

Caractéristiques géochimiques des eaux de surface dans un environnement agricole : cas des bassins versants de la Gascogne (Région Midi Pyrénées, S-W de la France)

[Geochemical characteristics of surface waters in an agricultural environment: Case of Gascogne catchments (Midi Pyrénées Region, S-W France)]

Yao M. N'guessan¹, Ted E. Wango¹, Kouassi L. Adopo¹, Jean Luc Probst², and Anne Probst²

¹Département des Géosciences Marines, UFR des Sciences de la Terre et des Ressources Minières,
Université Félix Houphouët-Boigny, Cocody, Abidjan, Côte d'Ivoire

²Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), ENSAT, INPT, UPS,
Université de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Toulouse, France

Copyright © 2016 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The Gascogne region, located in the South West of France, is cultivated at more than 75% of its area. To evaluate the impact of anthropogenic activities on the river quality in this region, 75 samples of river waters were collected. Major elements, DOC, silica and pH were analyzed in the dissolved fraction of these samples. The results show that the geochemical composition of the Gascogne rivers, generally reflects regional lithological characteristics. However, at some locations, very highly cultivated, these lithological contributions are accentuated by the agricultural activities. Only Cl^- , Na^+ , DOC and to a lesser degree SO_4^- are influenced by the urban activities, in particular around major cities. The Gascogne rivers are characterized by an alkaline pH (pH-7.47, pH-8.11). The most abundant ions in these surface water are HCO_3^- and Ca^{2+} . These two elements represent about 70% of Total Dissolved Salts (TDS) and have concentrations going respectively from 0.61 to 6.55 meq.l^{-1} and from 0.74 to 6.25 meq.l^{-1} . The Na^+ , Cl^- and Mg^{2+} contents, respectively vary from 0.14 to 3.24 meq.l^{-1} , from 0.17 to 5.23 meq.l^{-1} and from 0.14 to 2.62 meq.l^{-1} . The less abundant elements (K^+ , NO_3^- and SO_4^-) have values less than 1.5 meq.l^{-1} . The DOC concentrations are between 1.04 mg.l^{-1} and 7.96 mg.l^{-1} . Those of the silica range from 1.29 to 5.87 mg.l^{-1} , with 2.87 mg.l^{-1} like average.

KEYWORDS: Major elements; DOC; Gascogne; dissolved fraction; agricultural activities; rivers.

RESUME: La région de la Gascogne, située dans le Sud-Ouest de la France, est une région marquée par une forte activité agricole, avec plus de 75% de terres cultivées. Pour évaluer l'impact des activités anthropiques sur la qualité des eaux de surface drainant cette région, 75 échantillons d'eau de rivières ont été prélevés. Les éléments majeurs, le COD, la silice et le pH ont été mesurés dans la phase dissoute de ces échantillons. Les résultats obtenus montrent que la composition géochimique des cours d'eau de la Gascogne, reflète globalement les caractéristiques lithologiques régionales. Cependant à certains endroits, très fortement cultivés, ces apports lithologiques sont accentués par les activités agricoles. Seuls Cl^- , Na^+ , COD et à un degré moindre SO_4^- , sont influencés par les activités urbaines, plus particulièrement aux abords des grandes agglomérations. Les eaux de surface de la Gascogne sont marquées par un pH alcalin (pH-7,47, pH-8,11). Les ions dominants dans ces eaux de surface sont HCO_3^- et Ca^{2+} . Ces deux éléments représentent environ 70% du total des sels dissous (TDS) et présentent des concentrations évoluant respectivement de 0,61 à 6,55 meq.l^{-1} et de 0,74 à 6,25 meq.l^{-1} . Les teneurs Na^+ , Cl^- et Mg^{2+} , varient respectivement de 0,14 à 3,24 meq.l^{-1} , de 0,17 à 5,23 meq.l^{-1} et de 0,14 à 2,62 meq.l^{-1} . Les éléments les moins abondants (K^+ , NO_3^- et SO_4^-), ont des teneurs inférieures à 1,5 meq.l^{-1} . Les concentrations en COD sont comprises entre 1,04 mg.l^{-1} et 7,96 mg.l^{-1} . Celles de la silice varient de 1,29 à 5,87 mg.l^{-1} avec une moyenne de 2,87 mg.l^{-1} .

MOTS-CLEFS: Eléments majeurs ; COD ; Gascogne ; phase dissoute ; activités agricoles ; rivières.

1 INTRODUCTION

Dans les systèmes naturels, les cours d'eau mobilisent les produits de l'érosion mécanique et chimique, les transportent et les redistribuent dans l'environnement [1]. On distingue généralement la matière particulaire de la matière dissoute dans les systèmes aquatiques. La phase dissoute regroupe l'ensemble des espèces dissoutes dont la taille est inférieure à 0,45 μm . Cette phase dissoute contient, en générale, une grande variété d'éléments chimiques parmi lesquels, les ions majeurs : le calcium (Ca^{2+}), le sodium (Na^+), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+), les carbonates (CO_3^{2-}), les bicarbonates (HCO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les chlorures (Cl^-). Ces éléments sont généralement présents en quantité appréciable, allant du mg.l^{-1} au g.l^{-1} , avec pour ordre d'abondance: cations: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$; anions : $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ [2]. Les éléments nutritifs, indispensables à la production végétale, présentent des concentrations généralement plus faibles que celles des éléments majeurs (comprise entre le $\mu\text{g.l}^{-1}$ et le mg.l^{-1}) : azote (sous forme d'ammoniac, nitrites, nitrates), phosphore (sous forme de phosphates) et silice (sous forme SiO_2 ou H_4SiO_4). On y trouve également des gaz dissous dont les teneurs sont proportionnelles à la pression partielle de chaque gaz, et inversement proportionnelles à la température : l'azote (N_2), le dioxyde de carbone (CO_2), le dioxygène (O_2), et également le méthane (CH_4). La phase dissoute renferme de nombreux ligands organiques issus généralement d'activités biologiques. On y distingue des acides organiques de faible taille comme les acides aminés, l'acide acétique, le phénol, mais aussi des ligands macromoléculaires comme les acides humiques et les acides fulviques. Depuis quelques décennies, à ces composés organiques naturels, s'ajoute de nombreux composés organiques synthétiques issus des activités anthropiques (micropolluants). Enfin ce compartiment aquatique renferme également des éléments traces dont les teneurs sont généralement faibles par rapport aux sédiments de fond et varient du ng.l^{-1} au $\mu\text{g.l}^{-1}$. Dans ces environnements aquatiques, 99% de la matière minérale dissoute est composée des éléments majeurs suivants : SiO_2 , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- et HCO_3^- [3], [4].

Selon [5], la charge en éléments dissous d'un cours d'eau dépend des caractéristiques lithologiques du bassin versant qui le draine, des activités anthropiques qui s'y déroulent, mais également de la proximité des eaux marines. Les sources naturelles les plus importantes, de matière dissoute dans les fleuves sont les apports atmosphériques, la dégradation de la matière organique terrestre et l'érosion de roches et des sols [6]. Dans les bassins sous forte pressions anthropiques, les changements de la composition chimique des rivières peuvent être imputés aux rejets d'eaux usées [7], [8]. Les activités agricoles sont aussi responsables de l'altération de la qualité des eaux et entraînent une augmentation des concentrations de Cl^- , K^+ , Na^+ , NO_3^- , et SO_4^{2-} [9], [10]. Certains éléments, Cl^- et Na^+ sont très sensibles aux apports marins et salage des routes [11], tandis que d'autres, tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} sont généralement dominés par la lithologie ([5]. De plus, des éléments comme SO_4^{2-} , Cl^- et HCO_3^- jouent un rôle primordial dans la complexation des éléments traces dissous [12].

Pour évaluer la prédominance de chacune de ces différentes sources sur la composition géochimique des eaux de surface de la Gascogne, dans le Sud-Ouest de la France, marquée par de fortes activités anthropiques, cinq bassins versants ont été sélectionnés. Il s'agit pour ce travail, (1) de déterminer les teneurs en éléments majeurs des rivières Gascogne, (2) de montrer la variabilité spatio-temporelle des matières dissoutes dans un contexte agricole et carbonaté, et (3) d'identifier l'ensemble des processus naturels et anthropiques qui interviennent dans la mobilisation des éléments majeurs dans ces cours d'eau.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 ZONE D'ETUDE

Les bassins versants de la Gascogne font partie du grand bassin Adour-Garonne (52 000 km^2), dans le Sud-Ouest de la France (Figure 1). Cette région, qui couvre une superficie de 4200 km^2 , comprend deux grandes agglomérations, que sont Toulouse à l'Est et Auch à l'Ouest. L'agriculture est la principale activité économique de cette région, avec plus de 75% d'occupation de la surface totale, essentiellement dominée par les cultures céréalières (maïs et blé). Les précipitations, dans la région, varient entre 600 et 750 mm par an. Généralement cette pluviométrie connaît, pendant l'année, trois maxima: janvier, mai et octobre. La température moyenne annuelle est comprise entre 12 et 13°C, avec janvier comme mois le plus froid (moyenne varie entre 5 et 6°C) et août comme mois le plus chaud (moyenne comprise entre 20 et 21°C).

Cette région est soumise à un climat instable qui peut provoquer une grande irrégularité des débits moyens annuels des rivières. Les influences océaniques peuvent provoquer d'importantes crues en hiver et les influences méditerranéennes provoquent en général chaque année, une sécheresse estivale et un étiage prolongé des cours d'eau des plaines [13]. Comparée aux Pyrénées et au Massif Central, la Gascogne présente des altitudes plutôt faibles, n'excédant pas 500 m. Le réseau hydrographique de la zone étudiée est constitué par un grand collecteur, la Garonne qui est le troisième fleuve français en termes de débit (630 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Ce fleuve, qui traverse six départements du Sud-Ouest de la France (Haute-Garonne, Hautes-Pyrénées, Tarn-et-Garonne, Lot-et-Garonne et Gironde), reçoit, sur sa rive gauche les eaux de six principaux affluents

(Lourge, Touch, Save, Gimone, Gers et Baïse), tous issus du plateau de Lannemezan. Sur sa rive droite, la Garonne reçoit les apports fluviaux de la Lèze, principal affluent de ce côté, également issue du piedmont pyrénéen.

Selon [14], les formations géologiques rencontrées dans cette région de la Gascogne sont des roches sédimentaires dont la mise en place a débuté à l'Eocène suite à l'émergence de la partie orientale du bassin d'aquitaine. On retrouve généralement deux grands ensembles de roches sédimentaires : les dépôts molassiques du tertiaire et les formations alluviales du quaternaire. Les sols caractéristiques de ces deux formations géologiques sont appelés respectivement « Terreforts » et « Boulbènes ». Les Terreforts sont des sols globalement argileux, calcaires ou calciques. Ces sols présentent une grande dispersion régionale avec une dominance au centre de la région, mais également au Nord, au Nord-ouest (dans la région d'Auch) et au Sud-Est. Les Boulbènes, quant à eux sont localisées aux abords des rivières, en zone inondable ou non, principalement sur les rives gauches de la Garonne et des rivières du plateau de Lannemezan. Ils se caractérisent par une faible perméabilité et par un horizon de surface limoneux, recouvrant des horizons argileux ou argilo-caillouteux. Ce sont des sols hydromorphes et lessivés.

Comparée à d'autres bassins versants en Europe, en dehors des régions montagneuses tels que le Rhône ($318 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$), la Gascogne présente une érosion relativement élevée du fait des pratiques culturales mises en œuvre dans cette région au substrat relativement imperméable et localement affleurant, où nombreuses sont les pentes à valeur forte, et où s'inscrivent des talwegs secondaires qui concentrent les eaux pluviales [13].

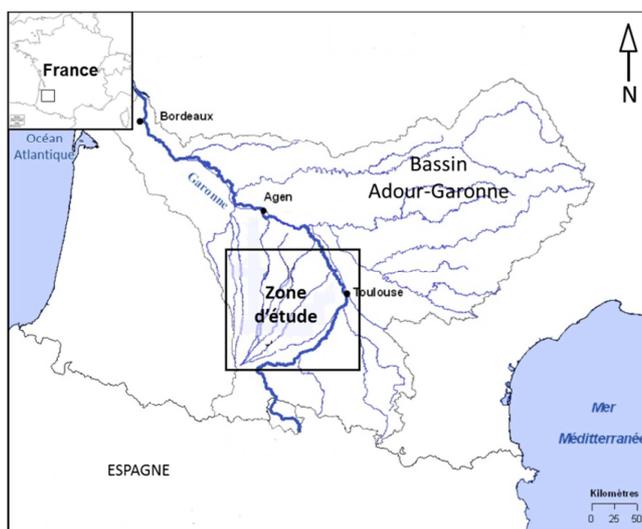


Figure 1 : Localisation de la zone d'étude (bassins versants de la Gascogne)

2.2 PRELEVEMENT ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Pour nos travaux, cinq bassins versants ont été sélectionnés: les bassins du Gers et de la Baïse à l'Ouest, le bassin de la Save au centre et les bassins du Touch et de l'Ariège à l'Est de la Gascogne. Dans ces bassins, 25 stations de prélèvement ont été positionnées sur 17 rivières. A chaque point d'échantillonnage, l'eau recueillie (à l'aide d'un sceau) est versée dans des bidons de 2 litres préalablement rincés à l'eau de la rivière. Ceux-ci sont soigneusement fermés et conservés au frais sur le terrain dans une glacière, puis au laboratoire en chambre froide jusqu'à la phase de filtration. Environ 75 échantillons d'eau de rivières ont été prélevés au cours de trois campagnes de prélèvement (Février, Mai et Juillet). Les échantillons d'eau ont donc été filtrés grâce à des filtres MILLIPORE de porosité $0,45 \mu\text{m}$ qui est une barrière internationale permettant de distinguer la phase dissoute ($<0,45 \mu\text{m}$) de la phase particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$). Les filtres sont préalablement trempés pendant 3 jours dans du HCl (25%) et abondamment rincés avec de l'eau déminéralisée avant leur emploi. Les filtrats sont ensuite récupérés dans différents piluliers, selon le type d'analyse envisagé. Un traitement à l'acide nitrique bidistillé est réalisé sur les filtrats destinés à la mesure des cations majeurs. Cette acidification est fortement recommandée et permet ainsi d'éviter les précipitations, les phénomènes d'adsorption/désorption à partir des colloïdes, ou d'autres réactions d'ordre biochimique. De même le filtrat destiné à la mesure du COD a subi un traitement à l'acide chlorhydrique pour bloquer l'activité bactérienne. Les échantillons sont conservés entre 3 et 5°C à l'abri de la lumière.

2.3 METHODES ANALYTIQUES

Les analyses chimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB) de Toulouse, pour le dosage des éléments majeurs, et au Laboratoire des Mécanismes et des Transferts en Géologie (LMTG) de Toulouse, pour le reste des analyses. La spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) nous a servi de méthode pour le dosage des éléments majeurs des échantillons. Le carbone organique dissous (COD) a été analysé à l'aide de l'appareil SHIMADZU TOC 5000. L'alcalinité des échantillons d'eau a été mesurée par titrage à l'acide chlorhydrique à l'aide d'un titreur automatique (Titrino DMS 716, Metrohm). Deux titrages, l'un avec du HCl=0,0200 mol/l et l'autre à HCl titré à 0,001mol/l, ont été nécessaires pour mesurer respectivement les alcalinités supérieures à 2meq/l et celles inférieures à 2meq/l. Les concentrations en fluorures (F⁻), chlorures (Cl⁻), bromures (Br⁻), nitrates (NO₃⁻), phosphates (PO₄⁻), et sulfates (SO₄²⁻) ont été déterminées par chromatographie ionique (H.P.L.C High Performance Liquid Chromatography) Dionex munie d'une colonne AS4a et d'un passeur automatique AS40. La mesure des cations majeurs a été réalisée par spectrométrie de flamme (Perkin Elmer 5100 PC). Les teneurs en cations alcalins (Na⁺, K⁺) sont déterminées en mode émission atomique, celles des alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺) par absorption atomique. La silice dissoute a été dosée par colorimétrie automatique grâce à un TECHNICON Auto analyseur II.

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 PH ET ALCALINITE DES EAUX DE LA GASCOGNE

Les eaux de la Gascogne ont globalement un pH alcalin (Figure 2). Les valeurs évoluent de 7,47 (Gez) à 8,11 (SO2) et sont dans la gamme établie par [5] pour les eaux drainant les roches détritiques carbonatées françaises (7,3-8,3).

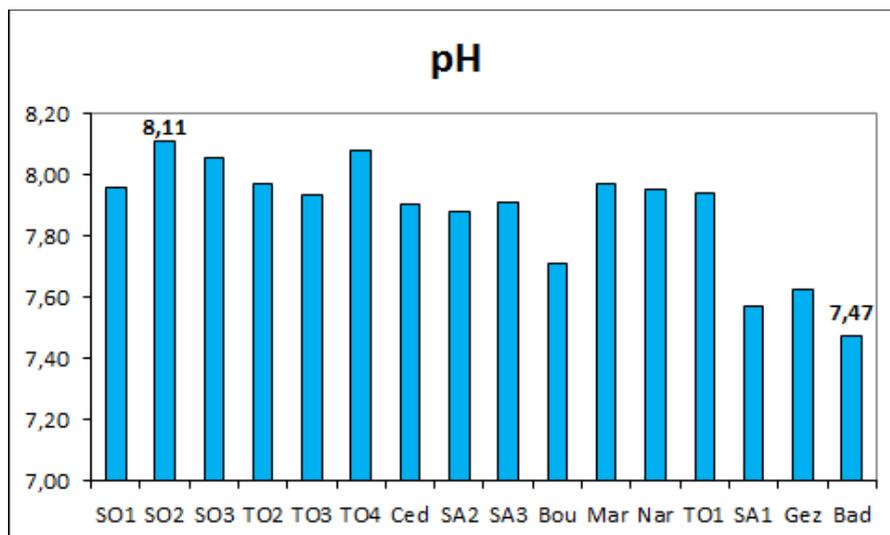


Figure 2 : Variation spatiale du pH dans les cours d'eau de la Gascogne

Cette faible variabilité spatiale de pH (0,64 unité) traduit le pouvoir tampon des eaux de la région. Néanmoins on observe une légère augmentation du pH de l'amont vers l'aval des cours d'eau. Les plus faibles valeurs de pH se trouvent dans la partie Sud-Ouest de la zone d'étude (Gez, Bad et SA1), situés en amont des cours d'eau. La description pédologique de la région [15], montre que cette partie Sud-Ouest du secteur est relativement moins calcaire que l'ensemble de la région. Or selon [14], les sols non calcaires de la région présentent généralement des valeurs de pH moins élevées que les sols calcaires. De plus selon [12], le pH des rivières est contrôlé par le pouvoir tampon des eaux, en particulier par CO₃²⁻ et HCO₃⁻. Aussi selon [16], la forte fertilisation azotée pratiquée sur le bassin de la Garonne contribue à augmenter les taux d'érosion chimique en favorisant la dissolution des carbonates ce qui a pour conséquence directe de rendre les eaux plus basiques.

L'alcalinité (capacité de neutralisation des acides) des eaux de surface de la Gascogne varie de 46,77 mg/l à 399,55 mg/l et présente, comme l'ont observé d'autres auteurs [17], [5], une bonne relation avec le pH ($r^2=0,67$).

3.2 LES TENEURS EN ELEMENTS MAJEURS

Les résultats des analyses en cations et anions majeurs des échantillons, résumés dans le tableau 1 et sur la figure 3, montrent que les cours d'eau de la Gascogne sont en moyenne dominés par les bicarbonates (HCO_3^-) et le calcium (Ca^{2+}). Les concentrations de ces deux éléments évoluent respectivement de 0,61 à 6,55 meq.l^{-1} et de 0,74 à 6,25 meq.l^{-1} , et représentent un peu plus de 70% du total des sels dissous (TDS).

Les teneurs en sodium (Na^+), chlorures (Cl^-) et magnésium (Mg^{2+}), en moyenne 3 à 5 fois inférieures à celles de Ca^{2+} et HCO_3^- , varient respectivement de 0,14 à 3,24 meq.l^{-1} , de 0,17 à 5,23 meq.l^{-1} et de 0,14 à 2,62 meq.l^{-1} .

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des cours d'eau de la Gascogne.

Cations majeurs (meq.l^{-1})	Min	Max	Moy
Na^+	0,14	3,24	0,64
K^+	0,01	0,15	0,05
Ca^{2+}	0,74	6,25	3,89
Mg^{2+}	0,14	2,62	0,84
Anions majeurs (meq.l^{-1})			
HCO_3^-	0,61	6,55	3,62
Cl^-	0,17	5,23	1,00
NO_3^-	0,08	1,04	0,38
SO_4^-	0,08	0,84	0,43
BI (meq.l^{-1})	-1,54	0,61	-0,02
TDS (mg.l^{-1})	71,61	927,63	405,24
$\Sigma+$ (meq.l^{-1})	1,08	9,38	5,55
$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	2,16	17,66	7,20

TDS= Totale des sels dissous ; BI= Balance ionique ; Mini= minimum ; Max= maximum ; Moy= moyenne.

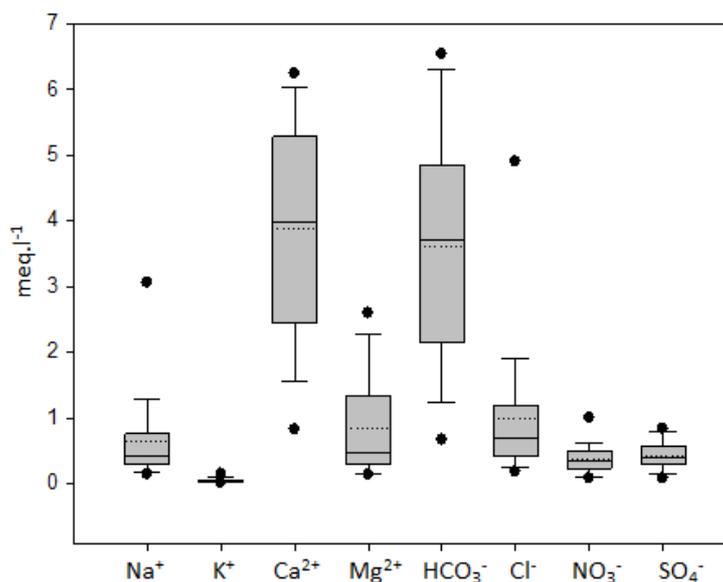


Figure 3 : Gamme de variation des concentrations en cations et anions majeurs dans les eaux de la Gascogne

Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait pointillé) ; les points noirs au-dessus et en dessous de la boîte indiquent 90th et 10th percentiles. Les barres verticales représentent les barres d'erreurs.

Les éléments les moins abondants (K^+ , NO_3^- et SO_4^-), ont des teneurs inférieures à 1,5 meq.l^{-1} . Le potassium (K^+) présente des concentrations très faibles, comprises entre 0,01 et 0,15 meq.l^{-1} , tandis que celles de NO_3^- et SO_4^- varient respectivement

de 0,08 à 1,04 meq.l⁻¹ et de 0,08 à 0,84 meq.l⁻¹. Les faibles valeurs du potassium dans les eaux de la région, sont liées au fait que K⁺ est un élément fortement retenu au niveau du sol [18] et sélectivement adsorbé par les minéraux argileux comme les illites et les vermiculites [19]. De plus [14] indique que les cations monovalents, tel que K⁺, ne constituent qu'une faible part (inférieure à 5%) de l'ensemble des cations échangeables des sols de la région. Selon [5], les minéraux argileux qui fournissent majoritairement le potassium lors de leur altération sont les illites. Or parmi les minéraux argileux des sols formés sur les molasses de la région, les plus abondants sont les smectites [20], [14].

La somme des cations ($\Sigma^+ = 5,41 \text{ meq.l}^{-1}$) recourent les valeurs établies par [5] pour les eaux de surfaces en milieu tempéré où l'influence de la dissolution des minéraux carbonatés est dominante ($1 < \Sigma^+ < 6,5 \text{ meq.l}^{-1}$). Toutefois ces eaux de la Gascogne ne correspondent pas à celles des carbonates dolomités. En effet le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (7,20) des échantillons analysés est supérieur à la limite ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = 5$) établie pour les eaux drainant les calcaires dolomités des petits bassins versant non pollués de France [5]. Selon [5], les minéraux silicatés et alumino-silicatés, les calcites magnésiennes et dolomites, les sulfates et chlorures magnésiens, à l'origine du magnésium dans la nature, sont plus rares et/ou moins altérables et solubles que les minéraux calciques. Ainsi le magnésium n'est supérieur au calcium que dans les eaux drainant les granites, gneiss et micaschistes, une partie des basaltes, les péridotites et serpentinites, les schistes houillers, quelques grès et certaines évaporites. Les eaux de la région correspondent plutôt à celles des roches détritiques carbonatées qui présentent généralement un rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ compris entre 4 et 50 [5].

Ces résultats confortent d'une part ceux de [14] qui soulignent la présence en quantité importante de la calcite dans la région, et d'autre part ceux de [21] qui indiquent la rareté de la dolomite et de la magnésite dans cette zone.

Le rapport Na^+/Cl^- des eaux de rivières de la Gascogne (Figure 4) diffèrent très nettement de celui des eaux de pluie dans les Pyrénées Atlantiques, dans l'Aude [22], au-dessus de Toulouse [23] et de la moyenne des eaux de mer [5]. Ces résultats traduisent qu'en dehors des eaux de pluie, d'autres sources alimentent de façon plus ou moins significative les cours d'eau gascons en chlorures, comparés au sodium.

De façon générale les concentrations des éléments majeurs dissous des cours d'eau gascons varient peu d'une saison à l'autre (Figure 5). Toutefois, on note des valeurs relativement élevées en hiver (Février). Ceci peut s'expliquer par l'action des eaux de ruissellement et d'infiltration, plus importantes durant cette période où la pluviométrie est abondante, et qui a tendance à occasionner une plus grande dissolution des minéraux.

A la vue de ces résultats, nous pouvons estimer que les ions majeurs des cours d'eau de la Gascogne sont issus des apports naturels et probablement d'action anthropique. Pour s'assurer de ces hypothèses, nous avons étudié la variabilité spatiale des différentes concentrations mesurées, mais également identifié les relations entre les éléments majeurs d'une part et entre la nature des stations et les teneurs d'autre part.

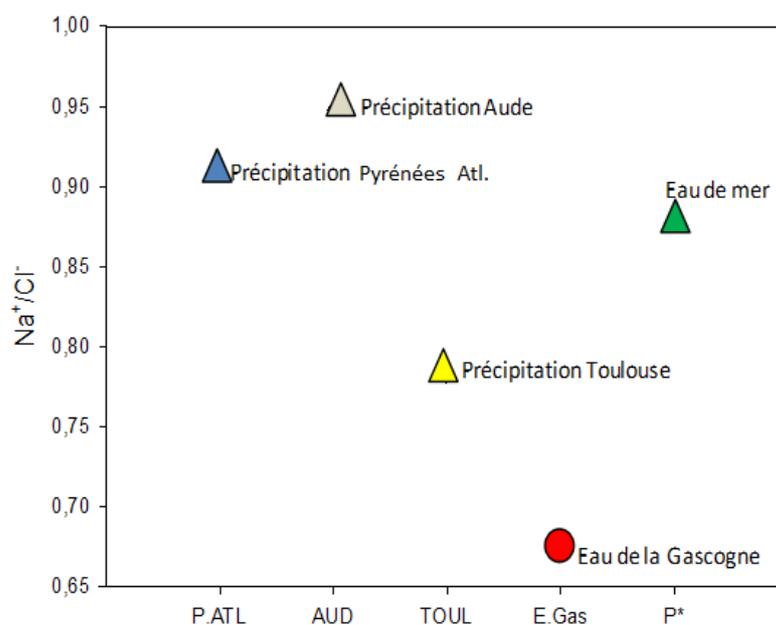


Figure 4 : Comparaison de Na^+/Cl^- des précipitations de différents endroits de la France avec celui des eaux de rivière de la Gascogne. Eau de Mer [5]; Précipitation Toulouse [23]

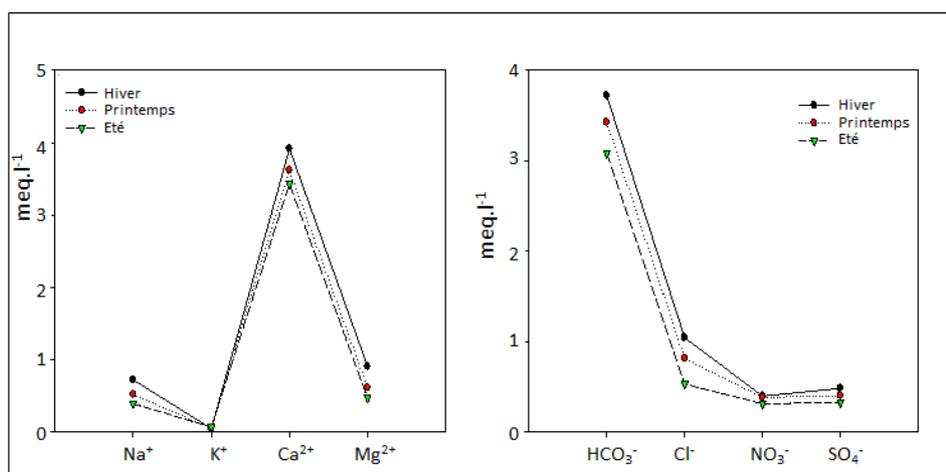


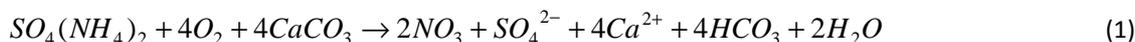
Figure 5 : Variation saisonnière des cations et anions majeurs des eaux de la Gascogne

3.3 VARIABILITE SPATIALE DES ELEMENTS MAJEURS

La distribution spatiale des éléments majeurs de la phase dissoute (Figure 6) met en exergue deux couples d'ions (Cl⁻ - Na⁺ et Ca²⁺ - HCO₃⁻) caractérisés par des courbes d'évolution semblables. Le premier groupe (Cl⁻ - Na⁺) montrent des profils relativement plats, avec des pics au niveau des stations «Bou» et «Red». D'autres stations («Mar» et «Vem») indiquent également des teneurs relativement élevées en ces deux ions. Quant au deuxième groupe, bicarbonate (HCO₃⁻) et calcium (Ca²⁺), les courbes d'évolution se présentent plutôt en dent de scie avec de très faibles valeurs dans la partie Sud-Ouest au niveau des stations «Gez», «Bad» et «SA1». Les échantillons prélevés à «Vem», ainsi qu'à «Aur» et «Mar» (dans le Nord-Est de la région) présentent par contre les plus fortes concentrations pour ces deux éléments.

Le magnésium, comme les deux éléments précédent, est très fortement concentré dans les eaux de «Vem», «Aur» et «Mar». Ses plus faibles teneurs se trouvent dans le Sud-Ouest à «Gez», «Bad» et «SA1». Les concentrations en NO₃⁻ sont très largement dominées par celle de «Aur». Ses plus faibles teneurs sont localisées à «Red» et «Bou», contrairement à Cl⁻ et Na⁺. Les valeurs de SO₄⁻ sont plus faibles dans le Sud-Est (Gez, Bad et SA1) et plus élevées dans le Nord-Ouest (Aur, Bou et Mar). La station «Sim» présente également des teneurs relativement importantes.

Cette description identifie 4 éléments (Mg⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻ et HCO₃⁻) dont les distributions respectent, plus ou moins, les disparités lithogéniques de la région, avec des concentrations très faibles dans le Sud-Ouest et des valeurs relativement élevées dans les autres secteurs de la région. Les bicarbonates et le calcium sont très fortement associés (Tableau 2) et leurs teneurs semblent être influencées par les activités agricoles, notamment à «Mar», «Aur» et «Vem» où les surfaces sont très cultivées. De plus ces stations indiquent de fortes concentrations en SO₄²⁻ et NO₃⁻, confortant ainsi cette hypothèse. En effet [13] et [16] montrent par leurs travaux que les engrais azotés, notamment les sulfates d'ammonium SO₄(NH₄)₂, ont une influence majeure sur la dissolution des carbonates présents dans les sols grâce à la réaction suivante :



Aussi récemment [24] ont montré, dans la même région de la Gascogne, que la perte en alcalinité des rivières était liée à la substitution de l'acide carbonique (issu de l'érosion naturelle) par les protons produits par nitrification des engrais azotés durant la dissolution des carbonates.

Les fortes concentrations en Cl⁻ et Na⁺ observées au niveau des stations «Red» et «Bou» traduisent probablement des actions anthropiques sur la distribution de ces deux éléments dans les eaux de la région. En effet la station «Bou» est situé non loin de Toulouse, qui est la plus grande agglomération de la région. Il apparaît donc clairement que les précipitations au-dessus de Toulouse et ses environs sont fortement marquées par les panaches anthropiques. Selon [25], les concentrations des éléments contrôlées par la précipitation, notamment les chlorures, augmentent lorsque le bassin versant se trouve à proximité d'une zone urbaine. De plus le couvert végétal (forêt de Bouconne) de cette station, lui offre une plus grande capacité à capter les particules atmosphériques, et donc à avoir des concentrations plus élevées en chlorures et sodium. Aussi la station «Red» située dans les environs de la ville de Rieumes présente des valeurs relativement élevées en chlorures

et en sodium dont la provenance pourrait être attribuée aux effluents domestiques. Enfin les concentrations en Na^+ et Cl^- des eaux de la région semblent également être influencées par les activités agricoles car, les stations «Vem», «Mar» et «Aur» (qui sont marquées par une forte activité agricole) présentent des teneurs relativement élevées, particulièrement en chlorures.

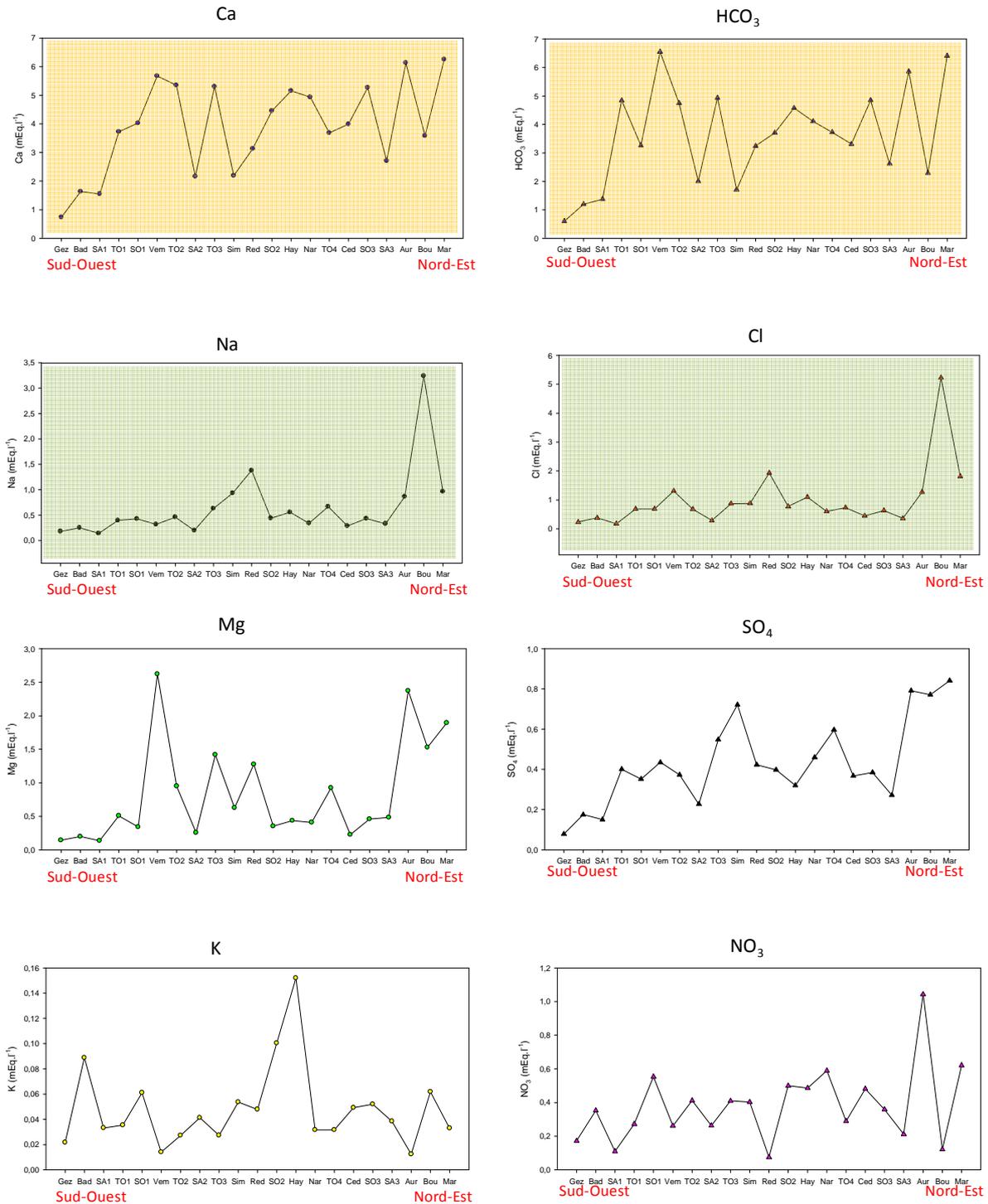


Figure 6 : Variabilité spatiale des cations et anions majeurs dans les cours d'eau de la Gascogne

Les similitudes observées entre Cl^- et Na^+ se traduisent par un fort coefficient de corrélation ($r^2 = 0,97$) entre ces deux éléments (Tableau 2). On note également des corrélations relativement significatives entre Na^+ et Cl^- d'une part et SO_4^{2-} d'autre part ($r^2 = 0,61$ et $r^2 = 0,57$ respectivement).

La représentation graphique des relations entre Cl^- et les éléments tels que Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} et NO_3^- , souligne la particularité des stations, «Red» et «Bou», qui se démarquent de l'ensemble des autres stations (Figure 7). Ces résultats expliquent les très faibles valeurs de r^2 obtenues entre Cl^- (mais également Na^+) et les autres éléments majeurs lorsque les relations sont établies en tenant compte de toutes les stations (Tableau 2). En effet lorsqu'on isole «Red» et «Bou» ces relations deviennent plus ou moins significatives ($r^2 > 0,5$). Cela signifie qu'en dehors de ces deux stations, Na^+ et Cl^- observent des comportements semblables aux autres éléments.

Tableau 2 : Coefficient de corrélation (r^2 ; $n=25$; $p<0,001$) entre les éléments majeurs de la phase dissoute

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Na^+	1	0,07	0,13	0,42	0,01	0,97	-0,09	0,61
K^+		1	-0,08	-0,41	-0,20	0,08	-0,06	-0,22
Ca^{2+}			1	0,62	0,95	0,21	0,67	0,62
Mg^{2+}				1	0,68	0,41	0,30	0,67
HCO_3^-					1	0,12	0,55	0,55
Cl^-						1	-0,10	0,57
NO_3^-							1	0,56
SO_4^{2-}								1

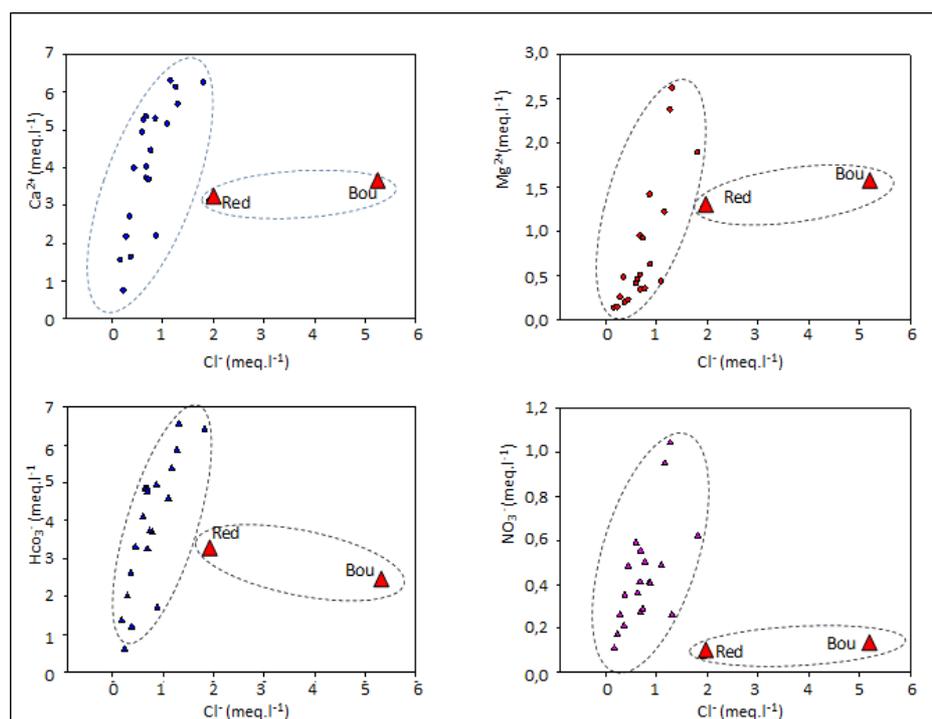


Figure 7 : Représentation graphique des relations entre Cl^- et les autres éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- et NO_3^-)

3.4 LE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS ET LA SILICE

La teneur moyenne en carbone organique dissous (COD) des eaux des rivières de Gascogne est de $2,54 \text{ mg.l}^{-1}$. Cette moyenne est très proche de celle établie ($2,8 \text{ mg.l}^{-1}$) par [5] pour les eaux drainant les bassins versants faiblement ou non pollués de France. Les concentrations sont cependant très variables d'une station à une autre, allant de $1,04 \text{ mg.l}^{-1}$ à plus de $7,96 \text{ mg.l}^{-1}$ (Figure 8). Selon [5], les causes directes de la variabilité en COD d'un bassin versant à l'autre est assez complexe. En effet le type de sol, l'intensité du drainage, la nature de la végétation du bassin, la situation de prélèvement par rapport

aux crues, la présence de marais et de tourbières dans le bassin, etc., sont autant de paramètres qui peuvent influencer la teneur en COD des eaux de surface.

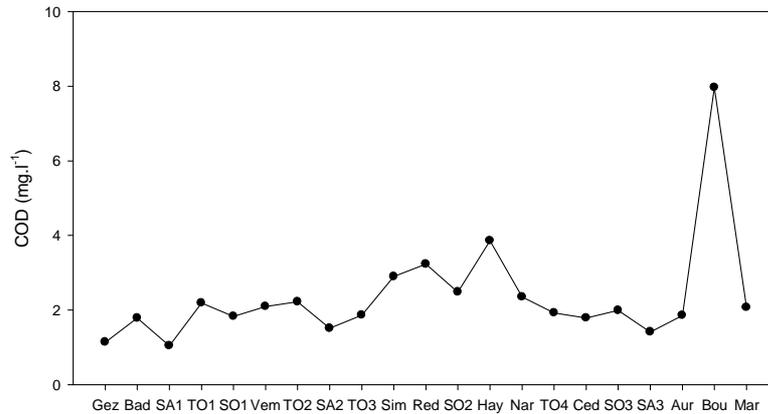


Figure 8 : Evolution spatiale des teneurs moyennes en COD dans les eaux de la Gascogne

L'établissement des relations entre le COD et les éléments majeurs montre des coefficients de corrélation assez significatifs pour deux éléments, Cl⁻ (r²=0,92) et Na⁺ (r²=0,91). Les autres éléments majeurs ont des valeurs de r²<0,46 (Tableau 3). Cette bonne relation entre ces trois constituants de la phase dissoute (COD, Cl⁻ et Na⁺) est largement influencée par les stations «Red» et «Bou». En effet lorsqu'on isole ces deux stations (Figure 9), ces relations deviennent moins significatives (r²=0,46 et r²=0,50). Aussi on s'aperçoit, dans ces nouvelles relations, que trois stations (Vem, Aur et Mar) se démarquent et créent une plus grande dispersion des points, induisant ainsi des relations relativement faibles. Lorsqu'on isole également ses trois stations, les valeurs des coefficients de corrélations entre COD et tous les éléments (Tableau 3) deviennent plus ou moins significatives (r²>0,50). Ces résultats soulignent :

- d'une part, l'action majeure des activités urbaines sur les teneurs en COD dans les échantillons situés à proximité des villes. Ces apports urbains expliquent les fortes anomalies en COD, Cl⁻ et Na⁺ observées au niveau de «Red» et surtout de «Bou», qui sont localisés aux périphériques des communes de Toulouse et Rieumes. L'auteur [26] a observé dans les canaux usiniers de Cernay dans le bassin versant de la Thur, des concentrations en COD environ 10 fois supérieure à la moyenne du bassin ;
- d'autre part, l'action peu significative des activités agricoles sur les teneurs en COD des eaux de la région. Ceci explique les teneurs en COD relativement faibles dans les échantillons prélevés à «Aur», «Vem» et «Mar». En dehors des stations où les actions anthropiques sont importantes, le COD et les éléments majeurs présentent une bien meilleure corrélation. Ceci traduit probablement l'action dominante des processus pédogénétiques dans les teneurs en COD des échantillons prélevés à ces endroits.

La silice est faiblement concentrée dans les eaux de la Gascogne. Ses teneurs varient de 1,29 à 5,87 mg.l⁻¹ avec une moyenne de 2,87 mg.l⁻¹. Les faibles teneurs en silice observées, sont liées au fait que la silice provient essentiellement de l'altération des minéraux silicatés [27], et qui de plus sont peu solubles et peu altérables [5].

Tableau 3 : Coefficient de corrélation (r², n=20 ; p<0,005) entre COD et éléments majeurs des échantillons d'eau.

		Na ⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
COD	Tous les échantillons	0,91	0,12	-0,02	0,92	-0,18	0,46
	Sans Bou, Red, Mar, Vem et Aur	0,64	0,55	0,50	0,87	0,62	0,50

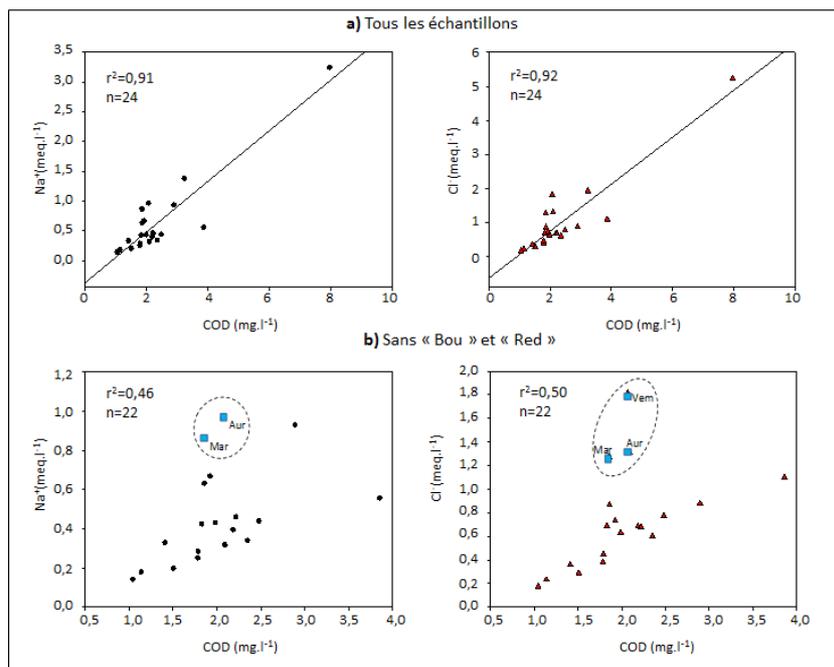


Figure 9 : Relations entre COD et les éléments majeurs, Cl⁻ (à droite) et Na⁺ (à gauche). a) pour tous les échantillons ; b) sans les stations « Bou » et « Red »

4 CONCLUSION

Le pH des cours d'eau de la Gascogne varie très peu, avec des valeurs évoluant de 7,47 à 8,11. Cette faible variabilité de pH (0,64 unité) traduit le pouvoir tampon des eaux de la région. Les valeurs de ces pH, sont liées à la nature lithologique de la région (roche plus ou moins carbonatée), plutôt qu'à une quelconque action anthropique. L'alcalinité des eaux de surface de la Gascogne varie de 46,77 mg/l à 399,55 mg/l et présente de bonnes relations avec le pH ($r^2=0,67$).

Les ions dominants dans ces eaux de surface sont HCO₃⁻ et Ca²⁺. Ils représentent environ 70% du total des sels dissous (TDS) et présentent des concentrations évoluant respectivement de 0,61 à 6,55 meq.l⁻¹ et de 0,74 à 6,25 meq.l⁻¹. Ces deux ions observent des évolutions identiques à l'échelle de la région, et présentent des teneurs largement dominées par les apports lithogéniques. Toutefois, dans les zones fortement cultivées, ces apports naturels sont accentués, probablement par l'action des fertilisants azotés.

Les teneurs en sodium (Na⁺), chlorures (Cl⁻) et magnésium (Mg²⁺), en moyenne 3 à 5 fois inférieures à celles de Ca²⁺ et HCO₃⁻, varient respectivement de 0,14 à 3,24 meq.l⁻¹, de 0,17 à 5,23 meq.l⁻¹ et de 0,14 à 2,62 meq.l⁻¹. Les chlorures (Cl⁻) et le sodium (Na⁺) présentent une très forte association ($r^2=0,97$). L'impact des rejets urbains sur leurs concentrations est très significatif aux abords des zones urbaines. Les activités agricoles semblent également affecter les teneurs de ces deux ions (notamment Cl⁻) dans les cours d'eau de la région.

Les éléments les moins abondants (K⁺, NO₃⁻ et SO₄⁻), ont des teneurs inférieures à 1,5 meq.l⁻¹. Le potassium (K⁺) présente des concentrations très faibles, comprises entre 0,01 et 0,15 meq.l⁻¹, tandis que celles de NO₃⁻ et SO₄⁻ varient respectivement de 0,08 à 1,04 meq.l⁻¹ et de 0,08 à 0,84 meq.l⁻¹. La contribution des apports anthropiques dans ces concentrations est quasi négligeable.

La somme des cations ($\Sigma+ = 5,41$ meq.l⁻¹) recoupe les valeurs établies pour les eaux de surfaces en milieu tempéré où l'influence de la dissolution des minéraux carbonatés est dominante ($1 < \Sigma+ < 6,5$ meq.l⁻¹).

De façon générale les concentrations des éléments majeurs dissous des cours d'eau gascons varient peu d'une saisonnière à l'autre. Toutefois, on note des valeurs relativement élevées en hiver.

Quant au carbone organique dissous (COD), les concentrations sont très variables d'une station à une autre, allant de 1,04 mg.l⁻¹ à plus de 7,96 mg.l⁻¹. Ces concentrations sont largement impactées par les activités urbaines, notamment à proximité

des agglomérations. En revanche, contrairement à Cl^- et Na^+ , l'action des activités agricoles sur les teneurs en COD des eaux de la région est moins significative.

La silice est faiblement concentrée dans les eaux de la Gascogne. Les teneurs mesurées varient de 1,29 à 5,87 mg.l^{-1} avec une moyenne de 2,87 mg.l^{-1} . Ces valeurs reflètent les caractéristiques lithologiques régionales.

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont à l'endroit de toute l'équipe d'analyse géochimique du Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle (ECOLAB) de Toulouse, notamment G. Durbe et A. Alric pour leurs contributions dans l'échantillonnage, ainsi que dans la préparation et l'analyse des échantillons.

Ces travaux de recherche ont été possible grâce au financement FEDER et CPER (Aquitaine et Midi Pyrénées) dans le cadre du projet IMAQUE, au soutien du CNRS dans le cadre de la Zone Atelier Adour Garonne (ZAAG), mais également à une bourse du Gouvernement de Côte d'Ivoire.

REFERENCES

- [1] Allen, P.A., 1997. *Earth Surface Processes*. Blackwell Sciences, 404 p.
- [2] Lévêque, C., 1996. *Ecosystèmes aquatiques*. Hachette, Paris, 159 p.
- [3] Livingstone, D.A., 1963. Chemical composition of rivers and lakes. *Data of geochemistry : U.S. Geol. Survey Prof. Paper* 440, 1-64.
- [4] Meybeck, M., 1979. Major elements contents of river waters and dissolved inputs to the oceans. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 21, 215-246.
- [5] Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués français. *Sciences Géologiques*: 73.
- [6] Meybeck, M., Helmer, R., 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol, Palaeoecol. Global Planet. Change Sect*, 75, 283-309.
- [7] Hayzoun, H., 2014. *Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou*. Thèse de doctorat, Université de Toulon, 175p.
- [8] Perrin, J.L., Raïs, N., Chahinian, N., Moulin, P., Ijjaali, M., 2014. Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *Journal of Hydrology* 510, 26-34.
- [9] Meybeck, M., 2003. Global occurrence of major elements in rivers. In: Drever, J.I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry, Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Elsevier, pp. 207-223.
- [10] Zia, H., Harris, N.R., Merrett, G.V., Rivers, M., Coles, N., 2013. The impact of agricultural activities on water quality: A case for collaborative catchment-scale management using integrated wireless sensor networks. *Computers and Electronics in Agriculture* 96, 126–138.
- [11] Haubert, M., 1975. *Bilan hydrochimique d'un bassin versant de moyenne montagne: la Dranse de Bellevaux, Haute-Savoie*. Thèse 3è cycle, Centre Rech. Géodyn. Thonon-les Bains, 331p.
- [12] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2006. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. 4e édition, Dunod, Paris, 564 p.
- [13] Probst, J.L., 1983. *Hydrologie de la Garonne. Modèle de mélanges-Bilan de l'érosion. Exportation des phosphates et des nitrates*. Thèse de doctorat, Toulouse III, 148 p.
- [14] Revel, J.C., 1982. *Formation des sols sur marnes. Etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort Toulousain*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 250p.
- [15] N'guessan, Y.M., 2008. *Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 212p.
- [16] Semhi, K., Suchet, P.A., Clauder, N., Probst, J.L., 2000. Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering erosion process and fluvial transport in the Garonne basin. *Applied Geochemistry* 15, 865-878.
- [17] Gorham, E., Martin, F.B., Litzau, J.T., 1984. Acid rain: Ionic correlations in the eastern United States, 1980-1981. *Science* 225, 407-409.
- [18] Hem, J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *US Geol. Surv. Water Supply Paper* 1473, 363 p.
- [19] Kennedy, V.C., Malcolm, R.L., 1977. *Geochemistry of the Mattole River in Northern California*. U.S. Geological Survey, 78-205.
- [20] Barlier, J.F., 1977. *Les sols formés sur molasse dans la région toulousaine. Etude des phénomènes de lessivage et de remaniement*. Thèse 3è cycle, Université Paul Sabatier Toulouse, 107 p.

- [21] Crouzel, F., Meyer, R., 1975. Encroûtements calcaires dans l'Oligo-miocène du Bassin d'Aquitaine. C.R. bull. Soc. Géol. Fr., p. 112-114.
- [22] Gandois, L., 2009. Dynamique et bilan des éléments traces métalliques (ETM) dans des écosystèmes forestiers français. Modélisation, spéciation et charges critiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 245p.
- [23] Ferrier, F., 1998. Chimie des précipitations et des aérosols de la ville de Toulouse. Diplôme d'Etude Supérieur Universitaire, Université Paul Sabatier Toulouse III, 84 p.
- [24] Perrin, A.S., Probst, A., Probst, J.L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- [25] Sugawara, K., 1964. Migration of elements through phases of atmosphere and hydrosphere. *J. Water and Waste* 6, 227-230 and 317-321.
- [26] Hissler, C., 2003. Dynamique et bilan des flux de mercure dissous et particulaire dans un hydrosystème anthropisé. Cas du bassin versant de la Thur (Sud du Massif Vosgien). Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 188 p.
- [27] Tardy, Y., 1969. Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse et Mém. Serv. Géol. Carte Alsace-Lorraine, n° 31, 199 p.