

Chapitre 3.

Partition de la fraction labile des métaux entre l'eau et les suspensions

Le premier objectif de notre travail est d'évaluer et de mieux comprendre les échanges de métaux entre les phases particulaire et dissoute dans les zones de mélange entre l'eau douce de rivière et l'eau de mer. Les FDC donnent de bonnes évaluations des variations des niveaux de transfert entre les deux phases suite à des changements de la composition chimique de l'eau ou des propriétés des particules.

Très peu de valeurs de coefficients de distribution rapide (FDC) ont été obtenues à partir de mesures directes dans les estuaires. Dans la plupart des cas, ces expériences sont effectuées en laboratoire sur des particules dénaturisées et ne sont représentatives que des prétraitements adoptés pour les particules. Le protocole expérimental utilisé dans ce travail permet d'obtenir des résultats de FDC dans un environnement très proche du milieu naturel. Ces résultats donnent une information globale sur les processus rapides (quelques heures) de transfert de métaux entre les deux phases qui sont dans la plupart des cas réversibles. Des expériences plus longues provoqueraient l'altération des conditions physico-chimiques du milieu naturel.

Plusieurs missions ont été effectuées dans des estuaires ayant des propriétés morphologiques, hydrologiques et physico-chimiques différentes. Lors de ces campagnes de mesure des expériences de marquage ont été effectuées sur des échantillons d'eau naturels afin de déterminer les FDC ainsi que d'autres paramètres physico-chimiques. Ces expériences ont démarré en 1987 dans le cadre du projet européen EROS 2000 sur les estuaires du Rhône (France) et l'Ebre (Espagne), du projet international SPASIBA sur la Lena (C.E.I.) et la coopération scientifique Franco-Chinoise sur l'estuaire du ChangJiang (Chine) et ont

été effectuées par J.M. Mouchel jusqu'à 1990. Dans le cadre de ce travail de thèse, en plus du traitement des mesures antérieures nous avons mené d'autres missions en 1991 et 1992 pour compléter la base de données existante et mieux interpréter les résultats. Nous avons fait ce travail dans le cadre du projet européen TTT (Transfer, Transport and Transformation of particulate material in estuaries) qui est essentiellement consacré à l'étude de deux estuaires européens le Rhône (France) et l'Escaut (Belgique, Pays Bas).

3.1. Sites d'étude et campagnes de mesures:

Les différents sites étudiés ont des caractéristiques morphologiques, hydrologiques et physico-chimiques différentes. Deux des estuaires étudiés débouchent sur la Méditerranée et sont donc microtidaux (Rhône et Ebre) alors que les trois autres sont largement influencés par la marée. Cette différence a de très grandes conséquences sur le temps de résidence de l'eau et des particules dans la zone estuarienne et donc sur les mécanismes d'échanges.

La différence essentielle entre le Rhône et l'Ebre est que le premier forme un plume de surface typique et ses eaux sont toujours bien oxygénées alors que le deuxième comporte des zones d'anoxie en période d'étiage. L'estuaire du ChangJiang est un estuaire caractérisé par des faibles teneurs en matières organiques et haute charge particulaire. L'estuaire de la Lena est caractérisés par des eaux très froides et ayant un très long temps de séjour, C'est un exemple type d'environnement arctique alors que l'Escaut est un exemple type d'estuaire macrotidal pollué européen

3.1.1. Estuaire du Rhône

Le Rhône se jette dans la méditerranée occidentale où l'amplitude de la marée est quasiment négligeable et forme un coin salé bien défini et un plume de surface typique. Une caractéristique principale de l'estuaire du Rhône, c'est le court temps de résidence de l'eau qui est de l'ordre d'une journée (Aloisi et al., 1982).

Le Rhône draine un bassin versant de 96000 km², il a un débit liquide moyen de 1715 m³.s⁻¹ et un débit solide moyen de 4.6 10⁶ t.an⁻¹. Il représente l'apport le plus important d'eau continentale, de sédiments et de nutriments dans la méditerranée depuis la construction de barrages sur le Nil. Ces apports ont un effet direct sur la productivité primaire dans toute la région (Martin et Thomas, 1990). La zone de mélange de cet estuaire est hautement stratifiée, une couche fine de plume de surface persiste sur plusieurs kilomètres au sud de l'embouchure du Rhône. L'étendue et la direction du plume de surface dépendent de la direction et de la force du vent. Le front salin peut pénétrer dans le fleuve jusqu'à 20 km à l'amont de l'embouchure durant la période d'étiage. L'un des processus les plus importants dans cet estuaire est la sédimentation des particules en suspension dans la zone du delta. Une couche profonde de néphéloïde est souvent observée elle peut être un facteur important de transport de particules depuis le Rhône jusqu'à la mer (Aloisi et al., 1982).

La composition des particules en suspension du Rhône a été étudiée par Chamley (1971). Ces particules sont composées de quartz, feldspaths, calcites et argiles. Des estimations provisoires basées sur la composition d'éléments majeurs (Cauwet et al., 1990) ont permis d'obtenir les proportions suivantes: minéraux argileux 40%, quartz 21%, calcite 26%, et matière organique particulaire MOP 13%.

Plusieurs missions ont été effectuées dans l'estuaire du Rhône dont 4 par Jean-Marie Mouchel dans le cadre du Projet européen EROS 2000. Les 3 autres missions effectuées par moi-même dans le cadre du projet européen TTT viennent compléter la base de données des FDC pour d'autres conditions hydrologiques et biologiques ce qui facilitera l'interprétation des résultats et simplifiera la mise en évidence de certains phénomènes importants. Les caractéristiques principales de ces missions sont présentées dans le tableau 3.1.

tableau 3.1: missions Rhône

mission	delta77	Dec88	Sandrine	Chou	Cyril	Viviane	Procor
date	2 au 11 Juillet 1987	13 au 14.12 1988	27 Juin au 6 Juillet 1989	10 au 14 Avril 1990	12 au 18 Mars 1991	13 au 19 Novembre 1991	1 au 8 Mai 1992
caractéristique	crue	crue	étiage	étiage	Crue	Crue	faible crue
Débit liquide m ³ /s	2000 à 3000	2500 à 2800	500 à 1000	1000 à 1500	1500 à 3200	1760 à 3570	1318 à 2094
MES mg.l ⁻¹	11.7 à 82.4	40 à 50	-	-	16 à 100	20 à 80	10 à 25
COP %C (Rhône)	-	-	-	-	2 à 4	4.7 à 6.0	3.3 à 4.5
COP %C (mer)	-	-	-	-	-	1.1	16.7
activité biologique	moyenne	faible	haute	moyenne	moyenne	faible	très haute

3.1.2. Estuaire de l'Escaut

Le bassin hydrographique de l'Escaut s'étend sur 21580 km² situés dans des zones très peuplées dans le nord-ouest de la France, l'ouest de la Belgique et le sud-est des Pays-Bas. Ce fleuve transporte de grandes quantités de déchets domestiques et industriels. L'estuaire de l'Escaut est un estuaire à marée. L'amplitude de la marée croît de 3.7 m à l'embouchure à 5 m à Anvers et décroît jusqu'à 2m à Gand. Le débit moyen du fleuve est de 120 m³.s⁻¹, soit 5. 10⁶ m³ durant une période de marée, alors que le volume d'eau de mer rentrant dans l'estuaire durant la marée moyenne montante est 10⁹ m³ (Wollast, 1982, 1987).

L'estuaire de l'Escaut est considéré comme étant un estuaire partiellement stratifié présentant simplement un gradient vertical local de salinité (Wollast, 1982, 1987). La zone de mélange d'eau douce et d'eau de mer s'étend sur une distance de 100 km (Wollast, 1982).

L'une des plus importantes caractéristiques de cet estuaire est le long temps de résidence de l'eau provenant du fleuve dans la zone de mélange estuarienne. Ce temps de résidence est estimé de l'ordre de deux ou trois mois (Wollast, 1982). Ce qui fait de l'estuaire

un réacteur biologique dans lequel les polluants de toutes sortes subissent des transformations majeures affectant leur transport et transfert dans la zone côtière et les sédiments. Par ailleurs le temps de séjour des particules est sûrement beaucoup plus élevé que celui de l'eau et doit être de l'ordre de quelques années.

L'eau de l'Escaut est caractérisée par de hautes teneurs en carbone organique qui engendrent la formation de zones anoxiques dans l'estuaire sur une étendue pouvant dépasser 70 km en été (Wollast, 1982).

Une seule mission a été effectuée dans le cadre de ce travail, la mission Mari qui s'est déroulée du 2 mars jusqu'au 11 mars 1992.

3.1.3. Estuaire du ChangJiang

Le fleuve du ChangJiang situé au sud de la Chine est classé parmi les 10 fleuves mondiaux ayant de grands débits solides et liquides (Cheng et Zhao, 1984). Le débit moyen de matières solides entrant à l'estuaire est de $4.78 \cdot 10^8 \text{ t.an}^{-1}$ et le débit liquide moyen est de $979 \cdot 10^9 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$, ce qui donne une turbidité moyenne de 0.51 g.l^{-1} . Le bassin versant du ChangJiang s'étend sur $1.8 \cdot 10^6 \text{ km}^2$.

Le ChangJiang est considéré comme étant un estuaire partiellement mélangé, l'amplitude de la marée dans l'estuaire varie de 1.8 à 3.2 m. La zone continentale de l'estuaire (estuaire interne) est caractérisée par des fortes turbulences qui maintiennent les fortes concentrations en MES dans les couches de surface s'étendant dans la zone de mélange jusqu'à des salinités de 20 g.l^{-1} (Edmond et al., 1985). La majeure partie des particules collectées dans l'estuaire ont une origine fluviale. D'après Xie et Li (1990), près de 50% des MES provenant du fleuve sédimentent dans la zone estuarienne. Les hautes concentrations en MES observées en hiver proviennent probablement de la remise en suspension des sédiments, ce qui indique que le temps de résidence des particules dans l'estuaire pourrait être très longue comme dans d'autres estuaires macrotidaux (Martin et al.,

1986). Nous pensons que grâce à la circulation importante et la sédimentation intensive, les particules en suspension collectées dans la zone estuarienne sont le produit de l'homogénéisation dans le temps et dans l'espace des solides transportés par le fleuve à différentes saisons et périodes hydrologiques. C'est pourquoi le ChangJiang est un bon candidat pour l'étude des effets de la variation de la composition chimique de l'eau sur les processus d'adsorption et désorption des métaux lors du mélange estuarien. D'autant plus qu'il est caractérisé par de faibles teneurs en matières organiques.

Trois campagnes de mesure ont été menées dans le ChangJiang. La première (DH1) s'est déroulée en Janvier 1986 et correspond à une période d'étiage. Le débit liquide moyen était de $9520 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La concentration en MES variait de 0.01 à $1.55 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ et la production primaire était faible et quasiment uniforme dans l'estuaire avec une valeur moyenne de $0.4 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. La seconde (DH2) a été effectuée en Juillet 1986 avec un débit liquide moyen de $47300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Pendant cette période la production primaire variait de moins de $10 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dans la zone fluviale à $40 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dans la zone de mélange (Ning Xiuren et al., 1990). La troisième campagne (DH3) s'est déroulée en Septembre 1988 dans le but de compléter la base de données des FDC pour les faibles salinités. La concentration en MES variait de 0.05 à 1.88 g l^{-1} , alors que les données de débit et productivité primaire sont manquantes.

3.1.4. Estuaire de l'Ebre

L'estuaire de l'Ebre est situé au nord-est de l'Espagne, après 960 km la rivière forme un delta qui s'étend sur 350 km^2 , le 4^e plus grand dans la méditerranée. L'Ebre représente après le Rhône le second apport d'eau douce à la méditerranée occidentale. L'Ebre draine une surface de 90000 km^2 semblable à celle du Rhône; cependant, les débits liquide et solide sont nettement inférieurs dans le cas de l'Ebre.

Le débit liquide moyen de l'Ebre est de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et le débit solide moyen est de l'ordre de $9.5 \cdot 10^4 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$.

L'eau de fleuve de l'Ebre est très chargé en matière organique d'origine naturelle et anthropique. A cause de la morphologie de son delta avec une barrière sableuse bien définie, pendant l'été une poche d'eau de mer reste coincée derrière la barrière et au dessous d'une couche d'eau douce. Les particules fluviales à forte teneur en matière organique (plus de 60% des MES sont organiques en Septembre 1990) sédimentent dans cette couche où la forte consommation d'oxygène conduit à des conditions anoxiques (Guieu et al., 1991).

Deux missions ont été effectuées dans le cadre du projet européen EROS 2000. La première "Liza" en Avril 1990 et la seconde "Cecile" en Septembre 1990. La mission Liza correspond au début de la période de stratification alors que la mission Cecile correspond à la fin et donc les eaux de fond lors de cette mission sont anoxiques.

3.1.5. Estuaire de la Lena

La rivière Lena est située au nord de la Sibérie (CEI) et se jette dans la mer Laptev. Elle est classée parmi les 10 plus importants fleuves au monde selon son débit liquide et solide. C'est aussi le second plus important apport d'eau douce à l'Océan Arctique.

Le débit liquide moyen de la rivière Lena est estimé à $525 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ alors que le débit solide est estimé à $16 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ (Martin et Whitfield, 1983). La mer Laptev est une mer large et peu profonde (profondeur $< 20 \text{ m}$ sur une grande étendue), ce qui donne une zone de mélange très étendue entre l'eau douce de rivière et l'eau de mer. Le fleuve Lena draine la forêt de Sibérie et la toundra et est caractérisé par des eaux noires enrichies en matière organique. Le mélange progressif de l'eau douce de rivière dans la mer Laptev (peu profonde) entraîne la formation d'une couche de plume de surface très étendue allant jusqu'à plus de 300 km au dessus d'une couche d'eau plus salée et plus dense. Les deux couches sont séparées par une halocline de plusieurs mètres d'épaisseur.

La rivière Lena et les eaux de surface de la zone de mélange sont gelées chaque année à partir d'octobre jusqu'en juillet. La température des eaux salées profondes de la mer

Laptev sont toujours inférieures à 0°C. Ce qui fait de cet estuaire un exemple typique d'un environnement arctique, où les processus biogéochimiques à faibles températures peuvent être mieux étudiés.

Une seule mission a été effectuée dans cet estuaire en Septembre 1989 dans le cadre du programme international SPASIBA.

3.1.6. Tableau récapitulatif des principales propriétés des cinq estuaires étudiés

Estuaire	Rhône	Chang-Jiang	Escaut	Ebre	Lena
Surface du bassin versant (km ²)	96000	1.8 10 ⁶	21580	90000	2.43 10 ⁶
Débit liquide (10 ⁹ m ³ .an ⁻¹)	52	979	3.8	6.3	525
Débit solide (10 ⁶ t.an ⁻¹)	4.6	478	?	0.1	17.6
Amplitude de marée (m)	< 0.5	1.8 - 3.2	2 - 5	< 0.5	?
temps de résidence de l'eau	jour	semaine	mois	jour	?
Turbidité	faible	forte	forte	faible	faible
Type de mélange	stratifié	moyennement stratifié	moyennement stratifié	stratifié	Stratifié
Aération	Bien aéré	Bien aéré	Zones anoxiques	Zones anoxiques	?
Spécificité	Plume Néphéloïde	faible teneur en matières organiques	Hauts temps de séjour	stratification saisonnière	Arctique
Charge organique	moyenne	faible	forte	forte	forte
SSA _(moyen) m ² .g ⁻¹	9.9	26.4	?	14.9	14.3
ASL _(moyen) mole.kg ⁻¹	0.36	0.35	?	0.32	0.43
HL _(moyen) J.g ⁻¹	21.6	26.3	?	34.4	43.0

3.2. Mesures de FDC de métaux dans les estuaires

Dans le chapitre précédent nous avons obtenus deux principaux résultats, le premier est que les valeurs des coefficients de distribution obtenus après 4 heures de temps d'incubation sont assez stables et donc représentatives des processus d'échanges à court terme. Le second est la réversibilité des réactions de sorption rapide qui souligne le fait que les processus de sorption à court terme concernent principalement la fraction labile facilement échangeable de métal.

Les estuaires sont des milieux où les réactions de sorption et désorption peuvent être favorisées à cause des changements rapides dans la composition chimique de l'eau et les propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Le paramètre représentatif des processus de mélange couramment utilisé est la salinité, qui est le paramètre le plus facile à mesurer pour caractériser une situation de mélange entre eau douce et eau de mer.

Dans les sections suivantes nous effectuons des comparaisons des résultats obtenus dans les différents estuaires et différentes saisons. Nous soulignons les principales caractéristiques communes ainsi que les spécificités de résultats obtenus pour chaque métal.

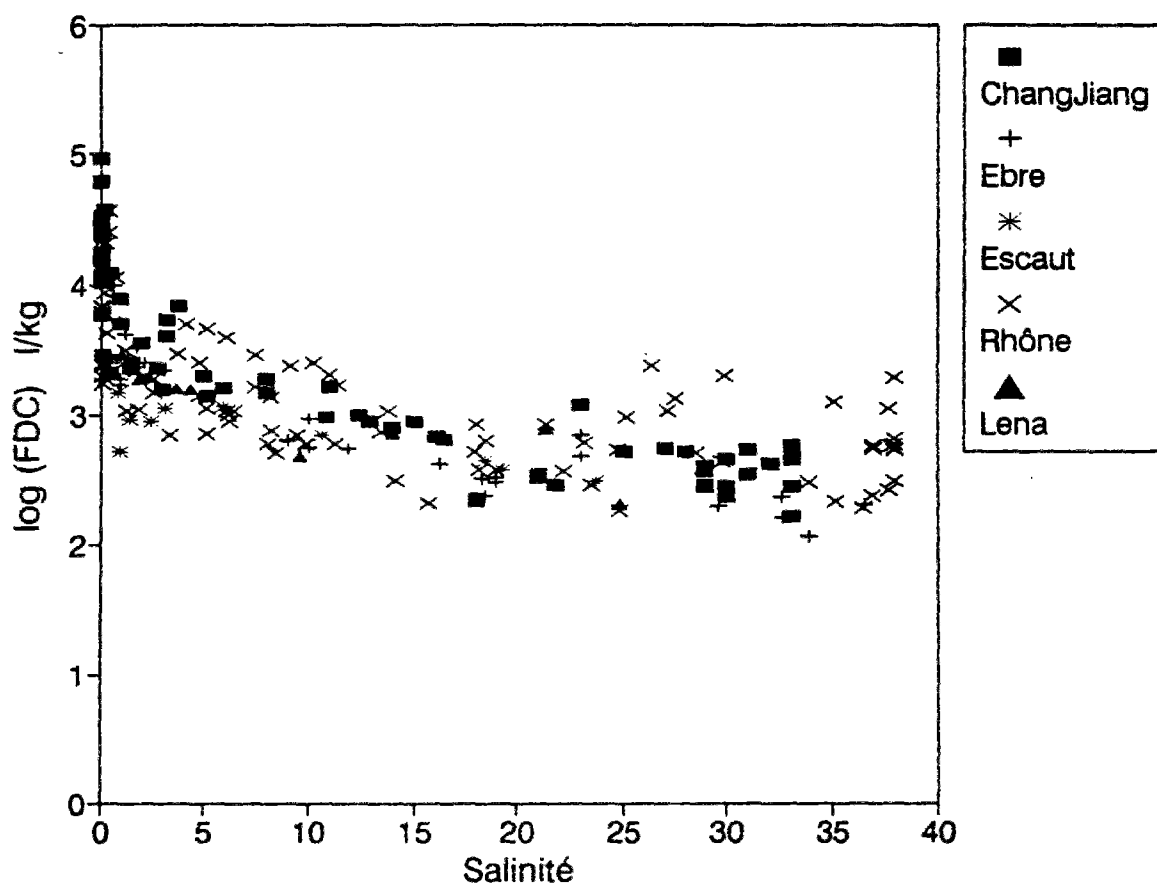
Les résultats des FDC relatifs aux expériences de sorption sur des particules naturelles au bout de 4 heures de temps d'incubation sont présentés dans les tableaux A3.1 à A3.5 en annexe. Les évolutions des FDC en fonction de la salinité pour chaque métal sont données par les figures A3.1 à A3.5 en annexe.

3.2.1. Césium

i) Caractéristiques communes:

Dans tous les estuaires et pour toutes les missions le césium montre une régularité remarquable (figure 3.1). Le FDC de ce métal décroît d'amont en aval en fonction de la salinité en moyenne d'un facteur 60. Cette réduction est plus prononcée dans la zone de

Figure 3.1: Evolution des FDC de Cs avec la salinité dans les estuaires.



faible salinité (0 à 3) où les FDC diminuent d'un facteur 10 en moyenne. La diminution des coefficients de distribution rapide en fonction de la salinité indique la désorption en solution de la fraction labile facilement échangeable de césium adsorbé lors du mélange estuarien. Des résultats analogues ont été observés pour ce métal par Turner et al. (1993).

Il est bien connu que le césium est un métal très peu réactif. Dans les eaux naturelles, il est très peu complexé par les ligands organiques ou inorganique (Kotrly et Sucha, 1985; Byrne, 1988). Cependant plusieurs auteurs ont mis en évidence l'effet de certains cations sur la sorption de ce métal sur les particules naturelles. Sholkovitz (1985) et Evans et al. (1983) ont relié le relargage de Cs à partir de sédiments anoxiques de lacs aux réactions de substitution des ions Cs^+ par les ions NH_4^+ à la surface des particules. Dans les estuaires les réactions de sorption et de désorption du césium sur les suspensions sont plutôt affectées par la variation de concentration en ions K^+ , qui est un cation majeur d'eau de mer ayant une charge et un rayon ionique similaires à ceux du Cs^+ (Stanners et Aston, 1981; Evans et al., 1983). Donc la réduction des FDC du césium observée dans les estuaires peut être attribuée aux réactions d'échanges d'ions entre Cs^+ et K^+ pour les sites de sorption à la surface des particules en suspension.

Par ailleurs les variations des valeurs des FDC du Cs pour des stations de même salinité d'une mission à l'autre et d'un estuaire à l'autre sont attribuées à deux facteurs principaux. D'une part les variations de la composition et de la nature des particules entraînent des changements dans leurs propriétés de surface et donc de leurs réactivités vis à vis des métaux. D'autre part le changement de la concentration et de la nature des colloïdes naturels non détectables par filtration pourrait affecter considérablement les coefficients de distribution.

ii) estuaire du Rhône:

Les variations saisonnières des FDC du Cs s'élèvent à un facteur 10, uniformément dans tout l'estuaire (figure A3.1.b en annexe). La valeur moyenne obtenue à la référence amont est de 4.1, alors que le FDC moyen en mer est de 2.7 en échelle logarithmique.

Pour les deux missions effectuées en hiver (décembre 1988 et novembre 1991), les profils de variation des FDC avec la salinité sont très réguliers. Alors que pour les missions effectuées au printemps et en été, nous observons une augmentation des FDC à partir d'une salinité de 20. Ceci est accompagné d'une augmentation des teneurs en COP spécialement lors de la mission Mai 1992 (les données de COP ne sont pas disponibles pour la mission Sandrine). Le césium n'est pas réputé pour avoir un rôle biologique quelconque (Bruland et al., 1991), ni d'être spécialement complexé par la matière organique, qui pourrait expliquer cette relation entre les FDC et la teneur en COP. Cependant ces résultats sont cohérents avec ceux de recherches récentes effectuées par Garnier et al. (1990, 1991) qui ont montré une nette corrélation entre la capacité d'échange cationique et le COP (sur des particules du Rhône). Il y'a plusieurs raisons qui peuvent expliquer de telles corrélations; D'une part, il y'a des corrélations argile/COP simplement dues à un mélange des particules riverines avec des particules plus grossières (sables ou carbonates). Ce n'est pas forcément le cas de l'estuaire du Rhône à l'échelle de l'année où, au contraire, il existe une relation positive entre COP et les teneurs en argiles et carbonates. Par contre, à l'échelle d'une seule campagne un mélange (forcément simultané) du COP et des argiles par la même phase plus grossière (silice ou carbonates) explique une corrélation sans que l'augmentation de la CEC et de l'adsorption du Cs soient forcément due à la matière organique. D'autre part, on peut penser à un processus plus direct où la présence de matière organique favorise la floculation des particules argileuses colloïdales, d'où encore une relation entre tous ces paramètres, qui n'implique pas que le Cs soit adsorbé sur la MO de surface.

Les valeurs de FDC à la référence fluviale sont dispersées lors des missions Viviane (novembre 1991) et Cyril (mars 1991). Ces variabilités sont directement liées à la variation de l'origine géographique des particules arrivant à l'estuaire en début et en fin de crue. Cette variabilité persiste en zone estuarienne à cause du faible temps de résidence des particules en suspension dans cette zone. L'estuaire du Rhône peut donc être considéré comme un estuaire à réponse rapide.

iii) estuaire de l'Ebre:

Les valeurs de FDC du Cs obtenues dans cet estuaire sont du même ordre de grandeur que celle du Rhône. Lors de la mission d'automne (Cecile, septembre 1990), les logarithmes des FDC décroissent de 4 à la référence fluviale jusqu'à 2.3 à la référence marine. Cependant la réduction des FDC avec la salinité est moins prononcée pour la mission Liza, avril 1990, (moins d'une unité log). Pour cette mission de printemps, comme c'est le cas des missions de printemps dans l'estuaire du Rhône, les FDC ont tendance à augmenter à partir de la salinité 20 (figure A3.2 en annexe). Les hypothèses établies pour l'estuaire du Rhône peuvent être faites dans le cas de l'Ebre aussi.

Lors de la mission Cecile (septembre 1990), certains échantillons ont été prélevés en zone anoxique (tableau A3.2 en annexe). Les résultats obtenus pour ces points ne se distinguent pas du lot, bien que les concentrations en ions ammonium soient élevées. Nous pensons que l'effet de ces derniers est masqué par celui des ions potassium parce que cette zone anoxique est située dans la zone d'eau salée.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Le comportement des FDC du Cs dans cet estuaire est très particulier. Les FDC diminuent d'amont en aval seulement d'un facteur 3. L'échantillon le plus à l'amont prélevé lors de cette mission est Mar12, et a une salinité de 0.86. Notons aussi que les échantillons de faible salinité ont également de faibles teneurs en oxygène et de très hautes concentrations en ions ammonium de l'ordre de 10 mg.l⁻¹ (tableau A3.4 en annexe). A titre indicatif, la concentration moyenne d'ions NH₄⁺ dans le Rhône est de l'ordre de 0.2mg.l⁻¹. Ces hautes teneurs en ions ammoniums sont à notre avis responsables de la faible diminution des valeurs de FDC avec la salinité à cause des réactions d'échanges d'ions entre Cs⁺ et NH₄⁺ à la surface des particules solides qui sont importantes pour les échantillons de faible salinité.

v) Estuaire du ChangJiang:

Le principal processus affectant les FDC du Cs dans cet estuaire est l'effet de la salinité mis en évidence par l'expérience de mélange (figure A3.3.b en annexe). En effet on n'observe pas de variation saisonnière notable des données dans la zone estuarienne et les mesures de FDC des différentes missions sont très semblables. Cependant les FDC des échantillons fluviaux sont très variables d'une mission à l'autre et même au sein d'une même mission (plus de 1.5 unité log). Ce qui montre que les particules rentrant dans l'estuaire peuvent avoir des propriétés physico-chimiques très différentes en fonction de leur origine et de leur nature. Toutefois ce genre d'estuaires est caractérisé par un grand stock de particules dans les sédiments qui sont remises en suspension régulièrement. Ce phénomène est mis en évidence par les hautes concentrations en MES observées en hiver (Xie et Li, 1990). De plus, le temps de résidence des particules dans l'estuaire est très élevé et les particules collectées dans la zone estuarienne sont le résultat de l'homogénéisation d'un mélange de particules provenant de bassins versants différents et entrant dans l'estuaire à différentes saisons hydrologiques. Donc la réactivité des particules recueillies dans la zone du ChangJiang ne peut pas être liée à celle des particules fluviales entrant dans l'estuaire à la même période. Les particules en suspension dans l'estuaire étant homogénéisées, elles ont la même affinité pour le césium indépendamment de la saison hydrologique. Les variations des FDC avec la salinité observées sont alors dues aux changements de la composition chimique de l'eau, et particulièrement aux réactions d'échange d'ions avec les cations majeurs d'eau de mer (notamment K^+).

vi) estuaire de la Lena:

Dans le cas de cet estuaire, une seule mission a été effectuée. Les FDC du Cs décroissent d'amont en aval d'un facteur 60.

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg	Processus spécifiques
Rhône	3.7 - 4.6	2.9	-réponse rapide -variations saisonnières, effet biologique indirect
Ebre	3.5 - 4.0	2.3	-variations saisonnières, effet biologique indirect
Escaut	3.0*	2.5	-compétition avec NH ₄ ⁺ pour les faibles salinités
ChangJiang	3.4 - 5.0	2.6	-homogénéité des particules dans la zone de mélange
Lena	4.4	2.3*	- aucun caractère spécifique
Caractéristiques communes	- Réactions d'échange d'ions avec K ⁺ pour les sites de sorption de surface des particules.		

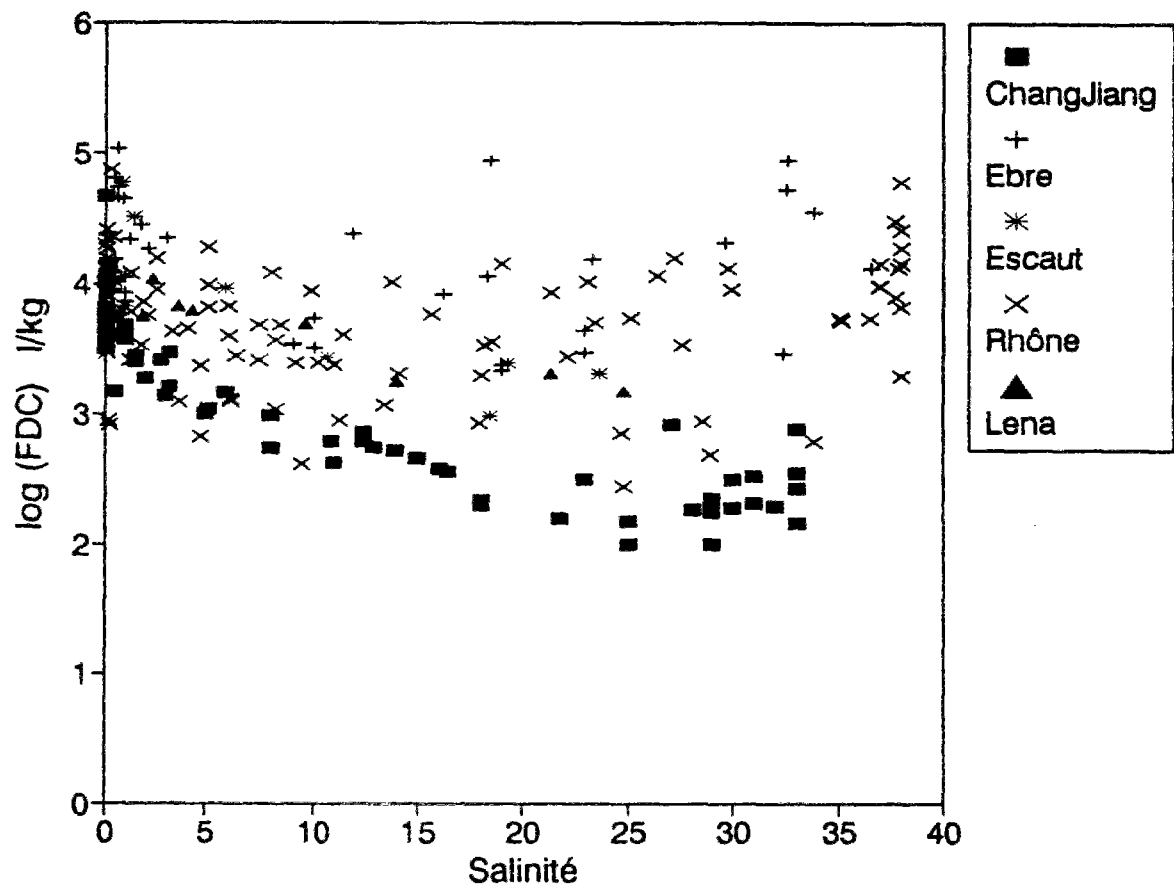
Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.2. Cadmium

i) Caractéristiques communes:

Dans la plupart des missions nous avons observé une réduction des FDC du cadmium avec la salinité (figure 3.2) cette diminution atteint dans certains cas plus de 1.5 unités logarithmiques. La réduction des FDC en fonction de la salinité indique la désorption en solution de la fraction facilement échangeable de métal adsorbé lors du mélange estuarien. Cependant les FDC des points de référence marins sont généralement plus élevés que ceux des échantillons prélevés dans la zone de mélange. L'augmentation des FDC en mer ouverte montre que les particules marines sont plus réactives vis-à-vis du Cd que celles fluviales.

Figure 3.2: Evolution des FDC de Cd avec la salinité dans les estuaires.



La diminution des FDC du Cadmium avec la salinité dans la zone de mélange est attribuée à la formation de chlorocomplexes et de sulfate de cadmium, des composés stables et hautement solubles. Des résultats semblables ont été obtenus par plusieurs chercheurs (Comans et Vandijk, 1988; Turner et al., 1992;1993). Dans la zone marine, l'importance des processus biologiques et l'affinité des microorganismes marins pour ce métal ont été mise en évidence par plusieurs auteurs également (Price et Morel, 1990; Bruland, 1992).

Par ailleurs, les variations saisonnières et géographiques des coefficients de distribution de ce métal sont attribués à trois facteurs principaux. Le premier est associé aux variations géographiques et temporelles de la nature, composition et origine des particules collectées. Le second est relié aux changements de la composition chimique de la phase liquide. Il est bien connu que le cadmium peut se complexer avec des ligands dissous organiques forts tels que les acides aminés et humiques, les phénols ou les protéines (Ray et al., 1987); la concentration et la nature de ces ligands sont aussi sujet à des variations temporelles et géographiques affectant ainsi les coefficients de distribution mesurés. Le troisième facteur est la présence de colloïdes naturels organiques ou minéraux qui sont très réactifs par rapport aux métaux (Morel et Gschwend, 1987) et dont la concentration et nature sont inconnues.

ii) estuaire du Rhône:

Dans l'estuaire du Rhône, les FDC de Cd montrent des variabilités temporelles très importantes qui s'élèvent à un facteur 100 d'une campagne à une autre et pour une même salinité (figure A3.1.a en annexe). Ces variations sont attribuées essentiellement à des processus se produisant à une échelle de temps saisonnière et en moindre partie à des processus journaliers. D'une part, les FDC des missions Sandrine (juin 1989), Procor (mai 1992), Cyril (mars 1991) et Delta77 (juillet 1987) sont plus élevés que ceux des missions Dec88 (décembre 1988) et Viviane (novembre 1991) indiquant que les particules collectées au printemps et en été sont plus réactives vis-à-vis du cadmium que celles collectées en hiver. Nous pensons que les processus biologiques sont à la base de ces variations. D'autre part, étant donné le court temps de résidence des particules dans cet estuaire, la variation

quasi quotidienne de l'origine et composition des particules fluviales entrant dans l'estuaire a un effet direct sur la réactivité des suspensions collectées dans la zone estuarienne. Ce qui se traduit par des fluctuations des valeurs de FDC observées lors d'une même campagne de mesure.

Lors des missions d'hiver, Dec88 (décembre 1988) et Viviane (novembre 1991), les FDC du Cd décroissent d'amont en aval avec la salinité approximativement d'un facteur 30 (figure A3.1.a en annexe). Cependant les valeurs de FDC des échantillons d'eau de mer (salinité > 35) sont toujours nettement plus élevées que celles des échantillons prélevés dans la zone estuarienne, spécialement pour la mission Viviane (novembre 1991). Les suspensions recueillies dans l'estuaire étant majoritairement d'origine fluviale il semblerait que les particules marines sont plus réactives que les autres. Cependant, le changement de la composition chimique de l'eau représentée par la salinité est le principal facteur qui contrôle la distribution des métaux entre les phases dissoutes et particulaires dans la zone estuarienne.

Lors des missions Cyril (mars 1991) et Delta77 (juillet 1987), la diminution des FDC dans la zone estuarienne est moins prononcée que celle des deux précédentes (moins d'un ordre de grandeur), avec d'importantes fluctuations des FDC pour la campagne Delta77 (juillet 1987). Les échantillons d'eau de mer recueillis pendant la mission Cyril (Mars 1991) ont aussi des FDC plus importants que dans le reste de l'estuaire renforçant ainsi les conclusions tirées précédemment. Nous associons la différence de comportement des FDC du Cd de ces deux campagnes avec les deux précédentes aux changements des propriétés de surface des particules estuariennes. Ces changements peuvent être dus d'une part à des phénomènes hydrologiques, où les particules dans la zone estuarienne sont le produit du mélange à différentes proportions de particules fluviales provenant de différents sous-bassins versants et de particules purement marines. Un changement des proportions du mélange entraînerait un changement des propriétés de la phase particulaire obtenue. D'autre part ces variations peuvent être dues à des modification des propriétés de surface des particules lors de leurs transit dans l'estuaire par formation de "coatings" ou par enrichissement de la phase particulaire par la production de nouvelles particules par

floculation de particules plus petites ou par production biologique.

Pour les missions de printemps (et début de l'été) Procor (mai 1992) et Sandrine (juin 1989), les FDC du cadmium sont très élevés (10^4 l.kg⁻¹ en moyenne). Dans le cas de Sandrine (juin 1989), les FDC fluctuent dans la zone estuarienne mais aucune tendance n'est observée, alors que les valeurs obtenues pour les stations marines sont légèrement plus grandes. Dans le cas de Procor (mai 1992), les FDC du Cd augmentent avec la salinité depuis l'amont jusqu'à l'aval. Une importante augmentation des teneurs en COP avec la salinité est aussi observée indiquant que les particules marines sont majoritairement organiques et peut être vivantes du fait de la haute production primaire ayant lieu à cette époque de l'année. Nous associons donc ce comportement particulier du Cd lors de cette campagne à la forte affinité que pourrait avoir ce métal pour les surfaces des microorganismes vivants. Les facteurs biologiques sont par conséquent très importants dans la distribution du cadmium entre la phase dissoute et la phase particulaire, et dans le cas de forte activité biologique, c'est le facteur principal de contrôle de l'échange du Cd entre les deux phases.

iii) Estuaire de l'Ebre:

Les valeurs des FDC obtenus dans l'Ebre sont supérieures en moyenne à celles mesurées dans le Rhône (figure 3.2). Lors de la mission Liza le profil de FDC avec la salinité est assez régulier (figure A3.2 en annexe). Les FDC montrent une faible diminution avec la salinité (0.6 en échelle logarithmique). Alors que les FDC de la mission Cecile (septembre 1990) sont très dispersés et ne montrent aucune tendance particulière. Les FDC du Cd lors de cette mission ne semblent pas aussi être affectés par les processus redox, car il n'y a pas de différence entre les FDC des échantillons marins oxiqes et marins anoxiques.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Les FDC du Cd diminuent d'amont en aval lors de la mission Mari approximativement d'un facteur 30 (figure A3.4 en annexe). Dans ce cas aussi la distribution de ce métal entre les deux phases ne semble pas être affectée par les processus redox. Les

fluctuations des valeurs de FDC observées pourrait être liées aux processus de mélange générés par la marée.

v) Estuaire du ChangJiang:

Les FDC du Cd dans le ChangJiang ont un comportement similaire à celui du Cs pour le même site, bien que les processus mis en jeu ne soient pas les mêmes. Dans le cas du Cd, la salinité est aussi le principal facteur qui contrôle sa distribution entre les phases dissoute et particulaire. Ce constat est confirmé par la similarité des profils de FDC naturels et ceux de l'expérience de mélange (figure A3.3.a en annexe). La diminution des FDC de plus d'un facteur de 30 dans la zone estuarienne est principalement due à la formation de chlorocomplexes et de sulfates stables et hautement solubles. Les variations ponctuelles des FDC dans le fleuve sont de l'ordre d'un facteur 30 avec une valeur moyenne de 3.7 unités logarithmiques. Ces fluctuations ne se répercutent pas sur la zone estuarienne où les résultats de FDC sont très compacts à cause de l'homogénéisation des particules recueillies dans cette zone. En mer certaines fluctuations sont observées pour les missions DH1 et DH2 qui pourrait être dues au changement de l'origine des particules recueillies dans cette zone par rapport au reste de l'estuaire.

Les expériences d'empoisonnement n'ont pas d'effet sur les FDC obtenus au bout de 4 heures de temps d'incubation. Ce constat n'indique point que le Cd n'est pas affecté par les processus biologiques, car les processus d'incorporation biologique sont précédés par une phase de sorption à la surface. Les surfaces des microorganismes tués restent aussi réactives après quelques heures de l'empoisonnement. Par ailleurs, l'incorporation de métaux au sein des microorganismes n'est probablement pas mesurable par notre protocole. L'incubation étant trop courte, la fixation sur les surfaces est dominante par rapport à l'incorporation.

vi) estuaire de la Lena:

Les FDC du Cd montrent une faible diminution d'amont en aval lors de la mission Spasiba approximativement d'un facteur 6.

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	3.5 - 4.8	3.3 - 4.7	-variations rapides, réponse rapide -variations saisonnières, effet biologique direct
Ebre	4.0 - 5.0	4.2	-variations saisonnières
Escaut	4.6*	3.3*	-aucun caractère spécifique
ChangJiang	3.5 - 4.7	2.3 - 3.0	-homogénéité des particules dans la zone de mélange
Lena	3.9	3.2*	- aucun caractère spécifique
Caractéristiques communes		- Complexation par les Chlorures et les sulfates - Effets biologiques	

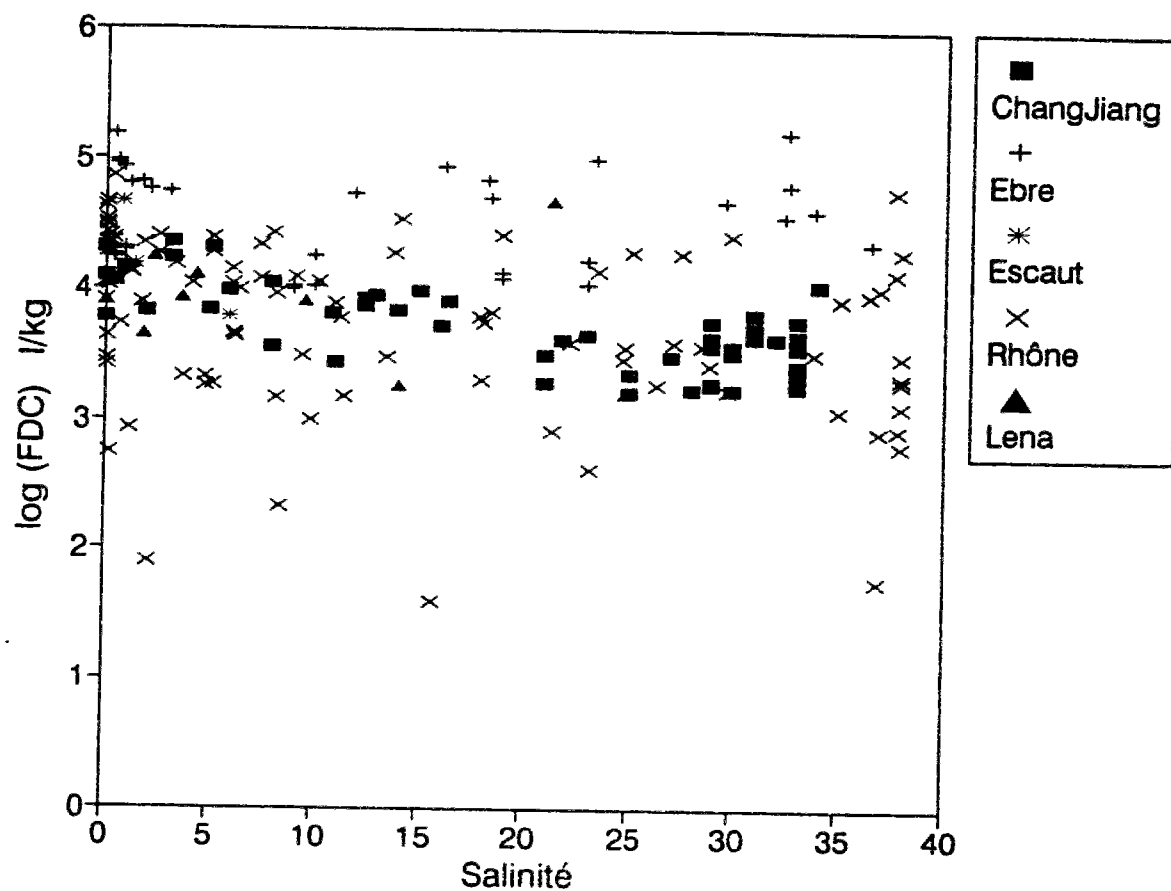
Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.3. Zinc

i) caractéristiques communes:

Dans tous les estuaires et pour toutes les missions, les profils de l'évolution des FDC du zinc avec la salinité ne sont pas réguliers et montrent des fluctuations plus ou moins importantes (figure 3.3). Dans certains cas on observe une faible tendance de décroissance des FDC de ce métal avec la salinité, mais ce paramètre ne semble pas être un facteur important dans la répartition du Zn entre les deux phases. Des résultats analogues ont été observés par Turner et al. (1993) dans l'estuaire du Humber. Cependant ces résultats contrastent avec ceux de Li et al. (1984b) qui ont observé une notable réduction des FDC du Zn avec la salinité dans l'estuaire l'Hudson.

Figure 3.3: Evolution des FDC de Zn avec la salinité dans les estuaires.



Il est bien connu que le zinc est hautement complexé par les ligands organiques dissous dans les eaux naturelles (Van den Berg et Dharmvany, 1984; Bruland, 1989; Sunda et Huntsman et al., 1992). Donc les réactions de sorption et de désorption de ce métal sur les particules en suspension dans les estuaires sont largement affectées par la concentration et la nature des ligands dissous. Certains chélates peuvent agir même à des concentrations très faibles. Bruland (1989) a montré que dans le Pacifique Nord 98% du Zn dissous est complexé par un puissant ligand organique dont la concentration a été estimée à 1.2 nM.

D'autre part, Zn est réputé pour être biodisponible et nécessaire pour la croissance des algues (Kuwabara et al., 1986, Price et Morel 1990; Bruland, 1991). Nous n'avons observé aucune variation saisonnière ou géographique significative qui montrerait un effet biologique. Cependant des expériences de sorption de radionucléides à long terme effectuées par Wollast et Loijens (1990, comm pers) sur des particules marines montrent une incorporation biologique de ce métal. Nous en déduisons que les processus biologiques ne sont pas très importants pour la sorption du Zn à court terme (4 heures).

ii) estuaire du Rhône:

Les profils de l'évolution des FDC du Zn en fonction de la salinité forment un nuage de points dont la largeur est supérieure à 1.5 unité log (figure A3.1.c). Le logarithme de la valeur moyenne obtenue à la référence amont est de 4.3 alors que celui de la référence marine est de 3.3.

Pour les deux missions effectuées en hiver (Dec88, décembre 1988, et Viviane, novembre 1991), les FDC du Zn montrent une décroissance avec la salinité d'approximativement un facteur 10. Cette réduction pourrait être attribuée en partie à la formation de sulfates de zinc et de chlorocomplexes. Cependant pour toutes les autres missions aucune tendance particulière n'est observée et les profils de variation des FDC avec la salinité sont très irréguliers. Les FDC observés lors de la mission Procor (mai 1992) sont relativement faibles par rapport à ceux des autres missions bien que cette mission ait été effectuée en période de haute productivité biologique. Ce résultat ne contraste pas avec le

fait que le Zn soit bioactif mais montre simplement que la distribution de ce métal entre la phase dissoute et la phase particulaire n'est pas très sensible à la nature des particules mais est plutôt contrôlée par la composition de la phase dissoute.

iii) estuaire de l'Ebre:

Les valeurs de FDC du Zn obtenues dans cet estuaire sont un peu plus grandes que celles du Rhône. Pour les deux missions les FDC sont assez dispersés avec la salinité et ne montrent aucune tendance (figure A3.2 en annexe). Les FDC du Zn lors de la campagne Cecile (septembre 1990) ne semblent pas être affectés par les processus redox.

iv) estuaire du ChangJiang:

Pour la mission DH3 (septembre 1988), les limites de détection ont été atteintes pour la mesure de l'activité du filtre pour la majorité des échantillons (tableau A3.3 en annexe).

Les FDC du Zn décroissent significativement avec la salinité. Par ailleurs les FDC des missions d'été DH2 (juillet 1986) et DH3 (septembre 1988) sont plus élevés que ceux de la mission d'hiver DH1 (janvier 1986). L'expérience de mélange montre un comportement irrégulier et les FDC des échantillons naturels montrent de hautes fluctuations spécialement pour les hautes salinités, comparées à la tendance générale de diminution avec la salinité (figure A3.3.c en annexe). La diminution des FDC pour DH2 (juillet 1986) est un peu moins que 10, alors que pour DH1 (janvier 1986) les FDC décroissent d'approximativement 3.

v) estuaire de la Lena:

Dans cet estuaire le profil de l'évolution des FDC du Zinc avec la salinité ne sont pas réguliers et montrent d'assez importantes fluctuations (figure A3.5.a en annexe). Toutefois excepté le point encadré qui correspond à un échantillon de vieilles eaux (mis en évidence par Létolle et al. (1993)), les FDC du reste des échantillons montrent une tendance de diminution assez significative.

vi) estuaire de l'Escaut:

Pour la mission Mari les limites de détection sont atteintes pour le comptage du filtre pour la majorité des échantillons (tableau A3.4 en annexe).

vii) tableau récapitulatif:

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	3.5 - 4.8	2.8 - 4.8	-diminution des FDC avec la salinité en hiver
Ebre	4.3 - 5.2	4.3	- aucun caractère spécifique
Escaut			-manque de points
ChangJiang	3.7 - 4.3	3.2 - 3.7	- décroissance des FDC avec la salinité
Lena	3.9	3.2*	- FDC diminue avec la salinité
Caractéristiques communes		- Contrôle par la composition chimique de la phase dissoute - Dispersion des valeurs	

Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

3.2.4.Manganèse et Cobalt

i) caractéristiques communes:

Les FDC du Manganèse et du Cobalt observés sont très différents d'une mission à l'autre et d'un estuaire à un autre et varient de plus de **4 ordres de grandeur** (figures 3.4, 3.5). Cependant chaque mission prise à part, les profils de variation des FDC du Mn et Co avec la salinité montrent une cohérence et une tendance de décroissance allant d'un facteur 3 à 30 selon la campagne et selon l'estuaire.

Figure 3.4: Evolution des FDC de Mn avec la salinité dans les estuaires.

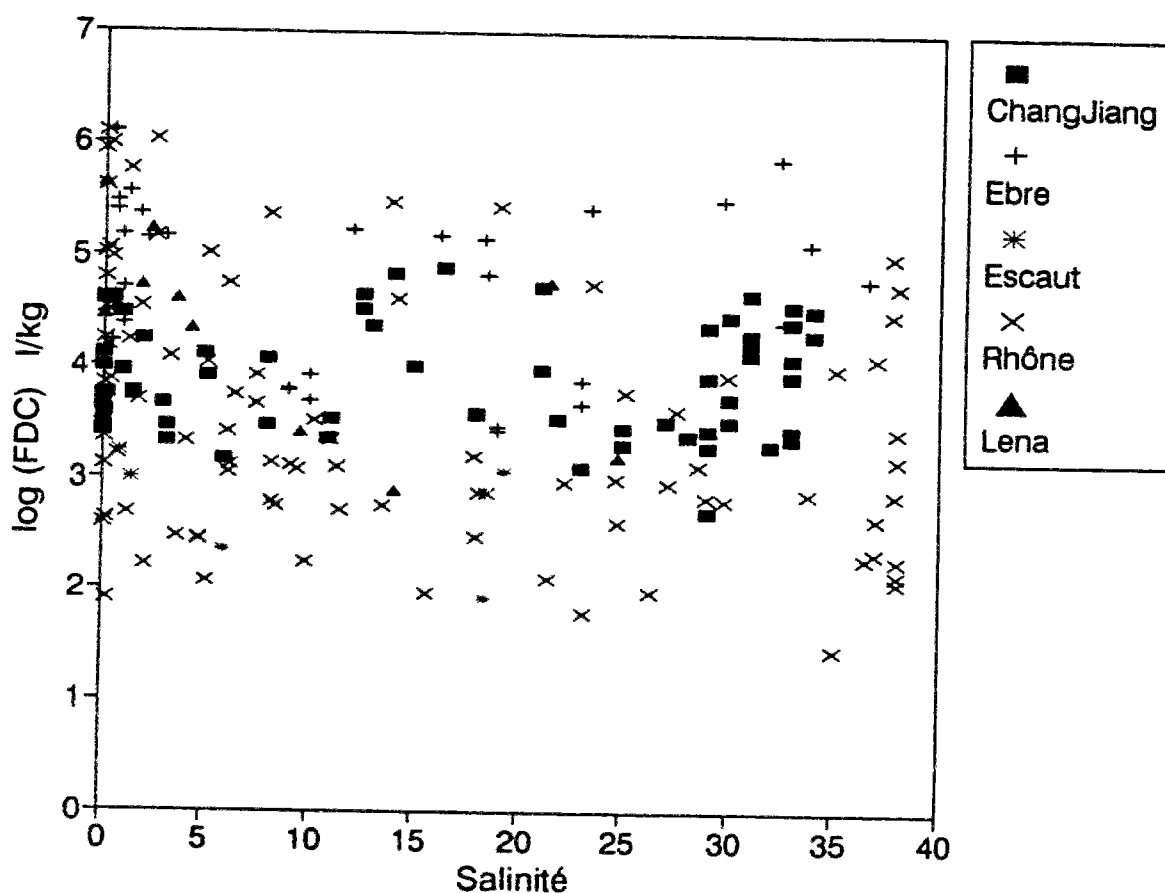
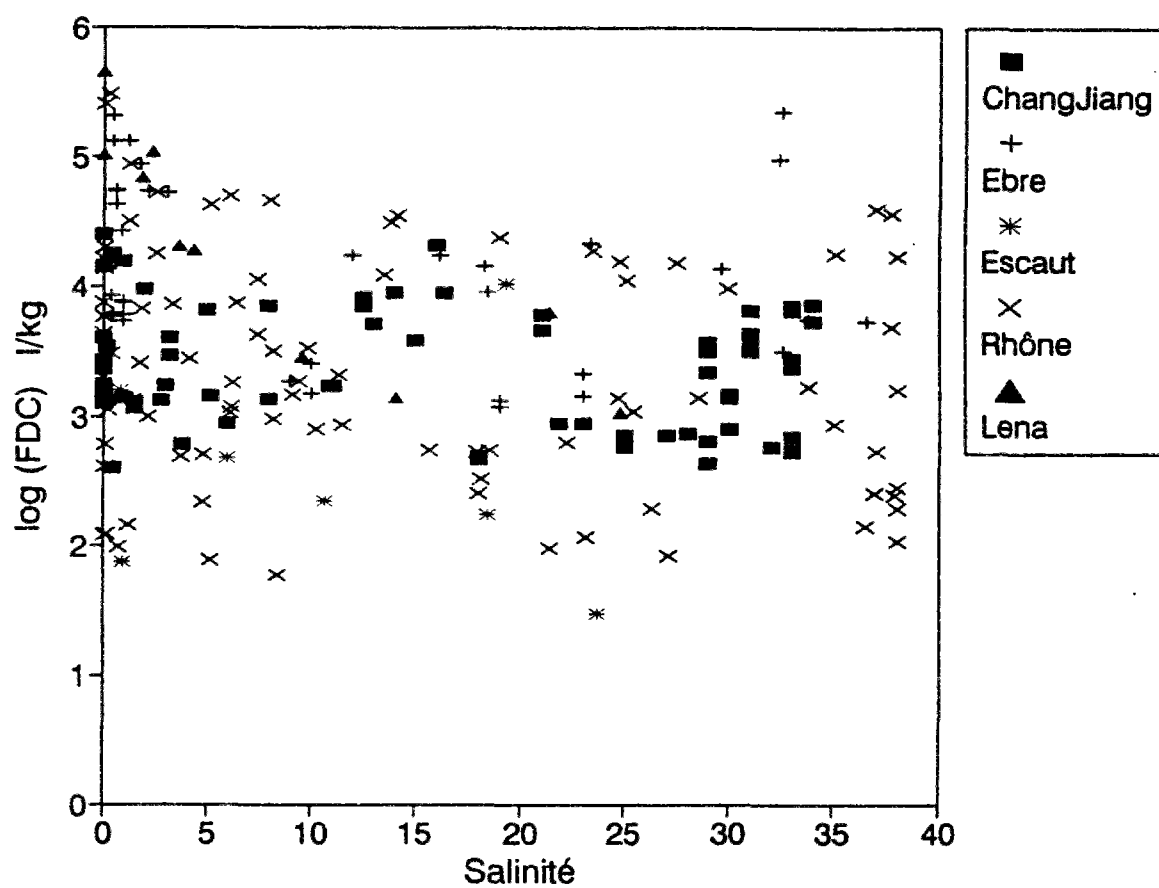


Figure 3.5: Evolution des FDC de Co avec la salinité dans les estuaires.



Dans les eaux naturelles Mn et Co sont très peu complexés par les ligands inorganiques (Kotrly et Sucha, 1985). Cependant plusieurs auteurs ont suggéré l'existence d'effets de certains cations majeurs, notamment Ca^{++} et Mg^{++} par la diminution de la sorption de ces métaux à la surface des particules naturelles (Davis, 1984; Midorikawa et al., 1990). Ces hypothèses pourraient expliquer la décroissance observée des FDC de Mn et Co avec la salinité dans tous les estuaires.

Les valeurs des FDC de Mn et Co des stations fluviales sont très variables d'une mesure à une autre. Ce qui prouve que les variations de la nature et la composition chimique des surfaces particulaires ont un effet direct et important sur les réactions de sorption de ces métaux. Cette variabilité des FDC persiste dans les zones estuariennes et marines même dans le cas d'estuaires à long temps de résidence des particules, indiquant que les propriétés de surface des particules ne sont pas le seul facteur important dans les mécanismes d'échanges du manganèse entre la phase dissoute et la phase particulaire.

Il a été reconnu que Mn et Co sont des métaux nécessaires pour la production primaire (Bruland et al., 1991; Coale, 1991; Buma et al., 1991). Nous n'avons observé dans les expériences de FDC aucune tendance saisonnière ou géographique particulière indiquant des effets biologiques notables, alors que les expériences de cinétiques à long terme ont montré l'existence d'une incorporation biologique de Mn par les microorganismes (Wollast et al., 1990).

Par ailleurs le manganèse est un métal ayant plusieurs formes redox et la diminution des concentrations en oxygène entraînerait la dissolution des oxydes de manganèse (Sholkovitz, 1985). Le protocole expérimental utilisé dans notre travail ne permet pas de garder les échantillons anoxiques à l'abri de l'oxygène de l'air et donc ne permet pas d'avoir des résultats significatif concernant ces processus.

Un autre processus important dans les échanges solide/liquide de Mn est la formation de coatings d'oxyde de ce métal à la surface des particules en suspension qui est

d'une part le résultat de l'adsorption des oxydes de Mn formés dans la solution et d'autre part par l'oxydation des ions Mn adsorbés à la surface des colloïdes et particules (Lazerte et Burling, 1990). Cette oxydation des ions Mn peut être catalysée par les micro-organismes. Les oxydes de manganèse fraîchement formés à la surface des particules en suspension sont un adsorbant de choix pour les ions Co (Murray, 1975).

La sorption sur les colloïdes ainsi que la complexation par les ligands organiques dissous peuvent également intervenir dans le comportement des FDC de Mn et Co dans les estuaires.

Ainsi Mn et Co peuvent être engagés dans plusieurs processus physiques, chimiques et biologiques très différents et très complexes. A priori, aucun de ces processus n'est systématiquement prédominant. Ce qui fait que les résultats donnés par les FDC sont difficilement interprétables et ne représente que des mesures globales des effets superposés des différents processus.

ii) estuaire du Rhône:

Les FDC de Mn et Co sont très variables pour les échantillons pluviaux, ils varient respectivement de 4 ordres de grandeurs et 3 ordres de grandeurs (figure A3.1.d et A3.1.e en annexe), ce qui met en évidence l'importance de l'origine géographique des particules et donc leur composition sur les coefficients de distribution de ce métal. Comme le Rhône est un estuaire à réponse rapide, les FDC obtenus dans la zone estuarienne montrent une cohérence avec ceux des références amonts respectifs. Nous constatons une tendance globale de diminution des FDC avec la salinité.

Bien que ces deux métaux soient réputés pour être bioactifs et nécessaires pour la croissance des algues, les facteurs biologiques ne semblent pas avoir des effets significatifs. Les FDC les plus grands ont été obtenus pour la mission Sandrine (Juin/juillet 1989), alors que les FDC de la mission Procor (Mai 1992) sont parmi les plus faibles (tableaux A3.1, figures A3.1.d et A3.1.e en annexe).

iii) estuaire de l'Ebre:

Dans l'Ebre aussi il y a de grandes différences des FDC des deux missions (1.5 en échelle logarithmique). Lors de la mission Liza (avril 1990), les FDC de Mn montrent une faible décroissance avec la salinité d'un facteur à peu près 10, alors que pendant la mission Cecile (septembre 1990) les FDC sont très dispersés et ne montrent aucune tendance. Pour Co, les FDC montrent une décroissance d'un facteur à peu près 6 pour Liza (avril 1990) et plus de 10 pour Cecile (septembre 1990) (figure A3.2 en annexe).

Pour les échantillons prélevés dans les zones anoxiques, la variation de la concentration en oxygène dissous ne semble pas avoir d'effet sur les FDC. Etant donnée que la technique utilisée ne permet pas de conserver ces échantillons dans un milieu anoxique ces conclusions ne sont pas significatives.

iv) Estuaire de l'Escaut:

Pour la mission Mari, il n'a été possible de calculer les FDC de Mn que pour 5 points (tableau A3.4). Pour tous les autres points les limites de détection ont été atteintes lors du comptage du particulaire, étant donnée que les sources de marquage utilisée pour cette mission sont de mauvaise qualité pour ce radio-isotope. Les FDC du Mn pour ces quelques points montrent une tendance de diminuer avec la salinité (figure A3.4 en annexe).

Pour Co, exception faite des points Mari10 où la mesure de FDC est très basse et Mari3 où elle est haute, les mesures de FDC décroissent avec la salinité d'approximativement un facteur 100 (figure A3.4 en annexe)

v) Estuaire du ChangJiang:

Lors de la mission DH1 (janvier 1986), les FDC du Mn sont quasiment constants avec une variabilité de ± 0.2 en unités log, avec aucun effet de salinité. Cependant pour DH2 (Juillet 1986) et DH3 (septembre 1988), contrairement aux résultats réguliers de l'expérience de mélange les FDC montrent des fluctuations qui s'élèvent à 2 ordres de grandeurs indépendamment de la salinité.

Lors de la mission DH1 (janvier 1986) les FDC de Co sont quasiment constants avec une légère décroissance avec la salinité. Cependant pour DH2 (juillet 1986) et DH3 (septembre 1988) au dépend aussi des résultats réguliers de l'expérience de mélange les FDC montrent des fluctuations importantes avec aussi une légère tendance de décroissance en fonction de la salinité (figure A3.3.e en annexe).

Bien que les particules en suspensions soient homogénéisées dans la zone estuarienne grâce au long temps de résidence, les FDC de ces métaux sont très dispersés (spécialement Mn). Ce qui montre d'une part que les colloïdes et les ligands dissous jouent un rôle important dans la distribution de Mn et Co entre la phase dissoute et la phase particulaire. D'autre part les fluctuations des FDC peuvent être expliquées par les effets catalyseurs des microorganismes responsables de l'oxydation des ions Mn. Ces effets biologiques peuvent être très variables d'un échantillon à l'autre parce que: i) les microorganismes sont rarement répartis de façon homogène dans un milieu, ii) les microorganismes agissent comme catalyseur et non seulement comme support de fixation, donc leur effet sur les FDC n'est pas forcément proportionnel à leur concentration.

vi) Estuaire de la Lena:

Les profils de variation des FDC du Mn et Co avec la salinité dans cet estuaire montrent des comportements très réguliers, similaires à celui du césium (figure A3.5.a). Exception faite du point échantillonné dans les zones de vieilles eaux (L28F), les FDC des deux métaux décroissent d'amont en aval avec la salinité de plus d'un facteur 100. Etant donnée la similarité étonnante entre le comportement de ces métaux et celui du Cs, les réductions des FDC de Mn et Co pourraient être expliquées par des processus de complexation compétitive avec Ca^{++} et Mg^{++} , comme il a été suggéré par Davis (1984) et Midorikawa et al. (1990). Ces processus seraient-ils plus importants que d'autres pour ces métaux dans les eaux arctiques à température voisine de 0°C?

vii) tableau récapitulatif (Mn):

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	1.9 - 6.1	2.1 - 5.0	-variations rapides des FDC à l'amont - Dispersion des mesures -tendance de réduction des FDC avec la salinité pour certaines missions
Ebre	4.5 - 6.2	4.8	- décroissance des FDC avec la salinité pour la mission Liza.
Escaut	3.3*	?	- tendance de décroissance des FDC
ChangJiang	3.4 - 4.6	3.3 -4.5	-variations saisonnières
Lena	4.4 - 5.7	3.2*	- comportement régulier - FDC diminue avec la salinité
Caractéristiques communes		- Mise en jeu de multiples processus complexes et importants	

vii) tableau récapitulatif (Co):

Estuaire	log (FDC) référence fluviale l.kg ⁻¹	log (FDC) référence marine l.kg ⁻¹	Processus spécifiques
Rhône	2.3 - 5.5	2.0 - 4.7	- FDC amont très variables
Ebre	3.7 - 5.3	3.7	- Dispersion des mesures
Escaut	3.3*	1.4*	- aucun caractère spécifique
ChangJiang	2.7 - 4.4	2.7 -3.8	- Dispersion des mesures
Lena	4.4 - 5.7	3.2*	- comportement régulier -ressemblance avec Cs
Caractéristiques communes		- Décroissance des FDC avec la salinité - effets biologiques -ressemblance avec le Mn	

Le symbole "*" indique que la valeur affichée n'est pas une valeur de référence, mais c'est simplement la plus faible ou la plus haute salinité échantillonnée.

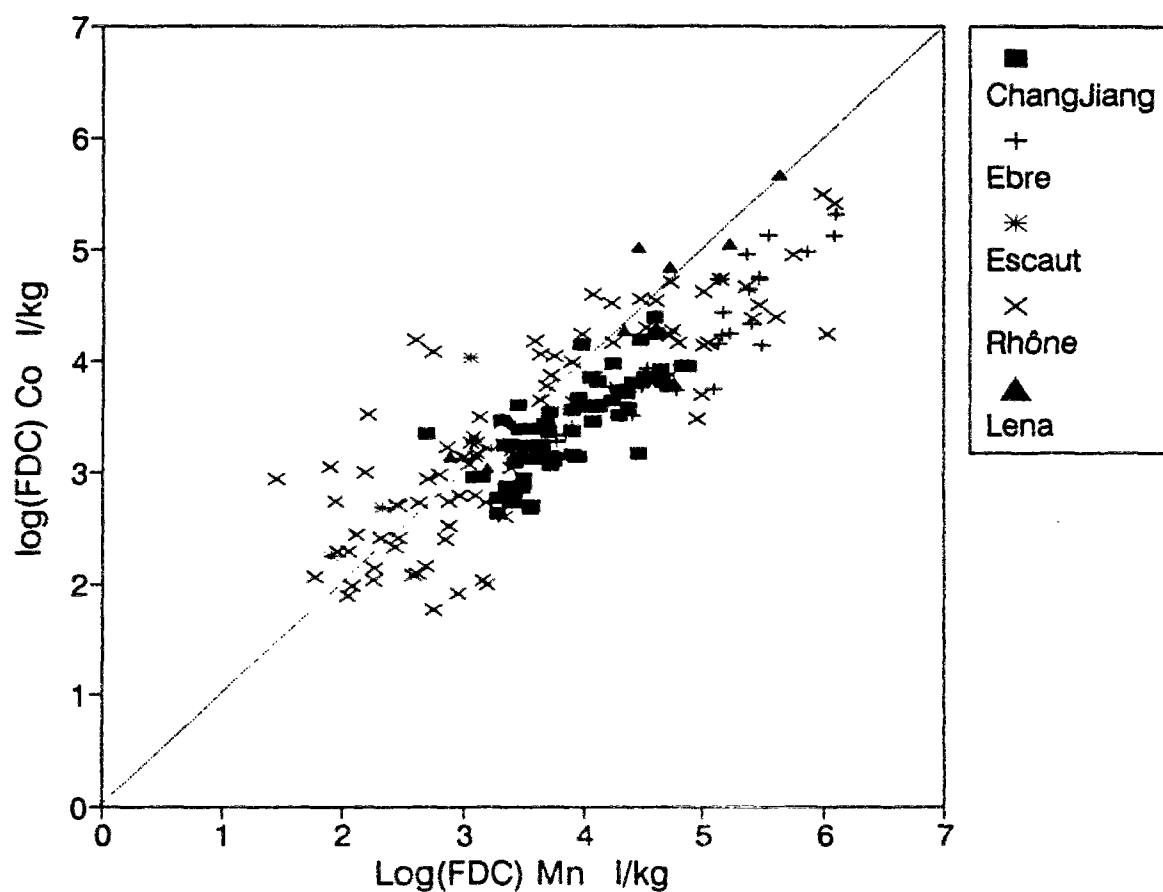
3.2.5. Corrélation des FDC de Mn et Co

Tous les résultats de FDC obtenus dans tous les estuaires montrent une ressemblance particulière du comportement de Mn et Co, bien que le comportement du cobalt soit plus régulier que celui du manganèse dans les estuaires étudiés. Cette similarité est illustrée par les représentations de FDC du Co en fonction de ceux de Mn (figures 3.6). Il apparaît de façon remarquable une nette corrélation entre les FDC des deux métaux.

En outre il existe des différences d'un site à l'autre; les FDC du Mn sont plus élevés que ceux du Co dans l'Ebre et le ChangJiang, alors que les FDC des deux métaux sont approximativement du même ordre de grandeur dans l'estuaire de la Lena (figure A3.5.C en annexe). Dans le cas de l'estuaire du Rhône, nous observons un nuage de points autour de la droite ($x=y$) jusqu'à des valeurs de FDC de l'ordre de 4 en échelle logarithmique. Au delà les valeurs des FDC du Mn sont plus élevées que celles du Co (figure A3.1.f en annexe).

Il est bien connu que le cobalt et le manganèse ont des cycles géochimiques similaires; les profils de concentration de ces deux métaux dans l'océan sont similaires et très différents de ceux du cadmium et du zinc (Bruland et al., 1991; Yeats et al., 1992). Les expériences de FDC ont montré que cette ressemblance existe aussi pour les processus d'échanges solide/liquide à court terme. Plusieurs recherches ont montré que les oxydes de manganèse et de fer sont un adsorbant de choix pour le cobalt (Murray, 1975; Osaki et al., 1990). Il est alors très probable qu'il y a une fixation du cobalt sur les oxydes de manganèse nouvellement formés à la surface des particules solides.

Figure 3.6: Relation entre les FDC de Mn et de Co dans les estuaires.



3.3. Comparaison KD/FDC

Des mesures de K_D (de métaux stables) ont été effectuées pour Zn et Cd dans l'estuaire du Rhône lors de la mission Cyril (Mars 1991). Nous rappelons que ces coefficients représentent la distribution des métaux stables naturels entre les phases dissoute et particulaire, alors que les FDC représentent la distribution des métaux ajoutés entre les deux phases. La comparaison entre les résultats des deux coefficients est illustrée pour Cd et Zn respectivement par les figures 3.7 et 3.8.

Les valeurs de K_D obtenues sont généralement de 1 ordre de grandeur plus importantes que celles des FDC. La comparaison entre les KD qui sont des coefficients de partage du métal total entre les phases dissoute et particulaire et les FDC qui sont les coefficients de distribution de la fraction labile de métal facilement échangeable, a mis en évidence l'importance de la phase réfractaire non échangeable de métal particulaire. Par conséquent les FDC sont plus adaptés pour l'étude des mécanismes d'échanges solide/liquide de métaux dans les estuaires microtidaux à faible temps de résidence. Bien sûr des expériences de sorption et désorption à long terme pourrait être conduites pour comprendre les processus qui contrôlent les mécanismes d'échanges entre phase dissoute et phase particulaire dans les estuaires à long temps de résidence pour quantifier les taux de transfert et la distribution des métaux entre les différentes phases.

Pour un échantillon d'eau de mer donné les K_D sont exprimés par:

$$K_D = \frac{M_{part}}{M_{diss} \cdot MES}$$

M_{part} est la concentration de métal particulaire en M après un temps infini de contact, M_{diss} est la concentration de métal restant dissous en M après un temps infini de contact et MES est la turbidité en $kg.l^{-1}$. Pour le même échantillon les FDC sont exprimés par:

$$FDC = \frac{M_{part(4h)}}{M_{diss(4h)} \cdot MES}$$

Figure 3.7: Comparaison K_d /FDC de Cd dans l'estuaire du Rhône
Mission Cyril, Mars 1991

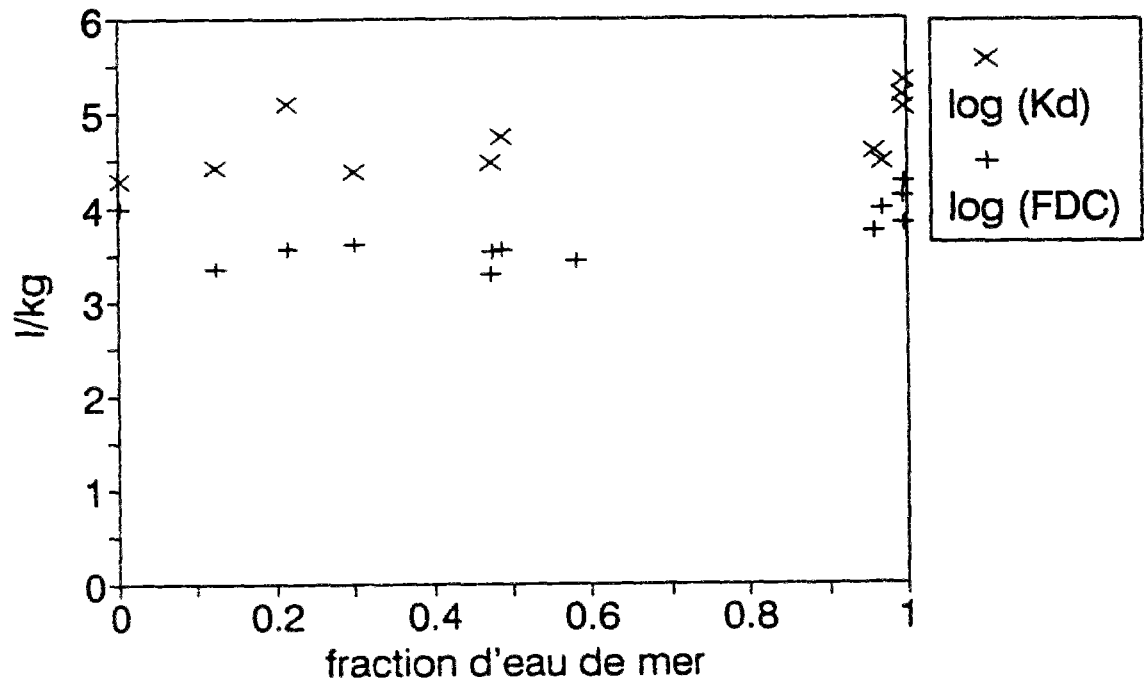
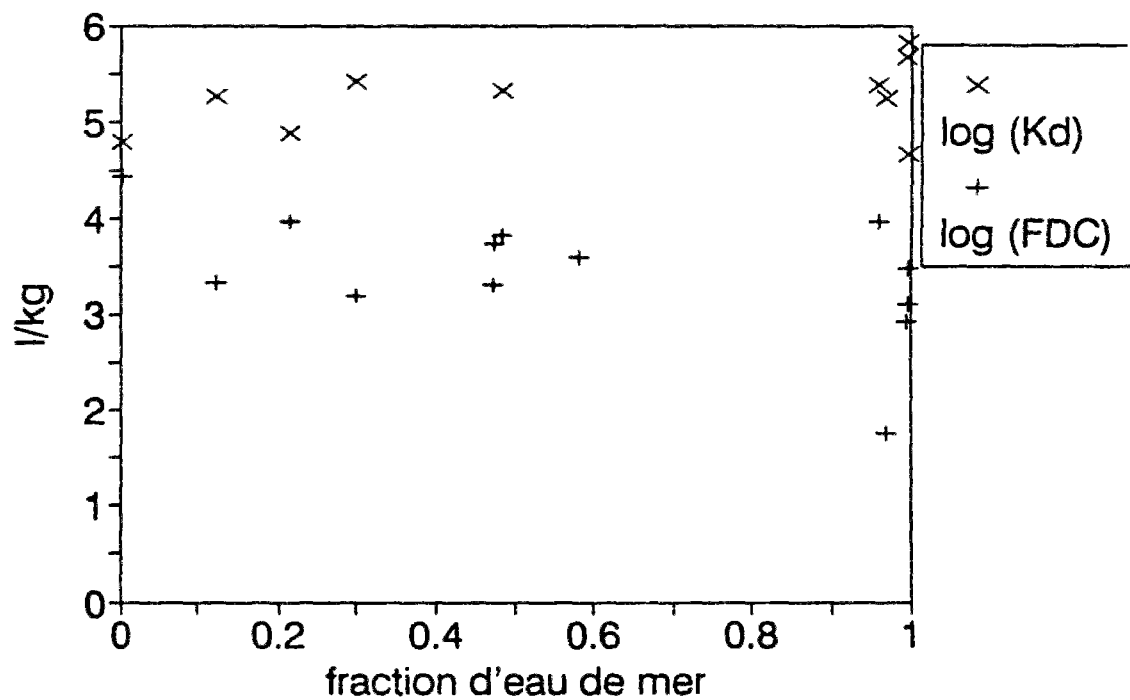


Figure 3.8: Comparaison K_d /FDC de Zn dans l'estuaire du Rhône
Mission Cyril, Mars 1991



$M_{part(4h)}$ est la concentration de métal particulaire en M au bout de 4 heures de temps de contact, $M_{diss(4h)}$ est la concentration de métal restant dissous en M après 4 heures de temps de contact. La loi de conservation de la masse est exprimée par:

$$M_{tot} = M_{part} + M_{diss} = M_{part(4h)} + M_{diss(4h)}$$

La combinaison des quatre équations précédentes permet d'évaluer le taux de sorption $X_{(4h)}$ en % défini par:

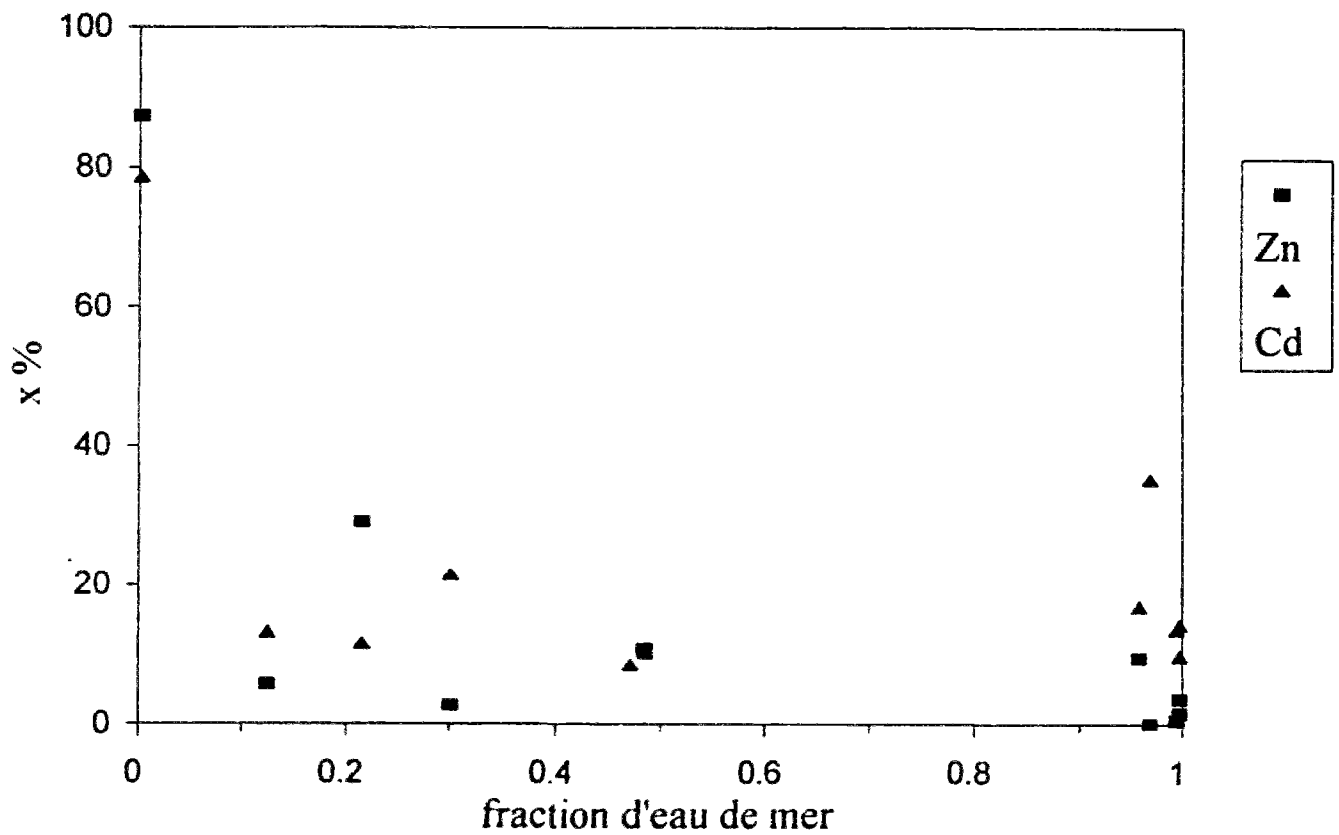
$$X_{(4h)} = 100 \cdot \frac{M_{part(4h)}}{M_{part}} = 100 \cdot \frac{1 + K_D \cdot MES}{\frac{K_D}{FDC} + K_D \cdot MES}$$

Nous représentons par la figure 3.9, la variation de $X_{(4h)}$ en fonction de la fraction d'eau de mer. Nous avons montré que la quantité de métal échangée au bout de 4 heures de temps d'incubation présente une fraction significative de la fraction particulaire de métal.

Pour les deux métaux, le taux $X_{(4h)}$ décroît rapidement avec la fraction d'eau de mer dans l'estuaire du Rhône. En eau fluviale la majorité du métal lié aux particules (>80%) est facilement échangeable. Cependant pour les échantillons marins dans le cas de Zn la fraction de métal adsorbée à la surface des particules solides en 4 heures ne représente qu'une faible partie du métal total particulaire (<5% dans certains cas). Dans le cas de Cd, pour ces échantillons d'eau de mer la fraction de métaux échangée au bout de 4 heures est plus importante (>10%).

Dans la zone fluviale les particules minérales ou organiques mortes sont en grand nombre, c'est l'adsorption physico-chimique relativement rapide qui est le processus d'échange solide/liquide qui domine. D'autant plus que Newton et Mouchel (comm. pers.) ont montré que les FDC de ces deux métaux sur des échantillons empoisonnés (de salinité $1g.l^{-1}$), sont assez stables sur une longue durée (>70 jours). Par contre dans la zone marine et quand il y a beaucoup de matière vivante, la fixation interne aux microorganismes

Figure 3.9: Evolution du taux de métal échangé en 4 heures en fonction de la fraction d'eau de mer.
(Mission Cyril Mars 1991)



relativement lente peut dominer. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Wollast et Loijens (1990, Comm. pers.), qui ont montré une importante incorporation biologique assez lente (plusieurs jours) de Zn.

3.4. Conclusion

Les mesures de FDC des différents métaux sont un indicateur de la complexité et la multiplicité des processus dans lesquels ces métaux sont impliqués. En effet la dispersion des mesures de FDC dans les différents estuaires peut être classée selon le métal par ordre décroissant $Mn > Co > Zn > Cd > Cs$. Les échanges solide/liquide du césium se résument à des échanges d'ions à la surface des particules en suspension. Pour Cd et Zn, les réactions de complexation par les ligands inorganiques et organiques sont aussi importantes, avec une affinité particulière des particules biogéniques pour ces métaux. Quant à Mn et Co en plus de tous les processus mentionné la dessus ils sont impliqués dans les réactions d'oxydoréduction.

Par ailleurs le comportement des métaux étudiés est différent en fonction de l'estuaire étudié. Dans l'estuaire du ChangJiang les évolutions des FDC de Cs et Cd avec la salinité sont réguliers, indiquant que dans cet estuaire la concentration en ions majeurs est le principal facteur de transfert solide/liquide de ces métaux, étant donné que les particules recueillies dans cet estuaire sont homogénéisée dans l'espace et dans le temps. Cependant les FDC de Zn, Mn et Co sont dispersés dans cet estuaire, ce qui montre qu'il peut y avoir d'autres facteurs qui varient fortement localement (biologiques par exemple).

Dans l'estuaire de la Lena qui est aussi un estuaire macrotidal l'évolution de tous les métaux avec la salinité est régulière. Ce comportement particulier pourrait être dû à la modification des cinétiques de sorption à basse température.

Dans l'estuaire de l'Escaut, qui est un estuaire macrotidal dont les eaux sont anoxiques, il a été observé un net effet indirect des processus redox. Cet effet est illustré par