiffolleau, J.-F., Latouche, C., and Philipps, I. (1990). Cadmium in the Gironde fluvioestuarine system: behaviour and flow. *Sci. Total Environ.* *97*, 465–479.
- Jouanneau, J.-M., Castaing, P., Grousset, F., Buat-Ménard, P., and Pedemay, P. (1999). Recording and chronology of a cadmium contamination by ¹³⁷Cs in the Gironde estuary (SW France). *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. IIA Earth Planet. Sci.* *4*, 265–270.

K

- Kannan, K., Tanabe, S., Iwata, H., and Tatsukawa, R. (1995). Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries. *Environ. Pollut.* *90*, 279–290.
- Kannan, K., Senthilkumar, K., and Giesy, J.P. (1999). Occurrence of butyltin compounds in human blood. *Environ. Sci. Technol.* *33*, 1776–1779.
- Kerk, V., Der, G.J.M., and Luijten, J.G.A. (1954). Investigations on organo-tin compounds. III. The biocidal properties of organo-tin compounds. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* *4*, 314–319.
- Khan, M.I., Baloch, M.K., and Ashfaq, M. (2004). Biological aspects of new organotin (IV) compounds of 3-maleimidopropionic acid. *J. Organomet. Chem.* *689*, 3370–3378.
- Khan, M.I., Baloch, M.K., Ashfaq, M., and Stoter, G. (2006). In vivo toxicological effects and spectral studies of new triorganotin (IV)–N-maleoyltranexamates. *J. Organomet. Chem.* *691*, 2554–2562.
- King, P., Kennedy, H., Newton, P.P., Jickells, T.D., Brand, T., Calvert, S., Cauwet, G., Etcheber, H., Head, B., and Khripounoff, A. (1998). Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison. *Mar. Chem.* *60*, 203–216.

- Kinzig, A.P. (2001). Bridging disciplinary divides to address environmental and intellectual challenges. *Ecosystems* 4, 709–715.
- Kraepiel, A.M., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.-M., and Morel, F.M. (1997). Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1421–1436.
- Kromkamp, J., Peene, J., van Rijswijk, P., Sandee, A., and Goosen, N. (1995). Nutrients, light and primary production by phytoplankton and microphytobenthos in the eutrophic, turbid Westerschelde estuary (The Netherlands). *Hydrobiologia* 311, 9–19.

L

- Lagerström, M., Strand, J., Eklund, B., and Ytreberg, E. (2017). Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environ. Pollut.* 220, 1333–1341.
- Lanceleur, L. (2011). L'argent: sources, transfert et bioaccumulation: cas du système fluvio-estuarien girondin.
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Chiffoleau, J.-F., Blanc, G., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., and Audry, S. (2011). Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial–estuarine continuum—Evidence of changing silver sources. *Chemosphere* 85, 1299–1305.
- Lane, A., Prandle, D., Harrison, A.J., Jones, P.D., and Jarvis, C.J. (1997). Measuring fluxes in tidal estuaries: sensitivity to instrumentation and associated data analyses. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 45, 433–451.
- Langston, W.J., and Pope, N.D. (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 32–43.
- Lapaquellerie, Y., Jouanneau, J.M., Maillet, N., and Latouche, C. (1995). Pollution en cadmium dans les sédiments du Lot (France) et calcul du stock de polluant cadmium pollution in sediments of the Lot River (France). Estimate of the mass of Cadmium. *Environ. Technol.* 16, 1145–1154.
- Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Jouanneau, J., Coakley, J., and Latouche, C. (1996). Flux de matières en suspension et de cadmium dans le Lot. *Hydroécologie Appliquée* 8, 173–191.
- Larrose, A. (2011). Quantification et spatialisaton de la contamination en éléments traces métalliques du système fluvio-estuarien girondin.
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., and Maneux, E. (2010). Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Appl. Geochem.* 25, 1912–1923.
- Latouche, C. (1988). La pollution en cadmium de l'Estuaire de la Gironde. *Bull Inst Géol Bassin D'Aquitaine* 44, 15–21.
- Latouche, C. (1992a). La pollution par le cadmium des huitres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiol Acta* 15, 139–152.
- Latouche, C. (1992b). La pollution par le cadmium des huitres sauvages de l'Estuaire de la Gironde. Origine. Mécanismes responsables de la fixation du cadmium. *Ichthyophysiol Acta* 15, 139–152.
- Latouche, C., and Jouanneau, J.M. (1994). Etude de la dynamique de l'eau et des sédiments. Livre Blanc L'estuaire Gironde IFREMER Agence L'eau Adour-Garonne Bordx. 8–21.

- Lazure, P., and Jegou, A.-M. (1998). 3D modelling of seasonal evolution of Loire and Gironde plumes on Biscay Bay continental shelf. *Oceanol. Acta* 21, 165–177.
- Lee, M., Bae, W., Chung, J., Jung, H.-S., and Shim, H. (2008). Seasonal and spatial characteristics of seawater and sediment at Youngil bay, Southeast Coast of Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 57, 325–334.
- Lee, R., Valkirs, A., and Seligman, P. (1987). Fate of tributyltin in estuarine waters. (IEEE), pp. 1411–1415.
- Legifrance.gouv.fr. (2010). Article R 214-1 (rubrique 4.1.3.0) du code de l'environnement.
- Lekhi, P., Cassis, D., Pearce, C.M., Ebell, N., Maldonado, M.T., and Orians, K.J. (2008). Role of dissolved and particulate cadmium in the accumulation of cadmium in cultured oysters (*Crassostrea gigas*). *Sci. Total Environ.* 393, 309–325.
- Lemaire, E., Abril, G., De Wit, R., and Etcheber, H. (2002). Distribution of phytoplankton pigments in nine European estuaries and implications for an estuarine typology. *Biogeochemistry* 59, 5–23.
- Lemaire, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A., and Etcheber, H. (2006). Dissolved trace metal–organic complexes in the Lot–Garonne River system determined using the C18 Sep-Pak System. *Aquat. Geochem.* 12, 21–38.
- Lespes, G., and Montigny, C. (1997). Analyse de composés organo-métalliques sur eaux et matières en suspension sur divers cours d'eau du bassin Rhin Meuse. Rapp. D'étude Agence L'eau Rhin Meuse Université Pau Pays L'Adour Côte 22304.
- Lespes, G., Bancon-Montigny, C., Aguerre, S., and Potin-Gautier, M. (2005a). Spéciation des organoétains dans les eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne. *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.* 18, 47–63.
- Lespes, G., Bancon-Montigny, C., Aguerre, S., and Potin-Gautier, M. (2005b). Spéciation des organoétains dans les eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne. *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.* 18, 47–63.
- Lesueur, P., Jouanneau, J.-M., Boust, D., Tastet, J.-P., and Weber, O. (2001). Sedimentation rates and fluxes in the continental shelf mud fields in the Bay of Biscay (France). *Cont. Shelf Res.* 21, 1383–1401.
- Lévêque, F., and Barrès, G. (1936). Bordeaux et l'estuaire girondin: par François Lévêque,... Préface de MG Barrès,... (Delmas).
- Liu, W.-C., Chang, S.-W., Jiann, K.-T., Wen, L.-S., and Liu, K.-K. (2007). Modelling diagnosis of heavy metal (copper) transport in an estuary. *Sci. Total Environ.* 388, 234–249.
- Lobry, J., David, V., Pasquaud, S., Lepage, M., Sautour, B., and Rochard, E. (2008). Diversity and stability of an estuarine trophic network. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 358, 13–25.
- Lorenzen, C.J. (1967). Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12, 343–346.
- Loring, D.H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J. Mar. Sci.* 48, 101–115.
- Loring, D., and Rantala, R. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci. Rev.* 32, 235–283.

- Maata, M., and Koshy, K. (2001). A study on tributyltin contamination of marine sediments in the major ports of Fiji. *S. Pac. J. Nat. Appl. Sci.* 19, 1–4.
- Maguire, R.J. (1991). Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. *Water Pollut Res J Can* 26, 243–360.
- Maguire, R.J. (1996). The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. *Tribut. Case Study Environ. Contam. Camb. Univ. Press Camb.* 94–98.
- Maguire, R., and Tkacz, R. (1987). Concentration of tributyltin in the surface microlayer of natural waters. *Water Pollut. Res. J. Can. Burlingt. ON* 22, 227–233.
- Maguire, R.J., Chau, Y.K., Bengert, G.A., Hale, E.J., Wong, P.T., and Kramar, O. (1982). Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. *Environ. Sci. Technol.* 16, 698–702.
- Maguire, R.J., Carey, J.H., and Hale, E.J. (1983). Degradation of the tri-n-butyltin species in water. *J. Agric. Food Chem.* 31, 1060–1065.
- Mantoura, R. (1981). Organo-metallic interactions in natural waters. *Elsevier Oceanogr. Ser.* 31, 179–223.
- Mantoura, R., Dickson, A., and Riley, J. (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 6, 387–408.
- Marchand, M., and James, A. (2006). Directive Cadre sur l'Eau et normes de qualité environnementale en milieu marin (eaux de transition et eau côtières) (Direction Centre de Nantes Cellule mixte Ifremer/INERIS d'Analyse des Risques Chimiques en milieu marin (ARC) R.INT.DCN-BE-ARC/2006.09/Nantes).
- Marcic, C. (2005). Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol-plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Martin, J.-M., and Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, 173–206.
- Martin, J.-M., and Whitfield, M. (1983). The Significance of the River Input of Chemical Elements to the Ocean. In *Trace Metals in Sea Water*, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, and E.D. Goldberg, eds. (Boston, MA: Springer US), pp. 265–296.
- Martin-Garin, O.S. (2004). Fiche radionucléide. Cadmium 109 et environnement.
- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., and Millward, G. (2002). Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK. *Mar. Chem.* 77, 171–186.
- Masson, M. (2007). Sources et transferts métalliques dans le bassin versant de la Gironde: Réactivité et mécanismes géochimiques dans l'estuaire fluvial de la Gironde. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1.
- Masson, M., Blanc, G., and Schäfer, J. (2006). Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Sci. Total Environ.* 370, 133–146.
- McElroy, A.E., Barron, M.G., Beckvar, N., Driscoll, S.B.K., Meador, J.P., Parkerton, T.F., Preuss, T.G., and Steevens, J.A. (2011). A review of the tissue residue approach for organic and organometallic compounds in aquatic organisms. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 50–74.

- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* 287, 401–428.
- Michaud, M.-H., and Pelletier, E. (2006). Sources and fate of butyltins in the St. Lawrence Estuary ecosystem. *Chemosphere* 64, 1074–1082.
- Michel, P., and Averty, B. (1999). Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the northwestern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2524–2528.
- Michel, P., Boutier, B., and Chiffoleau, J.-F. (2000). Net fluxes of dissolved arsenic, cadmium, copper, zinc, nitrogen and phosphorus from the Gironde Estuary (France): seasonal variations and trends. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 451–462.
- Mikolaczyk, M., Rementeria, A., Lanceleur, L., Schäfer, J., Petit, J.C., Zaldibar, B., Chiffoleau, J.-F., Soto, M., Marigomez, I., and Blanc, G. (2016). Silver and copper bioaccumulation kinetics in oyster *Crassostrea gigas* tissues at environmentally relevant exposure levels using stable isotope spikes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 179, 135–144.
- Miramand, P., Bentley, D., Guary, J.C., and Brylinski, J.M. (1993). Rôle du plancton dans le cycle biogéochimique du cadmium et du vanadium en baie de Seine orientale: premiers résultats. *Oceanol. Acta* 16, 625–632.
- Miramand, P., Fichet, D., Bentley, D., Guary, J.-C., and Caurant, F. (1998). Concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) observées le long du gradient de salinité dans le réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine. *Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 327, 259–264.
- Miramand, P., GUYOT, T., HUET, V., and PIGEOT, J. (2001). Le Cadmium dans les espèces planctoniques et suprabenthiques collectées dans l'estuaire et dans le panache de la Gironde. *Actes Colloq.-IFREMER* 289–296.
- Monperrus, M., Zuloaga, O., Krupp, E., Amouroux, D., Wahlen, R., Fairman, B., and Donard, O.F. (2003). Rapid, accurate and precise determination of tributyltin in sediments and biological samples by species specific isotope dilution-microwave extraction-gas chromatography-ICP mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 247–253.
- Monterroso, C., and 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, D.R.J., Noble, D.G., Walker, S.L., Trotter, D.M., Wong, M.P., and Pierce, R.C. (1992). Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada: organoétains. *Dir. Générale Sci. L'évaluation Écosystèmes-Dir. Santé Écosystèmes* 191, 1–151.
- Moore, D.W., Dillon, T.M., and Suedel, B.C. (1991). Chronic toxicity of tributyltin to the marine polychaete worm, *Neanthes arenaceodentata*. *Aquat. Toxicol.* 21, 181–198.
- de Mora, S.J., Stewart, C., and Phillips, D. (1995). Sources and rate of degradation of tri(n-butyl)tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.* 30, 50–57.
- Morford, J.L., and Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1735–1750.
- Mouny, P., and Dauvin, J.-C. (2002). Environmental control of mesozooplankton community structure in the Seine estuary (English Channel). *Oceanol. Acta* 25, 13–22.

N

- Navio, J.A., Marchena, F.J., Cerrillos, C., and Pablos, F. (1993). UV photolytic degradation of butyltin chlorides in water. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 71, 97–102.
- Negri, A., Hales, L., Battershill, C., Wolff, C., and Webster, N. (2004). TBT contamination identified in Antarctic marine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 1142–1144.
- Newman, M.C., and Unger, M.A. (2003). *Fundamentals of ecotoxicology* Lewis Publishers. Boca Raton Fla. 458.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., and Chambers, B.J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311, 205–219.
- Nowaczyk, A. (2011). Communautés métagéoplanctoniques de la zone épipélagique de deux environnements contrastés, le plateau des Kerguelen et la mer Méditerranée: caractérisation, distribution spatiale et rôle dans l'écosystème. Thèse de Doctorat. Université de Aix-Marseille.
- Nriagu, J.O., and Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139.

O

- Ohji, M., Arai, T., Midorikawa, S., Harino, H., Masuda, R., and Miyazaki, N. (2007). Distribution and fate of organotin compounds in Japanese coastal waters. *Water. Air. Soil Pollut.* 178, 255–265.
- Olsen, C., Cutshall, N., and Larsen, I. (1982). Pollutant—particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. *Mar. Chem.* 11, 501–533.
- OMI (2008). Résumé de l'état des conventions au 31 mai 2007. <http://www.imo.org> Organisation Maritime Internationale, Royaume-Uni.
- Ophithakorn, T., Sabah, A., Delalonde, M., Bancon-Montigny, C., Suksaroj, T.T., and Wisniewski, C. (2016). Organotins' fate in lagoon sewage system: dealkylation and sludge sorption/desorption. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 22832–22842.

P

- Pai, S.-C., Fang, T.-H., Chen, C.-T.A., and Jeng, K.-L. (1990). A low contamination Chelex-100 technique for shipboard pre-concentration of heavy metals in seawater. *Mar. Chem.* 29, 295–306.
- Parra, M., Trouky, H., Jouanneau, J.-M., Grousset, F., Latouche, C., and Castaing, P. (1998). Étude isotopique (Sr–Nd) de l'origine des dépôts fins holocènes du littoral atlantique (SO France). *Oceanol. Acta* 21, 631–644.
- Parra, M., Castaing, P., Jouanneau, J.-M., Grousset, F., and Latouche, C. (1999). Nd–Sr isotopic composition of present-day sediments from the Gironde Estuary, its draining basins and the WestGironde mud patch (SW France). *Cont. Shelf Res.* 19, 135–150.

- Pasquaud, S. (2006). Les relations trophiques: éléments de structuration des peuplements ichtyologiques en milieu estuarien-Application à l'estuaire de la Gironde. These de Doctorat, CEMAGREF. Université de Bordeaux I.
- Pawlik-Skowrońska, B., Kaczorowska, R., and Skowroński, T. (1997). The impact of inorganic tin on the planktonic cyanobacterium *Synechocystis aquatilis*: the effect of pH and humic acid. *Environ. Pollut.* *97*, 65–69.
- Paz-Villarraga, C.A., Castro, Í.B., Miloslavich, P., and Fillmann, G. (2015). Venezuelan Caribbean Sea under the threat of TBT. *Chemosphere* *119*, 704–710.
- Pent, K., and Hunn, J. (1995). Organotins in freshwater harbors and rivers: temporal distribution, annual trends and fate. *Environ. Toxicol. Chem.* *14*, 1123–1132.
- Pinochet, H., Tessini, C., Bravo, M., Quiroz, W., and De Gregori, I. (2009). Butyltin compounds and their relation with organic matter in marine sediments from San Vicente Bay—Chile. *Environ. Monit. Assess.* *155*, 341–353.
- Point, D. (2004). Spéciation et biogéochimie des éléments traces métalliques dans l'estuaire de l'Adour.
- Pors, J., and Fuhlendorff, R. (2001). Phthalates and organic tin compounds in PVC products. Miljö-Kemi Dan. *Environ. Prot. Agency Cph. Den.*
- Pougnet, F., Blanc, G., Bossy, C., and Dutruch, L. (2013). Rapport d'étude sept. 2012- sept. 2013. Qualité des eaux de la pointe du Médoc.
- Pougnet, F., Schäfer, J., Dutruch, L., Garnier, C., Tessier, E., Dang, D.H., Lanceleur, L., Mullot, J.-U., Lenoble, V., and Blanc, G. (2014). Sources and historical record of tin and butyl-tin species in a Mediterranean bay (Toulon Bay, France). *Environ. Sci. Pollut. Res.* *21*, 6640–6651.
- Pynaert, K., and Speleers, L. (2004). Development of an integrated approach for the removal of tributyltin from waterways and harbors. In *European Symposium on Environmental Biotechnology (ESEB, 2004)*. Oostende, Belgium, pp. 287–291.

R

- Randall, L., and Weber, J.H. (1986). Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. *Sci. Total Environ.* *57*, 191–203.
- Robert, S. (2003). Bilan géochimique des éléments traces métalliques dans l'estuaire de la Gironde: réactivité interne et anthropisation. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, INPT.
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., and Abril, G. (2004a). Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Mar. Chem.* *87*, 1–13.
- Robert, S., Blanc, G., Schäfer, J., Lavaux, G., and Abril, G. (2004b). Metal mobilization in the Gironde Estuary (France): the role of the soft mud layer in the maximum turbidity zone. *Mar. Chem.* *87*, 1–13.
- Rodríguez, J.G., Solaun, O., Larreta, J., Segarra, M.J.B., Franco, J., Alonso, J.I.G., Sariego, C., Valencia, V., and Borja, Á. (2010). Baseline of butyltin pollution in coastal sediments within the Basque Country (northern Spain), in 2007–2008. *Mar. Pollut. Bull.* *60*, 139–145.
- Rose, A.W. (1974). The mode of occurrence of trace elements in soils and stream sediments applied to geochemical exploration. *Geochem. Explor.* 691–705.

Rosman, K.J.R., and Taylor, P.D.P. (1999). Report of the IUPAC subcommittee for isotopic abundance measurements. *Pure Appl Chem* 71, 1593–1607.

S

- Sabah, A., Bancon-Montigny, C., Rodier, C., Marchand, P., Delpoux, S., Ijjaali, M., and Tournoud, M.-G. (2016). Occurrence and removal of butyltin compounds in a waste stabilisation pond of a domestic waste water treatment plant of a rural French town. *Chemosphere* 144, 2497–2506.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., and Lima, A. (2005). *Foregs Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology, and Maps.*
- Salomon, J.-N. (2002). L'inondation dans la basse vallée de la Garonne et l'estuaire de la Gironde lors de la. *Géomorphologie Relief Process. Environ.* 8, 127–134.
- Salomons, W., and Förstner, U. (1984). *Metals in the hydrocycle* (p. 349) (Berlin: Springer).
- Sant'Anna, B.S., Santos, D.M., Marchi, M.R.R., Zara, F.J., and Turra, A. (2014). Surface-sediment and hermit-crab contamination by butyltins in southeastern Atlantic estuaries after ban of TBT-based antifouling paints. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 6516–6524.
- Santos, D.M. dos, Sant'Anna, B.S., Sandron, D.C., Cardoso de Souza, S., Cristale, J., Marchi, M.R.R. de, and Turra, A. (2010). Occurrence and behavior of butyltins in intertidal and shallow subtidal surface sediments of an estuarine beach under different sampling conditions. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 88, 322–328.
- Santos, M.M., Vieira, N., Reis-Henriques, M.A., Santos, A.M., Gomez-Ariza, J.L., Giraldez, I., and ten Hallers-Tjabbes, C.C. (2004). Imposed and butyltin contamination off the Oporto Coast (NW Portugal): a possible effect of the discharge of dredged material. *Environ. Int.* 30, 793–798.
- dos Santos, P.J. (1995). *Contribution à l'écologie du méiobenthos et du microphytobenthos dans la zone oligo-mesohaline de l'estuaire de la Gironde et dynamique de population et production secondaire du copepode harpacticoïde Nannopus palustris Brady, 1880. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.*
- Sarkar, S., Ghosh, P., Sil, A.K., and Saha, T. (2014). Suspended particulate matter dynamics act as a driving force for single pond sewage stabilization system. *Ecol. Eng.* 69, 206–212.
- Sarradin, P.-M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C., and Astruc, M. (1995). Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *Sci. Total Environ.* 170, 59–70.
- Sautour, B., and Castel, J. (1995). Comparative spring distribution of zooplankton in three macrotidal European estuaries. *Hydrobiologia* 311, 139–151.
- Sauvay, G., Jeanneau, B., and Gourlez, P. (1975). *Etude des transferts sédimentaires en estuaire. Utilisation de traceurs radioactifs. Gironde, mai à novembre 1974 (TRAVAGIR).*
- Savoye, N., David, V., Morisseau, F., Etcheber, H., Abril, G., Billy, I., Charlier, K., Oggian, G., Derriennic, H., and Sautour, B. (2012). Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 108, 16–28.

- Schäfer, J., and Blanc, G. (2002). Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Sci. Total Environ.* 298, 103–118.
- Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Guérin, F., Lapaquellerie, Y., Lavaux, G., Lissalde, J.P., Masson, M., Maillet, N., and Robert, S. (2002a). Budget of the metal inputs into the Gironde estuary: Cd desorption process in the salinity gradient (Bilan des apports métalliques à l'estuaire de la Gironde: processus de désorption de cadmium dans le gradient de salinité). Final Sci. Rep. Liteau Program.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., and Etcheber, H. (2002b). Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.* 79, 229–242.
- Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., and Bossy, C. (2006). Mercury in the Lot–Garonne River system (France): sources, fluxes and anthropogenic component. *Appl. Geochem.* 21, 515–527.
- Schmidt, S. (2016). Rapport scientifique MAGEST sur l'année 2015. 39p.
- Schropp, S.J., Lewis, F.G., Windom, H.L., Ryan, J.D., Calder, F.D., and Burney, L.C. (1990). Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* 13, 227–235.
- Séby, F., Benoit-Bonnemason, C., Tessier, E., Alzieu, C., Aqua, J.L., Sannier, L., and Donard, O.F.X. (2009). Evolution of metals and their chemical forms in land-disposed dredged marine sediments. *Paralia* 2, 1–12.
- Seligman, P., Valkirs, A., and Lee, R. (1986). Degradation of tributyltin in marine and estuarine waters. In *OCEANS'86*, (IEEE), pp. 1189–1195.
- Selleslagh, J., Lobry, J., Amara, R., Brylinski, J.-M., and Boët, P. (2012). Trophic functioning of coastal ecosystems along an anthropogenic pressure gradient: A French case study with emphasis on a small and low impacted estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 112, 73–85.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., and Jahnke, R.A. (1990). Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233–1246.
- Shine, J.P., Ika, R.V., and Ford, T.E. (1995). Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford Harbor marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1781–1788.
- Sholkovitz, E., Boyle, E., and Price, N. (1978). The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40, 130–136.
- Sieburth, J.M., Smetacek, V., and Lenz, J. (1978). Pelagic ecosystem structure: heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size fractions. *Limnol. Oceanogr.* 23, 1256–1263.
- Simon, P., Steinmetz, O., Wanner, S., Eisenblaetter, D., and Exinger, A. (1999). Spéciation des organoétains dans l'eau, les sédiments et la biomasse. *J. Eur. D'hydrologie* 29, 161–170.
- SMIDDEST (2016). Elaboration du plan de gestion des sédiments de dragage de l'estuaire de la Gironde.
- Smith, B.S. (1981). Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus*= *Ilyanassa obsoleta*. *J. Appl. Toxicol.* 1, 141–144.
- Sottolichio, A. (1999). Modélisation de la dynamique des structures turbides (bouchon vaseux et crème de vase) dans l'estuaire de la Gironde. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1.

- Sottolichio, A., and Castaing, P. (1999). A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde estuary. *Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 329, 795–800.
- Sottolichio, A., Derriennic, H., and Schmidt, S. (2014). Résultats des mesures in situ. In : QUINTIN J.Y. et al. (2014) - Surveillance écologique du site du Blayais, année 2013.
- Stäb, J., Cofino, W., Van Hattum, B., and Brinkman, U.T. (1994). Assessment of transport routes of triphenyltin used in potato culture in the Netherlands. *Anal. Chim. Acta* 286, 335–341.
- Stallard, R., and Edmond, J. (1981). Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res. Oceans* 86, 9844–9858.
- Stang, P.M., Lee, R.F., and Seligman, P.F. (1992). Evidence for rapid, nonbiological degradation of tributyltin compounds in autoclaved and heat-treated fine-grained sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1382–1387.
- Strady, E. (2007). Comportements des éléments traces métalliques (V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd et U) dans l'estuaire de la Gironde : estimation des flux nets dissous. (DES. Université de Bordeaux 1).
- Strady, E. (2010). Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huîtres *Crassostrea gigas* en Cadmium en baie de Marennes Oléron.
- Strady, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A., and Dabrin, A. (2009). Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83, 550–560.
- Strady, E., Kervella, S., Blanc, G., Robert, S., Stanisière, J.Y., Coynel, A., and Schäfer, J. (2011a). Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. *Cont. Shelf Res.* 31, 997–1007.
- Strady, E., Blanc, G., Baudrimont, M., Schäfer, J., Robert, S., and Lafon, V. (2011b). Roles of regional hydrodynamic and trophic contamination in cadmium bioaccumulation by Pacific oysters in the Marennes-Oléron Bay (France). *Chemosphere* 84, 80–90.
- Strickland, J.D., and Parsons, T.R. (1972). A practical handbook of seawater analysis.
- Sturgeon, R., Berman, S., Willie, S., and Desaulniers, J. (1981). Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Anal. Chem.* 53, 2337–2340.
- Svavarsson, J., Granmo, Å., Ekelund, R., and Szpunar, J. (2001). Occurrence and Effects of Organotins on Adult Common Whelk (*Buccinum undatum*) (Mollusca, Gastropoda) in Harbours and in a Simulated Dredging Situation. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 370–376.

T

- Tackx, M.L.M., Herman, P.J.M., Gasparini, S., Irigoien, X., Billiones, R., and Daro, M.H. (2003). Selective feeding of *Eurytemora affinis* (Copepoda, Calanoida) in temperate estuaries: model and field observations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 56, 305–311.
- Tam, N.F.Y., and Yao, M.W.Y. (1998). Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci. Total Environ.* 216, 33–39.

- Tapie, N. (2006). Contamination des écosystèmes aquatiques par les PCB et PBDE: application à l'estuaire de la Gironde. Bordeaux 1.
- Tesfalidet, S. (2004). Screening of organotin compounds in the Swedish environment (Umeå universitet, kemiska institutionen).
- Tessier, E. (2004). Etude de la réactivité et du transfert du tributylétain et du mercure dans les environnements aquatiques. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Tessier, E. (2012). Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse de Doctorat. Université de Toulon.
- Tessier, E., Amouroux, D., Morin, A., Christian, L., Thybaud, E., Vindimian, E., and Donard, O.F. (2007). (Tri) Butyltin biotic degradation rates and pathways in different compartments of a freshwater model ecosystem. *Sci. Total Environ.* 388, 214–233.
- Thain, J., Waldock, M., and Waite, M. (1987). Toxicity and Degradation Studies of Tributyltin (TBT) and Dibutyltin (DBT) in the Aquatic Environment. (IEEE), pp. 1398–1404.
- Thibaud, Y. (1980). Analyse de l'Étain par Spectrophotométrie d'absorption atomique avec four électrothermique. Application aux organismes marins. *Rev. Trav. Inst. Pêch. Marit.* 44, 349–354.
- Thibieroz, J. (2009). Ressources minérales, présent et avenir (Centre Thucydide).
- Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., Gatidou, G., Morabito, R., Massanisso, P., and Lekkas, T.D. (2007). Occurrence of organotin compounds in the aquatic environment of Greece. *Water. Air. Soil Pollut.* 181, 201.
- Thouvenin, B., Boutier, B., Chiffolleau, J.-F., Gonzalez, J.-L., Cossa, D., Auger, D., Averty, B., Rozuel, E., Ménard, D., and Santini, A. (2006). Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants.
- Thouvenin, B., Gonzalez, J.-L., Chiffolleau, J.-F., Boutier, B., and Le Hir, P. (2007). Modelling Pb and Cd dynamics in the Seine estuary. *Hydrobiologia* 588, 109–124.
- Turner, A. (1996). Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Mar. Chem.* 54, 27–39.
- Turner, A., Millward, G., Bale, A., and Morris, A. (1993). Application of the K D concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 36, 1–13.

U

- Unger, M.A., MacIntyre, W.G., and Huggett, R.J. (1988). Sorption behavior of tributyltin on estuarine and freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 907–915.
- Üveges, M., Rodríguez-González, P., Alonso, J.I.G., Sanz-Medel, A., and Fodor, P. (2007). Isotope dilution analysis mass spectrometry for the routine measurement of butyltin compounds in marine environmental and biological samples. *Microchem. J.* 85, 115–121.

V

- Valle-Levinson, A. (2010). Contemporary issues in estuarine physics (Cambridge University Press).

- Vernon, L.P. (1960). Spectrophotometric Determination of Chlorophylls and Pheophytins in Plant Extracts. *Anal. Chem.* 32, 1144–1150.
- Viers, J., Dupré, B., and Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868.
- Viglino, É., Liza, J., Pelletier (2006). Butylétains dans les eaux du fjord du Saguenay (Canada) : menace pour l'écosystème d'un milieu semi-fermé ? *J. Water Sci.* 19, 11–22.
- Viglino, L., and Pelletier, É. (2006). Butylétains dans les eaux du fjord du Saguenay (Canada): menace pour l'écosystème d'un milieu semi-fermé? *Rev. Sci. Eau/Journal Water Sci.* 19, 11–22.
- Viglino, L., Pelletier, E., and St-Louis, R. (2004). Highly persistent butyltins in northern marine sediments: A long-term threat for the Saguenay Fjord (Canada). *Environ. Toxicol. Chem.* 23, 2673–2681.
- Vigneault, B., Campbell, P.G., Tessier, A., and De Vitre, R. (2001). Geochemical changes in sulfidic mine tailings stored under a shallow water cover. *Water Res.* 35, 1066–1076.

W

- Wade, T.L., Garcia-Romero, B., and Brooks, J.M. (1991). Oysters as biomonitors of butyltins in the Gulf of Mexico. *Mar. Environ. Res.* 32, 233–241.
- Waeles, M., Riso, R.D., and Le Corre, P. (2005). Seasonal variations of cadmium speciation in the Penzé estuary, NW France. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 65, 143–152.
- Walker, B., Carpenter, S., Anderies, J., Abel, N., Cumming, G., Janssen, M., Lebel, L., Norberg, J., Peterson, G., and Pritchard, R. (2002). Resilience management in social-ecological systems: a working hypothesis for a participatory approach. *Conserv. Ecol.* 6.
- Watanabe, N., Sakai, S., and Takatsuki, H. (1992). Examination for degradation paths of butyltin compounds in natural waters. *Water Sci. Technol.* 25, 117–124.
- Webb, P., Perissinotto, R., and Wooldridge, T.H. (1987). Feeding of *Mesopodopsis slabberi* (Crustacea, Mysidacea) on naturally occurring phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 115–123.
- Wedepohl, K.H. (1969). Handbook of geochemistry.
- Wedepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Wells, M.L., Kozelka, P.B., and Bruland, K.W. (1998). The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. *Mar. Chem.* 62, 203–217.
- Wen, L.-S., Santschi, P.H., and Tang, D. (1997). Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2867–2878.
- Wenbo, R., Zhenmin, G., Zhusen, Y., and Taiyi, L. (2004). Geology and geochemistry of the Shangmanggang red clay-type gold deposit in West Yunnan. *J. Geochem. Explor.* 84, 105–125.
- Whalen, M.M., Loganathan, B.G., and Kannan, K. (1999). Immunotoxicity of environmentally relevant concentrations of butyltins on human natural killer cells in vitro. *Environ. Res.* 81, 108–116.

- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith Jr, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G., and Rawlinson, C.H. (1989). Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 23, 314–320.
- Wolanski, E., Huan, N.N., Nhan, N.H., and Thuy, N.N. (1996). Fine-sediment dynamics in the Mekong River estuary, Vietnam. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 43, 565–582.

X

- Xiao, Q., Hu, B., and He, M. (2008). Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1211, 135–141.

Y

- Yamada, S., Fujii, Y., Mikami, E., Kawamura, N., Hayakawa, J., Aoki, K., Fukaya, M., and Terao, C. (1993). Small-scale survey of organotin compounds in household commodities. *J. AOAC Int.* 76, 436–441.
- Yemenicioglu, S., and de Mora, S. (2009). Occurrence and seasonal variation of butyltin species along the mediterranean coast of Turkey. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 163–166.
- Yentsch, C.S., and Menzel, D.W. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 10, 221–231.

Z

- Zhang, J., and Liu, C.L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 1051–1070.
- Zuliani, T., Lespes, G., Milačič, R., and Ščančar, J. (2010). Development of the extraction method for the simultaneous determination of butyl-, phenyl- and octyltin compounds in sewage sludge. *Talanta* 80, 1945–1951.

ANNEXES

ANNEXES CHAPITRE II

Annexe 1 : Protocole d'extraction des butylétains particuliers

Jour 1

Dilution de la solution de 119 BTs

Dans un tube verre de 50 ml, Environ 40 g d'eau sont pesés (m_{eau}), le contenu d'une ampoule est ajouté et pesé (m_{BTs}). Pour les manip le mélange sera pipeté, la densité est arrondie à 1. La quantité de 119 BTs introduite est calculée par règle de trois : $V \times m_{\text{BTs}} / (m_{\text{BTs}} + m_{\text{eau}})$.

Pesée du sédiment

500 mg à 1g de sédiment sont pesés dans des tubes à centrifuger en téflon.

Equilibrage du spike de 119 BTs

500 μl de solution de 119 BTs + 1 ml d'eau mQ sont ajoutés. Le tube enveloppé de papier aluminium est mis à agiter sur l'agitateur à rouleaux pendant 1 heure.

Extraction par l'acide acétique

10 ml d'acide acétique glacial (0,18 mol ; à pipette dans tube en verre lavé) sont ajoutés, le mélange est mis à agiter pendant 15 h (une nuit) à l'abri de la lumière (papier aluminium).

Jour 2

Récupération de la solution surnageante

Les tubes sont centrifugés (4000 tours/min. pendant 15 minutes). 5 ml de surnageant sont pipetés et placés dans des tubes en verre.

Tamponnage du milieu

Une solution aqueuse à environ 150 g/l d'acétate de sodium est préparée (75 g pour 500 ml de solution). 10 ml de cette solution sont ajoutés de manière à faire un milieu tampon avec l'acide acétique utilisé pour l'extraction.

Ajustage du pH

Le pH est ajusté à 4,8 par ajout d'HCl ou de NH_4OH .

Dérivation et extraction

480 μl de solution de Propyltétraborate + 1 ml d'isooctane sont ajoutés. Les solutions sont agitées vigoureusement pendant 5 min.

Récupération de la phase isooctane

500 μl de la phase supérieure sont récupérés et placés dans des vials de chromatographie.

Stockage

Le stockage des vials se fait au congélateur à - 80°C.

Annexe 2 : Protocole d'extraction des butylétains dissous

Dilution de la solution de 119 BTs

Dans un tube verre de 50 ml, Environ 40 g d'eau sont pesés (m_{eau}), le contenu d'une ampoule est ajouté et pesé (m_{BTs}). Pour les manip le mélange sera pipeté, la densité est arrondie à 1.

La quantité de 119 BTs introduite est calculée par règle de trois : $V \times m_{\text{BTs}} / (m_{\text{BTs}} + m_{\text{eau}})$.

Pesée des flacons

Pesée des flacons téflons 250 ml vides

Pesée flacons échantillons filtrés et acidifiés (attention poids avec et sans acide)

Equilibrage du spike de 119 BTs

Ajout de 500 μl de solution de 119 BTs. Agitation à l'abris de la lumière sur l'agitateur à rouleaux pendant 2 heures.

Tamponnage du milieu

La dérivation se fait par ajout de de 10 ml de tampon d'acide acétique/acétate de sodium dans environ 200 ml d'échantillon.

Cette solution tampon est réalisée dans un flacon téflon de 125 ml par ajout d'environ 10 g d'acétate de sodium et 5,17 ml d'acide acétique et complétée avec de l'eau milli-Q.

Ajustage du pH

Le pH est ajusté à 4,8 par ajout d'HCl ou de NH_4OH .

Dérivation et extraction

480 μl de solution de Propyltétraborate + 1 ml d'isooctane sont ajoutés. Agiter vigoureusement pendant 5 min.

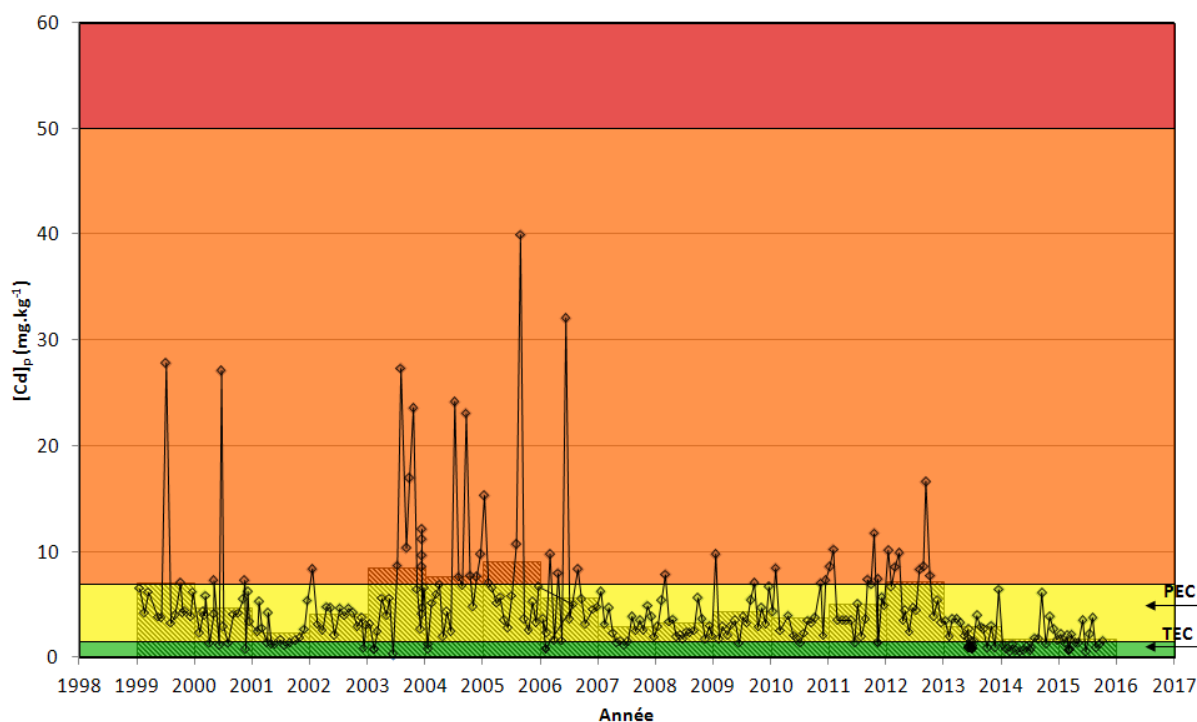
Récupération de la phase isooctane

500 μl de la phase supérieure sont récupérés et placés dans des vials de chromatographie.

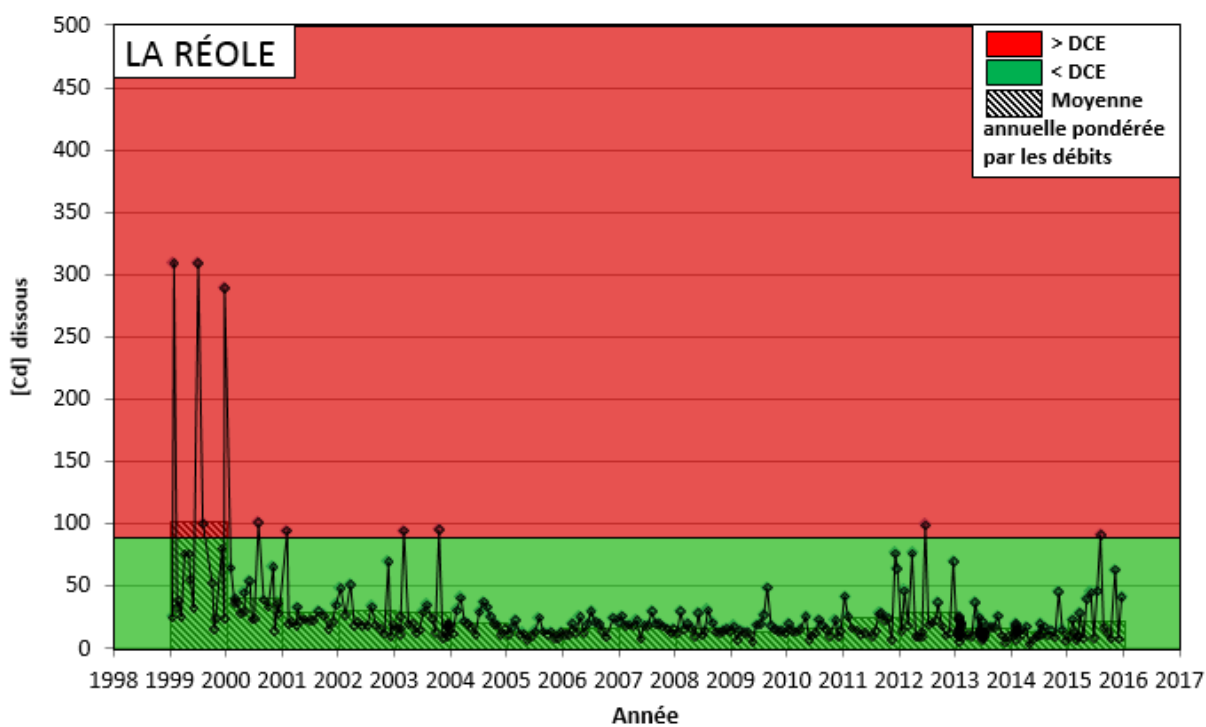
Stockage

Le stockage des vials se fait au congélateur à - 80°C.

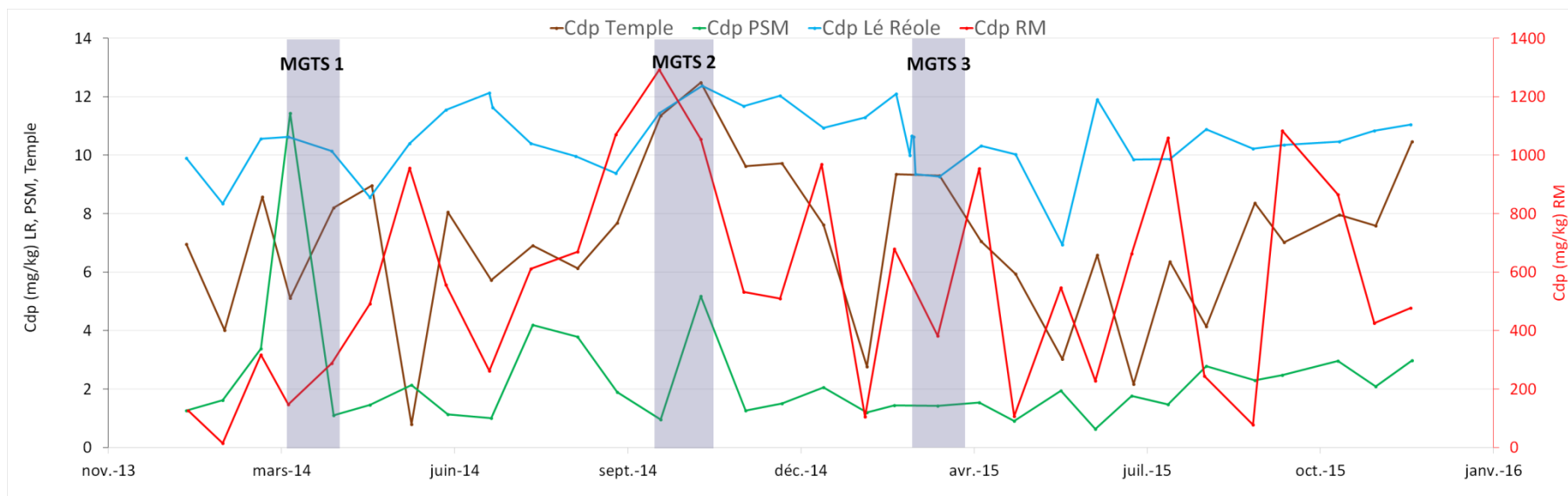
ANNEXES CHAPITRE III



Annexe 3 : Evolution des concentrations en Cd_p au site de surveillance La Réole entre 1999 et 2015. Source (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).

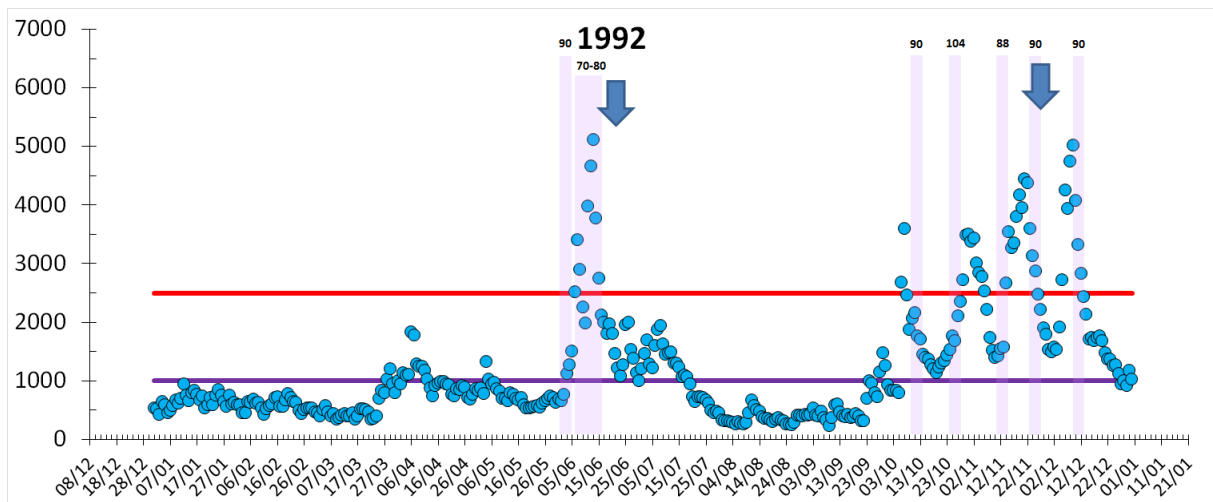
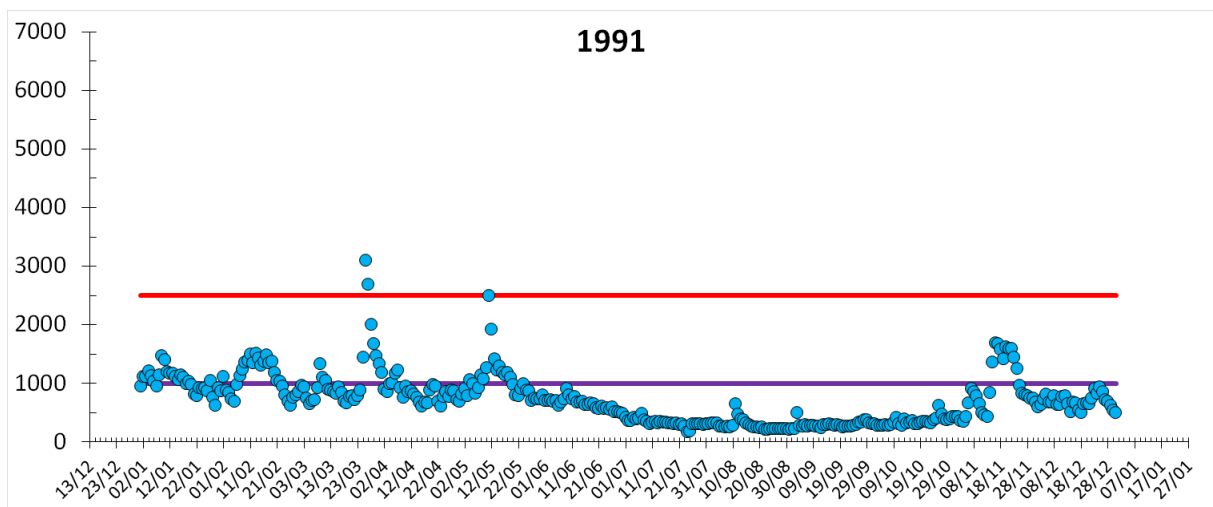
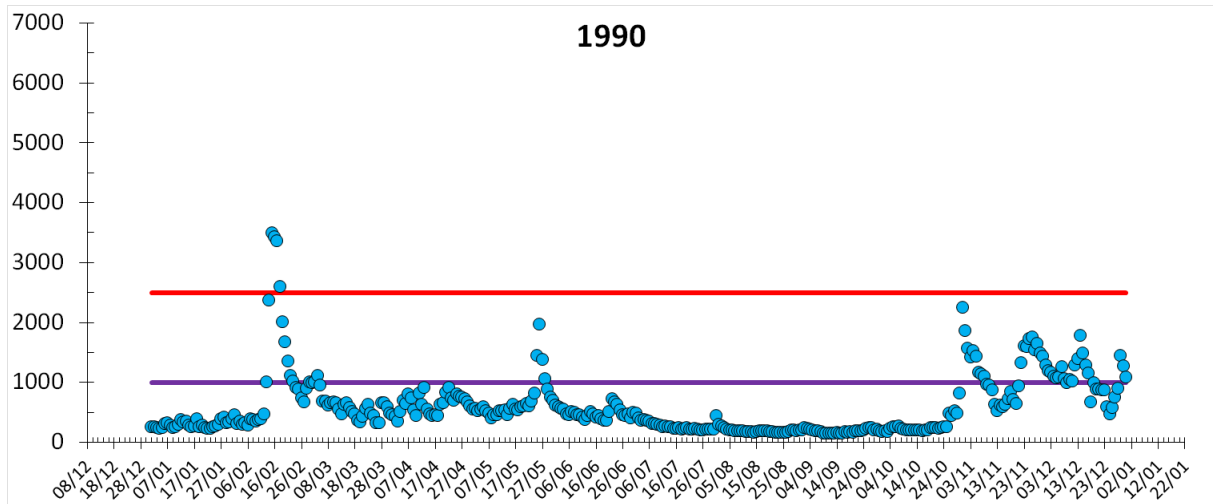


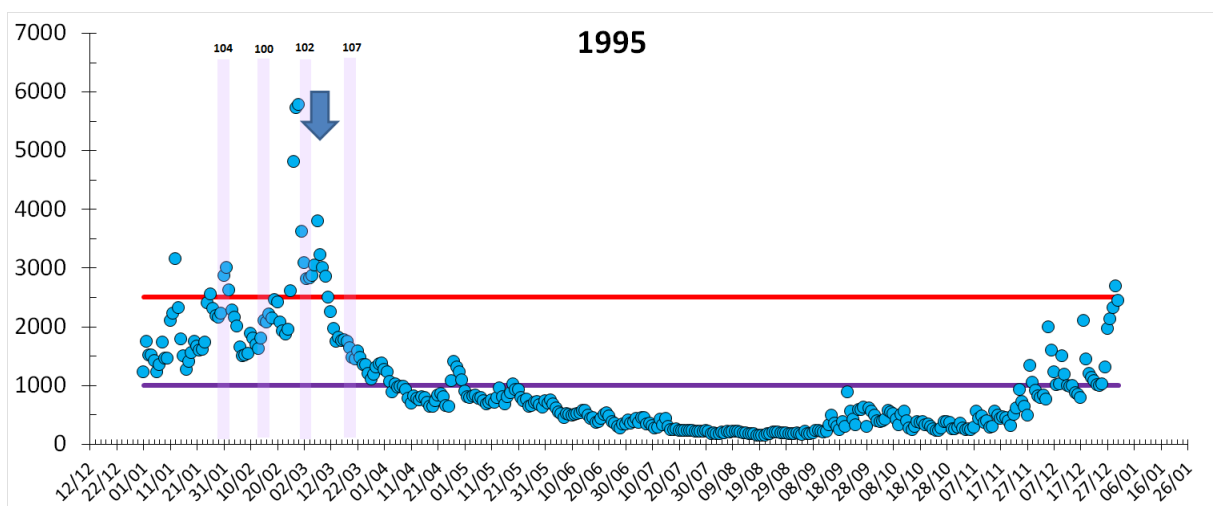
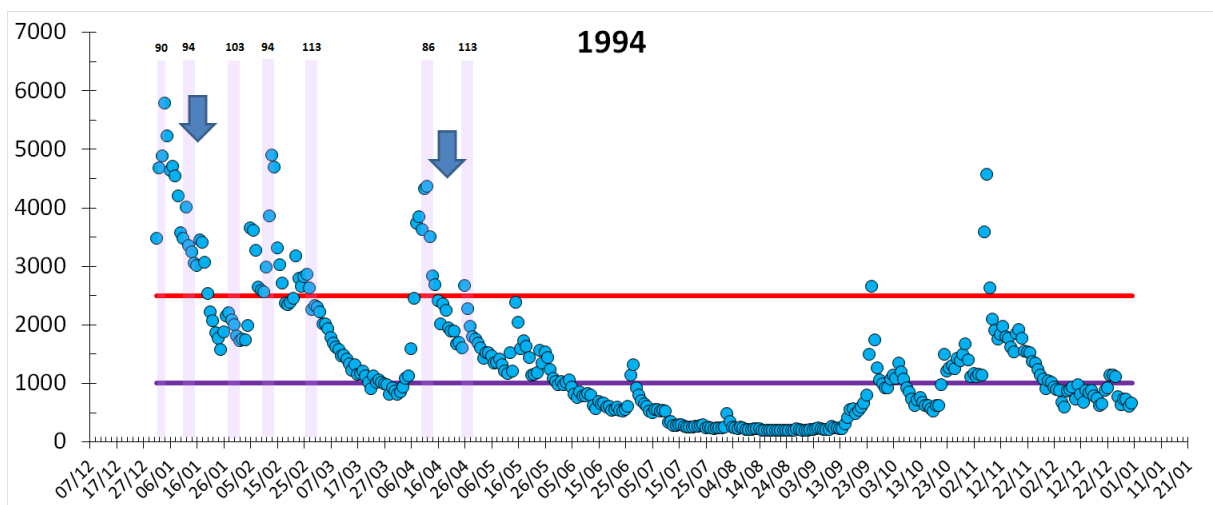
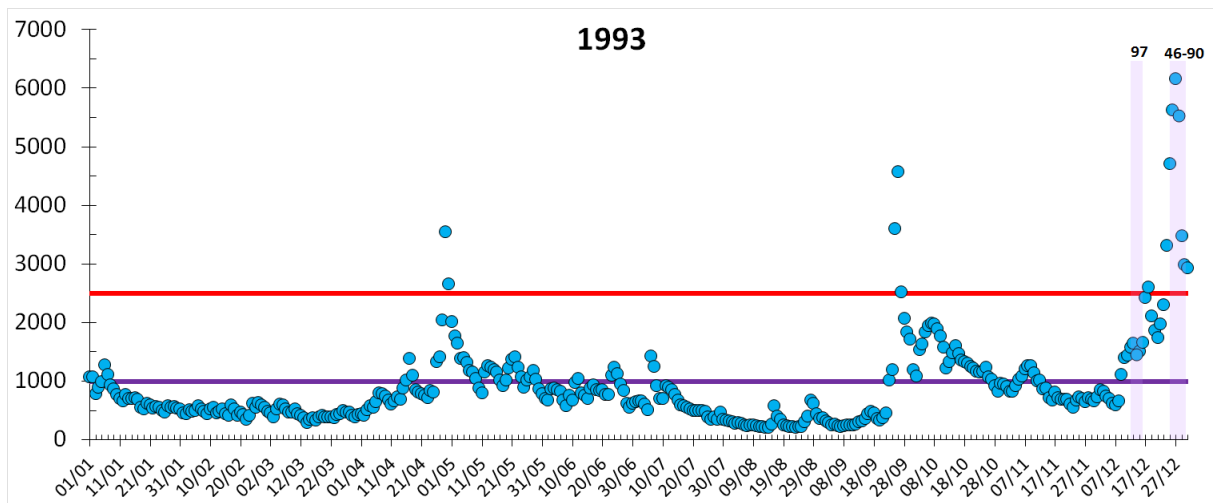
Annexe 4 : Evolution des concentrations en Cd_d au site de surveillance La Réole entre 1999 et 2015. Source (Bossy et al., 2013; Coynel et al., 2016b).

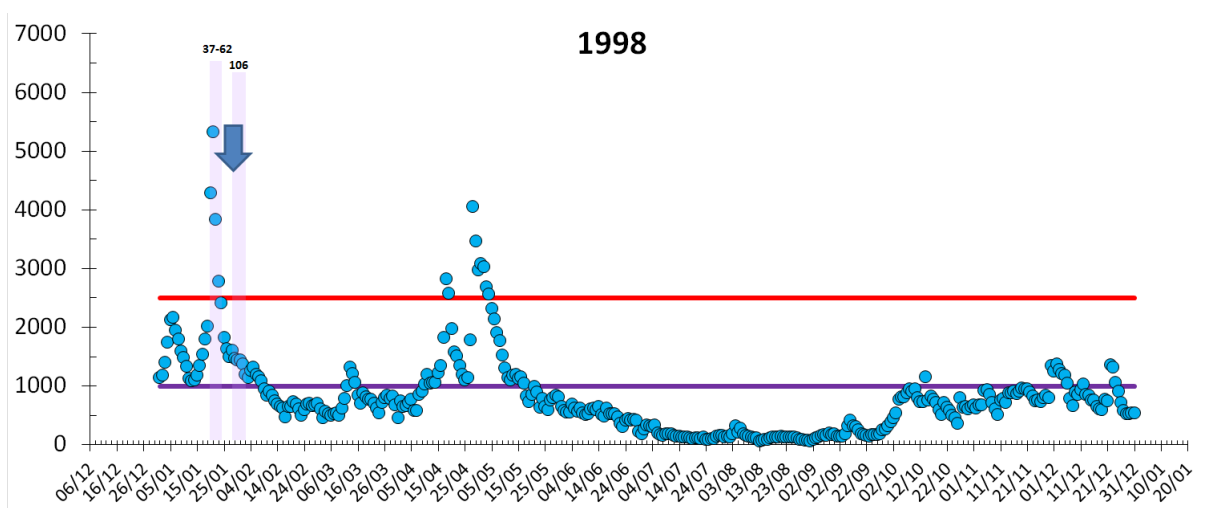
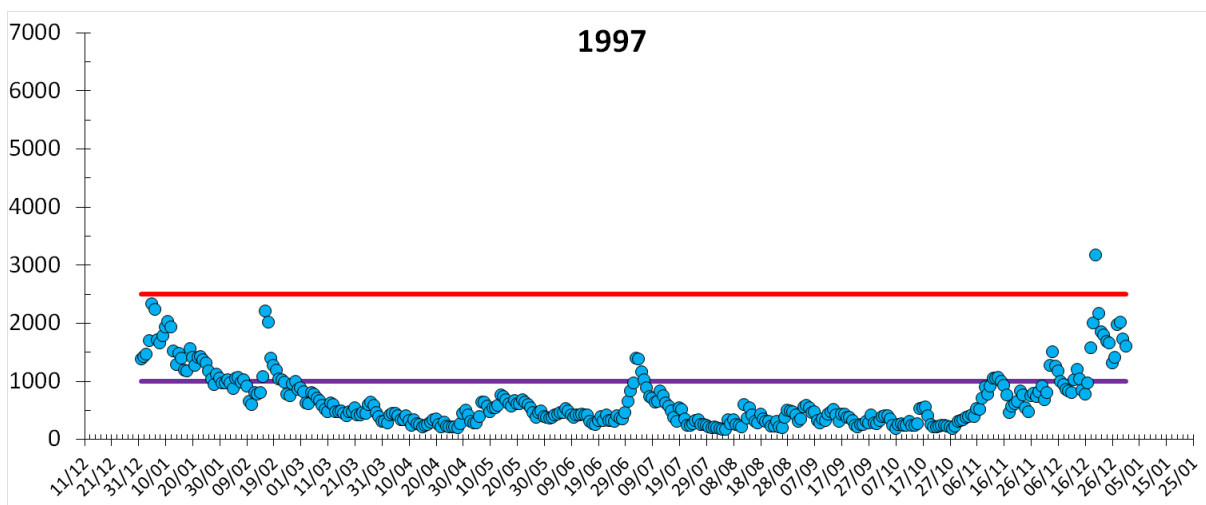
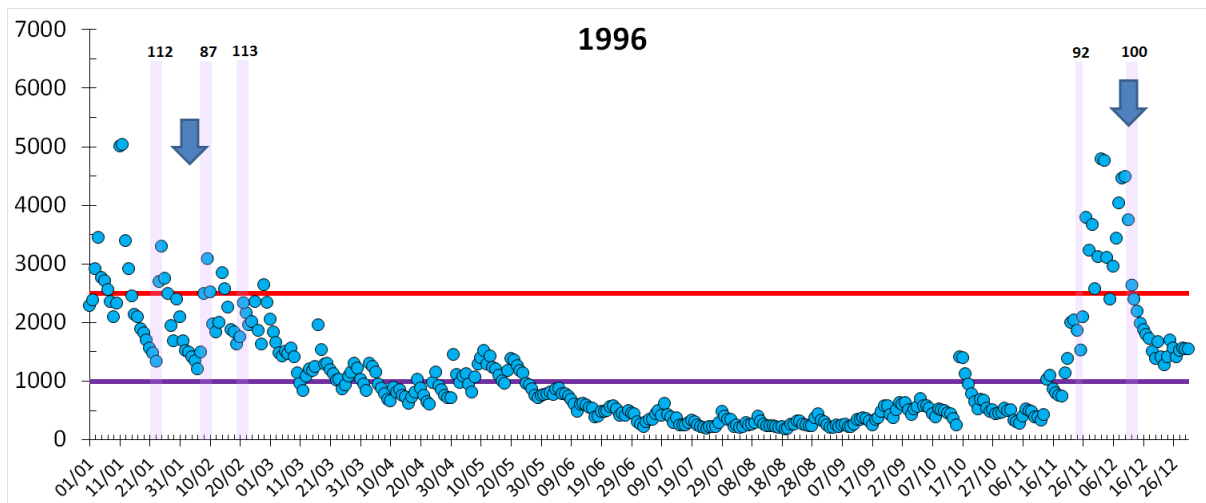


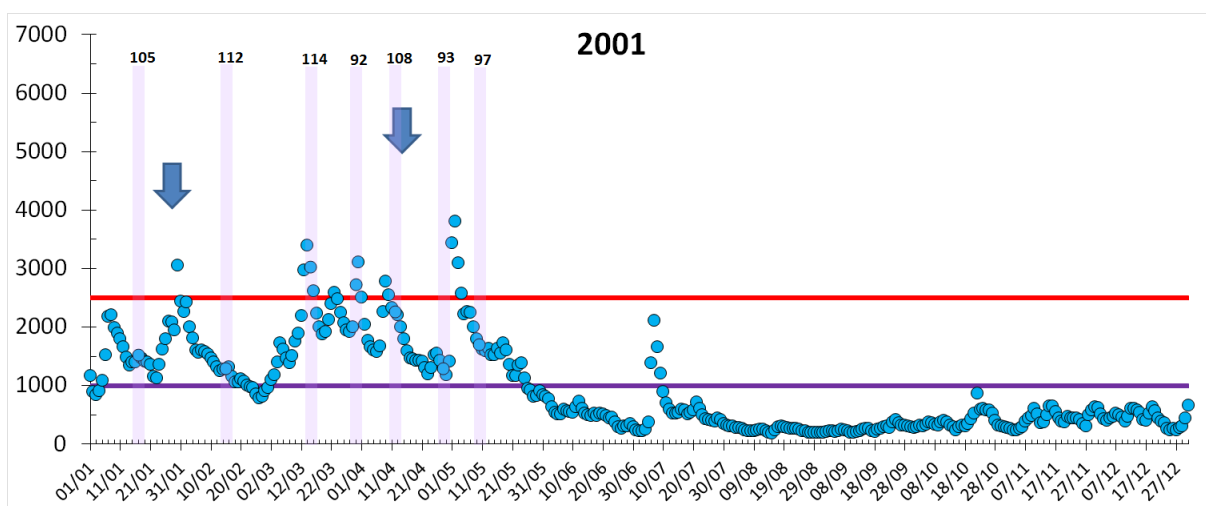
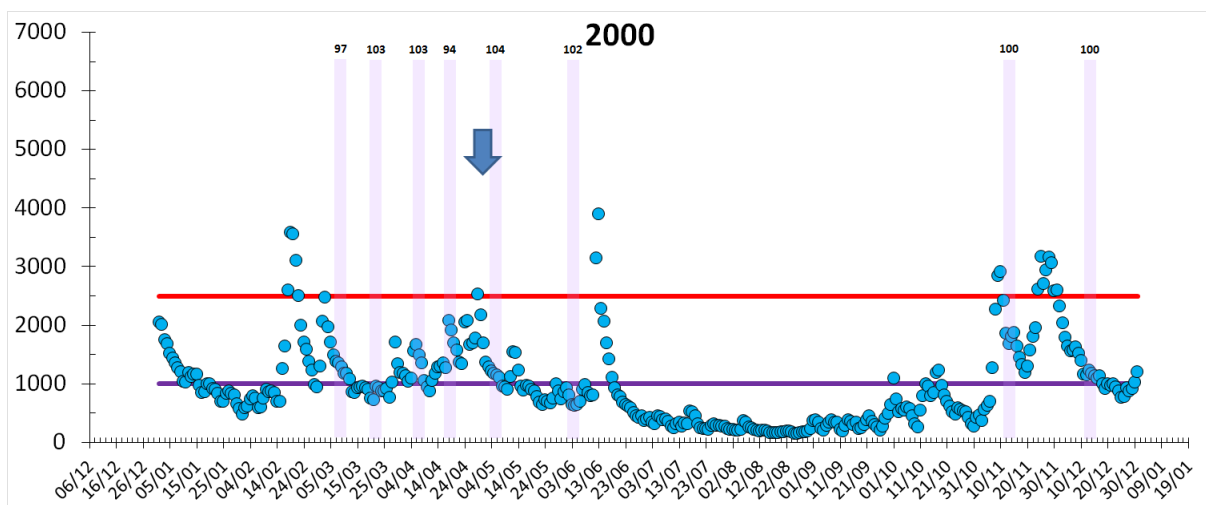
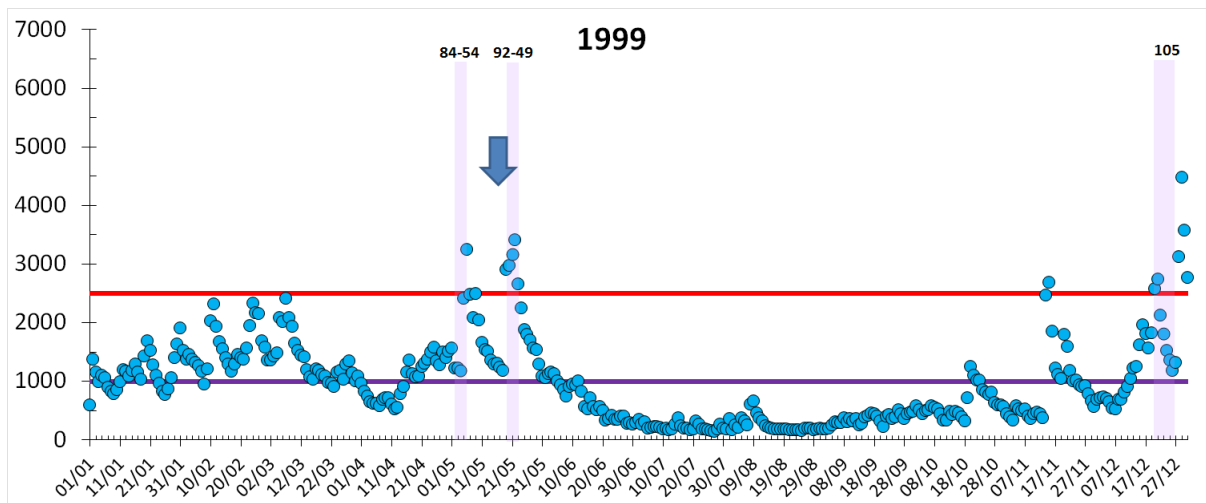
Annexe 5 : Evolution des concentrations de Cd_p aux sites de surveillance Riou-Mort, Le Temple, La Réole et Port-Sainte-Marie entre 2014 et 2015. Source (Coynel et al., 2016).

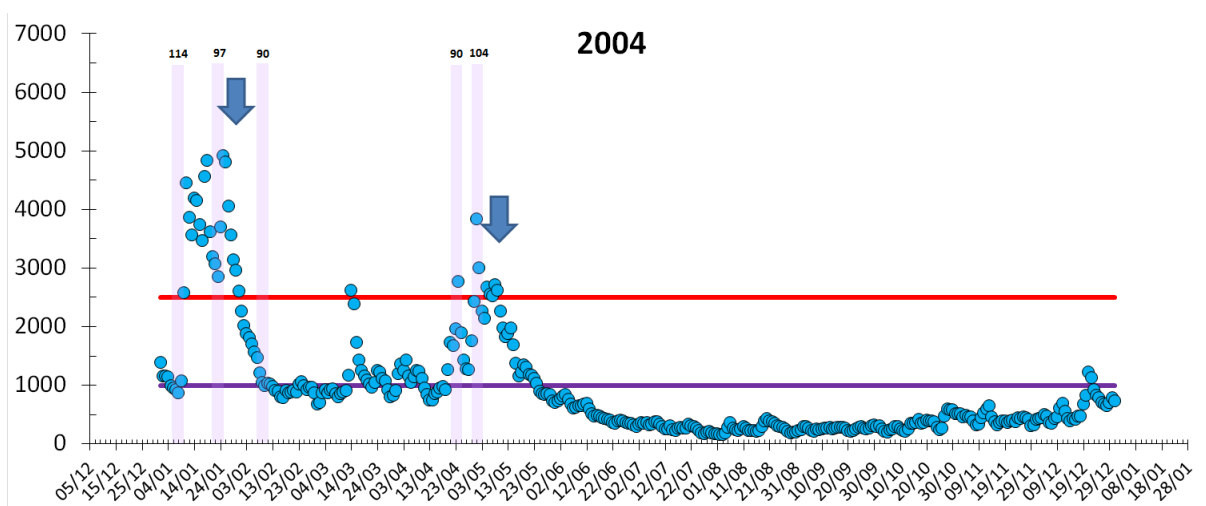
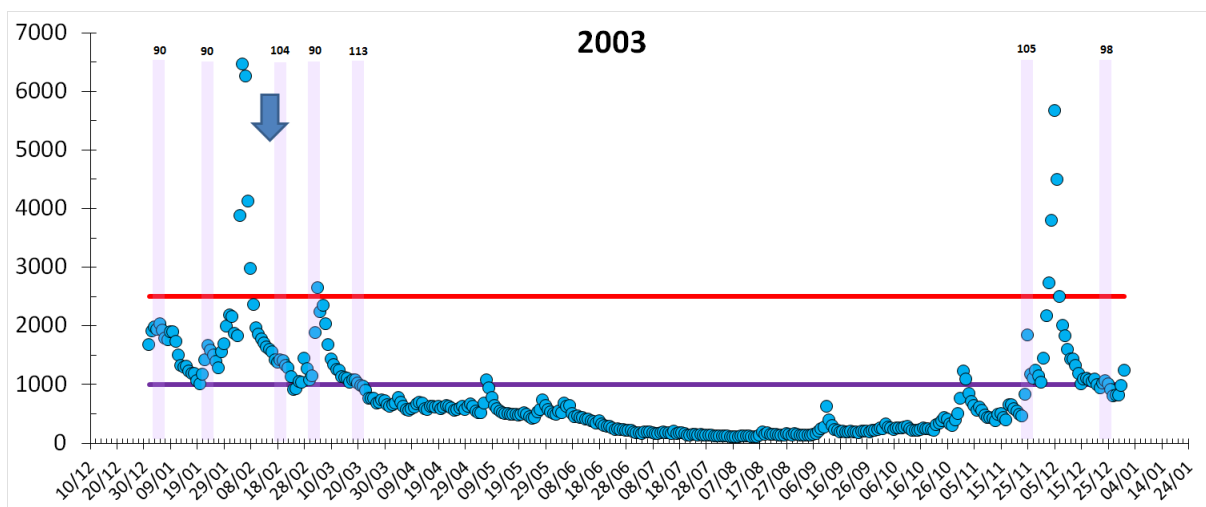
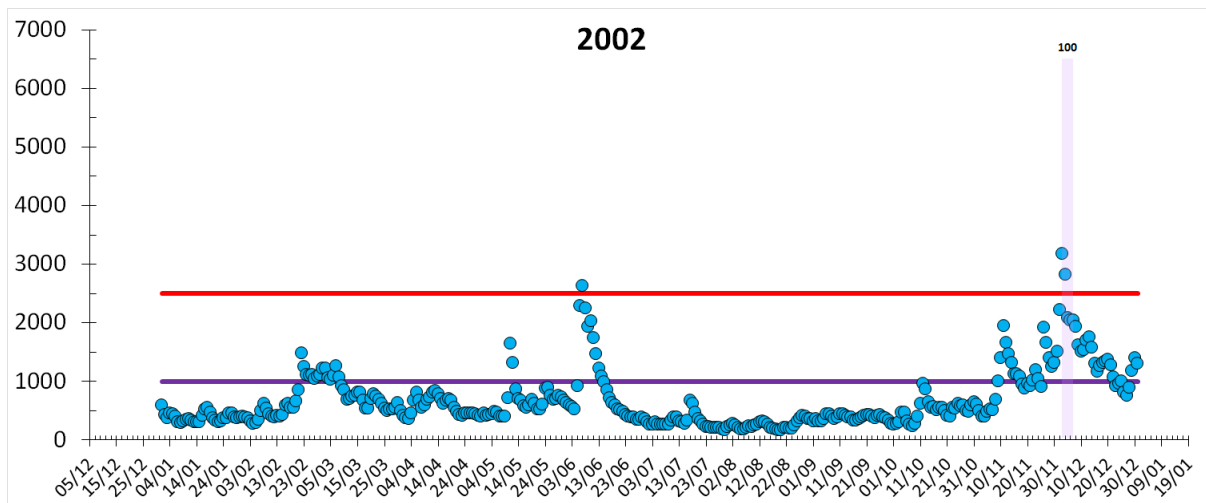
ANNEXES CHAPITRE IV

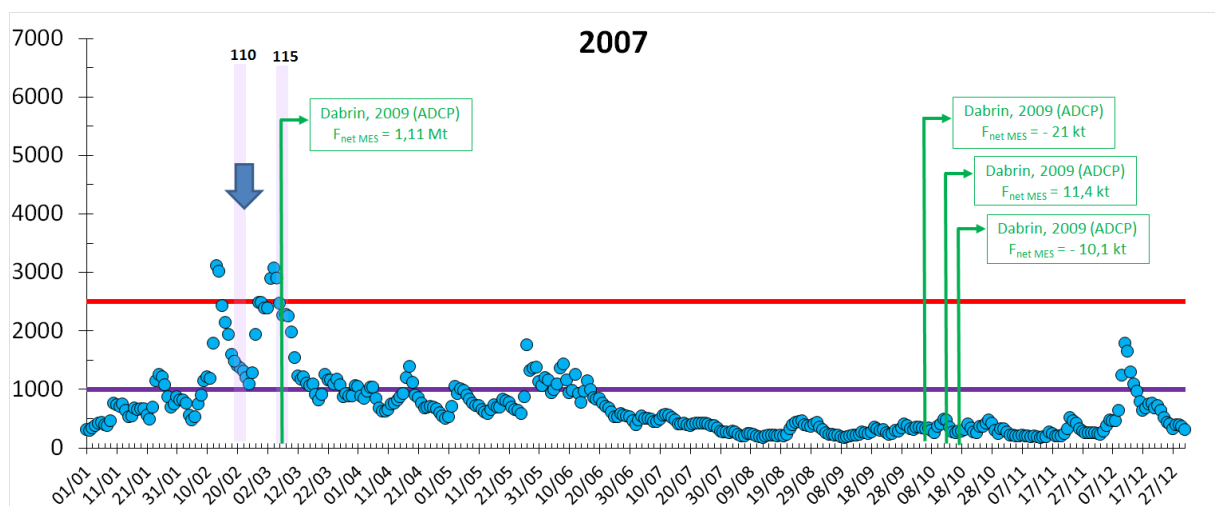
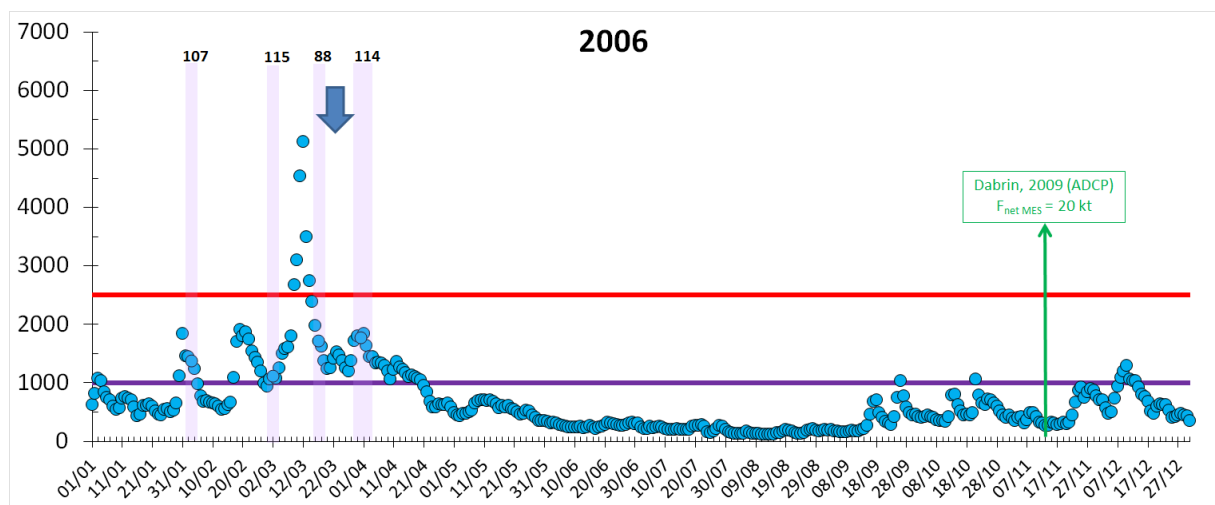
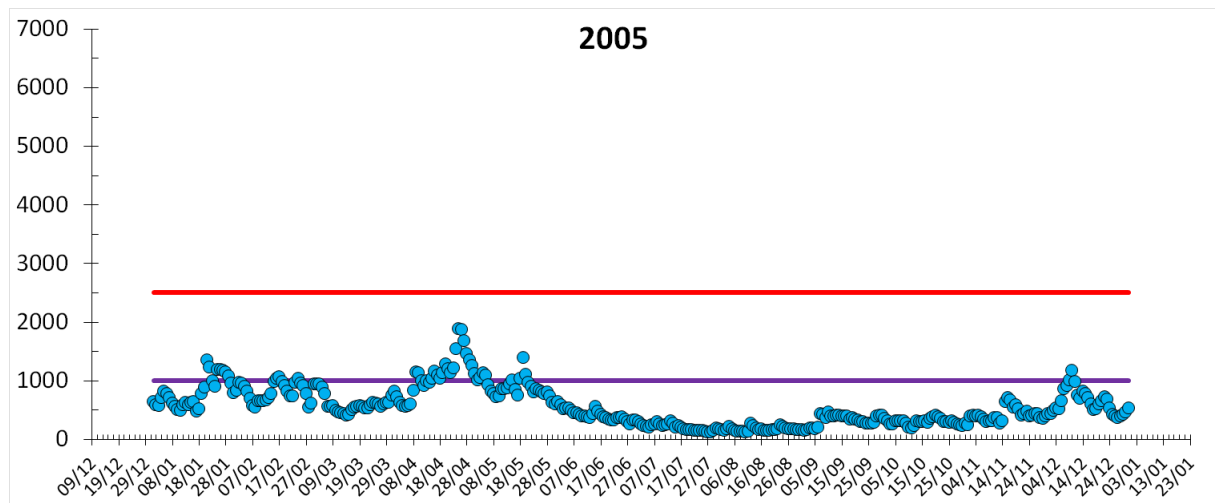


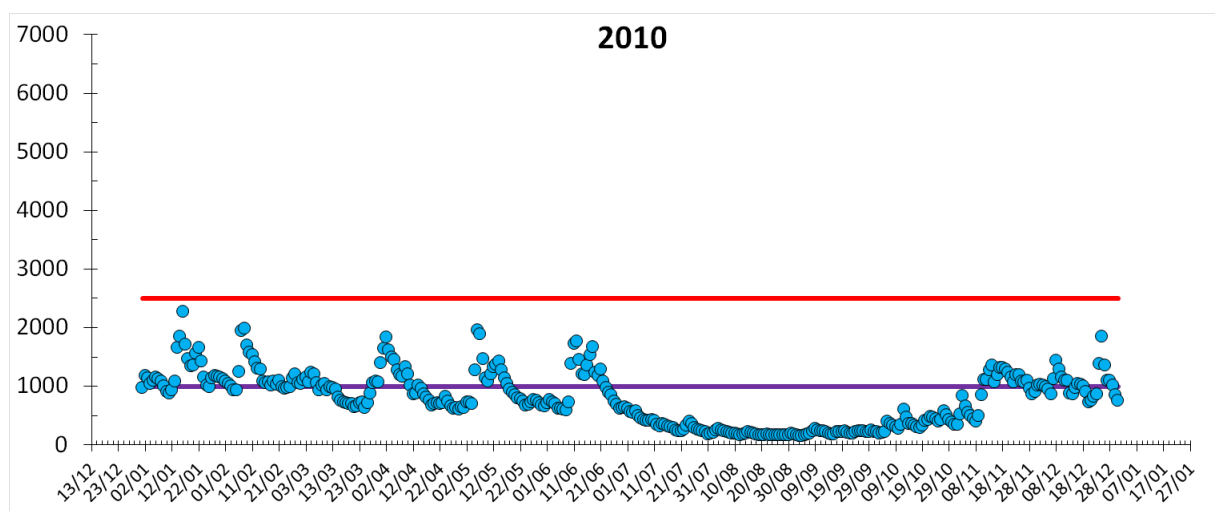
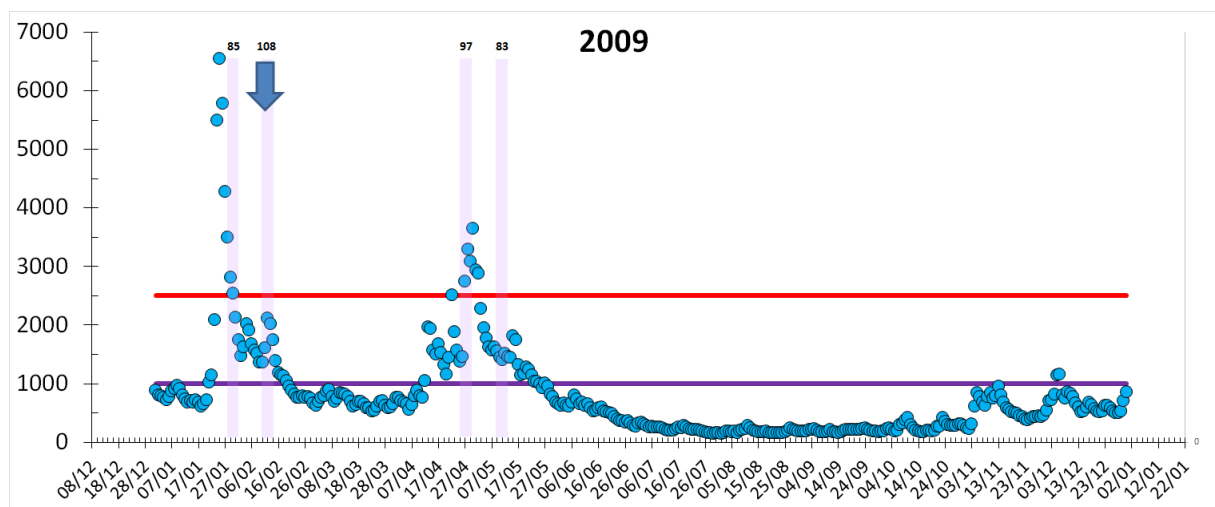
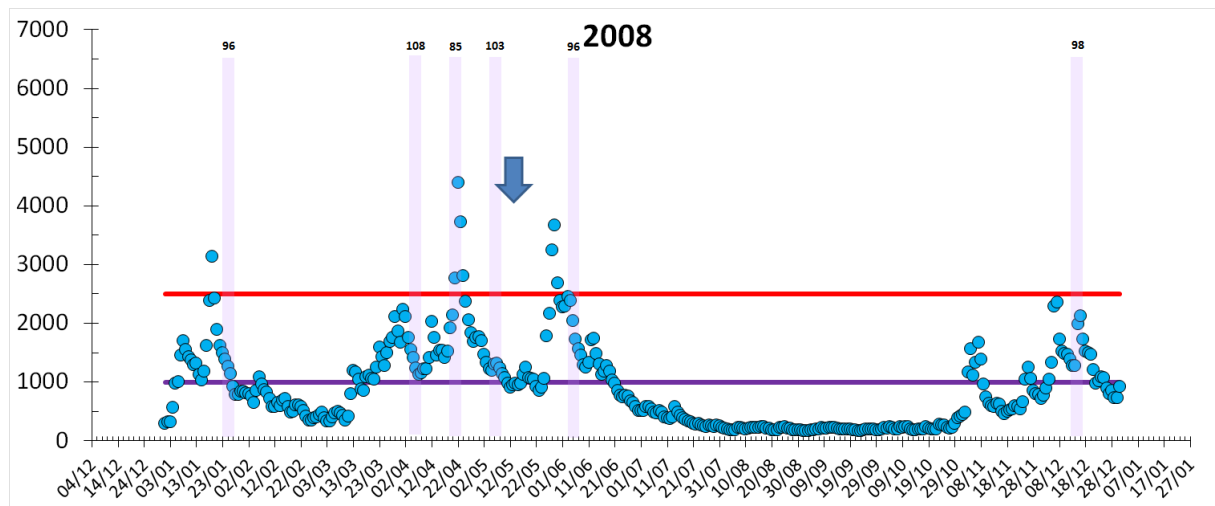


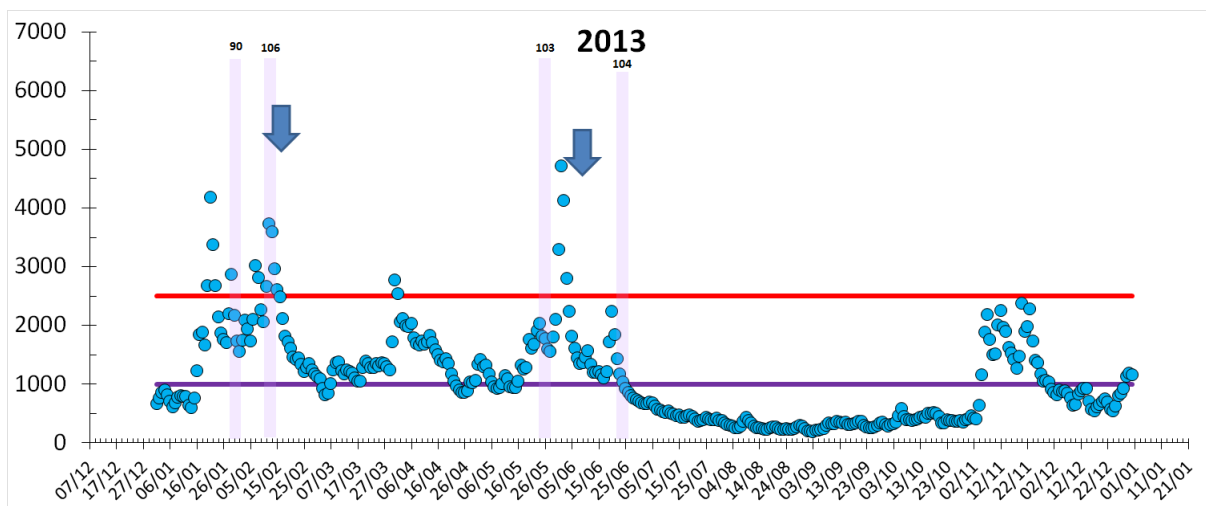
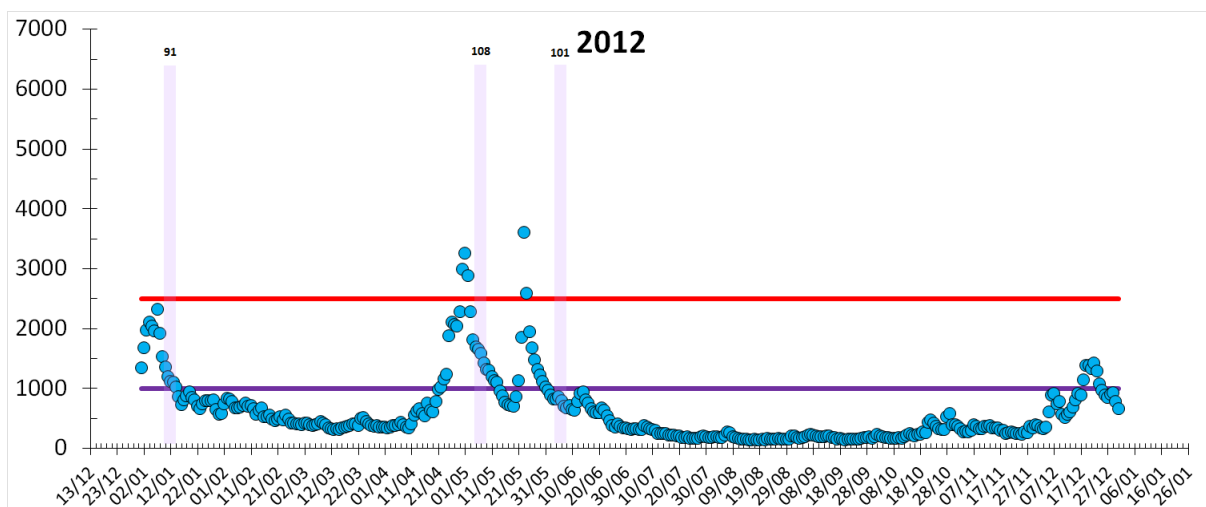
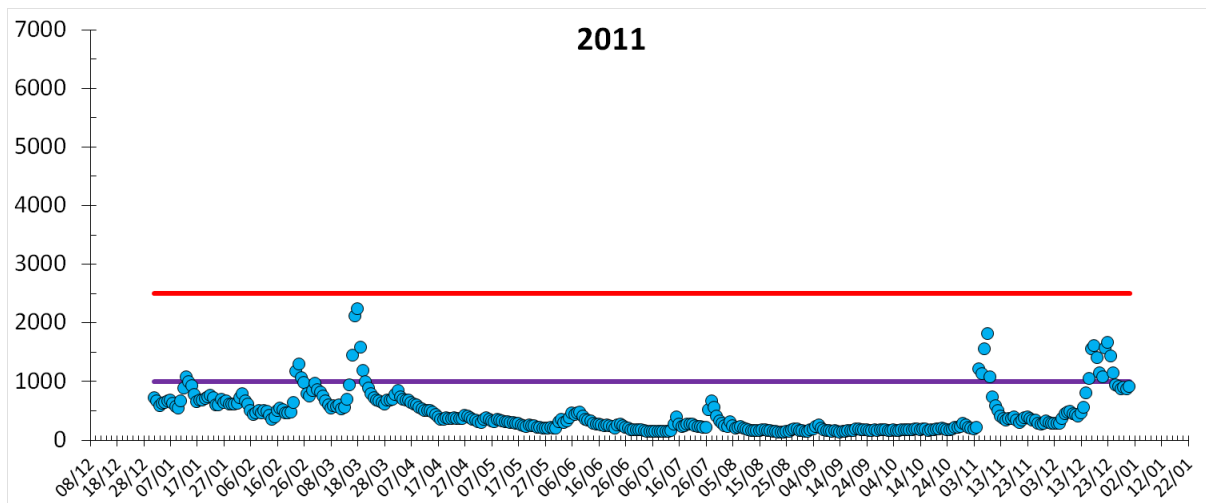


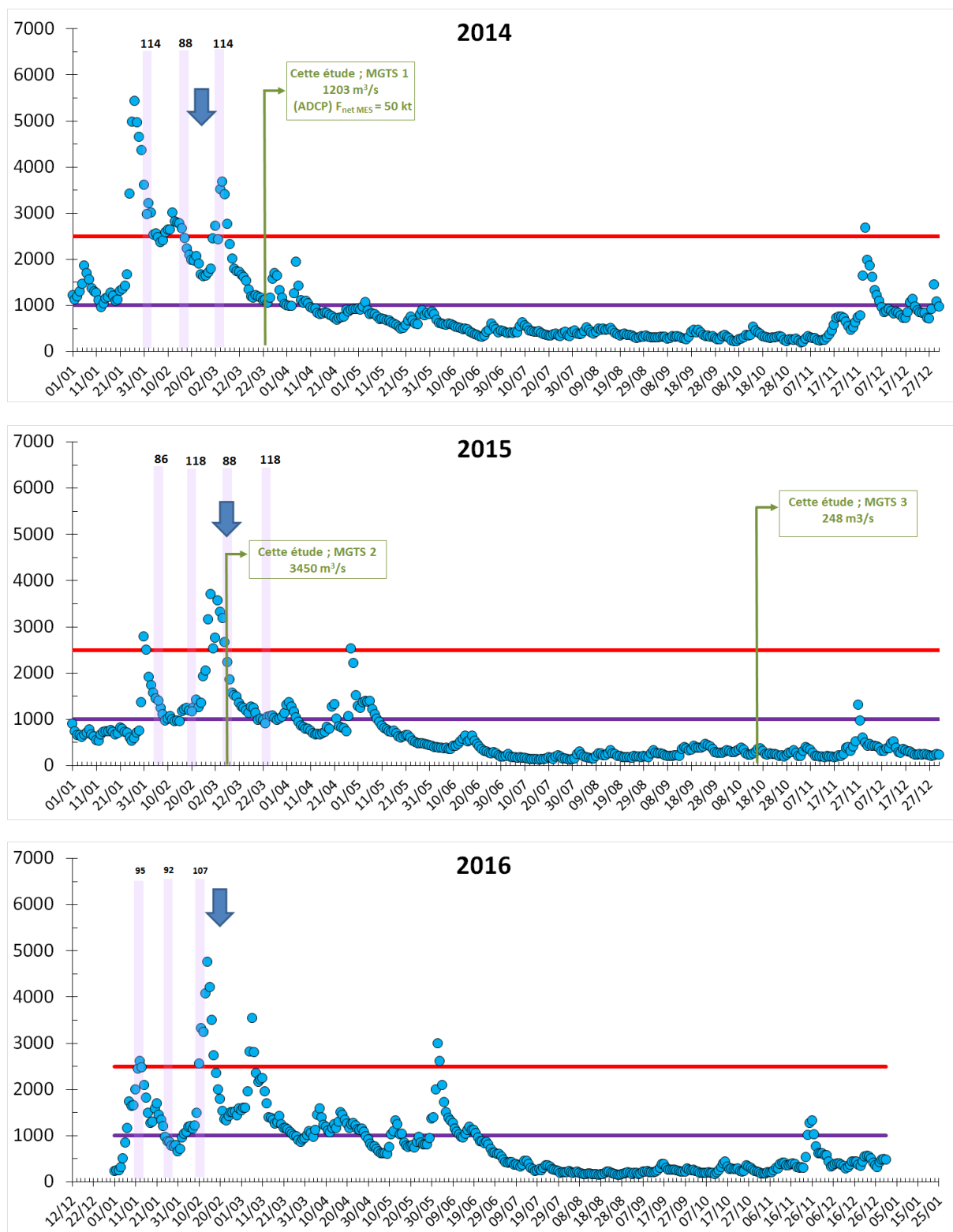












Annexe 6 : Débits hydriques journaliers de l'estuaire de la Gironde entre 1990 à 2016 (DREAL Aquitaine/HYDRO-MEDDE/DE). Les rectangles roses correspondent à de forts coefficients de marée pour de forts débits. Les traits violets et rouges correspondent aux débits moyens (1000 m³/s) et de crue (2500 m³/s) de l'estuaire.

Résumé : L'estuaire de la Gironde est affecté par une pollution polymétallique historique, dont la contamination persistante en cadmium (Cd) empêche une reprise complète et le développement de la conchyliculture girondine, avec un risque potentiel pour le 1^{er} site ostréicole français (Marennes-Oléron). D'autre part, le suivi de l'état de la qualité chimique des masses d'eau, mis en place par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a déclassé en 2009 la masse d'eau « Gironde centrale » à cause de niveaux élevés en tributylétain (TBT), hautement toxique et interdit depuis plusieurs décennies, détecté dans l'estuaire de la Gironde.

Ce travail se base sur 12 campagnes océanographiques comprenant un suivi temporel mensuel pendant l'année 2015 aux sites de surveillance DCE (PK52 et PK86), à PK 30 et 3 profils longitudinaux sur l'ensemble du gradient salin depuis Bordeaux jusqu'à l'embouchure. Les mesures in-situ et les échantillons visaient à caractériser l'état actuel de la qualité des eaux girondines pour Cd et butyl-étains dans le contexte historique de décontamination et de résilience du système fluvio-estuarien. Les résultats ont montré les plus faibles additions en Cd dissous (Cd_d) dans le gradient salin depuis 2002, pour des conditions hydriques contrastées. Le développement de plusieurs méthodes de calcul a permis de montrer une diminution des flux nets de Cd_d au cours des 30 dernières années d'un facteur ~ 10 . Les concentrations en Cd particulaire (Cd_p) présentent des valeurs de l'ordre de $0,45 \pm 0,07$ mg/kg ces 10 dernières années. Cette valeur est supérieure au bruit de fond géochimique de l'estuaire salin (0,2 mg/kg) suggérant la persistance d'un potentiel de contamination de la zone côtière par désorption. Des mesures ADCP à l'embouchure de l'estuaire couplées à des analyses géochimiques ont permis d'estimer quantitativement les flux nets en matières en suspension (MES) et Cd_p pour des conditions hydrologiques extrêmes. La prise en compte de l'ensemble de résultats scientifiques (mesures et modélisation hydrosédimentaire) antérieures et l'analyse des événements de crue et des coefficients de marée depuis 1990 ont permis de proposer un modèle conceptuel d'export de MES et Cd_p en zone côtière. Le suivi mensuel sur l'année 2015 montre que l'estuaire de la Gironde reste déclassé en TBT avec deux valeurs ponctuelles supérieures à la NQE-CMA et avec des moyennes annuelles supérieures à la NQE-MA pour les PK30, PK52 et PK86. Les enregistrements longitudinaux des butylétains (TBT, dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT)) dans les compartiments eaux, MES et sédiments de l'ensemble de l'estuaire de la Gironde ont permis de mettre en évidence plusieurs sources potentielles actuelles localisées au niveau de Bordeaux, du Bec d'Ambès, mais surtout au niveau de la masse d'eau aval.

Mots clefs : *Cadmium, Butylétains, Estuaire de la Gironde, Flux nets, Qualité des eaux, Directive Cadre sur l'Eau.*

Abstract: The Gironde Estuary is affected by historical multi-metal pollution. Persistent contamination by cadmium (Cd) prevents complete recovery of the Gironde oyster farming, and implies potential risks for the most important oyster farming areas in France (Marennes-Oléron). In addition, the water quality survey governed by the Water Framework Directive (WFD), has downgraded the "Central Gironde" water body in 2009 due to the presence of TBT, a highly toxic organo-metallic compound, on the list of priority substances and banned for several decades.

This work relies on 12 oceanographic campaigns, including a monthly survey at the WFD monitoring sites (KP52 and KP86) in 2015 with additional sampling at KP30. Furthermore, 3 longitudinal profiles were carried out along the salinity gradient to characterize the current state of water quality in the Gironde Estuary for Cd and butyltin species, in a perspective of decontamination and resilience. The results showed the lowest dissolved Cd additions (Cd_d) along the salinity gradient since 2002, for contrasting hydrological conditions. The development of several calculation methods has shown a decrease in net Cd_d flows over the past 30 years by a factor of ~ 10 . Particulate Cd (Cd_p) concentrations were in the range of 0.45 ± 0.07 mg/kg during the past 10 years. This value is higher than the geochemical background of the saline Gironde Estuary (0.2 mg/kg) suggesting the persistence of potential contamination of the coastal zone by desorption. Physical and chemical measurements at the estuary mouth coupling ADCP with geochemical analyses have provided estimates of the suspended particulate matter (SPM) and Cd_p fluxes, for extreme hydrological conditions. The set of previous scientific results (measurements and hydro-sedimentary modeling), the analysis of time-series of flood events and tidal coefficients since 1990, have been integrated into a conceptual model for the export of SPM and Cd_p to the coastal zone. The 2015 monthly survey according to the WFD has produced two distinct values and annual average concentrations both exceeding the respective environmental quality thresholds showing that the Gironde Estuary remains downgraded with respect to TBT. Longitudinal records of butyltins (TBT, dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT)) in water, SPM and sediment of the entire Gironde Estuary have pointed to several potential sources including urban discharges (from Bordeaux), industrial releases (Bec d'Ambès) and estuarine dredging activities (from downstream harbours).

Keywords: *Cadmium, butyltins, Gironde Estuary, Net fluxes, Water quality, Water Framework Directive*