Laurence MAURICE-BOURGOIN

Le mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien

Transfert du mercure des sols aux milieux aquatiques, spéciation, transport et sédimentation dans les rivières et plaines d'inondation

L'entrée du mercure (Hg) dans la biosphère se fait :

■ par voie naturelle dans des zones de fragilité de la croûte terrestre (siège de tremblements de terre et d'activités volcaniques), sous forme de vapeurs de Hg émises à partir du manteau terrestre, ainsi que par la solubilisation de certaines roches comme les schistes carbonatés formés dans des environnements anoxiques et riches en sulfures ;

par voie anthropique en des lieux plus ponctuels de rejets de mercure provenant d'activités industrielles, artisanales et domestiques, sous diverses formes organiques et inorganiques, à l'état solide, liquide ou gazeux, selon le cas.

La répartition du Hg à la surface de la planète n'est pas pour autant étroitement dépendante des sources, qu'elles soient zonales ou ponctuelles. Sa volatilité élevée le prédispose à des transports atmosphériques, tandis que ses propriétés chimiques de complexation aux matériaux colloïdaux (matière organique et argiles) favorisent son transport par voie fluviale.

Si on se réfère au bilan établi pour le milieu océanique par Cossa *et al.* (1996), les fleuves représentent la principale voie de transport du mercure à la surface de la planète. En effet, les océans recevraient environ 4,7 \times 10⁶ moles de Hg par an par voie fluviale, contre à peine 2 \times 10⁶ moles par an par voie atmosphérique. D'où l'importance qu'il faut accorder aux transports fluviaux dans la dissémination du Hg à la surface de la terre.

De même faut-il souligner la part prise par les activités anthropiques dans les entrées de Hg dans la biosphère. Les travaux de MASON *et al.* (1994) ont montré que les concentrations de Hg dans les océans et dans l'atmosphère ont triplé au cours de ce dernier siècle. Les émissions anthropiques de vapeurs de Hg seraient responsables de cette augmentation. La moitié du Hg émis retomberait non loin de la source, tandis que l'autre moitié entrerait dans le cycle atmosphérique global.

En milieu amazonien, les études sur le transfert du Hg des sols aux milieux aquatiques ainsi que sur son transport et sa sédimentation dans les rivières et les plaines d'inondation ont été retardées en raison des difficultés que posaient l'échantillonnage, la conservation et la mesure du Hg dissous dans les eaux. L'application d'un protocole rigoureux portant sur le mode de prélèvement (technique « ultrapropre » de AHLERS et al., 1990), la conservation des échantillons, leur traitement et leur analyse (technique hautement sensible de fluorescence atomique ; Cossa et al., 1995) ont permis ces dernières années d'obtenir des résultats fiables concernant le mercure total dans les eaux de surface du bassin amazonien (VINSON et al., 1997 ; MAURICE-BOURGOIN et al., 1997, 1999 a et b ; ROULET et al., 1998 et à paraître) et ainsi de corriger les très fortes valeurs publiées jusque-là (compilées par LACERDA et SALOMONS dans PFEIFFER et al., 1989, 1991). Les concentrations en mercure total dans les eaux de surface du bassin amazonien sont généralement comprises entre 1 et 30 ng/l ; des valeurs supérieures peuvent être mesurées dans des cas particuliers tels que les eaux sortant d'une mine (TELMER et al., 1999) ou les eaux de début de crue des tributaires andins, lorsqu'ils sont fortement chargés en matériel en suspension (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 b).

Les transports hydriques ne jouent pas qu'un rôle neutre ce redistribution du Hg à partir de ses diverses sources. Le Hg est susceptible d'être véhiculé vers des sites où il est transformé en méthylmercure (MeHg), point de départ de la contamination mercurielle des humains *via* la chaîne trophique. D'où la nécessité de présenter un bilan de nos connaissances sur les processus de transfert du milieu terrestre vers le milieu aquatique ainsi que de transport et de sédimentation du Hg en milieu fluvial et lacustre.

GÉNÉRALITÉS SUR LE CONCEPT D'HYDROSYSTÈME FLUVIAL : LE CAS DU BASSIN AMAZONIEN

Le bassin amazonien, qui occupe une superficie de 6,11 millions de kilomètres carrés, est le plus grand bassin hydrographique continental. Situé en zone intertropicale, sa pluviosité annuelle moyenne est de 2 460 mm et le débit moyen de l'Amazone est estimé à 209 000 m^3/s à l'embouchure de l'océan Atlantique (MOLINIER *et al.*, 1997). Une des particularités de ce fleuve réside dans sa partie montagneuse, à l'ouest de son bassin, à savoir la chaîne andine de Bolivie, du Pérou et de l'Equateur qui représente un peu plus de 10 % de la superficie totale du bassin (fig. 1). Cette chaîne constitue une barrière orographique sur laquelle viennent buter les masses d'air chaudes et humides d'origine atlantique, les maximums pluviométriques du bassin amazonien étant enregistrés sur les premiers reliefs du bassin du Rio Negro et à proximité des piémonts andins (SALATI et MARQUES, 1984 ; Roche *et al.*, 1990).

Depuis les travaux de SCHUMM (1977), le bassin versant est décomposé schématiquement en une zone de production constituée par les reliefs, une zone de sédimentation constituée par les plaines alluviales, deltas et estuaires et, entre les deux, une zone de transfert. Chaque zone, comme son qualificatif l'indique, se caractérise par une fonction dominante. Mais cela n'exclut pas que des phénomènes de sédimentation puissent être observés dans les zones





de production et de transfert, et inversement que des phénomènes érosifs soient fréquemment notés dans les zones de transfert et de sédimentation (érosion des berges, par exemple).

Dans le cas des grands bassins fluviaux tels que le bassin amazonien, la zone de production est généralement d'extension géographique limitée (reliefs de chaîne active en bordure et à l'amont du bassin), et les zones de transfert et de sédimentation, fréquemment confondues et largement imbriquées entre elles, apparaissent sur de vastes bassins sédimentaires. Au cours du cycle hydrologique annuel, une dynamique transversale s'installe entre le fleuve et les zones d'inondation interconnectées à celui-ci (flux bidirectionnels), qui va contrôler l'équilibre spatial et temporel des processus de transfert et de sédimentation (AMOROS et PETIS, 1993). Dans le bassin amazonien, ces zones humides – les várzeas – s'étendent sur plus de 300 000 km² et sont le lieu d'une forte productivité biologique (JUNK *et al.*, 1989).

Le relief et le climat sont donc les deux moteurs de la dynamique de transfert de matière à la surface de la terre, et les plus forts taux d'érosion sont ainsi observés dans les bassins des chaînes de montagnes actives de la ceinture tropicale. Le taux d'érosion moyen de la chaîne andine a été estimé à 3 200 tonnes par kilomètre carré et par an, soit 1,3 mm par an (Guyor, 1993). Bien que de très fortes hétérogénéités spatiales existent, dues aux régimes locaux des précipitations et à la nature lithologique des bassins versants, il est intéressant de constater que ce taux moyen d'érosion correspond au double du taux de surrection de la chaîne andine, calculé sur de plus longues périodes par trace de fission (BENJAMIN et al., 1987). La production sédimentaire issue des Andes est transportée par les tributaires du bassin amazonien vers l'océan Atlantique. A la sortie des Andes, en raison du brital changement de gradient topographique, la capacité de transport des cours d'eau chute rapidement (Guyor et al., 1999), entraînant une abondante sédimentation dans les piémonts andins où la subsidence est très active (BA3Y et al., 1997). Dans le bassin du Rio Madeira, seulement 40 % du matériel érodé dans les Andes parvient ainsi à l'Amazone (Guyor, 1993).

Le transfert sédimentaire (transport/sédimentation) dans les plaines d'inondation des grands bassins fluviaux est également conditionné par les mouvements structuraux récents (MERTES *et al.*, 1996 ; DUNNE *et al.*, 1998) et la dynamique hydrologique actuelle (MEADE *et al.*, 1985 ; OLIVRY *et al.*, 1995).

Les grandes régions hydrologiques du bassin amazonien apparaissent dans la figure 1. Elles rendent compte de la diversité des caractéristiques lithographiques, géomorphologiques, météorologiques et hydrologiques des divers sous-bassins. Cette diversité est à l'origine des trois grandes classes d'eaux, distinguées par SIOLI dès 1975.

Les eaux blanches, originaires des Andes et fortement chargées en sédiments (jusqu'à plusieurs grammes de matériaux particulaires par litre, en crue), de couleur ocre, sont fortement minéralisées et présentent de très faibles concentrations en carbone organique et un pH neutre ; c'est le cas du Rio Madeira, du Rio Madre de Dios et du Rio Solimões. Le Rio Branco, comme son nom l'indique, est aussi classé parmi les eaux blanches mais provient du bouclier guyanais.

Les eaux *claires*, issues des boucliers brésilien et guyanais, sont pauvres en matières en suspension. Limpides et de couleur vert-jaune à vert olive, elles sont le siège de blooms phytoplanctoniques réguliers mais présentent de grandes hétérogénéités dans leur contenu en ions majeurs ; c'est le cas du Rio Itenez-Guapore, du Rio Xingu et du Rio Tapajós, ainsi que de leurs tributaires, les rios Juruena et São Manoel. En Guyane française, les principaux fleuves sont tous de ce type.

Les eaux noires, ou « Coca-Cola Rivers », drainent généralement des bassins forestiers et podzoliques, donc riches en matière organique dégradée de type acides humiques et fulviques, acidifiant très fortement leur pH. Ces eaux sont transparentes et de couleur brune, très faiblement minéralisées et très peu chargées en suspensions ; c'est le cas du fameux Rio Negro, du Rio Içana et du Rio Cururú.

TRANSFERTS DU MERCURE DES SOLS AUX RIVIÈRES

Sous certaines conditions environnementales, le Hg des sols est exporté vers les milieux aquatiques. L'intensité des processus d'érosion physique et chimique, à l'origine des transferts de matières et solutés des sols aux rivières, dépend de multiples facteurs liés :

 aux caractéristiques lithologiques et géomorphologiques du réseau de drainage ;

- aux régimes météorologique et hydrologique ;
- à la nature des couvertures pédologiques et des couvertures végétales ;

■ à la richesse des sols en molécules organiques et minérales auxquelles le mercure est préférentiellement associé.

L'infiltration, la lixiviation, la dissolution et la précipitation, actives dans les horizons de surface, ainsi que le ruissellement sont les processus majeurs de transfert de solutés des sols vers les eaux de surface. Lorsque l'intensité des précipitations dépasse la capacité d'absorption du sol, il y a excès d'infiltration ; il en résulte un écoulement de surface. Dans des bassins de drainage boisés possédant de grandes capacités d'infiltration, des études réalisées à l'isotope ¹⁸0 ont montré qu'une eau ancienne stockée dans le sol peut contribuer pour 40 à 95 % à l'écoulement total (DEWALLE et al., 1988). DUNNE (1978) a établi que le volume de ces écoulements subsuperficiels est de deux ordres de grandeur inférieur au volume des ruissellements de surface pour des bassins supérieurs à 0,02 km². D'autre part, il a été démontré que les réseaux de canaux éphémères au sein du sol contribuent, au début de l'hydrogramme de crue, à plus de 50 % de l'écoulement des averses (WWA, 1987). Cette observation est à relier aux fortes concentrations en mercure enregistrées dans les rivières au cours de la montée de crue (Roulet et al., à paraître ; MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 b).

Le lessivage des sols par ruissellement superficiel et subsuperficiel entraîne donc le départ du mercure, principalement associé aux particules organominérales fines, vers les milieux aquatiques. Par exemple, de fortes concentrations en mercure dissous sont mesurées dans les rivières d'eaux noires, particulièrement riches en substances humiques donc en matière organique colloïdale (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b) pour laquelle le Hg présente une grande affinité. Il a été estimé que, dans le bassin du Tapajós, le ravinement et l'érosion sont responsables du transfert, par centimètre de sol érodé, de 500 à 3 000 µg de Hg par mètre carré vers l'environnement aquatique (ROULET *et al.*, 1999) ; le Hg transféré se trouvant essentiellement sous forme particulaire. Ces transferts de matière sont considérablement amplifiés sur les sols dénudés après déforestation et contribuent à l'augmentation des concentrations de mercure dans les eaux de surface de sous-bassins versants amazoniens non affectés par les activités d'orpaillage.

En milieu équatorial, la genèse et le fonctionnement des sols couplés à l'écoulement latéral permettent d'expliquer le transfert de certains solutés

dans les eaux de surface. L'activité biologique dans les horizons de surface minéralise la litière végétale et produit des composés organiques « agressifs », dissolvant localement les minéraux présents. L'aluminium et le fer, ainsi relâchés dans la solution du sol, se complexent en grande partie à la matière organique présente (EYROLLE et al., 1993).

On distingue deux grands types de sols en milieu tropical : les sols ferrallitiques et les podzols.

Dans les sols ferrallitiques, la solution du sol s'infiltre lentement et régulièrement jusqu'à la nappe profonde dont l'écoulement latéral alimente ensuite les cours d'eau (Lucas et al., 1996). Les matières organiques complexantes restent bloquées par les surfaces minérales en sommet de profil et sont condensées ou minéralisées. Il en résulte que la majeure partie du Fe et de l'Al reste immobilisée dans le profil (sous forme de kaolinite, gibbsite et gœthite), et les eaux qui s'écoulent vers les eaux de surface sont alors pauvres en matière organique, Fe et Al, et riches en Si (fig. 2). La plupart des éléments sont transportés dans la phase dissoute, sauf environ 10 % de Si qui est transporté dans la phase particulaire et 50 % d'Al dans la phase colloïdale, probablement sous forme d'hydroxydes et de complexes organométalliques.

Par ailleurs, les sols ferrallitiques amazoniens, à la lumière de travaux récents effectués en Amazonie brésilienne et en Guyane française, apparaissent comme un immense réservoir de mercure (voir annexe 2). Ce dernier s'accumule dans les horizons minéraux en association étroite avec les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. Les charges cumulées de Hg dans les vingt premiers centimètres varient entre 10 et 30 mg/m², dans la région du Tapajós, à 70 mg/m², dans les sols très argileux et riches en oxyhydroxydes de Guyane française (ROULET *et al.*, 1999). Ces chiffres sont jusqu'à dix fois supérieurs à ceux observés dans les sols des régions tempérées de l'hémisphère Nord.

En effet, le mercure contenu dans les sols ne provient pas uniquement des apports dus aux activités d'orpaillage menées dans tout le bassin amazonien depuis près d'un siècle mais en grande partie d'une accumulation sur plusieurs centaines d'années, résultant du cycle atmosphérique naturel du mercure et de la pédogenèse.

Dans les *podzols* et les *sols en voie de podzolisation*, comme ceux rencontrés dans le haut bassin du Rio Negro, les solutions circulent rapidement à travers des matériaux sableux très poreux dont les faibles surfaces d'échange



ne retiennent pas la matière organique. Les complexes organométalliques produits dans les horizons de surface migrent latéralement vers les axes de drainage, ce qui entraîne une exportation précoce de Fe et d'Al dans les eaux de surface (fig. 2 ; Lucas *et al.*, 1996). La complexation du fer par la matière organique favorise la dissolution de la gœthite et des agrégats argileux, et donc leur migration vers les eaux de surface. Le Fe et probablement l'Al sont transportés sous forme de complexes organométalliques dans la phase colloïdale (EYROLLE *et al.*, 1993).

En région amazonienne, la remobilisation du Hg des sols ferrallitiques vers les milieux aquatiques peut donc résulter de l'évolution naturelle des couvertures pédologiques à travers des processus comme l'arénisation et la podzolisation (ROULET *et al.*, 1998 ; ZEIDEMANN *et al.*, 1999). Ces processus sont caractéristiques de l'évolution de nombreux systèmes de scls amazoniens. L'arénisation correspond à l'érosion sélective des argiles fines riches en oxyhydroxydes et donc en Hg, le long des pentes, sous l'influence du drainage oblique. La podzolisation, résultat de l'action conjointe des processus d'acidification et de lessivage, conduit à la destruction des matériaux argileux puis à la formation de complexes organométalliques et à leur exportation. Dans les horizons minéraux de sols du bassin du Rio Negro, les charges en mercure mesurées et intégrées sur une profondeur de 60 cm sont comprises entre 38 et



Eaux à teneurs élevées en matière organique (MO), Al, Fe, faibles en Si

77 mg/m²; elles sont supérieures à celles enregistrées dans les horizons organiques, comprises entre 2 et 15 mg/m² (ZEIDEMANN, 1998). Ces résultats attestent le rôle majeur joué par les surfaces minérales dans l'accumulation du mercure dans les sols. Cependant, le principal processus qui influence fortement les concentrations en mercure dans les rivières d'eaux noires est celui de lixiviation latérale, favorisé par le drainage oblique (ZEIDEMANN, 1998). La mobilité du mercure est accrue par les conditions d'humidité permanente qui règnent dans les zones de podzols et de sols hydromorphes, favorisant le relargage du mercure dans le réseau hydrique ; le bassin du Rio Negro en est un exemple.

SPÉCIFICITÉ DES DIFFÉRENTES CLASSES GÉOCHIMIQUES D'EAUX ET CONSÉQUENCES SUR LA DISTRIBUTION DU MERCURE DANS LE BASSIN AMAZONIEN

Le transport, la spéciation et la transformation du mercure dans les eaux de surface sont largement contrôlés par le cycle de la matière organique ; cependant, dans les eaux pauvres en composés organiques, les oxyhydroxydes de Fe, d'Al et de Mn ainsi que les composés sulfureux et les minéraux argileux constituent d'excellents ligands pour les métaux lourds tels que le Hg.

La distribution du mercure dans la colonne d'eau, entre les phases dissoute et particulaire, est largement influencée par les caractéristiques géochimiques de chaque type d'eau et par la nature de ses liaisons avec la matière organique et les oxyhydroxydes. En Amazonie centrale, la matière organique colloïdale est à l'origine d'une part importante du transport du Fe et de l'Al ainsi que d'autres métaux dissous (EYROLLE *et al.*, 1996).

Plusieurs travaux récents (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b ; ROULET *et al.*, *à paraître*) semblent démontrer que les niveaux de concentration de Hg dans l'eau des rivières amazoniennes sont parfaitement en accord avec leur division en différents types d'eaux (tabl. I).

LES EAUX BLANCHES

Les fortes concentrations en Hg dans les eaux blanches sont dues essentiellement aux fortes charges de matériel en suspension provenant de l'érosion des sous-bassins andins.

Le Rio Madeira, l'un des principaux tributaires d'eaux blanches de l'Amazone, illustre bien ce type d'eau. Les suspensions proviennent en grande partie de l'intense érosion du massif andin durant la saison des pluies, qui dure de novembre à avril. Dans les rivières andines, la charge sédimentaire est très importante et la part des argiles représente 3 à 15 % de celles du Rio Beni au niveau du piémont andin (GUYOT, 1993).

	Superficie du bassin de drainage (km²)	Matières en suspension (mg/l)	Hg dissous (ng/l)	Hg particulaire (ng/g, poids sec)	Hg total (ng/l)	Références
Niveau moyen mond	ial				0,1-3,5	Mason et al., 1994
Eaux blanches Tributaires andins exploités pour l'or alluvial						
Rio Tipuani	1 400	188-338	1,80-3,80	5-43	3,11-5,3?	Maurice-Bourgoin et al., 2000 a
Rio Mapiri et Rio K'aka Piémont des Andes	10 100 et 18 800	32-135	1,30-6,15	7-50	2,25-6,99	MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 a
Rio Beni (Rurrenabaque) Plaine amazonienne	67 500	126-233	3,60-6,55	7-61	7,22-27,06	MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 a
Rio Beni (Riberalta)	243 000	167-537	2,55-6,03	2-8	3,77-7,64	MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 a
Rio Madeira (de Porto Velho à Bo	954 285 à 1 x 10 ⁶ irba)	47-149	5,80-8,60	10-20	7,00-10,43	MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 a
Rio Madeira (transec Amazone et tributaires à leur confluence	t)		10-17	19-33		NRIAGU <i>et al.</i> , 1992
Rio Madeira (Foz Amazonas)	1 370 000	33-38	5,55-10,40	140-209	9,49-10,86	Maurice-Bourgoin et ol., 2000 a
Rio Solimões	2 147 740	48-66	5,26-6,90	45-140	7,17-13,91	MAURICE-BOURGOIN et al., 1999 b
Amazone, amont de la confluence du Tapaiós			1,0-2,8	105-184	7,5-32,5	ROULET et ol., à poraître
Amazone (+ Rio Madeira), à Itacoatiara	4 300 000	10	5,54	145	9,95	MAURICE-BOURGOIN et al., 1999 b

Tableau I. Concentrations en mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien (campagnes essentiellement réalisées en basses eaux).

•								
	Superficie du bassin de drainage (km²)	Matières en suspension (mg/l)	Hg dissous (ng/l)	Hg particulaire (ng/g, poids sec)	Hg total (ng/l)	Références		
Eaux claires								
Rio Tapajós, 350 km de transect commençant à 50 km des mines			0,5-1,8	167-425	1,8-7,3	ROULET <i>et al.</i> , 1998 et <i>à paraître</i>		
Tributaires du Rio Tapaiós			0,5-2,8	154-355	0,8-13,6	Roulet et al., 1998 et à paraître		
Rio Xingu, de São Felix à Altamira		3-18	3,55-4,17	442-572	5,10-13,93	MAURICE-BOURGOIN, non publié		
Eaux noires								
Rio Negro (transect +					2,3-6,/	FADINI ET JARDIM, 1999		
Rio Negro en amont de Manaus	696 810	4,5-7,8	6,0-7,1	1 130-2 074	11,60-18,16	Maurice-Bourgoin <i>et al.,</i> 1999 b		
Eaux glaciaires								
Rio Zongo, à la sortie d u glacier	2	2,0-2,5	1,95-2,40	121 - 145	2,24-2,57	Maurice-Bourgoin et al., 2000 a		

Tableau I (suite). Concentrations en mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien (campagnes essentiellement réalisées en basses eaux).

* Prélèvements faits dans des bouteilles d'eau minérale (et non en Teflon, prédécontaminées).

Jusqu'à la formation de la plaine d'inondation, les concentrations en matières en suspension sont proportionnelles au débit (fig. 3). Dans la plaine, au-delà d'un débit de 5 000 m³/s, ces concentrations n'augmentent plus, indiquant une importante sédimentation (fig. 3). Guyor (1993) montre que 43 % des matériaux en suspension que transporte le Rio Beni sédimentent dans la plaine d'inondation. Ce chiffre est de 81 % pour le Rio Mamoré, qui possède une plaine d'inondation beaucoup plus étendue (150 000 km²) et une pente moins forte.

A sa formation, le Madeira reçoit annuellement un flux de matières particulaires de l'ordre de 230 millions de tonnes. Le Rio Beni contribue à ce transport à hauteur de 72 %, contre 28 % pour le Mamoré, alors que leurs participations au débit liquide sont respectivement de 52 % et 48 % (GUYOT, 1993).

Les concentrations en mercure dans les eaux du bassin du Rio Madeira varient, en saison sèche, de 2,24-2,57 ng/l dans les eaux glaciaires du Rio



Zongo à 7,00 ng/l dans les eaux du Madeira à Porto Velho, pour atteindre 9,49-10,86 ng/l à sa confluence avec l'Amazone (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000 a). On observe une augmentation des concentrations en mercure total d'amont en aval du bassin (fig. 4).

Des analyses réalisées en saison sèche dans les tributaires andins du Rio Madeira (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000 a), il ressort que les valeurs maximales de concentration et de flux de Hg n'ont pas été enregistrées dans les tributaires exploités pour leur or alluvial (2,25 à 6,99 ng/l et 1,07 à 8,67 mg/jour/km²) mais 200 km en aval, au niveau du piémont andin (7,22 à 8,22 ng/l et 9,47 à 9,52 mg/jour/km²).

Dans le Tapajós, tributaire d'eaux claires, des résultats similaires ont également été obtenus par ROULET *et al.* (1998), mettant en évidence l'importance du processus d'érosion dans la charge sédimentaire des eaux de surface. Pour tous les types d'eaux, l'érosion a une incidence directe sur l'augmentation de la charge sédimentaire, mais, dans le cas des eaux blanches, l'érosion des massifs andins influence très fortement la géochimie des eaux et donc la distribution du Hg.

La faible quantité de mercure rejetée directement dans les rivières par les orpailleurs, le régime hydrologique de ce bassin et la dynamique sédimentaire permettent d'expliquer cette observation. En effet, la majeure partie du Hg émis au cours des activités d'orpaillage est rejetée dans l'atmosphère ; sous forme de vapeur, cet élément stable peut voyager sur plusieurs centaines de kilomètres

avant de précipiter en atmosphère humide et retomber avec les pluies, pouvant contaminer les sols d'autres bassins que ceux d'émission. Dans le piémont andin, où des concentrations élevées en mercure ont été mesurées, on peut constater de fortes précipitations,



Evolution longitudinale en basses eaux des concentrations en mercure total dans les eaux de surface du bassin du Rio Madeira, depuis ses sources andines jusqu'à sa confluence avec l'Amazone ; campagne de basses eaux, septembre 1995 (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 a).





une zone de subsidence favorisant le dépôt de la charge sédimentaire arrachée des massifs andins, enfin des bassins de drainage enrichis en oxyhydroxydes de fer (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000 a).

Dans l'Amazone, classée parmi les eaux blanches également, les concentrations en mercure varient, en amont de sa confluence avec le Rio Tapajós, de 7,5 à 32,5 ng/l entre les périodes d'étiage et de crue (ROULET *et al., à paraître*) ; à l'aval de sa confluence avec le Rio Madeira, le Hg total atteint en basses eaux 9,08 ng/l dont 5,54 ng/l dans la fraction dissoute (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000 a).

A l'aval de sa confluence avec le Madeira, le Hg se comporte comme un élément conservatif (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b) puisque la différence entre la valeur théorique obtenue à l'aide d'un simple calcul de dilution et la valeur mesurée est du même ordre de grandeur que l'erreur analytique (2,8 %).

Les contenus en C et en Hg des particules des eaux blanches sont en général inférieurs à ceux analysés dans les eaux claires, mais les concentrations en Hg total sont plus élevées en raison de la forte charge sédimentaire.

LES EAUX CLAIRES

Les bassins de drainage des eaux claires sont en général très altérés et donc appauvris en sels et en matières en suspension.

Dans ces eaux, il apparaît que les concentrations en mercure dans la colonne d'eau sont également contrôlées par les concentrations en matières en suspension et particulièrement par la fraction fine (Rouler *et al.*, 1998 et à *paraître*). Dans les eaux du Tapajós, principal tributaire d'eaux claires de l'Amazone, les concentrations en mercure dissous varient de manière saisonnière de 0,5 à 1,8 ng/l et de 167 à 425 ng/g pour la fraction particulaire (Rouler *et al.*, à *paraître*). Ces auteurs ont observé des variations saisonnières significatives du mercure dissous qui reste faible quel que soit l'épisode hydrologique du prélèvement. Les teneurs en mercure de la fraction particulaire fine (0,7 μ m < FPM < 63 μ m) représentent 40 à 90 % du mercure total, les maximums étant généralement observés en suspension apportées avec

l'érosion des sols, accrue par les actions de déforestation qui sont répandues dans le bassin. La concentration en matériel fin tend à diminuer également au cours de la montée de crue, réduisant l'apport en mercure et son transport dans l'hydrosystème.

Dans les eaux de surface du Tapajós et de ses tributaires d'eaux claires, caractérisées par des épisodes réguliers de blooms phytoplanctoniques, le contenu en Hg, Fe et Al réactifs de ce phytoplancton est pauvre. La coagulation de la matière organique colloïdale sur la surface des particules pourrait expliquer les fortes valeurs de C et de Hg mesurées (ROULET et al., à paraître).

Les particules en suspension, relativement à leur contenu en oxyhydroxydes, ne sont pas plus riches en Hg que les sols avoisinants (ROULET et al., à paraître). Cette observation vient confirmer l'importance de l'érosion et du drainage pour la qualité géochimique des eaux de surface.

Les eaux noires

D'une façon générale, ce sont les eaux les plus riches en carbone organique particulaire et colloïdal qui présentent les concentrations les plus élevées en mercure. Cette corrélation vient de la forte capacité d'adsorption des métaux lourds sur la matière organique, principalement sous sa forme colloïdale.

Le Rio Negro en est l'exemple le plus représentatif. En effet, son faible pH (5 à 6) et sa faible conductivité (< 10 μ S/cm) le classent parmi les eaux noires, particulièrement riches en carbone organique dissous (COD), lequel représente près ou plus de la moitié du carbone organique total (89 % d'après MOREIRA-TURCQ *et al.*, 1999 ; 45,2 % d'après PATEL *et al.*, 1999). Il est l'affluent de l'Amazone le plus riche en mercure (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b ; tabl. I), avec des concentrations en mercure dissous, mesurées en fin de décrue, de 7 ng/l en surface à 6 ng/l en profondeur, sous la couche euphotique. Les suspensions également sont particulièrement riches en mercure ; leurs teneurs sont dix fois supérieures à celles mesurées dans les autres tributaires. Elles atteignent leur maximum en surface (2 074 ng/g) puis diminuent en profondeur (1 130 ng/g à - 6 m). Ces fortes concentrations en mercure dissous et particulaire ainsi que leur diminution avec la profondeur sont à relier avec la diminution du pH et la richesse des eaux en carbone organique.

qu'une diminution du pH a pour effet de limiter la fixation du mercure sur la phase solide (SIGG *et al.*, 1992), il apparaît que le carbone organique joue un rôle prépondérant dans ce processus. En revanche, les caractéristiques physico-chimiques des eaux noires ne permettent pas le développement d'une biomasse phytoplanctonique appréciable ; il ne peut donc y avoir « production » de Hg⁰ due à des micro-organismes phytoplanctoniques, comme cela avait pu être mesuré par MASON *et al.* (1995). Il peut y avoir cependant production de Hg⁰ sous l'influence de processus photochimiques ; seulement, il apparaîtrait que ce processus est fortement réduit en présence de concentrations importantes en COD (AMYOT *et al.*, 1997).

La capacité d'adsorption élevée du Hg et la stabilité de ses liaisons avec le carbone font qu'il est essentiellement transporté sous forme particulaire dès que la teneur en matières en suspension est élevée. Les pics de concentration en mercure apparaissent en effet dans les eaux les plus riches en carbone organique particulaire et colloïdal. Il est donc indispensable de connaître la concentration du carbone organique dans la fraction colloïdale à laquelle le mercure est associé. Des études récentes (Küchler et al., 1994 ; PATEL et al., 1999) ont montré que 30 à 50 % du COD dans le Rio Negro est sous forme colloïdale, dont la capacité complexante favorise l'adsorption de nombreux métaux traces et ainsi leur transport dans l'hydrosystème. Des mesures préliminaires réalisées dans l'estuaire de la Loire (COQUERY, 1994) sur la proportion de Hg associée aux colloïdes (compris entre 0,05 µm et 0,8 µm) ont montré que, au maximum de turbidité, 46 % du Hg dissous est associé à la fraction colloïdale. La fraction colloïdale du carbone organique analysée dans le Rio Negro est essentiellement composée d'acides humigues et fulvigues (KüCHLER et al., 1994), auxquels s'associent préférentiellement les ions métalliques. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par LEENHER et SANTOS (1980), qui avaient observé que les acides humiques et fulviques représentaient 50 % du COD dans le Rio Negro.

Pour comprendre l'origine de ces très fortes concentrations en mercure dissous et surtout particulaire dans le Rio Negro, il faut s'intéresser au processus de ruissellement des eaux pluviales à l'intérieur du bassin versant associé au processus de spéciation du mercure dans les sols forestiers. En effet, dans les sols ferrallitiques, le comportement et l'accumulation du mercure sont liés à la pénétration des substances humiques complexantes et mobiles puis à leur adsorption sur les surfaces d'oxyhydroxydes de fer en profondeur (ROULET et LUCOTTE, 1995). D'importantes teneurs en mercure, de 100 à 250 ng/g, ont été mesurées dans des sols brésiliens, de type podzols et latosols, au niveau de l'horizon d'accumulation des oxydes de fer et d'aluminium (ROULET *et al.*, 1998).

L'ennoiement des sols au cours d'une crue crée des conditions physico-chimiques favorables à la réduction d'une fraction des oxyhydroxydes de fer. La dissolution de ces oxyhydroxydes peut s'accompagner d'une désorption du mercure, probablement sous forme complexée, qui peut ainsi migrer vers la colonne d'eau. Cette hypothèse semble être confirmée par l'analyse du fer et de l'aluminium réalisée dans les eaux du Rio Negro par BENEDETTI *et al.* (1999) ; il apparaît que 80 à 90 % de ces éléments se trouvent sous forme colloïdale. Les fortes concentrations en fer analysées dans la fraction comprise entre 0,2 µm et 100 000 daltons¹ sont dues essentiellement à la présence d'oxyhydroxydes de Fe.

Les très fortes concentrations en acides humiques et fulviques analysées dans les eaux de surface du Rio Negro attestent un apport en matière organique d'origine allochtone très important. Le mercure apporté par le lessivage des sols peut alors coaguler avec les substances humiques colloïdales dans les eaux de surface du Negro, ce qui expliquerait les fortes teneurs en mercure particulaire. De quelques études sur les sols du Rio Negro (ZEIDEMANN, 1998), de type podzolique, il ressort que ces sols constituent de véritables réservoirs de mercure et que leur lessivage peut conduire à une contamination des eaux de surface, même dans des bassins versants non affectés par des activités d'orpaillage.

Pour conclure, dans les différents types d'eaux du bassin amazonien, un certain nombre de phénomènes méritent d'être soulignés :

le Hg émis par les opérations d'exploitation aurifère dans les têtes de bassin ne contamine pas directement les grandes rivières exploitées ; en revanche, une contamination, d'origine naturelle et anthropique, peut être observée plus en aval ;

la contamination de ces sous-bassins exploités pour leur or alluvial tient plus à la remise en suspension de milliers de tonnes de sédiments dans ces rivières au cours des opérations minières que du relargage du Hg lui-même;

■ le Hg est essentiellement relargué dans l'hydrosystème au cours des crues ;

^{1 1} dalton = 1 g/mol (unité de poids moléculaire).

■ la forte capacité d'adsorption du Hg sur les particules fines, et particulièrement sur les oxyhydroxydes associés aux argiles, ainsi que la stabilité de ses liaisons avec le carbone organique font qu'il est majoritairement transporté sous forme particulaire dans les eaux de surface.

SPÉCIATION, TRANSPORT ET SÉDIMENTATION DU MERCURE DANS LES RIVIÈRES

SPÉCIATION ET TRANSPORT DU MERCURE

La répartition des différentes formes chimiques du mercure dans la colonne d'eau, ou spéciation, est largement influencée par les spécificités géochimiques des différents types d'eaux (voir ci-dessus) en raison de l'affinité de cet élément pour la matière organique et les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse particulièrement.

En Amazonie centrale, dans les rivières d'eaux claires (ROULET *et al.*, 1998 et *à paraître*) et d'eaux noires (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b), la matière organique colloïdale joue un rôle prépondérant dans le transport du fer, de l'aluminium et d'autres métaux dont le mercure.

Dans les eaux noires, l'acidité du pH a pour effet de limiter la fixation du mercure sur la phase solide (SIGG *et al.*, 1992) ; d'après les résultats obtenus pour le Rio Negro (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b), il apparaît que le carbone organique joue un rôle prépondérant dans ce processus. L'affinité de la matière organique pour les métaux et en particulier pour le mercure est due à sa capacité complexante avec le Hg(II). Sous leur forme dissoute, ces métaux, en présence de cations (Ca²⁺ et Mg²⁺) et de substances humiques colloïdales, peuvent coaguler et donc en partie se retrouver dans la fraction particulaire (CHAUVEL *et al.*, 1996 ; MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b).

Dans les eaux claires, la spéciation du mercure semble plus liée au contenu des particules en fer et en aluminium qu'à leur richesse en matière organique (ROULET et al., 1998 ; ROULET et al., à paraître). Ce comportement s'explique par un modèle simple de complexation de surface du Hg avec la fraction minérale particulaire, essentiellement sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium (ROULET et al., à paraître) mais aussi de manganèse (QUÉMERAIS et

al., 1998). En effet, ces oxyhydroxydes présentent une grande surface d'agglomération (*binding surface*) et une grande affinité pour de nombreux métaux traces, ce qui explique la corrélation de leur concentration avec celle du mercure. Un modèle de sorption du mercure sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse a même été avancé (QuÉMERAIS *et al.*, 1998).

Dans les rivières d'eaux blanches, le mercure semble préférentiellement associé à la fraction fine des matières en suspension apportées en grande quantité, principalement en saison des pluies. Cet élément se trouve donc majoritairement sous forme particulaire. La fraction fine est en effet généralement constituée d'argiles auxquelles sont associés les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium.

Ces observations permettent d'affirmer que, dans les zones de production et de transfert des hydrosystèmes, le mercure est majoritairement transporté sous forme particulaire dans les eaux de surface.

SÉDIMENTATION DU MERCURE

Dans l'hydrosystème fluvial, plus à l'aval des zones de production et de transfert, pour lesquelles nous venons de décrire les différents processus à l'origine des apports et du transport de mercure aux rivières, se forme une zone de stockage, constituée de larges plaines alluviales inondables (SCHUMM, 1977). Elles sont constituées par l'accumulation de sédiments transportés puis déposés par le cours d'eau. Ultérieurement, ces sédiments peuvent être repris par l'érosion et entraînés à nouveau par le fleuve. Les trajectoires de ces flux bidirectionnels ne se limitent pas à la dimension transversale, sur le plan horizontal de la surface de la plaine alluviale, mais concernent aussi la dimension verticale dans la mesure où les eaux peuvent s'infiltrer et circuler à travers les alluvions. Des événements brefs et aléatoires, tels que certaines crues, influent aussi bien sur la structure physique de l'hydrosystème que sur les écosystèmes associés. La qualité de l'eau peut également se modifier lors du mélange transversal des eaux fluviales et des eaux de la plaine alluviale, par précipitation de métaux lourds comme le mercure ou au contraire par relargage à partir des sédiments.

On peut distinguer, dans les zones de stockage du bassin amazonien, deux systèmes naturels dans lesquels la réduction des vitesses et l'élargissement du lit favorisent le dépôt des particules transportées par les rivières :

■ les lacs d'embouchure, ou *rias*, formés en amont de la confluence des grandes rivières d'eaux claires (Tapajós et Xingu) avec l'Amazone (effet longitudinal);

■ les plaines d'inondation, ou várzeas, des rivières d'eaux noires (Negro) ou d'eaux blanches telles que le Madeira et ses tributaires et l'Amazone (effet transversal).

Les lacs d'embouchure

Les *rias*, formés à leur embouchure avec l'Amazone, sont caractérisés par des largeurs plus importantes et des vitesses plus lentes que celles de la rivière en amont, favorisant ainsi la sédimentation des particules transportées (SIOLI, 1975). Dans la partie aval du Rio Tapajós, cette zone de sédimentation atteint une centaine de kilomètres de longueur et de 8 à 12 km de largeur. La qualité des matières en suspension varie du *rio* au *ria*, en passant d'un matériel détritique terrigène à un matériel autochtone essentiellement planctonique (ROULET *et al.*, 1998).

Le mercure étant essentiellement transporté adsorbé à la fraction fine des particules, une chute des concentrations en mercure a été observée dans le *ria*, liée à la sédimentation d'une partie de la charge particulaire (ROULET *et al.*, 1998). En saison sèche, ces mêmes auteurs ont constaté, dans les lacs d'inondation de faible profondeur, une augmentation des teneurs en mercure particulaire résultant de la remise en suspension des sédiments de fond sous l'action du vent.

Les plaines d'inondation

Les plaines d'inondation sont particulièrement nombreuses dans le bassin de l'Amazone, mais malheureusement encore très peu étudiées. Leur caractéristique majeure est la dynamique hydrologique engendrée par la variation du niveau des eaux du fleuve. En termes de bilans hydrologique et sédimentaire, les zones d'inondation remplissent deux fonctions : une fonction de stockage temporaire voire définitif des éléments dissous et du matériel particulaire, avec une variation du temps de stockage comprise entre quelques mois (eau et substances dissoutes) et quelques centaines d'années (sédiments), et une fonction de relargage des éléments dissous et des particules de la plaine vers le fleuve, lors des grandes inondations.

En ce qui concerne l'Amazone, les várzeas peuvent d'une part jouer un rôle de filtre sédimentaire, d'autre part favoriser la spéciation de métaux traces par

187

de nouvelles conditions physico-chimiques, et donc le dépôt ou au contraire le relargage de nouvelles espèces chimiques dans le cours de l'Amazone en sortie. Le volume d'eau stocké dans les plaines alluviales en amont d'Óbidos représenterait jusqu'à 20 % de l'écoulement total (RICHEY *et al.*, 1991).

Du point de vue géochimique, deux types de várzeas sont présents en Amazonie centrale : celles aux eaux blanches, riches en matériel dissous et en suspension, avec un pH proche de la neutralité, et celles aux eaux noires, pauvres en matériel particulaire et à pH acide, et contenant de fortes concentrations d'acides humiques et fulviques. Alors que les cours d'eau amazoniens sont considérés comme hétérotrophes, les várzeas présentent une production autotrophe considérable, ce qui aura une incidence sur la forme chimique et le bilan des espèces dissoutes, notamment pour les éléments qui présentent des formes méthylées (As, Pb, Se, Hg...). Le fonctionnement trophique des várzeas dépend des caractéristiques locales comme la morphologie, les précipitations, la biogéochimie du système, ainsi que des apports en nutriments. De plus, l'alternance, sur un cycle annuel, d'une période d'eaux noires et d'une période d'eaux blanches favorise les réactions d'oxydoréduction et les échanges entre phases dissoute et particulaire.

Une étude concernant les variations saisonnières des concentrations à Óbidos a montré que, pour des éléments tels que le fer, le manganèse ou l'arsenic, les maxima de concentrations dissoutes présentaient un décalage de plusieurs semaines par rapport au maximum hydrologique (SEYLER *et al.*, 1998). Ce déphasage a été interprété comme étant dû à l'influence de l'arrivée à Óbidos des eaux ayant séjourné dans les *várzeas* où des conditions biogéochimiques différentes ont permis une remobilisation des éléments associés à la phase particulaire. De plus, une grande partie de la matière organique « réactive » semble être produite et introduite dans le fleuve par les zones humides.

Dans les bassins versants où les activités humaines sur les surfaces terrestres sont intenses, les sédiments récents déposés au fond des lacs des plaines d'inondation présentent une augmentation des concentrations en Hg par rapport aux sédiments plus anciens. Cette augmentation est le résultat d'une sédimentation accrue de particules fines riches en oxydes et en Hg, provenant des sols des bassins versants.

Par ailleurs, les várzeas, nombreuses dans le bassin amazonien, offrent des conditions physico-chimiques propices à la méthylation du mercure et donc à la contamination des écosystèmes dans des environnements aquatiques non affectés directement par les activités d'orpaillage (ROULET *et al.*, 2000). C'est en effet sous sa forme méthylée que le mercure devient un agent extrêmement toxique dans la chaîne alimentaire, et donc responsable de l'intoxication de communautés installées sur les berges de rivières contaminées, et fortes consommatrices de poisson (MALM *et al.*, 1990 ; LEBEL *et al.*, 1999 ; MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 2000 a).

LES ZONES DE MÉLANGE

Mélange des eaux noires et des eaux blanches

D'après les premiers résultats obtenus pour l'Amazone en septembre 1997, dans la zone de mélange des eaux noires et des eaux blanches (MAURICE-BOURGOIN *et al.*, 1999 b), les eaux des rivières Negro et Solimões demandent entre 25 et 100 km pour se mélanger, selon les bilans isotopiques et les résultats hydrologiques. En phase de décrue, le Rio Solimões, avec un débit deux fois et demie supérieur à celui du Rio Negro, a creusé un canal près de deux fois plus profond que celui creusé par le Rio Negro, ce qui limite physiquement le mélange des eaux.

En ce qui concerne l'évolution des concentrations en mercure, on peut observer une nette diminution au point le plus proche de la confluence puisque les concentrations en mercure total chutent de 62 % en rive droite par rapport à celles du Rio Solimões et de 52 % en rive gauche par rapport à celles du Rio Negro. Un calcul simple de dilution permet d'avancer que, si le mercure était conservatif à l'aval de cette confluence, la concentration en mercure total de l'Amazone serait de 12,25 ng/l ; or les concentrations mesurées sont de 4 ng/l en rive droite et de 8,7 ng/l en rive gauche. Cette « perte » nette de mercure est attribuable à la chute brusque du mercure sous forme particulaire. En rive droite, la concentration de mercure particulaire est très faible alors qu'elle atteint 400 ng/g en rive gauche, soit cinq fois moins que dans les eaux de surface du Rio Negro. En termes de flux de Hg, les apports du Rio Negro et du Rio Solimões sont respectivement de 39 et 55 kg par jour alors que, 60 km à l'aval de cette confluence, ce flux n'est plus que de 73 kg, soit une perte de 5 kg par jour en mercure dissous et de 15 kg par jour en mercure particulaire.



Dans les eaux noires du Rio Negro, le mercure, comme d'autres métaux, est principalement complexé à la fraction colloïdale du carbone organique ; la réaction de cette fraction à la confluence des eaux noires et des eaux blanches, à la suite du brusque changement des conditions physico-chimiques de l'eau, est à relier avec le comportement du Hg. Cette perte de mercure est imputable à la perte de carbone organique également observée à l'aval de la confluence. Le mercure a très probablement floculé avec la fraction organique colloïdale et sédimenté dans la zone de mélange ; la sédimentation étant favorisée par une diminution importante des débits au cours de la campagne (perte journalière de 1 515 m³/s).

Le mercure particulaire semble donc étroitement lié au carbone organique et non aux suspensions minérales car, dans la zone de mélange, l'évolution du Hg particulaire est inversement proportionnelle à celle des matières en suspension (fig. 5).

En l'absence d'apports anthropiques et en dehors des situations de crue, dans les zones de mélange, le comportement du mercure est principalement conditionné par le carbone organique colloïdal et particulaire (fig. 6).

Mélange des eaux blanches et des eaux claires

D'après l'étude réalisée par ROULET et al. (1998) à la confluence du Tapajós avec l'Amazone, il apparaît que les eaux claires sont à l'origine d'une dilution



de l'importante charge sédimentaire apportée par l'Amazone, réduisant ainsi les concentrations en mercure particulaire relativement élevées mesurées dans le fleuve.

Mélange des eaux noires et des eaux claires

Très peu de documentation est publiée sur ce cas spécifique. WALKER (1992) a observé, comme dans la zone de mélange entre eaux noires et eaux blanches, qu'à l'interface des eaux noires et des eaux claires il pouvait y avoir floculation des argiles en suspension et par conséquent enrichissement des sédiments. On peut donc penser que le mercure, essentiellement transporté dans les eaux noires sous forme complexée à la matière organique colloïdale principalement, peut floculer et sédimenter dans la zone de mélange avec les eaux claires.



L'AMPLIFICATION DE LA MOBILISATION DU MERCURE DU SOL PAR LES ACTIVITÉS ANTHROPIQUES

Selon le type de rivière, dans les eaux claires et les eaux blanches plus spécifiquement, les plus fortes concentrations de Hg dans l'eau sont observées dans les bassins versants où une perturbation d'origine anthropique augmente l'érosion et le transport des particules en suspension dans l'eau. La fragilité des sols amazoniens accentue les effets des diverses activités d'exploitation des surfaces terrestres. L'une de ces activités humaines majeures, à l'origine d'une accélération du processus d'érosion, est le déboisement.

LE DÉBOISEMENT

En Amazonie, le taux de déboisement est l'un des plus élevés du monde tropical. Il s'agit en effet du plus grand massif forestier tropical de la planète, qui s'étend sur environ 5,8 millions de kilomètres carrés, dont plus de 60 % se trouvent en territoire brésilien. Le déboisement est largement utilisé par les grands éleveurs (*fazendeiros*), les exploitants de bois, les orpailleurs et les petits agriculteurs qui pratiquent généralement la culture sur brûlis après déboisement. On estime que, en 1998, environ 15 % de la forêt amazonienne brésilienne ont été défrichés (LENA, 1999). En août 1996, les superficies défrichées atteignaient 517 069 km² (fig. 7).

Si les actions de déforestation ont une influence négligeable sur l'augmentation des concentrations de mercure atmosphérique dans le bassin amazonien (LACERDA, 1995; ROULET *et al.*, 1999), en revanche, leur influence sur les processus de lessivage des sols est importante et peut contribuer à l'augmentation de ces concentrations dans les eaux de surface de sous-bassins versants amazoniens non affectés par les activités d'orpaillage.

L'impact des activités anthropiques se manifeste par de plus fortes concentrations de Hg dans l'eau ; ces dernières sont proportionnelles aux concentrations de matériel érodé et transporté sous forme de particules en suspension dans les rivières.

LE CAS PARTICULIER DE L'ORPAILLAGE

En aval des centres d'orpaillage, le Hg présent dans l'eau provient essentiellement des particules en suspension issues de l'érosion intense des sols et



des sédiments du bassin versant plutôt que du Hg directement relargué par les activités d'orpaillage. Au cours de l'extraction de l'or alluvial, les mineurs détournent d'énormes quantités d'eau pour séparer la fraction fine de la fraction grossière. Ainsi, chaque jour, ils modifient les lits des cours d'eau, remettent en suspension des tonnes de sédiments, en particulier dans les petits bassins. Des études réalisées dans un tributaire du Tapajós, caractérisé par d'importantes activités d'orpaillage, montrent que le mercure associé aux particules dépasse de 200 à 600 fois les concentrations analysées dans la fraction dissoute dans des zones exemptes de toute action anthropique (TELMER *et al.*, 1999). Nos résultats, obtenus dans de petites rivières andines en Bolivie, situées au pied des glaciers mais utilisées pour le lavage des particules extraites de nombreuses mines aux alentours, montrent des teneurs en mercure particulaire atteignant des valeurs record – jusqu'à 150 µg/g, soit 1 000 fois

plus que la normale – et des concentrations en mercure total comprises entre 1 800 et 3 500 ng/l. Ces ruisseaux ont de faibles débits et leurs particules proviennent pour l'essentiel des activités d'orpaillage.

AUTRES ACTIONS ANTHROPIQUES FAVORISANT L'ÉROSION : CONSÉQUENCES SUR LE RELARGAGE DU MERCURE DANS LES RIVIÈRES

Pour mesurer l'influence de l'érosion sur le relargage du Hg dans les rivières, un suivi mensuel des matières en suspension, des éléments majeurs et du mercure a été réalisé par une équipe de l'IRD (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000 b) dans deux tributaires andins du Rio Madeira : le Rio Coroico, une rivière andine d'eaux claires à l'origine, et le Rio Beni à sa formation, dans la zone de transition entre le piémont andin et la plaine amazonienne. Le bassin du Rio Coroico est perturbé par des actions anthropiques majeures : la construction d'une importante route de montagne et la pratique, de plus en plus répandue, de la culture sur brûlis sur les flancs andins. Dans ces deux rivières, on observe clairement un contrôle hydrologique dans la variation saisonnière des concentrations en mercure dissous et total (fig. 8). On enregistre les maximums de Hg dissous au cours des premières crues alors que les maximums de Hg total et particulaire coïncident avec le pic de crue. Ces pics de concentration en Hg dissous au cours de l'amorce de la phase de montée de crue peuvent correspondre au phénomène de « chasse » par l'onde de crue des eaux stockées en dehors du réseau de drainage dans les sols, nappes perchées ou laisses (écoulement de subsurface). Au maximum de la crue, les concentrations en Hg total mesurées dans le Rio Coroico et le Rio Beni sont respectivement huit à vingt fois supérieures à celles mesurées en saison sèche, avec des valeurs de plus de 100 ng/l.

Les particules arrachées aux massifs andins au cours des crues tendent à s'appauvrir en Hg avec l'augmentation de la charge turbide, et ce par dilution (fig. 9), même si, au cours de la crue, les concentrations en Hg total et particulaire (en ng/l) augmentent avec les matières en suspension.

Il apparaît clairement que le facteur principal de contrôle des concentrations en Hg dans les tributaires andins de l'Amazone est le processus d'érosion, favorisé naturellement par de très fortes pentes, et accéléré par certaines activités humaines telles que le déboisement avant culture, l'exploitation minière



/đu) 6H





ou la construction de routes. En conséquence, les concentrations de Hg observées dans les milieux aquatiques peuvent autant être le résultat de processus géochimiques naturels, essentiellement liés à la podzolisation et à l'érosion des sols, que de perturbations anthropiques accélérant ces processus. L'érosion des sols est en effet responsable d'un important relargage de Hg vers les milieux aquatiques ; cet élément étant essentiellement adsorbé sur les particules en suspension et naturellement accumulé dans les sols amazoniens.

CONCLUSION

Un des processus majeurs à l'origine des concentrations non négligeables de mercure mesurées dans les eaux de surface du bassin amazonien est l'érosion des sols.

Le mercure est essentiellement relargué dans l'hydrosystème au cours des crues et il est préférentiellement adsorbé et donc transporté sur la fraction fine des particules en suspension. L'influence des actions de déforestation sur les processus de lessivage des sols est primordiale et contribue à l'augmentation des concentrations de mercure dans les eaux de surface de sous-bassins versants amazoniens non affectés par les activités d'orpaillage.



Il apparaît que le mercure émis par les opérations d'explicitation aurifère dans les têtes de bassin ne contamine pas directement les grandes rivières concernées ; en revanche, cette contamination d'origine naturelle et anthropique est perceptible plus en aval. La contamination de ces sous-bassins exploités pour leur or alluvial tient plus à la remise en suspension de milliers de tonnes de sédiments dans les rivières au cours des opérations minières qu'au relargage du Hg lui-même.

La concentration et la distribution dans la colonne d'eau du mercure entre les phases dissoute et particulaire sont largement influencées par les caractéristiques géochimiques de chaque type d'eaux (noires, blanches ou claires) et par la nature de ses liaisons avec la matière organique et les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse principalement.

Les zones d'inondation ou várzeas, nombreuses dans le bassin amazonien, présentent des conditions physico-chimiques propices à la méthylation du mercure et donc à la contamination des écosystèmes aquatiques. C'est en effet sous sa forme méthylée que le mercure devient un agent extrêmement toxique dans la chaîne alimentaire.

[Références bibliographiques]

- ALHERS W.W., REID M.R., KIM J.P., HUNTER K.A., 1990. Contamination-free sample collection and handling protocols for trace elements in natural freshwaters. *Austr. J. Mar. Freshwater Res.*, 41: 713-720.
- AMOROS C., PETTS G.E., 1993. Hydrosystèmes fluviaux. Paris, Masson, 300 p.
- AMYOT M., MIERLE G., LEAN D., MCQUEEN D., 1997. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (5): 975-987.
- BABY P., ROCHAT P., MASCLE G., HÉRAIL G., 1997. Neogene shortening contribu-

tion to crustal thickening in the back arc of the Central Andes. *Geology*, 25 (10): 883-886.

- BENEDETTI M., BOULÈGUE J., MOUNIER S., BENAIM J.Y., FILIZOLA N., SEYLER P., 1999. « Metal ions transport by colloids in the Amazon basin ». *In Guyot* J.-L. (éd.).
- BENES P., HAVLIK B., 1979. « Speciation of mercury in natural waters ». In NRIAGU J.O. (éd.): The biogeochemistry of mercury in the environment, Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press: 175-202.
- BENJAMIN M.T., JOHNSON N.M., NAESER C.W., 1987. Recent rapid uplift in the

Bolivian Andes : evidence from fissiontrack dating. *Geology*, 15 : 680-683.

- CHAUVEL A., WALKER J., LUCAS Y., 1996. Sedimentation and pedogenesis in a central Amazonian blackwater basin. *Biogeochemistry*, 33: 77-95.
- COQUERY M., 1994. Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier. Thèse doct., univ. Paris-VI, 212 p.
- COSSA D., SANJUAN J., CLOUD J., STOCKWELL P.B., CORNS W., 1995. Automated technique for mercury determination at sub-nanogram per litre levels in natural waters. J. Anal. At. Spectrom., 10: 287-291.
- COSSA D., COQUERY M., GOBEIL C., MARTIN J.-M., 1996. « Mercury fluxes at the ocean margins ». In BAYENS W. et al. (éd.) : Global and regional mercury cycles : sources, fluxes and mass balances, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers : 229-247.
- DE BREM P., MAURICE-BOURGOIN L., 1997. Bolivie : les risques du mercure. *Eurêka*, 20 : 40-45.
- DEWALLE D.R., SWISTOCK B.R., SHARPE W.E., 1988. Three component tracer model for stormflow on a small Appalachian forested catchment. J. Hydrol., 104 : 301-310.
- DUNNE T., 1978. « Field studies of hillslope flow processes ». In KIRBY M.J. (éd.) : Hillslope hydrology, Chichester, John Wiley and Sons.
- DUNNE T., MERTES L.A.K., MEADE R.H., RICHEY J.E., FORSBERG B.R., 1998. Exchanges of sediment transport between the floodplain and channel of the Amazon river in Brazil. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 110 (4) : 450-467.
- EYROLLE F., BENEDETTI M., BENAIM J.Y., FÉVRIER D., 1996. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major

elements and trace elements in small tropical catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 3643-3656.

- EYROLLE F., FÉVRIER D., BENAIM J.Y., 1993. Etude par DPASV de l'aptitude de la matière organique colloïdale à fixer et transporter les métaux : exemples de bassins versants en zone tropicale. Environ. Technol., 14 : 707-717.
- FADINI P.S., JARDIM W.F., 1999. « Levels of mercury in Negro river basin in Amazon, Brazil ». In BARBOSA J.P., MELAMED R., VILLAS-BOAS R. (éd.) : Proceedings of the Fifth International Conference on Mercury as a global pollutant (May 23-27 1999, Rio de Janeiro, Brasil), Book of abstracts, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral.
- FITZGERALD W., 1995. Is mercury increasing in the atmosphere ? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). Water Air Soil Pollut., 80: 245-254.
- Guyor J.-L., 1993. Hydrogéochimie des fleuves de l'Amazonie bolivienne. Thèse doct., Orstom, 261 p.
- GUYOT J.-L. (éd.), 1999. Manaus' 99. Hydrological and geochemical processes in large scale river basins. Manaus, HiBAm Project (CD-Rom).
- GUYOT J.-L., JOUANNEAU J.-M., QUINTANILLA J., WASSON J.G., 1993. Les flux de matières dissoutes et particulaires exportés des Andes par le Rio Beni (Amazonie bolivienne) en période de crue. *Geodinamica Acta*, 6 (4) : 233-241.
- GUYOT J.-L., CALLÈDE J., COCHONNEAU G., FILIZOLA N., GUIMARÀES V., KOSUTH P., MOLINIER M., DE OLIVEIRA E., SEYLER F., SEYLER P., 1999. « Caractéristiques hydrologiques du bassin amazonien ». In GUYOT J.-L. (éd.).

INPE-MCT/IBAMA-MMA, 1998. Desflorestamento 1995-1997, Brasilia.

- JUNK W.J., BAYLEY P.B., SPARKS R.E., 1989. « The flood pulse concept in river floodplain systems ». In Dodge D.P. (éd.) : International Large River Symposium, Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci., 106 : 110-127.
- KÜCHLER I.L., MIEKELEY N., FORSBERG B.R., 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. Sci. Total Environ., 156 : 207-216.
- LACERDA D.L., 1995. Amazon mercury emissions. Nature, 374 : 20-21.
- LACERDA D.L., PFEIFFER W.C., TEIXEIRA OTT A., DA SILVEIRA E.G., 1989. Mercury contamination in the Madeira River, Amazon. Hg inputs to the environment. *Biotropica*, 21 (1): 91-93.
- LANGSTON W.J., 1982. The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves. J. Mar. Biol. Assoc. U.K., 62: 667-684.
- LEBEL J., ROULET M., MERGLER D., LUCOTTE M., LARRIBE F., 1999. Fish diet and mercury exposure in a riparian Amazonian population. Water Air Soil Pollut., 97: 31-44.
- LEENHEER J.A., SANTOS U.M., 1980. Considerações sobre os processos de sedimentação na agua preta acida do rio Negro (Amazônia Central). Acta Amazonica, 10 (2): 343-355.
- Lena P., 1999. « La forêt amazonienne : un enjeu politique et social contemporain ». In : La forêt-monde en question, Paris, Orstom, coll. Autrepart : 97-120.
- LUCAS Y., NAHON D., CORNU S., EYROLLE F., 1996. Genèse et fonctionnement des

sols en milieu équatorial. C.R. Acad. Sci. Paris, 322, sér. IIa : 1-16.

- MALM O., PFEIFFER W.C., SOUZA C.M.M., REUTHER R., 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. Ambio, 19 (1): 11-15.
- MASON R.P., FITZGERALD W.F., MOREL F.F.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury : Anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (15) : 3191-3198.
- MASON R.P., MOREL F.M.M., HEMOND H.F., 1995. The role of microorganisms in elemental formation in natural waters. Water Air Soil Pollut., 80: 165-178.
- MAURICE-BOURGOIN L., GUYOT J.-L., SEYLER P., COURAU P., FILIZOLA N., QUINTANILLA J., 1997. « Répartition des teneurs en mercure dans les eaux de surface du bassin du Madeira, des Andes à l'Amazone ». In WEBB B. (éd.) : Freshwater contamination, Wallingford, IAHS Press : 85-92.
- MAURICE-BOURGOIN L., QUIRIGA I., GUYOT J.-L., MALM O., 1999 a. Mercury pollution in the upper Beni River basin, Bolivia. Ambio, 28 (4): 302-306.
- MAURICE-BOURGOIN L., QUÉMERAIS B., GUYOT J.-L., SEYLER P., 1999 b. « Transport and behaviour of total mercury in the Amazon River at the confluence of black and white waters ». In GUYOT J.-L. (éd.).
- MAURICE-BOURGOIN L., QUIFOGA I., CHINCHERROS J., COURAU P., 2000 a. Mercury distribution in waters and fishes of the Upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *Sci. Total Environ.*, 260 : 73-86.
- MAURICE-BOURGOIN L., FRAIZY P., ALANOCA L., SEYLER P., GUYOT J.-L., 2000 b. « Hydrological control on the temporal

variability of mercury in surface waters of the Upper Madeira basin, Bolivia ». In NRIAGU J. (éd.) : 25th International Conference on Heavy metals in the environment, Ann Arbor, University of Michigan, School of Public Health, Contribution 1282 (CD-Rom).

- MEADE R.H., DUNNE T., RICHEY J.E., SANTOS U.M., SALATI E., 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science*, 228 : 488-490.
- MEILI M., 1997. « Mercury in lakes and rivers ». In SIGEL A., SIGEL H. (éd.) : Metal ions in biological systems. Vol. 34. Mercury and its effects on environment and biology, New York, Marcel Dekker : 21-51.
- MERTES L.A.K., DUNNE T., MARTINELLI L.A., 1996. Channel floodplain geomorphology along the Solimões-Amazon river, Brazil. Geol. Soc. Am. Bull., 108 (9): 1089-1107.
- MOLINIER M., GUYOT J.-L., CALLÈDE J., GUIMARÀES V., OLIVEIRA E., FILIZOLA N., 1997. « Hydrologie du bassin amazonien ». In THÉRY H. (éd.) : Environnement et développement en Amazonie brésilienne, Paris, Belin : 24-41.
- MOREIRA-TURCQ P.F., SEYLER P., GUYOT J.-L., ETCHEBER H., 1999. « Characterisation of suspended particulate and dissolved adsorbed organic matter in Amazon River ». *In* GUYOT J.-L. (éd.).
- NRIAGU, J.O., 1993. « Mercury pollution from silver mining in colonial South America ». In ABRÃO J.J., WASSERMAN J.C., SILVA-FILHO E.V. (éd.) : Proceedings. Perspectives for environmental geochemistry in tropical countries, Niteroi, Brazil : 365-368.
- NRIAGU J.O., 1996. A history of global metal pollution. Science, 272 : 223-224.

- NRIAGU J.O., PFEIFFER W.C., MALM O., DE SOUZA C.M.M., MIERLF G., 1992. Mercury pollution in Brazil. Nature, 356 : 389.
- OLIVRY J.-C., BRICQUET J.-P., LARAQUE A., GUYOT J.-L., BOURGES J., ROCHE M.-A., 1995. « Flux liquides, dissous et particulaires de deux grands bassins intertropicaux : le Congo à Brazzaville et le Rio Madeira à Villabella ». In OLIVRY J.-C., BOULÈGUE J. (éd.) : Grands bassins fluviaux périatlantiques, Paris, Orstom, coll. Colloques et séminaires : 345-355.
- PATEL N., MOUNIER S., GUYOT J.-L., BENAMOU C., BENAIM J.-Y., 1999. Fluxes of dissolved and colloidal organic carbon along the Purus and Amazonas rivers (Brazil). Sci. Total Environ., 229 : 53-64.
- PFEIFFER W.C., LACERDA L.D., MALM O., SOUSA C.M.M., SILVEIRA E.G., BASTOS W.R., 1989. Mercury concentrations in inland waters of Rondônia, Amazon, Brazil. Sci. Total Environ., 87-88 : 233-240.
- PFEIFFER W.C., LACERDA L.D., MALM O., SOUSA C.M.M., SILVEIRA E.G., BASTOS W.R., 1991. Mercury in the Madeira river ecosystem, Rondônia, Brazil. For. Ecol. Management, 38: 239-245.
- PFEIFFER W.C., LACERDA L.D., SALOMONS W., MALM O., 1993. Environmental fate of mercury from gold-mining in the Brazilian Amazon. *Environ. Rev.*, 1 : 26-37.
- QUÉMERAIS B., COSSA D., RONDEAU B., PHAM T.T., FORTIN B., 1998. Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River. *Sci. Total Environ.*, 213 : 193-201.
- RAE J.E., ASTON S.R., 1982. The role of suspended solids in the estuarine geochemistry of mercury. *Water Res.*, 16: 649-654.
- RICHEY J.E., VICTORIA R.L., SALATI E., FORSBERG B.R., 1991. « The biogeochemistry of



a major river system : the Amazon case study ». In DEGENS E.T., KEMPE S., RICHEY J.E. (éd.) : Biochemistry of major world rivers, Chichester, SCOPE, John Wiley and Sons : 57-74.

- ROCHE M.A., FERNANDEZ C., ABASTO N., 1990. Mapa de precipitación anual de Bolivia, 1/5 000 000. La Paz, PHICAB.
- ROULET M., LUCOTTE M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a dense tropical forest in French Guyana. *Water Air Soil Pollut.*, 80: 1079-1088.
- ROULET M., LUCOTTE M., CANUEL R., RHÉAULT I., TRAN S., DE FREITOS GOG Y.G., FARELLA N., SOUZA DO VALE R., SOUSA PASSOS C.J., DE JESUS DA SILVA E., MERGLER D., AMORIM M., 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós river basin, Brazilian Amazon. Sci. Total Environ., 231: 203-211.
- ROULET M., LUCOTTE M., FARELLA N., SERIQUE G., COELHO H., SOUSA PASSOS C.J., DE JESUS DA SILVA E., SCAVONE DE ANDRADE P., MERGLER D., GUIMARÃES J.R.D., AMORIN M., 1999. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. Water Air Soil Pollut., 112: 297-313.
- ROULET M., LUCOTTE M., GUIMARÄES J.R.D., RHÉAULT I., 2000. Methylmercury in water, seston and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajós river, Brazil. Sci. Total Environ., 261 (1-3): 43-59.
- ROULET M., LUCOTTE M., CANUEL R., FARELLA N., DE FREITOS GOG Y.G., PACHECO PELEJA J.R., GUIMARÄES J.R.D., MERGLER D., AMORIM M., à paraître. Spatio-temporal geochemistry of mercury in water of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil. Limnol. Oceanogr.

- SALATI E., MARQUES J., 1934. « Climatology of the Amazon region ». In SIOLI H. (éd.): The Amazon. Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin, Dordrecht, W. Junk: 85-126.
- SCHUMM S.A., 1977. The fluvial system. New York, J. Wiley and Sons, 338 p.
- SEYLER P., GUYOT J.-L., ELBAZ-POULICHET F., FILIZOLA N., BOAVENTURA G., 1998. « Hydrological control on the temporal variability of trace element concentration in the Amazon river ». In DUPRÉ B. (éd.) : Chemical and physical weathering, Goldschmidt Conference, Toulouse, septembre 1998.
- SIGG L., STUMM W., BEHRA P., 1992. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Paris, Masson, 391 p.
- SIOLI H., 1975. « Amazon tributaries and drainage basins ». In HASLER A.D. (éd.) : Coupling of land and water systems, New York, Springer-Verlag : 199-213.
- TELMER K., COSTA M., ARAUJO E.S., ANGELICA R.S., MAURICE Y., 1999. « Mercury in the Tapajós river basin. The significance of suspended sediments from alluvial gold-mining, Pará, Brazilian Amazon ». In Guyot J.-L. (éd.).
- VANDAL G.M., FITZGERALD W.F., BOUTRON C.F., CANDELONE J.P., 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years. *Nature*, 362 : 621-623.
- VINSON D.S., BONZONGO J.C., LYONS W.B., LECHLER P., MILLER J., LACERDA L.D., 1997. « Gold-mining and mercury pollution in the Amazon river system, Brazil : Hg level in surface waters of the Madeira rivers from Porto Velho to the confluence with the Amazon

river ». In : American Geophysical Union, 1997 Fall meeting, EOS Transactions, 78 (46) : F199.

- VEIGA M.M., MEECH J.A., OPATE N., 1994. Mercury pollution from deforestation. *Nature*, 368 : 816-817.
- WALKER I., 1992. The benthic litter habitat with its sediment load in the inundation forest of the Central Amazonian river Taruma Mirim. *Amazoniana*: 143-153.
- ZEIDEMANN V.K., 1998. A geoquímica de mercúrio em solos da bacia do rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio.

Dissertação de Mestre em Ciências Biológicas, INPA-UA, Manaus, 75 p.

201

ZEIDEMANN V.K., FORSBERG B.R., ROULET M., LUCOTTE M., JARDIM W.F., 1999. « The geochemistry of mercury in soils of the Negro river basin (Brazilian Amazon) and its role in the regional mercury cycle ». In BARBOSA J.P., MELAMED R., VILLAS-BOAS R. (éd.) : Proceedings of the Fifth International Conference on Mercury as a global pollutant (May 23-27 1999, Rio de Janeiro, Brasil), Book of abstracts, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral : 561.