

Estuaire
Traceurs radioactifs
Pollution métallique
Désorption

Estuary
Radioactive tracers
Metallic pollution
Desorption

L'expérience « double marquage de vase en Gironde ».

Contribution à la connaissance du devenir d'une pollution métallique en estuaire

H. Etcheber^a, J. M. Jouanneau^a, C. Latouche^a, P. Azoeuf^b, A. Caillot^b, R. Hoslin^b.

^a L.A. n° 197 C.N.R.S.-I.G.B.A., Université de Bordeaux-I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

^b Section d'applications des radio-éléments, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette.

Reçu le 12/3/80, révisé le 12/5/80, accepté le 29/5/80.

RÉSUMÉ

Dans le but de suivre le comportement de métaux introduits accidentellement dans un système estuarien, une expérience faisant appel à des traceurs radio-actifs a été conduite dans l'estuaire de la Gironde. Des expériences préliminaires en laboratoire avaient permis de choisir les radio-éléments ⁶⁵Zn et ¹⁷⁵⁺¹⁸¹Hf en fonction de leur réactivité à différents agents physico-chimiques.

Une certaine quantité de sédiments contaminés par ces deux isotopes fut introduite dans la partie tout à fait amont de la Gironde. Au cours du transit vers l'aval, on a pu observer que le rapport Zn/Hf sur le sédiment avait décru depuis une valeur initiale de 0,7 pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,07-0,05 dans les lentilles de crèmes de vase comme dans les sédiments du fond dans le bas estuaire, à la fin de l'expérience (3 mois). Ce rapport était alors inférieur à 0,2 dans les sédiments en suspension. Il est déduit de ces résultats qu'une partie du zinc est dissociée de l'hafnium, quitte son support particulaire, et passe donc en solution. Ces données expérimentales apportent un nouveau regard sur le problème relatif à la décroissance du zinc stable associé aux matières en suspension à l'interface eau douce/eau salée.

Oceanol. Acta, 1980, 3, 4, 477-486.

ABSTRACT

Double radio-tracer tagging of mud in the Gironde : an experimental study of the behaviour of a metallic pollutant in an estuary.

In order to understand the behaviour of metals accidentally introduced into an estuarine system, an experiment using radioactive tracers was conducted in the Gironde estuary.

Based on the preliminary laboratory studies on the reactivity of radioisotopes ⁶⁵Zn and ¹⁷⁵⁺¹⁸¹Hf with different physicochemical agents, they were proved to be suitable for the experiment designed. A quantity of sediment contaminated by these two isotopes was introduced in the upstream part of the Gironde. During transport downstream, it was observed that the Zn/Hf couple on the sediment decreased from an initial ratio of 0.7 to 0.07-0.05 in the fluid mud lenses and in the bottom sediment of the lower estuary at the end of the experiment (3 months). It was lower than 0.2 in the suspended sediments. This is considered to indicate that a part of the zinc is dissociated from the hafnium and released from its particulate support; this signifies a solubilization of the zinc. These experimental data give a new insight into the problem concerning the decrease of stable zinc associated with suspended sediment at the fresh water/salt water interface.

Oceanol. Acta, 1980, 3, 4, 477-486.

INTRODUCTION

Le comportement des oligo-éléments métalliques dans les zones d'interfaces eaux douces/eaux marines a fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années. Il est apparu que ces métaux d'origine naturelle ou anthropique sont principalement amenés dans les interfaces sous forme particulaire. Une décroissance de l'amont vers l'aval des teneurs en oligo-éléments métalliques associés aux sédiments et matières en suspension a d'autre part été observée dans divers estuaires de la zone tempérée. Elle a été attribuée partiellement ou en totalité :

– soit à des mélanges de particules plus ou moins riches en métaux (Müller, Forstner, 1975; Duinker, Nolting, 1976, 1977, 1978; Martin *et al.*, 1976; Etcheber *et al.*, 1977 *a* et *b*; Salomons, Mook, 1977; Bewers, Yeats, 1978);

– soit à des mises en solution (Kharkar *et al.*, 1968; De Groot, 1972; Martin, Salvadori, 1974) provoquées par un certain nombre de processus physico-chimiques liés à l'accroissement de la salinité. L'inversion du potentiel électrocinétique des particules (Pravdić, 1970) provoquerait une désorption des cations métalliques. La décomposition des matières organiques particulières s'accompagnerait d'une solubilisation des métaux qui leur sont associés (De Groot, 1972; De Groot, Allersma, 1975; Etcheber *et al.*, 1977 *a*).

Outre l'intérêt qu'il présente sur le plan de la connaissance fondamentale, le problème de l'origine et des causes de la décroissance amont-aval des teneurs en métaux particuliers revêt une importance particulière dans la mesure où la gravité des atteintes des polluants métalliques sur la biota dépend de la forme sous laquelle ces métaux se présentent. En solution ils sont souvent considérés comme plus nocifs que les formes particulières, et c'est la raison pour laquelle Martin *et al.* (1976) pensent que, compte tenu de leur pouvoir de fixation des métaux, les sédiments et les M.E.S. (matières en suspension) exerceraient à l'égard des organismes – à l'exception des formes filtrantes – un effet antagoniste sur la toxicité des éléments métalliques. Cet effet ne peut évidemment être retenu que dans l'hypothèse où les métaux associés aux supports particuliers y restent fixés.

Afin de vérifier ou d'infirmer cette hypothèse et de prévoir le devenir de métaux accidentellement introduits dans un estuaire, une expérimentation faisant intervenir des traceurs radio-actifs a été réalisée dans la Gironde, qui constitue un bon exemple d'estuaire de mer à marée, et pour lequel se trouve réuni un ensemble de conditions favorables à ce type d'opération : importante charge solide des eaux; bonnes connaissances des mécanismes hydrodynamiques et sédimentologiques (Allen, 1972, Allen *et al.*, 1976) ainsi que de la distribution des oligo-éléments métalliques particuliers et dissous (Etcheber, 1979); industrialisation et aménagement encore limités. Les résultats de cette expérience de traçage par isotopes radio-actifs font l'objet du présent article. Seules seront exposées ici les données relatives au comportement des métaux. Les informations sur la dynamique des vases que cette opération a permis de dégager parallèlement ont été

(Castaing, Jouanneau, 1979) ou seront présentées par ailleurs.

L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE. GÉNÉRALITÉS

Cadre hydrosédimentaire

L'estuaire de la Gironde a déjà motivé de très nombreuses études et ses caractéristiques hydrologiques et sédimentologiques ont déjà été maintes fois présentées en détail (voir notamment Allen, 1972; Allen *et al.*, 1976). Quelques données essentielles à l'interprétation des résultats présentés ici seront toutefois brièvement rappelées. Constitué par la jonction au Bec d'Ambès de la Garonne et de la Dordogne (fig. 1), l'estuaire occupe à marée haute une superficie de 625 km². Le débit fluvial moyen cumulé des deux fleuves est de 766 m³/s. Le prisme de marée de l'embouchure (volume d'eau marine introduit par le flot) est de 2.10⁹ m³ en vive-eau et de 1,1.10⁹ m³ en morte-eau. Il décroît exponentiellement vers l'amont. La basse vallée des fleuves soumise à la marée dynamique est désignée sous le terme de *zone fluvio-estuarienne* (limite amont sur la Garonne : La Réole; sur la Dordogne : Pessac). Dans cette zone, la limite extrême de la marée saline (salinité > 0,1 ‰) atteint lors des étiages, Cadillac sur la Garonne.

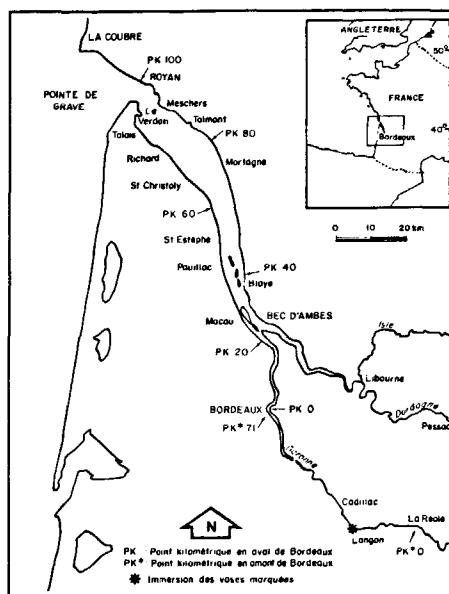


Figure 1
Cadre géographique de l'étude.
Geographical framework of the study.

Comme dans la plupart des estuaires, il existe en Gironde un système de circulation résiduelle. Celle-ci est en grande partie responsable de la formation d'un *bouchon vaseux* (masse d'eau très chargée en matières en suspension : 0,1 à 10 g/l) et de *crème de vase* (lentilles très turbides : 100 à 300 g/l). La masse totale de matières en suspension dans l'estuaire a été estimée (Jouanneau, 1979 *b*) à 4,2 à 5,3.10⁶ t. Le bouchon vaseux (1,1 à 2.10⁶ t) et la crème de vase (2,2 à 3,1.10⁶ t) sont soumis à des fluctuations et à des déplacements cycliques (en relation avec les marées) et surtout saisonniers (liés au débit des fleuves). C'est ainsi qu'en crue ils peuvent descendre jusqu'à 80 km en aval de

Bordeaux, alors qu'en étiage ils peuvent remonter jusqu'à Cadillac (50 km environ en amont de Bordeaux). Plus en amont, dans la zone fluvio-estuarienne, les turbidités restent au contraire très faibles (de l'ordre de la dizaine de milligrammes par litre), et n'atteignent au plus la centaine de milligrammes par litre que lors des fortes crues.

Le comportement des oligo-éléments métalliques en Gironde

Une première étude de la répartition des oligo-éléments métalliques a été réalisée par Martin (1971), qui souligne l'importance des matières en suspension comme supports de divers métaux. Une étude approfondie portant sur une période de plus de 2 ans a été effectuée par Etcheber *et al.* (1977 *a, b*) et Etcheber (1979). Il en ressort qu'une décroissance importante des teneurs en divers métaux sous forme particulaire, et notamment en zinc, se produit dans la zone fluvio-estuarienne, et en particulier dans la section la plus amont de cette zone. Si cette décroissance peut être partiellement attribuée à des mélanges de particules dans la zone de remontée du bouchon vaseux et de la crème de vase, elle ne peut s'expliquer en totalité par ces processus. L'étude détaillée du rapport Zn dissous/Zn particulaire durant l'été 1976, remarquable par sa longue période de temps chaud et sec, amène à penser que des solubilisations doivent vraisemblablement se produire. L'étude des formes sous lesquelles le zinc est associé aux M.E.S. (Bertrand, 1980) montre que la fraction organique constitue un support préférentiel à l'entrée du système. Or, la décroissance de cette fraction vers l'aval n'est pas liée, du moins à l'amont, au mélange avec les particules minérales du bouchon vaseux (Jouanneau, 1979 *a*). Elle semble résulter d'une solubilisation qui entraînerait un passage en solution du zinc qui lui est associé.

Ces résultats débouchent évidemment sur le problème du devenir d'une éventuelle pollution en zinc, accidentellement introduite à l'amont de l'estuaire. Plusieurs questions doivent être alors envisagées :

- le zinc introduit sous forme d'un effluent liquide va-t-il se fixer sur les matières en suspension ?
- dans cette éventualité, observera-t-on une décroissance amont-aval des teneurs en zinc du même type que celle reconnue sur les matériaux « naturels » de la Gironde ?
- s'il en est ainsi, quels peuvent être les causes et les mécanismes de cette décroissance ?

Les possibilités offertes par les méthodes de traçage par isotopes radio-actifs ont permis de répondre, partiellement tout au moins, à ces questions.

LA MÉTHODE DU DOUBLE TRAÇAGE PAR ISOTOPES RADIO-ACTIFS

Principe du traçage

Pour cette opération qui, à notre connaissance, est la première du genre, 2 radio-éléments ont été simultanément

utilisés :

- le zinc, ^{65}Zn (période 245 jours) représentant le radio-élément polluant;
- l'hafnium, ^{181}Hf (périodes respectives 70 et 45 jours), élément devant rester fixé sur les sédiments, car chimiquement proche du groupe des Terres Rares dont De Groot (1972) a montré la solidité de la liaison avec les fines particules sédimentaires. Par ailleurs, l'hafnium présente un spectre d'émission n'interférant pas avec celui de ^{65}Zn .

L'expérimentation visait en premier lieu à vérifier en laboratoire que, mis en contact avec une masse sédimentaire, le couple de radio-éléments était susceptible de se fixer dans un rapport de concentration Zn/Hf à déterminer et, en second lieu, dans la mesure où cette première condition était réalisée, à suivre le devenir dans le milieu naturel de la masse sédimentaire ainsi marquée. Les données théoriques permettaient de penser que l'hafnium resterait fixé sur les particules. En ce qui concerne le zinc, deux éventualités pouvaient être observées :

- ou bien il restait également sous forme particulaire; dans ce cas le rapport Zn/Hf mesuré sur des prélèvements successifs resterait constant en dépit des mélanges de particules susceptibles de se produire,
- ou bien il passait en solution; dans ce cas le rapport Zn/Hf allait décroître. Il conviendrait alors, afin de l'interpréter, d'examiner cette décroissance en fonction des paramètres physico-chimiques et espace-temps.

Études préliminaires en laboratoire

Une vase naturelle de l'estuaire présentant un pH voisin de 7 et une solution de chlorures de zinc et d'hafnium

Tableau 1

Fractionnement de Zn associé aux vases naturelles et aux vases marquées (résultat en pour-cent du zinc total extrait selon la méthode de Brannon *et al.*, 1976).

Fractions of Zn bound to the natural muds and to tagged muds (results in per-cent of total zinc extracted, according to the method of Brannon et al., 1976).

Phases extraites	Dans la vase utilisée pour le traçage		Dans les matières en suspension naturelles de la zone d'immersion du traceur (pour-cent total)
	(1) naturelle (pour-cent total)	(2) avec traceur (pour-cent total)	
Échangeables	0	12,5	2
Aisément réductibles (~ oxydes et hydroxydes de manganèse)	2,5	8,6	3
Organiques et sulfures	32,3	61,8	53,5
Modérément réductibles (~ oxydes et hydroxydes de fer)	30,6	9,6	24,5
Résiduelles	34,6	7,5	16,5

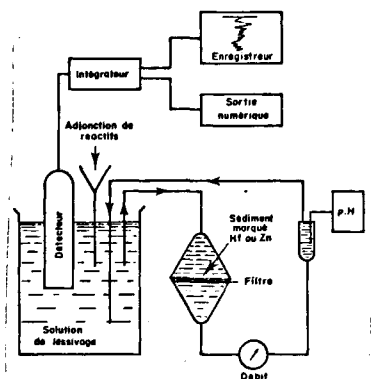


Figure 2
Principe du test de mise en solution.
Apparatus for testing solubilization.

dilués dans de l'eau de Gironde à une concentration de 400 mg/l d'hafnium et 1 500 mg/l de zinc ont été mises en contact. Dans cette condition une fixation quasi instantanée des radio-éléments sur les vases a été observée. Les rendements mesurés sont très élevés : 99 % d'hafnium et 95 % de zinc initialement en solution se sont fixés sur les particules. La « solidité » de la fixation paraît toutefois différente pour les 2 éléments (voir ci-dessous).

Afin de préciser les formes chimiques des éléments fixés, et notamment de Zn qui devait représenter l'élément polluant, une méthode classique faisant intervenir des extractions chimiques sélectives (Brannon *et al.*, 1976) a été conduite sur un stock de vase marquée. Pour des raisons de sécurité, les mesures ont été réalisées sur une masse sédimentaire marquée avec du zinc stable.

Les extractions successives (tableau 1) provoquées par les réactifs sur les divers matériaux apparaissent donc

voisines. La fraction organique est toujours dominante : 61,8 % pour la vase marquée; 53,5 % pour les matières en suspension naturelles de la zone d'immersion du traceur. Dans la vase marquée, la fraction hydroxyde n'occupe qu'une place secondaire, moins importante que dans les suspensions naturelles (18,2 % au total contre 27,5 % au total).

Les sédiments marqués ont été soumis d'autre part à une série de tests de lessivage permettant d'estimer la « solidité » des fixations obtenues pour les 2 radio-éléments. Les matériaux marqués (50 mg) sont déposés (fig. 2) sur un filtre (0,90 mm, 2 m) placé dans un circuit (volume 5 l) d'eau à débit variable en fonction du degré de colmatage du filtre : 300 ml/mn au début, 10 l/mn en fin de test. Un détecteur plongé dans un réservoir permet une mesure continue de la radio-activité en ⁶⁵Zn ou ¹⁷⁵Hf passant en solution sous l'effet du lessivage et des réactifs introduits dans le circuit.

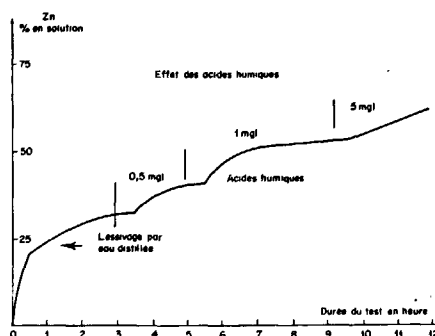


Figure 3
Effet des acides humiques sur la mobilisation du ⁶⁵Zn.
Effect of humic acids on ⁶⁵Zn mobilization.

Tableau 2

Résultats des tests de lessivage.
Results of the leaching tests.

Réactifs	Pourcentage d'hafnium remis en solution	Pourcentage de zinc remis en solution	
		Eau + réactif	Action du réactif seul
Eau distillée *	N.m.	30 à 65	30 à 65
Acétate d'ammonium IN (à pH 7)	N.m.	60	28 à 30
Salinité			
0,1 ‰		38	8
0,5 ‰		48	18
2,5 ‰	N.m.	51	21
10 ‰		55	25
20 ‰		60	30
30 ‰		63	33
Chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1 M	N.m.	47	17
EDTA			
1 mg/l	2,7	70	40
3 mg/l	4,2		
7 mg/l	5,5		
10 mg/l		90	60
15 mg/l	6,4		
25 mg/l	8,8		
50 mg/l			
pH : début de remise en solution	en dessous de pH 4	en dessous de pH 7,7	
Acides humiques			
0,5 mg/l		8	38
1 mg/l		17	47
5 mg/l	N.m.	26	56
10 mg/l		40	70

N.m. : non mesurable.

* L'action de l'eau dépend de l'âge de la masse marquée : les pertes sont plus faibles si la fixation date de plusieurs jours.

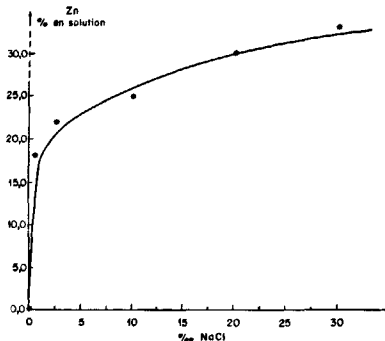
Chaque test commence par un lessivage à l'eau distillée. Il est poursuivi aussi longtemps qu'il y a remise en solution. Lorsque l'équilibre est atteint, une petite quantité de réactif en solution est introduite dans le circuit. Les autres quantités sont mises en circulation lorsque la solubilisation du zinc sous l'effet de la première « vague » de réactif a cessé (fig. 3). Les différents réactifs utilisés en milieu tamponné à pH 7 avaient pour but d'examiner l'action des échangeurs d'ions, des réducteurs, des complexants, des acides humiques solubles, etc. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tous ces essais montrent que l'hafnium reste solidement lié aux sédiments tandis que le zinc, dans les mêmes conditions physico-chimiques, peut s'en libérer plus ou moins. Il convient de noter l'importance de la remise en solution du zinc par simple lessivage à l'eau distillée (30 à 65 %, selon semble-t-il « l'âge » de la masse marquée et sous l'action des salinités (fig. 4), même faibles.

Figure 4

Test de remise en solution du zinc en fonction de la salinité.

Test of the solubilization of the zinc in relation to salinity.



EXPÉRIMENTATION IN SITU

Dans l'exposé des résultats obtenus, deux phases successives sont distinguées :

- une première phase, très courte (12 heures), correspondant à l'évolution du sédiment marqué dans le domaine fluvio-estuarien au cours d'une première marée, pendant le transit vers l'aval;
- une deuxième phase, beaucoup plus longue (3 mois environ), pendant laquelle est suivie l'évolution des traceurs en fonction du temps et de leurs positions géographiques dans le système estuarien.

Première phase : introduction du sédiment marqué dans le milieu et comportement pendant la première marée

Conditions expérimentales

L'injection du traceur a été réalisée à Langon, à 46 km en amont de Bordeaux le 6 octobre 1977 en période d'étiage (fig. 1). Le choix de Langon a été motivé par le fait qu'on se situe là dans la partie amont de la zone de décroissance rapide des oligo-éléments métalliques préalablement mise en évidence par Etcheber *et al.* (1977 a) et toujours en amont de l'intrusion saline. Dans les conditions d'étiage recherchées, le bouchon vaseux estuarien remonte en Garonne jusqu'à une vingtaine de kilomètres en amont de Bordeaux. Les mesures de turbidité effectuées sur le site ont permis de vérifier cette remontée. Dans ces conditions il devait être possible d'observer très rapidement l'influence de ce stock de sédiments sur les

processus de mélange et l'évolution des teneurs en éléments particuliers.

Les éléments radio-actifs (6,2 Ci de ^{65}Zn et 3,3 Ci de ^{181}Hf et ^{175}Hf sous forme de chlorures) étaient mis en contact avec de la vase prélevée en Garonne et tamisée à 100 μ . La masse marquée représentait 52 l à 200 g/l, soit 10,4 kg de sédiment au moment de l'injection. Cette suspension était diluée par de l'eau du fleuve et rejetée à une concentration d'environ 10 g/l.

Compte tenu des concentrations utilisées, les activités spécifiques en ^{65}Zn étaient de 600 Ci/g et en $^{181/175}\text{Hf}$ de 319 Ci/g. Le rapport Zn/Hf initial était donc de 1,92.

Résultats

Pendant cette première phase, les traceurs ont été suivis durant 12 heures dans une zone de 18 km de longueur ayant Langon pour origine.

Les mesures effectuées *in situ* et sur des prélèvements de suspensions centrifugées sur le bateau donnent les valeurs du rapport Zn/Hf et des indications sur le comportement hydrodynamique du nuage; ces données sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3

Évolution du rapport Zn/Hf durant la première marée (valeurs corrigées des décroissances radioactives).

Evolution of the Zn/Hf ratio during the first tide (corrected values of the radioactive decay).

Temps	Distance parcourue	Zn/Hf	Observations
0	0 km	1,92	Avant immersion
1 mn	0,05 km	0,71	Jusant
2 h 30 mn	7 km	0,60	
5 h	6 km	0,52	Prélèvement de fond
10 h 30 mn	18 km	0,74	Après un flot

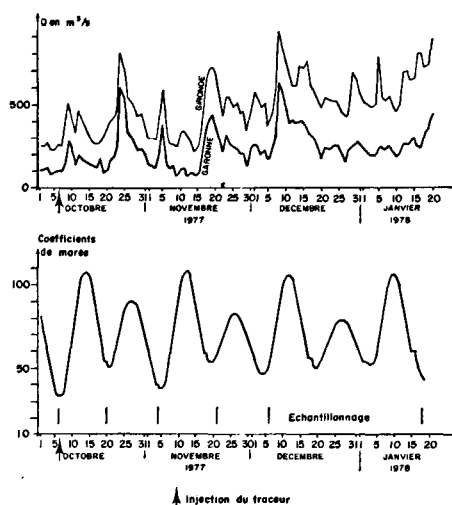
Dès l'introduction du sédiment marqué, les 2/3 du zinc initialement fixé sont désorbés. Le zinc en solution est retrouvé dans le filtrat obtenu après passage sur une membrane de 0,2 μ . Ainsi se forme-t-il très rapidement deux nuages marqués, présentant une composition et un comportement hydrodynamique différents :

- un nuage amont formé de particules doublement marquées (Zn + Hf) dans un rapport Zn/Hf évoluant de 0,7 à 0,6 dans les suspensions et même à 0,5 dans les dépôts sur le fond;

- un nuage aval, légèrement plus rapide, contenant principalement du zinc en solution. Dans ce deuxième nuage, le rapport Zn/Hf, mesuré *in situ* par des détecteurs (prenant donc en compte à la fois la phase dissoute et particulaire), est très supérieur à 0,7, ce qui signifie qu'il y a une forte concentration en ^{65}Zn .

Durant le flot, les deux nuages se mélangent en partie, ce qui a pour conséquence d'augmenter à 0,74 le rapport Zn/Hf des suspensions prélevées à ce moment. Pendant l'étalement des courants, les sédiments en suspension, y compris les particules marquées, se déposent sur les fonds et les berges. Ce phénomène s'était vraisemblablement déjà produit au voisinage du point

Figure 5
Conditions hydrologiques pendant l'opération double marquage de vase.
Hydrological conditions during the double tagging operation.



d'injection en raison de la concentration du rejet (5 à 10 g/l), concentration qui peut avoir créé un courant de densité. Nous verrons par la suite que ces dépôts se comporteront comme une source de grande dimension, qui alimentera l'estuaire en sédiments marqués quand les conditions hydrodynamiques seront réunies pour remettre les sédiments en suspension (augmentation du débit fluvial, courants de marée de vives-eaux) (fig. 5). L'arrivée des traceurs dans l'estuaire se poursuivra donc dans le temps, bien que l'immersion ait été ponctuelle et instantanée.

Le ⁶⁵Zn solubilisé au moment de l'injection paraît s'être peu à peu refixé sur des sédiments naturels, notamment en rencontrant le bouchon vaseux dont le front amont se situait à cette époque, en amont de Bordeaux.

En résumé (fig. 6), cette première phase se caractérise par :

- le passage immédiat en solution des 2/3 du ⁶⁵Zn initialement fixé. Cette solubilisation quasi instantanée est supérieure à ce que laissent prévoir les tests de laboratoire. Il apparaît donc que, dans le cas simulé ici d'une contamination du milieu, une forte part du zinc ne s'accrocherait que faiblement aux particules. Cependant une partie au moins de zinc libéré paraît ensuite se refixer sur des sédiments du bouchon vaseux;

- la création d'une source de traceurs à l'amont qui va alimenter l'estuaire pendant les trois mois qui vont suivre.

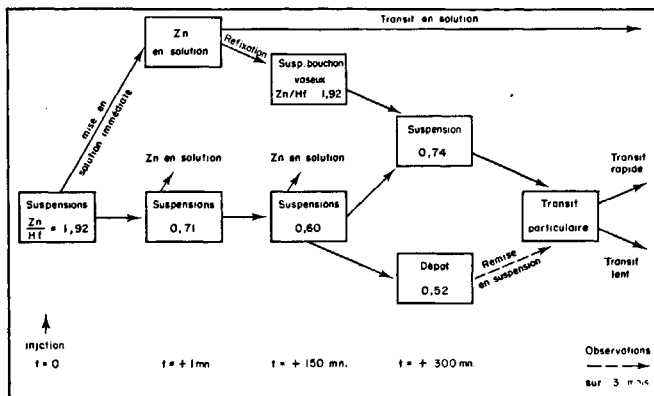


Figure 6
Schéma du comportement des particules marquées pendant le premier cycle de marée.
Pattern of behaviour of tagged particles during the first tide cycle.

D'autre part, dans des conditions physico-chimiques pratiquement stables (pH variant au cours de la journée entre 7,65 et 7,90, chlorinité de l'ordre de 0,02 ‰), le rapport Zn/Hf continue à diminuer, passant successivement de 0,71 à 0,60 et même 0,52 (prélèvement de fond). Ceci implique dès ce premier jour une mobilisation du zinc s'ajoutant à celle observée dès l'injection. Elle peut être attribuée à une solubilisation différée qui, elle, apparaît conforme aux expériences de laboratoire. Au total, le rapport Zn/Hf évolue de 0,7 à 0,5.

Deuxième phase : évolution des traceurs en fonction du temps et de la position géographique des particules marquées

Du 20 octobre 1977 au 18 janvier 1978, le rapport Zn/Hf est déterminé sur des séries de prélèvements effectués pendant les mortes-eaux qui suivent l'immersion (20 octobre, 4 et 22 novembre, 6 décembre, 18 janvier). Les échantillonnages portent sur les crèmes de vase, les berges et les suspensions de l'amont à l'aval de l'estuaire, au fur et à mesure de la diffusion du traceur. L'activité des échantillons est ensuite mesurée en laboratoire. Jusqu'au 23 octobre, le débit de la Garonne (fig. 5) est resté très faible; aux environs du 23, 25 octobre, une petite poussée à 600 m³/s est enregistrée. Par la suite, les débits décroissent, en dépit de quelques augmentations aux alentours du 4 et du 18 novembre et surtout du 7 décembre (600 m³/s). De décembre à la mi-janvier, les débits restent toutefois inférieurs à la moyenne saisonnière.

Diffusion des vases marquées dans l'estuaire

Pendant la période d'observations, les apports de particules marqués simultanément en zinc et en hafnium dans le moyen et le bas-estuaire (aval du bec d'Ambès) semblent ne s'être produits qu'en période de vives-eaux et se sont prolongés au moins jusqu'au 18 janvier 1978.

L'augmentation progressive dans le temps des teneurs moyennes en hafnium de la crème de vase et des dépôts de berge témoigne de ce mécanisme. C'est ainsi que, dans la crème de vase, la teneur moyenne (valeurs corrigées) en hafnium passe de :

- 1,70 ± 0,06 10⁻⁶ Ci/g le 3.11.1977
- à 1,69 ± 0,08 10⁻⁶ Ci/g le 22.11.1977
- à 2,26 ± 0,15 10⁻⁶ Ci/g le 6.12.1977
- à 6,93 ± 0,19 10⁻⁶ Ci/g le 18.01.1978.

Ceci montre bien qu'au cours de cette période d'étiage pendant laquelle les apports naturels sont restés faibles (environ 50 000 t de sédiments en suspension entre octobre et mi-janvier pour un stock estuarien estimé précédemment à 4 à 5.10⁶ t) les mélanges au sein du système bouchon vaseux-crème de vase ont été mauvais.

Le fait que l'hafnium soit essentiellement trouvé dans la crème de vase et non dans les suspensions prélevées en mortes eaux (exemple du 4/11 aux environs de Pauillac; PK 50) semble bien montrer que le traceur (Zn + Hf) est arrivé dans le moyen estuaire principalement au cours des périodes de vives-eaux précédentes, alimentant dans

un premier temps le bouchon vaseux, puis sédimentant par la suite dans la crème de vase.

A l'inverse, les apports en ^{65}Zn se sont produits dans le moyen estuaire pendant toute la période du suivi, ce qui suppose un lessivage du zinc des dépôts marqués en provenance de la zone amont sans que les particules elles-mêmes soient déplacées. Les valeurs élevées en ^{65}Zn des suspensions et les rapports Zn/Hf plus forts dans ces échantillons que dans les crèmes de vase sous-jacentes en mortes eaux dans le moyen estuaire (annexes 1 et 2) témoigneraient de ce mécanisme.

Comportement des traceurs

Pendant les 2 premiers mois et malgré la dispersion des valeurs due au mauvais mélange des sédiments traceurs dans le stock sédimentaire de l'estuaire (fig. 7), il apparaît une décroissance du rapport Zn/Hf en fonction de la position géographique des prélèvements et du temps. Il semble possible de mettre en évidence un gradient de décroissance de Zn/Hf de l'amont vers l'aval, dans la crème de vase, le 3 novembre et le 6 décembre.

Le 18 janvier un meilleur mélange, bien qu'encore imparfait, est obtenu dans tout l'estuaire. Le rapport

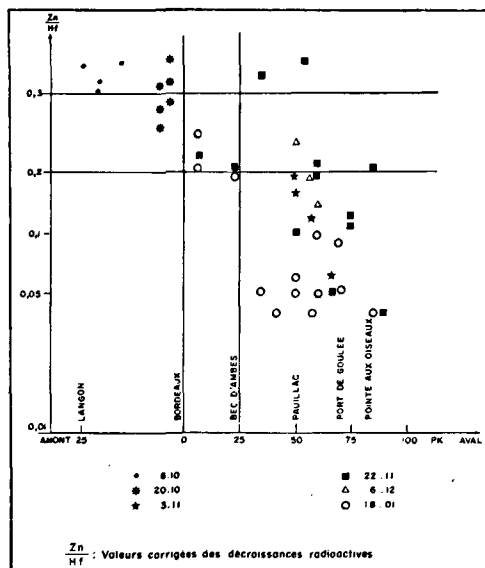


Figure 7
Évolution de Zn/Hf dans la matière particulaire en fonction de la position géographique et du temps.

Zn/Hf evolution in particulate matter in relation to space and time.

Tableau 4

Résumé des observations sur la diffusion et l'évolution des traceurs.

Summary of the observations on the diffusion and the evolution of the tracers.

Zones	Intervalles de temps	Zn/Hf	Caractéristiques du milieu		
			S‰	C.O.P.	Turbidité
Fluviale (Langon-Bordeaux)	6 au 20 octobre	0,7 à 0,5	0,06	4 à 6 %	0,01 à 1 g/l
Intermédiaire (Bordeaux-Ambès : PK 25)	20 octobre au 18 janvier	$0,2 < \frac{\text{Zn}}{\text{Hf}} < 0,6$	1 à 3	1,5 %	Partie amont du bouchon vaseux 1 g/l
Estuarienne (Ambès-Le Verdon : PK 25-PK 95)	20 octobre au 18 janvier	$0,05 < \frac{\text{Zn}}{\text{Hf}} < 0,2$	4 à 30	1,5 %	Bouchon vaseux et crème de vase

C.O.P. = Carbone organique particulaire.

Zn/Hf est partout compris entre 0,07 et 0,05, aussi bien dans la crème de vase que sur les berges. Par rapport à la valeur 0,7 enregistrée une minute après l'immersion, ces valeurs montrent donc qu'une forte part du zinc initialement fixé est passé en solution.

Pendant cette seconde phase, des suspensions marquées uniquement en zinc ont été échantillonnées (le 20/10 au PK 50, par exemple), confirmant ainsi la possibilité de refixation du ^{65}Zn solubilisé à l'immersion. On peut donc remarquer qu'en dépit d'un processus général de mise en solution du ^{65}Zn au cours du temps, il s'est également produit des refixations sur les sédiments en suspension du bouchon vaseux. Les suspensions des PK 6 et 50 (4 et 22 novembre) qui montrent, soit uniquement une activité en zinc, soit un rapport Zn/Hf nettement plus élevé que dans les suspensions piégées dans les crèmes de vase, en témoignent. De semblables processus de refixation ont déjà été observés par divers chercheurs. C'est ainsi que Aston, Chester (1973), Martin, Salvadori (1974), Monaco (1977) notent que la précipitation des hydroxydes (hydroxydes de fer en particulier) dans la zone de l'intrusion saline, s'accompagne d'une fixation de différents métaux. Bailey *et al.* (1975) pensent quant à eux, que les éléments-trace dissous seraient également entraînés par la précipitation des phosphates. Une mise en solution d'un certain nombre de métaux dans la zone amont du Saint-Laurent, puis une refixation dans le bouchon vaseux ont également été observées par Bewers et Yeats (1978).

Au total, le bilan général de l'expérience fait cependant ressortir une solubilisation importante du ^{65}Zn initialement fixé. Tout en gardant présent à l'esprit le fait que les échantillonnages se sont étalés sur une période de 3 mois, il semble possible de mettre en évidence (tableau 4) trois zones géographiques successives, définies par une mobilisation croissante d'amont en aval de ^{65}Zn .

Les zones ainsi définies sur le plan géographique le sont également en fonction du temps. C'est ainsi par exemple que dans la zone fluviale l'observation n'a duré qu'une quinzaine de jours, et qu'il est impossible de présumer avec certitude que le rapport Zn/Hf ne diminuerait pas en deçà de 0,5 avec le temps. Diverses observations tendent cependant à montrer que le facteur géographique est prépondérant. C'est ainsi que dans la zone intermédiaire, la valeur 0,2 du rapport Zn/Hf paraît être

Annexe 1

Activité en hafnium et en zinc des échantillons de matière particulaire prélevée au cours de l'étude (valeurs corrigées de la décroissance radioactive).

Activities in Hafnium and Zinc of the samples of particulate matter collected during the study (corrected values of the radioactive decay).

Date	Localisation	Crèmes de vase ($10^{-6} \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)			Berges ($10^{-6} \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)				Suspensions ($10^{-6} \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)			
		Hf	Zn	Zn/Hf	Localisation	Hf	Zn	Zn/Hf	Localisation	Hf	Zn	Zn/Hf
20/10/77	11 km amont Bordeaux	$5,09 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,07$					PK 6	$49,84 \pm 0,25$	$7,00 \pm 0,18$	$0,14 \pm 0,004$
	6 km amont Bordeaux	$5,06 \pm 0,2$	$3,18 \pm 0,16$	$0,64 \pm 0,07$					PK 50	Non mesurable	$59,9 \pm 0,12$	-
3/11/77	PK 50	$1,35 \pm 0,14$	$0,24 \pm 0,06$	0,18								
	PK 57	$0,52 \pm 0,14$	$0,06 \pm 0,05$	0,12								
	PK 60	$1,11 \pm 0,15$	$\leq 0,07$	$\leq 0,06$								
	PK 62	$1,73 \pm 0,19$	$\leq 0,09$	$\leq 0,05$								
	PK 66	$3,73 \pm 0,19$	$\leq 0,09$	$\leq 0,02$								
	PK 68	$2,18 \pm 0,11$	$0,09 \pm 0,06$	0,04								
	Moy.	$1,70 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$					PK 6	0,1	$2,1 \pm 0,07$	
4/11/77									PK 50	0,2	$10,7 \pm 0,1$	
10/11/77								PK 89	Présent	$8,7$		
21/11/77					La Coubre	$2,65 \pm 0,2$	0,09	0,04				
22/11/77	PK 59	$0,92 \pm 0,2$	0,2	0,2	PK 6	$2,39 \pm 0,18$	0,58	0,24				
	PK 66	$1,90 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,04$	0,05	PK 23	$3,15 \pm 0,17$	0,62	0,20	PK 6	$1,6 \pm 2$	1,11	
	PK 71,5	$1,14 \pm 0,2$	$0,08 \pm 0,04$	0,07	PK 35	$1,03 \pm 0,17$	0,64	0,62	PK 50	2,3	1,8	0,78
	PK 75	$2,19 \pm 0,24$	$0,24 \pm 0,05$	0,11	PK 50	$1,44 \pm 0,18$	0,14	0,10	PK 70	1,25	0,9	0,72
					PK 60	$1,67 \pm 0,17$	0,36	0,22				
					PK 75	$2,93 \pm 0,16$	0,36	0,12				
					PK 90	$2,50 \pm 0,17$	0,10	0,04				
	Moy.	$1,69 \pm 0,08$	$0,13 \pm 0,03$	0,08	Moy.	$2,10 \pm 0,06$	$0,39 \pm 0,04$	0,19				
6/12/77	PK 50	$2,50 \pm 0,4$	$0,69 \pm 0,13$	0,28					PK 50	$2,06 \pm 0,79$	$0,47 \pm 0,07$	$0,23 \pm 0,12$
	PK 57	$4,35 \pm 0,8$	$0,81 \pm 0,16$	0,19					PK 68	présents non mesurables		
	PK 60	$2,72 \pm 0,23$	$0,38 \pm 0,04$	0,14					quantité de suspensions insuffisante			
	PK 68	$3,22 \pm 0,75$	0,07	0,02								
	Moy.	$2,26 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,02$								

Annexe 2

Activité en hafnium et en zinc des échantillons de matière particulaire prélevée au cours de l'étude (valeurs corrigées de la décroissance radioactive).
Activities in Hafnium and Zinc of the samples of particulate matter collected during the study (corrected values of the radioactive decay).

Date	Localisation	Crèmes de vase ($10^{-6} \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)				Berges ($10^{-6} \mu\text{Ci} \cdot \text{g}^{-1}$)						
		Hf	Zn	Zn/Hf	Localisation	Hf	Zn	Zn/Hf	Localisation			
18/1/78	PK 50	$3,7 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,07$	0,06	PK 6	$2,20 \pm 0,77$	0,46	0,21	PK 45-50	1,14	<0,2	<0,17
	PK 57	$6,94 \pm 0,5$	$0,28 \pm 0,05$	0,04	PK 23	$2,27 \pm 0,66$	0,44	0,19				
	PK 60	$9,11 \pm 0,35$	$0,93 \pm 0,05$	0,1	PK 35	$6,47 \pm 0,67$	0,31	0,05	PK 70-75	<2,5	<0,45	<0,18
	PK 68	$7,11 \pm 0,35$	$0,67 \pm 0,05$	0,09	PK 50	$8,80 \pm 0,50$	0,47	0,05				
	PK 70	$5,25 \pm 0,53$	$0,26 \pm 0,04$	0,05	PK 60	$8,50 \pm 0,50$	0,39	0,05				
	Moy.	$6,93 \pm 0,19$	$0,50 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	PK 75	$9,59 \pm 0,49$	—	—				
					PK 85	$8,0 \pm 0,50$	0,19	0,02				
					Moy.	6,85	0,40	0,06				

* PK : Point kilométrique; PK 0 Bordeaux Pont de pierre; PK 96 Pointe de Grave.

** Dans la crème de vase, les résultats présentés par PK correspondent à une moyenne de plusieurs échantillons prélevés sur la verticale dans la couche crème au point considéré.

une limite, encore retrouvée le 18 janvier dans les dépôts de berge de cette zone. Dans la zone estuarienne, la limite du rapport Zn/Hf est située vers 0,07-0,05 le 18 janvier. Elle avait été atteinte dès le 22 novembre dans la crème de vase stationnant à cette époque dans cette même zone. Ce sont semble-t-il des apports amont de sédiments marqués qui ont par la suite (le 6 décembre) fait remonter temporairement ce rapport.

En résumé, le zinc resté fixé à l'issue de l'immersion passe en solution au fur et à mesure que les sédiments marqués arrivent dans l'estuaire. Cette mobilisation est accentuée dans la zone de pénétration de l'intrusion saline, conformément aux expériences menées en laboratoire. A la fin de l'expérience, tous les stocks particuliers doublement marqués qui ont été échantillonnés ont perdu, par solubilisation, plus de 90 % du zinc resté effectivement fixé après l'immersion. Ces résultats paraissent devoir être rapprochés des décroissances observées sur le zinc stable particulaire au passage eau douce/eau salée (Etcheber *et al.*, 1977 a). Dans la mesure où le marquage pourrait être considéré comme représentatif du zinc stable, l'expérience DMV tendrait à montrer que les décroissances observées sur les matériaux naturels seraient elles-mêmes liées, partiellement tout au moins, à des processus de solubilisation.

CONCLUSIONS

L'expérience « double marquage de vase » apporte donc en premier lieu un ensemble d'informations sur ce que devrait être le comportement et le devenir d'une éventuelle pollution en zinc pouvant affecter accidentellement l'estuaire. Elle montre que du zinc introduit à l'amont sous forme particulaire passerait finalement pour une forte part en solution au cours des transits vers la mer. Il apparaît également que la mobilisation devrait débuter de manière très précoce, et cela en l'absence de modifications majeures des conditions physico-chimiques. Il semblerait donc que des facteurs divers interviennent dans les premières étapes de la mise en solution. Cette opinion est étayée par le fait qu'une solubilisation importante s'est produite dès l'immersion. Il se pourrait toutefois que cette solubilisation immédiate, plus élevée que ne le laissent prévoir les tests de laboratoire, soit spécifique de la technique de marquage utilisée. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre également que du zinc libéré à l'instant $t=0$ s'est par la suite refixé sur des particules du bouchon vaseux, ce qui pose le problème, non élucidé ici, de la refixation temporaire dans des zones de l'estuaire, où le bilan global est cependant celui du relargage. Ainsi apparaît un cycle complexe fixation-libération dans lequel doivent intervenir de nombreux paramètres : temps de séjour en suspension, turbidité, dilution et facteurs physico-chimiques.

En second lieu les résultats de l'expérience double marquage de vase tendent à montrer que le devenir final du ^{65}Zn particulaire introduit dans le milieu suivant le protocole adopté est semblable à celui du zinc stable « naturellement » associé aux matières en suspension et

sédiments de l'estuaire. Cette similitude permet d'espérer de la méthode du double marquage, des informations précises sur les processus complexes affectant le transit de divers éléments métalliques dans les systèmes d'interface eau douce/eau salée.

Remerciements

Cette opération de double marquage a été réalisée grâce au support financier du Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO), dans le cadre de contrats de

recherche CNEXO-CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) et CNEXO-IGBA (Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine). Nous remercions le Port Autonome de Bordeaux pour sa coopération technique au cours des détections dans l'estuaire. Le principe du double traçage a été pour la première fois envisagé dans le cadre des travaux d'une commission de réflexion ayant abouti à la rédaction du Livre Blanc « Estuaires et Deltas », (CNEXO, 1977). Nous remercions G. Sauzay et G. Allen, participant à ce groupe de travail, pour les conseils qu'ils nous ont apportés dans les différentes étapes de la réalisation et de l'exploitation de cette opération.

RÉFÉRENCES

- Allen G. P., 1972. Étude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde, *Thèse Doct. État*, Univ. Bordeaux-I, n° 353, 314 p., 134 fig.
- Allen G. P., Sauzay G., Castaing P., Jouanneau J. M., 1976. Transport and deposition of suspended sediment in the Gironde estuary, in: *Estuarine Processes*, edited by M. Wiley, Acad. Press, New York, London, Vol. II, 63-82.
- Aston S. R., Chester R., 1973. The influence of suspended particles on the precipitation of iron in natural waters, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 1, 225-231.
- Bailey S. M., Helz G. R., Harris R. L., 1975. Investigation of the transport of metals and orthophosphate away from a sewage treatment plant out fall, *Environ. Lett.*, 10, 2, 159-169.
- Bertrand P., 1980. Étude expérimentale par fractionnement de la répartition géochimique de quelques métaux (Zn, Cu, Pb, Ni) dans les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde, *Thèse 3^e cycle*, Univ. Bordeaux-I, n° 1547, 149 p., 21 fig., 40 tabl.
- Bewers J. M., Yeats P. A., 1978. Trace metals in the waters of a partially mixed estuary, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 7, 147-162.
- Brannon J. M., Engler R. M., Rose J. R., Hunt P. G., Smith I., 1976. Distribution of Zn, Mn, Ni, Cd and Al in sediments and in the standard elutriate, *U. S. Army Eng. Waterways*, Miscellaneous paper, Vicksburg, final report, D 76-18, 33 p., 6 fig., 2 tabl.
- Castaing P., Jouanneau J. M., 1979. Temps de résidence des eaux et des suspensions dans l'estuaire de la Gironde, *J. Rech. Oceanogr.*, 4, 2, 41-52.
- Centre National pour l'Exploitation des Océans, 1977. Rapport du groupe de travail « Estuaires et Deltas » présidé par l'Ingénieur Général de l'Armement Bourgoin, *Rapp. Sci. Tech.*, 34, Brest, 90 p.
- De Groot A. J., 1972. Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas, with special reference to the rivers Rhine and Ems, in: *North Sea Science*, M.I.T. Press, 20 p.
- De Groot A. J., Allersma E., 1975. Field observations on the transport of heavy metals in sediments, in: *Heavy metals in the aquatic environment*, edited by P. A. Frenkel, Pergamon Press, London, 85-95.
- Duinker J. C., Nolting R. F., 1976. Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea, *Neth. J. Sea Res.*, 10, 71-102.
- Duinker J. C., Nolting R. F., 1977. Dissolved and particulate trace metals in the Rhine estuary and the Southern Bight, *Mar. Pollut. Bull.*, 8, 65-71.
- Duinker J. C., Nolting R. F., 1978. Mixing, removal and mobilization of trace metals in the Rhine Estuary, *Neth. J. Sea Res.*, 12, 2, 205-223.
- Etcheber H., 1979. Répartition et comportement du Zn, Pb, Cu et Ni dans l'estuaire de la Gironde, *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 25, 121-147.
- Etcheber H., Jouanneau J. M., Latouche C., 1977 a. Teneurs en Zn, Pb, Cu, Ni des suspensions de l'estuaire de la Gironde. Évolution amont-aval de novembre 1975 à août 1976, *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 22, 123-137.
- Etcheber H., Jouanneau J. M., Latouche C., 1977 b. Méthodologie d'étude de la distribution de quelques oligo-éléments métalliques associés aux sédiments d'un estuaire, cas de la Gironde, *Rev. Inst. Océanoar. Méd.*, XLVIII, 91-95.
- Jouanneau J. M., 1979 a. Diminution du carbone organique particulaire en zone fluvio-estuarienne. Le cas de la Gironde, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 288 D, 375-378.
- Jouanneau J. M., 1979 b. Évaluation du volume et de la masse de matières en suspension dans le système bouchon vaseux-crème de vase de la Gironde, *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 25, 111-120.
- Kharkar D. P., Turckian K. K., Bertine K. K., 1968. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 285-298.
- Martin J. M., 1971. Contribution à l'étude des apports terrigènes d'oligo-éléments stables et radioactifs à l'océan, *Thèse Doct. État*, Univ. Paris, 155 p.
- Martin J. M., Salvadori F., 1974. Comportement géochimique de la matière en suspension dans les estuaires, *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 7, 415-425.
- Martin J. M., Meybeck M., Salvadori F., Thomas A., 1976. Pollution chimique des estuaires, état actuel des connaissances, *Rapp. Sci. Tech. CNEXO*, Brest, 22, 50-120.
- Monaco A., 1977. Géochimie des milieux d'estuaire, comparaison entre les suspensions fluviatiles et les dépôts prodeltaïques de l'Aude (Languedoc), *Chem. Geol.*, 20, 45-55.
- Müller G., Forstner N., 1975. Heavy metals in sediments of the Rhine and Elbe estuaries: mobilization or mixing effect? *Environ. Geol.*, 1, 33-39.
- Pravdič V., 1970. Surface charge characterization of sea sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 15, 2, 230-233.
- Salomon W., Mook W. G., 1977. Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipitation, *Neth. J. Sea Res.*, 11, 2, 119-129.