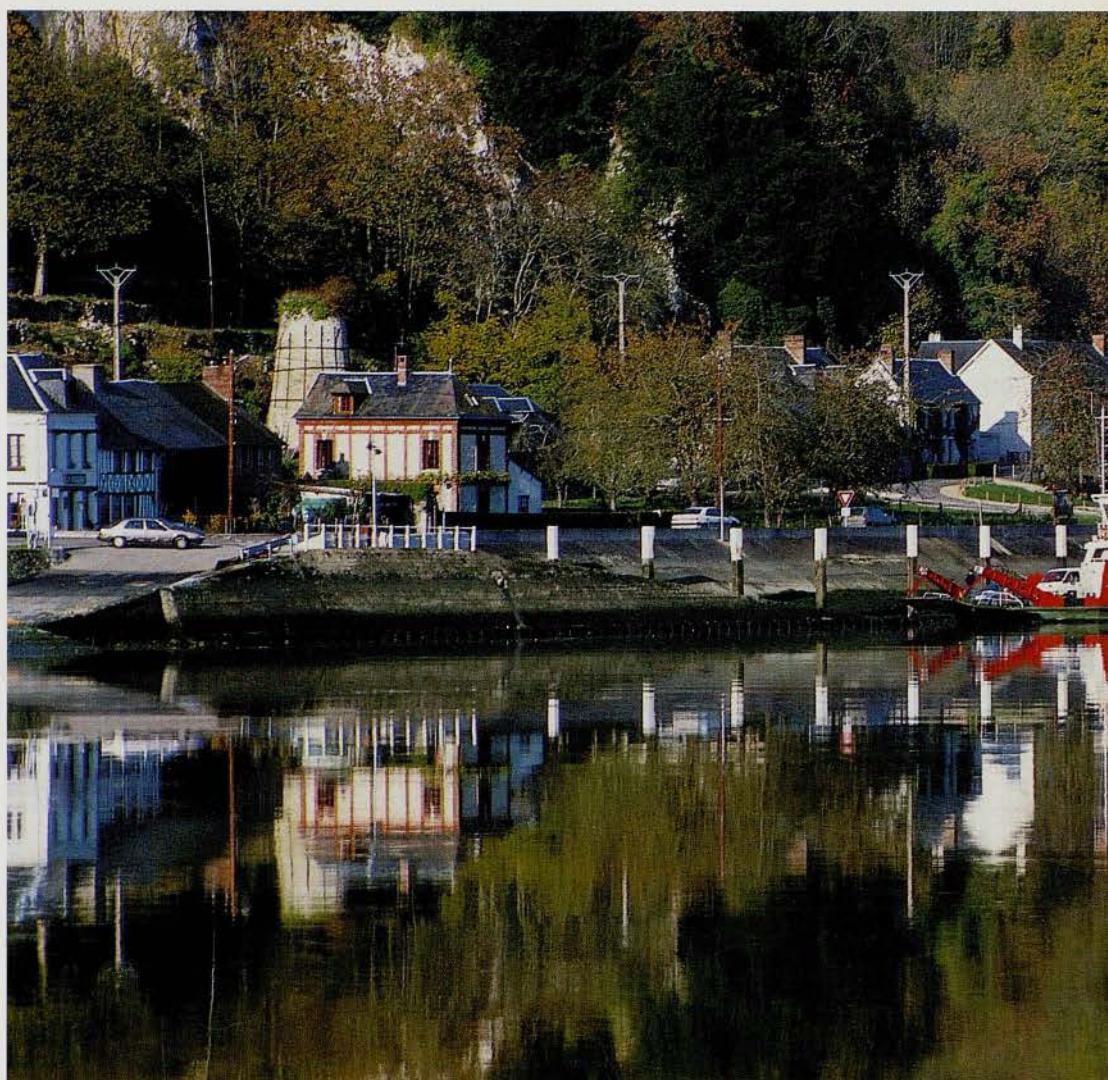


Programme scientifique Seine-Aval

8 • La contamination métallique

Coordinateur
Jean-François Chiffolleau

8 - La contamination
métallique



8

Programme scientifique
Seine-Aval

561
RES



Ifremer





Présentation du programme Seine-Aval

Seine-Aval est un programme d'études et de recherches interdisciplinaires à caractère appliqué sur l'estuaire de la Seine qui a débuté en 1995. La zone d'étude couvre les 160 km de Poses (en amont de Rouen) à la baie de Seine.

Il réunit plus d'une centaine de chercheurs dans des disciplines aussi diverses que la physique, la géologie, la chimie, l'écologie, l'écotoxicologie, appartenant à plus d'une vingtaine de laboratoires répartis sur l'ensemble du territoire national et en Belgique.

Le programme Seine-Aval est piloté par un comité exécutif constitué par un directeur, M. Louis-Alexandre Romaña, et trois membres, MM. Daniel Cossa, Ghislain de Marsily et Robert Meyer.

Les objectifs principaux fixés au programme Seine-Aval sont de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien et de développer des outils d'aide à la décision pour les acteurs régionaux et nationaux :

- dans l'optique d'une restauration de la qualité des eaux de la Seine et de la préservation des milieux naturels de la vallée,
- dans le souci de concilier les différents usages identifiés.

Pour structurer la démarche opérationnelle, quatre axes de recherche ont été développés :

▮ **Hydrodynamique et transport sédimentaire** : sont concernés le régime des eaux, l'érosion et la sédimentation. Ces processus ont une incidence directe sur la formation du bouchon

vaseux, phénomène majeur pour le fonctionnement du système estuarien. Cet axe permet aussi de comprendre le transport et le devenir des contaminants qu'ils soient chimiques ou biologiques ;

▮ **Microbiologie et oxygénation** : ont été étudiés les organismes microscopiques jouant un rôle essentiel dans le maintien de la qualité de l'eau, notamment le taux d'oxygène dissous qui connaît de graves déficits en période estivale. Sont concernés aussi les germes d'intérêt sanitaire ;

▮ **Dynamique des contaminants** : on cherche la détermination des niveaux de concentrations des contaminants chimiques et à mieux connaître les processus régissant le comportement de certaines espèces chimiques dans l'estuaire ainsi qu'à développer et intégrer la modélisation biogéochimique aux modèles hydro-sédimentaires ;

▮ **Édifices biologiques** : le constat de l'état biologique de l'estuaire, l'étude des relations trophiques entre les organismes vivants, la bioaccumulation le long de certaines chaînes alimentaires font partie de ce thème. Cela a impliqué de connaître l'état des populations, d'évaluer leur niveau de contamination et d'apprécier les effets de cette contamination sur les organismes (poissons, mollusques bivalves, etc.).

En outre, un important travail de modélisation mathématique a permis d'intégrer les données obtenues dans ces différents domaines. La traduction, sous une forme synthétique et simplifiée, des mécanismes étudiés permet de produire, dans la mesure du possible, des outils descriptifs et prédictifs du fonctionnement de cet écosystème continuellement en cours de réaménagements.



Partenaires du programme Seine-Aval

Le programme scientifique Seine-Aval est inscrit au contrat de plan État-Région de Haute-Normandie et au contrat de plan interrégional du Bassin parisien.

Les travaux et recherches réalisés dans ce cadre sont financés par les partenaires suivants :

▮ la Région Haute-Normandie (maître d'ouvrage) et les autres Régions du Bassin parisien (Ile-de-France, Basse-Normandie, Pays de la Loire, Centre, Picardie, Champagne-Ardenne, Bourgogne) ;

▮ le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement ;

▮ les industriels de Haute-Normandie ;

▮ l'agence de l'Eau Seine-Normandie.



Moyens nautiques

Les moyens nautiques sont fournis par les partenaires suivants :

▮ l'Ifremer ;

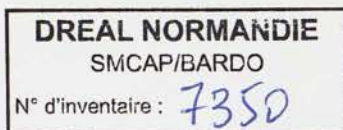
▮ l'Insu/CNRS ;

▮ la cellule antipollution de la Seine.

Ifremer



pollution eau



La contamination métallique

Coordinateur : Jean-François Chiffolleau⁽¹⁾

En collaboration avec : Didier Claisse⁽¹⁾, Daniel Cossa⁽¹⁾,
André Ficht⁽²⁾, Jean-Louis Gonzalez⁽³⁾, Thierry Guyot⁽⁴⁾,
Pierre Michel⁽¹⁾, Pierre Miramand⁽⁴⁾, Cécile Oger⁽⁵⁾,
Fabienne Petit⁽⁵⁾

(1) Ifremer Nantes, Del/pc

(2) Cellule antipollution, service de la navigation de la Seine

(3) Ifremer Toulon, Del/pc

(4) Université de La Rochelle, laboratoire de biologie et biochimie

(5) Université de Rouen, laboratoire de microbiologie du froid

Sommaire

Introduction	3	Chapitre III - Les contaminants métalliques chez les organismes vivants	
Chapitre I - Les programmes de suivi dans l'estuaire de la Seine : des bases de données incontournables		Le réseau trophique du flet et du bar	32
Le RNO, réseau national d'observation de la qualité du milieu marin	5	Transfert de contaminants métalliques dans les réseaux trophiques	32
Le suivi de la cellule antipollution (service de la navigation de la Seine)	9	Distribution spatiale de la contamination des organismes vivants	34
Une contamination métallique de rang mondial	12	Que devient la flore bactérienne dans ce contexte métallique ?	35
L'étude pilote des apports en contaminants par la Seine	13	Conclusions et perspectives	37
D'où viennent tous ces métaux ?	16	Références bibliographiques	38
Chapitre II - Les contaminants métalliques dans la colonne d'eau estuarienne		Glossaire	39
Distribution longitudinale des contaminants	17		
Caractéristiques de la phase particulaire	18		
Les contaminants dans la phase particulaire	19		
Les contaminants dans la phase dissoute	22		
La salinité et la turbidité : des gradients qui influencent les distributions et modifient les flux de contaminants	24		
La distribution des métaux dissous, résultat de 8 campagnes dans l'estuaire	24		
Les expériences en laboratoire : une contribution à la compréhension des processus	26		
Les flux nets de contaminants estuariens	28		
Rôle de l'activité biologique dans le comportement d'un contaminant particulier : l'arsenic	30		

Introduction

Les métaux que nous connaissons tous (le fer, l'aluminium, le cuivre, le plomb, le zinc, l'argent et l'or...) sont des corps simples, doués d'un éclat particulier (l'éclat métallique), bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont abondamment utilisés par l'homme depuis l'Antiquité, d'abord pour sa survie, puis son confort et ses loisirs.

Si les métaux sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments), nombre d'entre eux sont cependant toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Les composés métalliques ont une toxicité variable selon leur nature et leur voie de pénétration (ingestion, respiration, contact avec la peau). Trois de ces métaux sont à ce jour considérés comme étant cancérigènes : l'arsenic, le chrome et le nickel.

On parle généralement de « *métaux lourds* » pour les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 kg par décimètre cube. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes. Cependant, il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (l'arsenic par exemple). Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« *éléments en traces métalliques (ETM)* » ou par extension « *éléments traces* » ou « *métaux traces* ».

Les métaux sont des composants naturels de l'écorce terrestre dans laquelle on les rencontre généralement sous forme de minerais, associés entre eux et à de nombreux éléments (oxygène et soufre en particulier). Ils sont donc aussi naturellement présents dans les roches drainées par les eaux de surface et les nappes souterraines, de même que dans les poussières atmosphériques. Les volcans, de même que les incendies de forêts, sont des sources naturelles importantes de métaux pour la géosphère et l'hydrosphère.

La France métropolitaine extrait relativement peu de minerai de métaux non ferreux mais en importe de grandes quantités qu'elle raffine sur son sol. Les métaux extraits sont ensuite transformés, utilisés, recyclés, parfois exportés. Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ou à l'arsenic des produits phytosanitaires. Les sources de contamination le sont par conséquent aussi. Durant toutes les phases d'élaboration et/ou de recyclage de ces produits, des métaux sont malencontreusement rejetés, parfois en abondance, dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère où ils peuvent être transportés par les vents à des milliers de kilomètres, associés aux poussières avant de se déposer par voie sèche ou par voie humide, bien que la majeure partie de ces émissions atteigne le sol à proximité des sources, à la surface de la terre ou de l'océan. L'utilisation de produits finis contenant des métaux (l'automobile, la photographie, l'agriculture, pour ne citer que ces domaines) en dissémine des quantités importantes dans l'environnement. Il s'agit d'une contamination généralement diffuse (citons, par exemple, le cas de l'épandage d'engrais phosphatés naturellement enrichis en cadmium), bien que les régions à forte densité de population et en particulier les grandes métropoles soient propices à des émissions importantes. Les fortes concentrations de métaux dans les rejets urbains en sont la résultante. On l'aura compris, l'estuaire de la Seine, réceptacle ultime avant la mer des eaux drainant un bassin très industrialisé (40 % de l'activité économique française), urbanisé (16 millions d'habitants dont 80 % en zone urbaine) et ayant une activité agricole importante et diversifiée (60 000 km², soit 80 % du bassin), est un environnement fortement concerné par la contamination métallique.

La présence de métaux traces dans l'environnement aquatique de l'estuaire de la Seine constitue-t-elle un risque pour l'environnement et/ou pour l'homme et, si oui, comment y remédier ? Ce sont des questions fondamentales mais auxquelles il n'est pas aisé de répondre si l'on ne connaît ni les sources, ni la distribution, ni le comportement de ces éléments. C'est en partie pour cela que le programme Seine-Aval a été conçu. C'est pour cela que cinq laboratoires ont collaboré pendant quatre ans. C'est pour cela que quatre fascicules ont été commis dans le cadre de ce programme « La contamination métallique » « Fer et manganèse : réactivités et recyclages » « Le cadmium :

comportement d'un contaminant métallique en estuaire » « La dynamique du mercure ». C'est pour cela enfin que ce présent document a été rédigé comme une synthèse des connaissances. Pour éviter les redondances, on n'y traitera ni du fer ni du manganèse (le lecteur se reportera au fascicule « Fer et manganèse : réactivités et recyclages »), ni du mercure, faisant l'objet d'un document spécial (fascicule « La dynamique du mercure »). Quant au cadmium, le lecteur trouvera un précieux complément à ce qui est fourni dans la présente synthèse en consultant le fascicule « Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire », plus spécialement dévolu au développement d'un modèle mathématique permettant de comprendre sa dynamique et de prédire sa distribution dans l'estuaire.

Chapitre I

Les programmes de suivi dans l'estuaire de la Seine : des bases de données incontournables

Dès les années soixante, des pollutions aux effets spectaculaires dans la Seine et son estuaire ont conduit à une prise de conscience importante : il fallait disposer de données sur la qualité des eaux de la Seine. Ce fut la mise en place en 1965 de la cellule de lutte contre la pollution du service de navigation de la Seine, ayant pour mission d'effectuer le suivi de la qualité de l'eau sur 22 stations au long de l'estuaire, de Poses à la mer. Les quelques mesures de départ (oxygène, nitrate...) ont progressivement été complétées par d'autres paramètres, puis d'autres investigations, dans un cadre plus large, ont été menées. C'est en particulier le cas du réseau national d'observation, mis en place en 1974 avec pour objectif premier de connaître l'état et les tendances d'évolution de la qualité du milieu littoral français. Enfin, en 1990, les différents maîtres d'œuvre de ces réseaux (agence de l'Eau Seine-Normandie, ministère de l'Environnement, Ifremer) ont décidé de mettre en commun leurs efforts en entreprenant une étude pilote destinée à évaluer les apports en contaminants à l'estuaire de la Seine en provenance de l'amont et à essayer d'en cerner les variations temporelles.

Le RNO, réseau national d'observation de la qualité du milieu marin

Prenant la suite des anciennes conventions d'Oslo (1972) et de Paris (1974), la convention Oskar, créée en 1992 pour développer l'évaluation de la qualité du milieu marin dans

l'ensemble de l'Atlantique Nord-Est, a mis en place un cadre opérationnel en 1995 à travers le programme conjoint d'évaluation et de surveillance continue (connu sous le nom de JAMP). Suivant les directives des conventions successives et parfois les précédant, le réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO) fournit depuis vingt ans des données fiables, en particulier sur la concentration de certains contaminants dans les moules et les huîtres provenant d'une centaine de sites répartis sur tout le littoral français (voir encadré). Cette très importante base de données procure une vue synoptique de la distribution spatiale de la contamination, de même qu'elle met en évidence les évolutions temporelles. Enfin, les prélèvements ayant lieu quatre fois par an (au milieu de chaque trimestre), les variations saisonnières de la teneur en contaminants sont mises en évidence. Les échantillons prélevés dans le cadre du RNO et conservés à l'état lyophilisé constituent une banque d'organismes ou « moulothèque » très dense. Celle-ci est mise à profit dans des études rétrospectives de contaminations spécifiques. En particulier, la distribution du chrome dans les mollusques du littoral durant l'année 1991 a été décrite (Chiffolleau & Bonneau, 1994), de même que Roux (2000) a présenté pour la première fois une distribution géographique des concentrations en nickel, cobalt, argent et vanadium au premier trimestre 1999 ainsi que l'évolution historique des concentrations en argent dans les moules du panache de la Seine.

Le principe de la surveillance

Les mollusques filtreurs ont la propriété de concentrer certaines molécules présentes dans l'environnement aquatique, avec un facteur de concentration de l'ordre de 10 000 à 100 000 suivant la molécule et l'espèce. En règle générale, plus un élément est concentré dans l'environnement, plus il l'est aussi dans les organismes filtreurs, bien qu'il existe des exceptions dont la plus connue est le cuivre pour lequel les moules possèdent un système de régulation; de ce fait, ces organismes ne sont pas un très bon indicateur de la contamination environnementale pour cet élément.

La moule ayant un habitat très étendu et diversifié (elle se retrouve sous toutes les latitudes, dans des milieux très à faiblement salés et/ou fortement anthropisés) et étant complètement sédentaire, elle est de fait un organisme de choix pour ce type de surveillance. Cependant, il existe des points du littoral français où elle n'est pas suffisamment abondante pour être utilisée à ces fins. Dans ce cas, des huîtres sont analysées suivant les mêmes protocoles mais

les données provenant de ces deux types d'organismes ne sont pas confondues dans les bases de données.

Le réseau français de surveillance (RNO), c'est en particulier 100 points de prélèvement de mollusques visités quatre fois par an depuis 1979. Les contaminants métalliques étudiés sont le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le mercure. Quarante mille données sont archivées ou en voie de l'être pour les années les plus récentes.

Le protocole de prélèvement et d'analyse est strict : collection à une date précise d'au moins 50 moules d'une taille comprise entre 35 et 60 mm ou d'au moins 10 huîtres de 2 ans toujours au même endroit; épuration pendant 24 heures dans l'eau du site décantée, décoquillage, égouttage, broyage, congélation, lyophilisation. Après minéralisation acide, les métaux sont mesurés par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (cadmium, plomb et cuivre) ou à flamme (zinc) alors que, pour le mercure, l'échantillon lyophilisé est détruit thermiquement directement dans le spectrophotomètre.

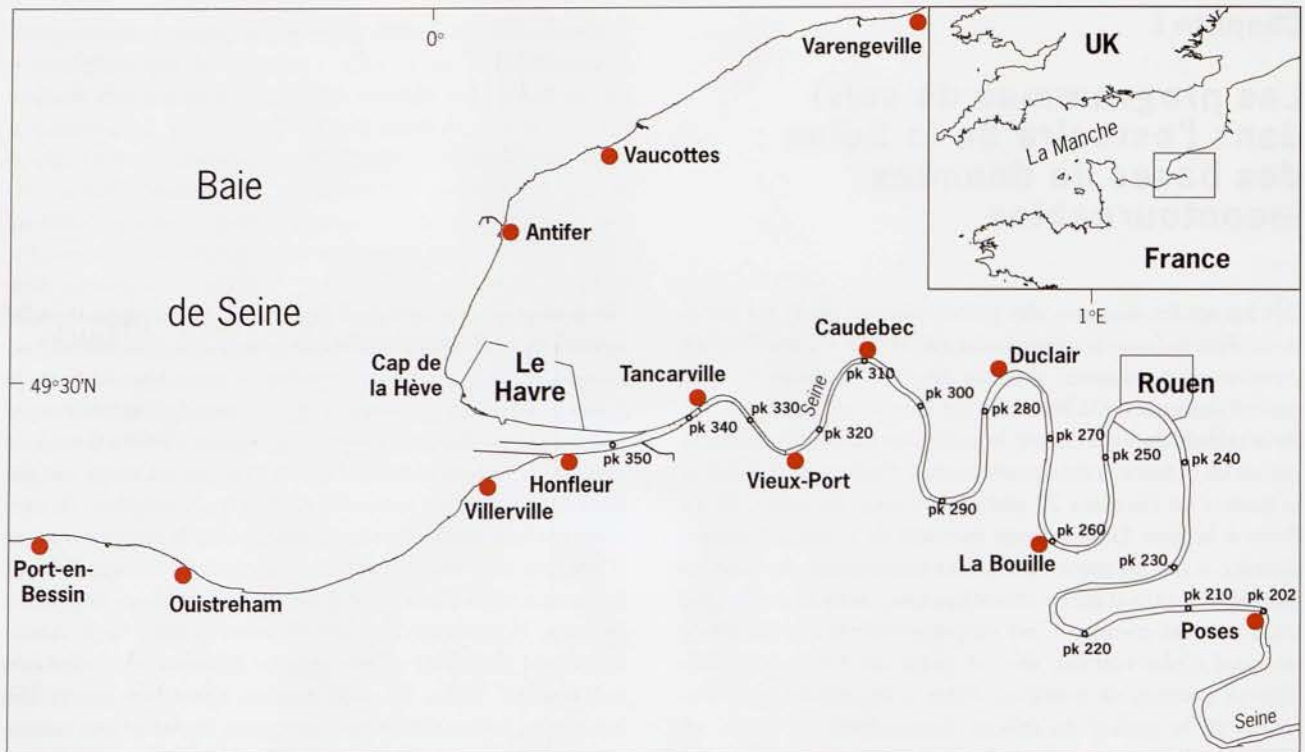


Figure 1 - Estuaire de la Seine. pk : point kilométrique (distance par rapport à Paris).

Le résultat de ces études est présenté sur les figures 2 et 3 qui montrent en abscisse les points de prélèvement disposés de gauche à droite depuis la frontière franco-belge sur la mer du Nord jusqu'à la frontière franco-espagnole sur l'océan Atlantique, puis de la frontière franco-espagnole sur la Méditerranée à la frontière franco-italienne, puis la Corse. On remarquera que les concentrations en métaux sont différenciées suivant les espèces, avec une échelle pour les moules (en bleu à gauche) et une échelle pour les huîtres (en rouge à droite). Le rapport entre les échelles a été établi sur la base des différences de concentration observées quand les deux espèces cohabitent dans un même site (sur les côtes charentaises et en Bretagne Sud). Ainsi, les huîtres concentrent quatre fois plus le cadmium que les moules, 20 fois plus le cuivre et le zinc et 50 fois plus l'argent, alors que les moules concentrent plus le chrome que les huîtres.

Le RNO a mis en évidence des régions fortement marquées par la contamination métallique (Claisse, 1989). C'est notamment le cas de l'estuaire de la Gironde pour le cadmium et le cuivre, alors qu'une contamination plus ponctuelle mais multi-élémentaire est observable dans le golfe du Lion (étang de Bages). Mis à part le cuivre pour lequel des phénomènes de régulation existent chez les moules, les concentrations en contaminants métalliques dans les moules de la région de l'estuaire et du panache de la Seine sont systématiquement supérieures à celles des régions adjacentes, avec une mention particulière au cadmium et au plomb dont les niveaux sont très supérieurs à ceux que l'on rencontre dans les moules partout ailleurs, et à l'argent dont la concentration dans le pays de Caux en Normandie (de l'ordre de 7 mg/kg de poids sec) dépasse de plus de vingt fois les teneurs observées partout ailleurs.

Le chrome

Le chrome est extrait essentiellement de la chromite, minerai qui contient de 40 à 60 % d'oxyde de chrome et qui est riche en fer. La production mondiale était de 4,5 millions de tonnes de chrome contenu en 1995. Il n'y a pas de production française de minerai en métropole mais la Nouvelle-Calédonie produisait 60 000 tonnes de chromite jusqu'en 1991, époque où la production a été arrêtée. La consommation mondiale est légèrement inférieure à la production (constitution de réserves stratégiques). La France importe de l'ordre de 300 000 t/an sous forme de minerai ou de produit déjà élaboré (ferrochrome ou chrome métal). Les principaux secteurs d'utilisation sont la sidérurgie et la métallurgie (75 %), les réfractaires (20 %) et la chimie (5 %).

Les apports de chrome aux eaux continentales et côtières sont essentiellement des effluents industriels (traitements de surface, placage), des eaux de refroidissement, des eaux de blanchissage et des rejets de teinturerie. L'atmosphère est une voie importante de transfert à l'océan des émissions de la métallurgie et de la combustion du pétrole et du charbon.

Le chrome hexavalent est toxique pour la faune aquatique d'eau douce à une concentration relativement élevée (inhibition de croissance du phytoplancton d'eau douce vers 10 µg/l) et peu toxique dans l'eau salée. C'est un élément hautement toxique pour l'homme (cancérigène) à qui il se transmet principalement par la nourriture.

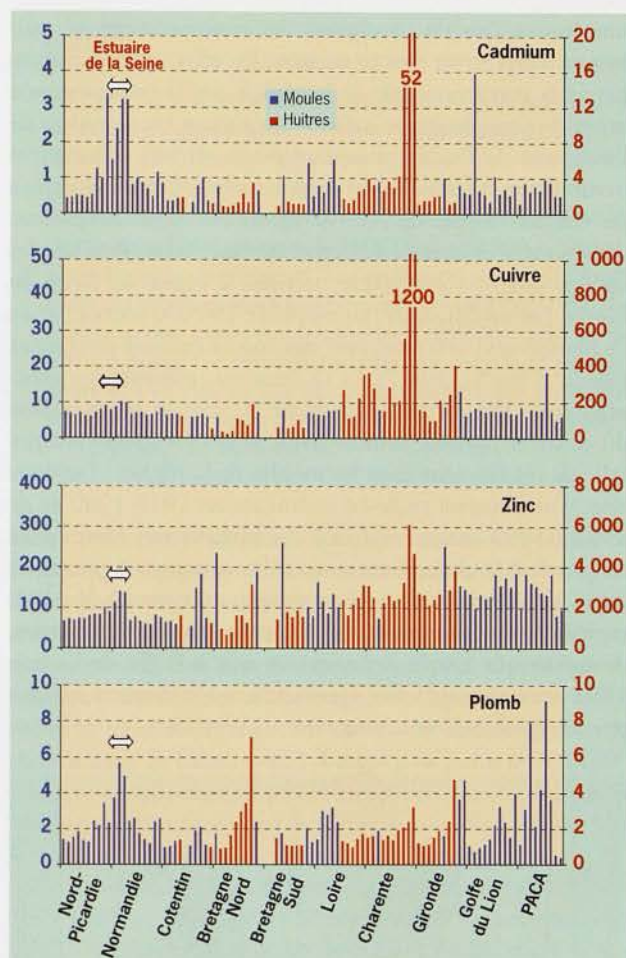


Figure 2 - Concentration en métaux des mollusques du littoral français (en mg/kg de poids sec). Chaque donnée est la moyenne de 12 valeurs correspondant à chaque trimestre de 1994 à 1996 (données du RNO).

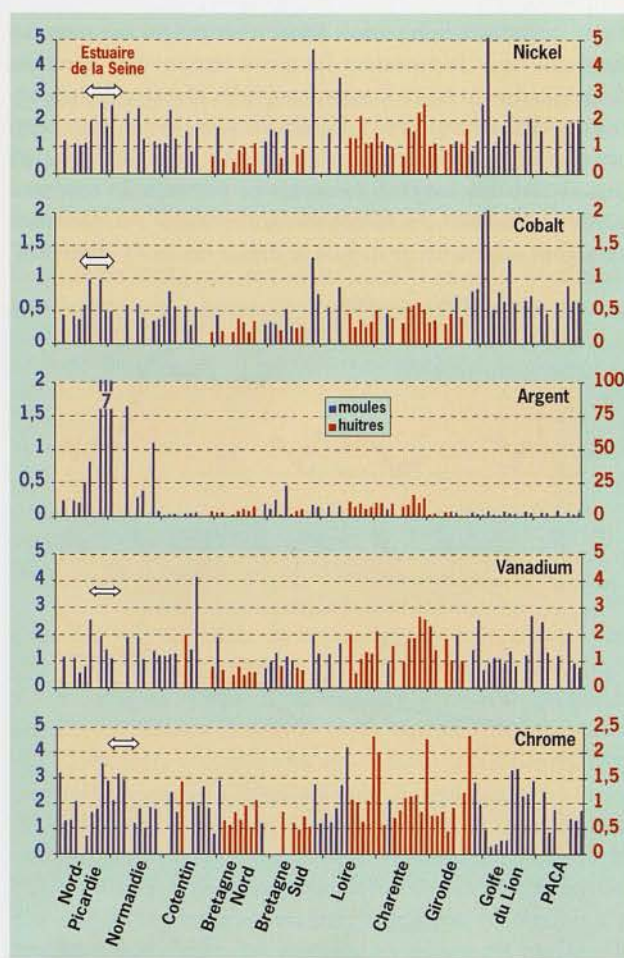
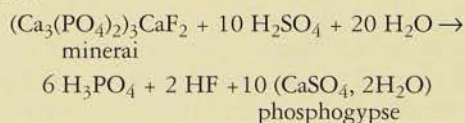


Figure 3 - Concentration en métaux dans les mollusques du littoral français (en mg/kg de poids sec). Ni, Co, Ag et V : 1^{er} trimestre 1999. Cr : moyenne des 4 trimestres de l'année 1991.

L'industrie des phosphates

Afin de produire des engrais phosphatés concentrés, on fabrique de l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou de l'anhydride phosphorique (P_2O_5) en faisant réagir de l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur des phosphates naturels composés essentiellement de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium :



Le phosphogypse est un sous-produit de cette réaction ; il se compose essentiellement de sulfate de calcium dihydraté et l'on y retrouve les impuretés présentes dans le minéral, tels la silice, le fluor et de nombreux métaux parmi lesquels le cadmium est très concentré.

Les différentes tentatives d'utilisation du phosphogypse n'ayant pas abouti sur des réalisations concrètes, les usines productrices d'acide phosphorique ont dû se débarrasser de ce sous-produit. L'industrie de l'acide phosphorique est implantée depuis les années trente en Basse-Seine, en aval de Rouen d'une part, à Grand-Couronne, Grand-Quevilly, au Havre d'autre part. En 1974, du fait notamment d'augmentation de capacité, les trois usines ont été amenées à déverser leurs phosphogypses en baie de Seine mais, suite à des mouvements de professionnels et d'associations de défense de l'environnement, une réduction des rejets en mer a été imposée en 1985. Ainsi, les rejets sont passés de 200 000 t de phosphogypse par mois en 1984 à 70 000 tonnes par mois en 1987, quantité qui est restée stable jusqu'à l'arrêt total des déversements en mer à la fin de 1992.

Cette contamination parfois aiguë n'est pas un fait nouveau ainsi que nous le montrent les séries temporelles obtenues dans le cadre du RNO. Cependant, si les niveaux de concentration des métaux sont problématiques, l'évolution temporelle de certains contaminants est assez inquiétante (fig. 4). Aucun des cinq éléments ne présente de tendance générale à la baisse, et même les concentrations en plomb et en argent augmentent depuis le début du suivi. Toutefois,

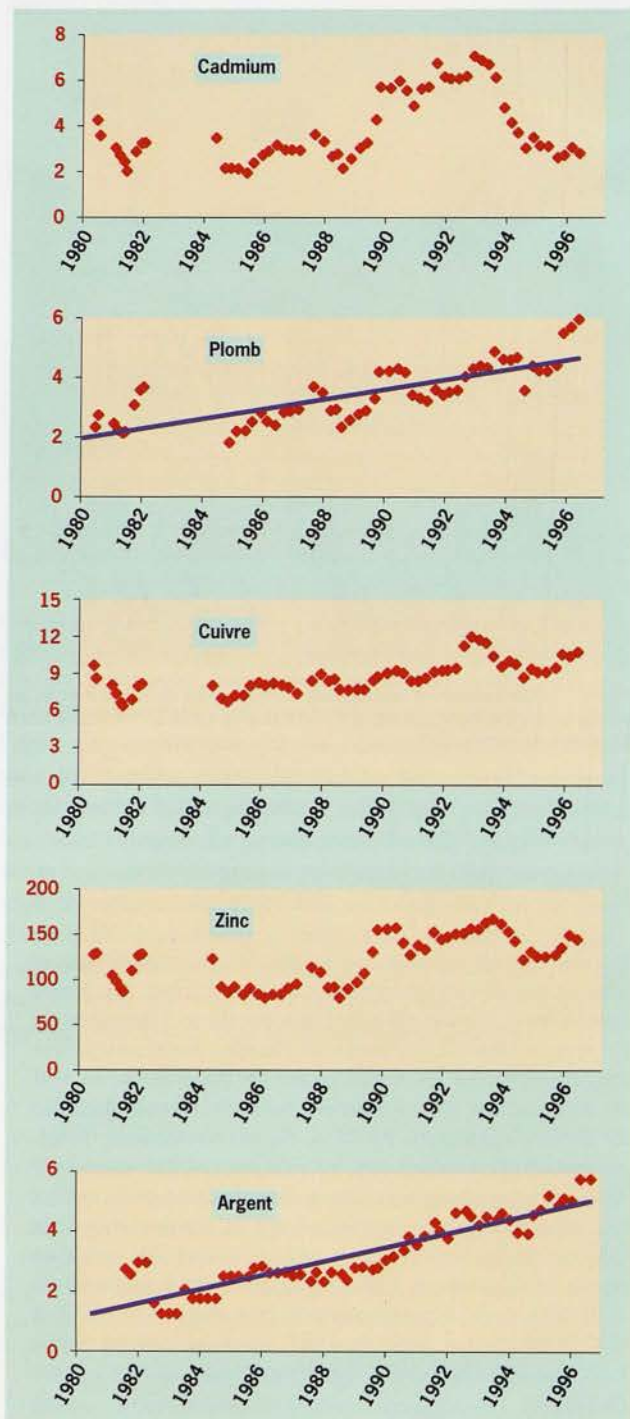


Figure 4 - Évolution temporelle des concentrations en métaux (moyenne annuelle mobile en mg/kg de poids sec) dans les moules de la digue du Havre (données du RNO).

une lecture fine de l'évolution des concentrations en cadmium tempère un peu ce constat. En effet, on attribue en partie la contamination de la région par le cadmium aux rejets de phosphogypse, sulfate de calcium sous-produit de l'industrie de l'acide phosphorique et parfois très enrichi naturellement en cadmium (voir encadré). Cette industrie a été très développée dans cette région avec trois usines dont deux situées en aval de Rouen et une au Havre. Pendant les années quatre-vingt, cette dernière a rejeté au large du Havre, par un émissaire, en moyenne 200 000 tonnes par an de phosphogypse solide, avec des concentrations atteignant parfois 8 mg/kg (fig. 5). La richesse en cadmium du phosphogypse, elle-même fonction de la richesse en cadmium du minerai naturel, semble avoir régi l'évolution temporelle de cet élément dans les moules de la région : l'utilisation d'un minerai riche en cadmium en 1979-1980 et de 1987 à 1992 aurait conduit à des niveaux très élevés dans les moules ; le choix d'un minerai beaucoup plus pauvre de 1980 à 1983 aurait eu pour conséquence une baisse très rapide et très importante de la contamination des moules, de même que l'arrêt des rejets en mer à la fin de l'année 1992 aurait eu un effet spectaculaire de diminution des teneurs quelques mois plus tard.

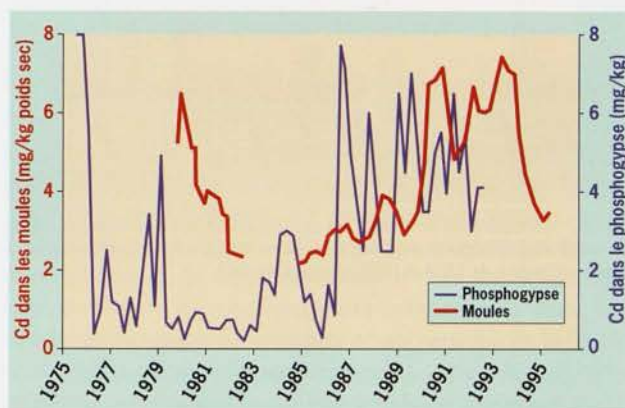


Figure 5 - Évolutions temporelles comparées des teneurs en cadmium dans le phosphogypse et les tissus de moules prélevées au cap de la Hève (site RNO).

Le fait de rejeter les phosphogypses dans le panache de la Seine a eu pour conséquence le transport de la contamination par le cadmium : une évolution des concentrations de ce contaminant, du même type que celle observée dans les moules du Havre et du cap de la Hève (fig. 4, 5), est retrouvée sur le littoral haut-normand, mais avec un décalage dans le temps. On observe enfin des tendances similaires sur la côte du Calvados, en baie de Seine mais avec une moindre amplitude (voir fascicule « Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire »).

Les mesures validées les plus récentes (1997) n'indiquent pas une stabilisation des concentrations de cadmium dans les moules de la région. Ceci signifie que les immenses stocks de phosphogypse rejeté ne sont pas encore épuisés.

L'argent

En 1996, 50 % de la production mondiale d'argent provenaient de mines de plomb-zinc, 25 % de mines de cuivre et 15 % de mines d'or. Dix-sept pour cent seulement de la production proviennent de mines extrayant exclusivement l'argent.

La production mondiale était de 15 320 t en 1996 et les stocks mondiaux seraient de 100 000 à 200 000 t, notamment chez les investisseurs. La production secondaire mondiale (recyclage et stocks) est estimée à 4 689 t en 1996. La France a une production minière d'environ 3 t/an et de 200 t à partir de minerai importé. Le recyclage produit environ 140 tonnes par an. La consommation mondiale était de 25 000 t/an en 1996 (en France, 780 t/an en 1996),

les principaux secteurs d'utilisation étant la bijouterie (33 %), la photographie et radiographie (28 % ; 47 % en France), l'électricité (14 %).

La source très largement majoritaire d'argent dans le milieu aquatique est l'industrie photographique, suivie de l'électrodeposition.

L'argent est létal pour les plantes aquatiques et les invertébrés à partir de 1,2 µg/l, et des effets indésirables se produisent vers 0,2 microgramme par litre. La dose critique pour un humain de 70 kg (quantité qui ne doit pas être dépassée dans la consommation journalière) est de 1,1 milligramme.

Si les teneurs en cadmium dans les moules de la sortie de l'estuaire étaient très alarmantes en atteignant 6 mg/kg au début des années quatre-vingt-dix, elles sont encore supérieures à 2,5 mg/kg en 1997 au débouché de l'estuaire, ce qui constitue des niveaux beaucoup plus élevés que la moyenne de ceux des côtes françaises. Cependant, le maximum se situe maintenant au niveau du site de Vaucottes, dans le pays de Caux, avec 3,4 mg/kg de poids sec en 1997 (fig. 6), ce qui montre qu'une des sources de cadmium (le sédiment contaminé) s'est déplacée le long du panache de la Seine. On retrouve la même distribution géographique des concentrations pour le chrome, suggérant la même origine, alors que les maxima de concentration en argent et en plomb sont centrés sur le cap de la Hève, indiquant soit une source estuarienne unique, soit une source secondaire différente des autres contaminants, soit enfin un comportement géochimique particulier.

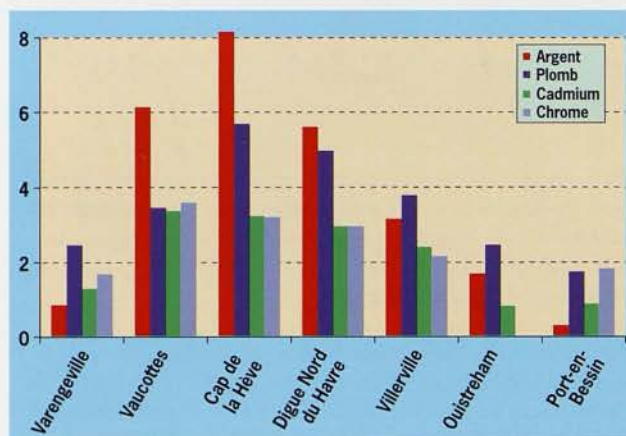


Figure 6 - Concentration en cadmium, plomb, argent et chrome (mg/kg de poids sec) dans les moules du littoral normand en 1997.

Le suivi de la cellule antipollution (service de la navigation de la Seine)

Depuis 1980, la cellule de lutte contre la pollution du service de la navigation de la Seine, basée à l'île Lacroix à Rouen, mesure chaque mois la concentration d'un certain nombre de métaux dans l'eau et les matières en suspension (MES) en trois endroits clés de l'estuaire de la Seine : en amont de l'estuaire à Poses, en aval de la région industrielle de Rouen à La Bouille et en aval de l'estuaire, zone préférentielle de l'installation du bouchon vaseux, à Honfleur (fig. 1). Ce type de suivi, unique en France par la qualité d'une telle chronique accumulée, fournit des enseignements à plusieurs niveaux : les mesures en amont du barrage de Poses permettent de quantifier les apports à l'estuaire des contaminants dissous et particuliers par l'amont du fleuve, et leurs évolutions temporelles ; les mesures à La Bouille, région en aval de l'agglomération rouennaise bien en amont de la limite de pénétration de l'eau salée, permettent d'estimer, par comparaison avec les niveaux enregistrés à Poses, les apports de cette agglomération à l'estuaire. Enfin, les mesures au niveau de Honfleur devraient intégrer tous les apports de l'amont, augmentés des rejets de la région havraise. Cependant, ce prélèvement est situé dans la zone de mélange eau douce-eau salée où les particules résident parfois pendant plusieurs années (bouchon vaseux) alors que le temps de résidence* des eaux est de l'ordre de la semaine. Les concentrations en contaminants dans cette région sont, comme on le verra plus loin, le résultat de phénomènes géochimiques naturels parfois très intenses (échanges de contaminants entre l'eau et les matières en suspension) provoqués par l'augmentation de la turbidité, de la salinité et par le vieillissement des particules. De plus, les eaux contaminées de l'amont sont plus ou moins diluées par de l'eau de mer *a priori* beaucoup moins chargée en métaux traces ; la concentration en métaux dissous au niveau de Honfleur est donc reliée à la salinité qui varie en fonction des marées et du débit du fleuve. Le suivi des contaminants dissous à cet endroit est donc très difficile à interpréter. Enfin, du fait

(*) Expliqué dans le glossaire.

d'un séjour prolongé en aval de l'estuaire, les particules s'appauvrissent en matière organique qui est lentement minéralisée, ce qui libère les contaminants qui y étaient associés. En conséquence, les concentrations en contaminants particuliers ne peuvent être comparées à celles des régions amont qu'en termes de bilan géochimique. Par contre, le suivi de ces concentrations mesurées dans un système très inerte et très homogène est un élément de choix dans les études de tendance à long terme de la contamination.

Les métaux dissous : les concentrations respectives en métaux traces dissous sont remarquablement similaires entre Poses et La Bouille (fig. 7), sauf dans le cas du cadmium qui est systématiquement plus concentré en aval de Rouen. Cette situation suggère un apport intra-estuarien continu de cet élément entre ces deux régions et, vraisemblablement, dans la région très industrialisée de Rouen, comme nous l'avons mis en évidence en juin 1996 au cours de la campagne Marina VI (voir chapitre suivant); c'est d'ailleurs à la suite de cette campagne que nous avons attribué en grande partie ces apports de cadmium aux rejets de l'industrie de l'acide phosphorique. Bien que cette industrie ait cessé de rejeter en estuaire ses sous-produits contaminants, il y a plus de vingt ans, pour les stocker à terre, la percolation des eaux de pluie et le lessivage de certains stockages mal contrôlés ont continué à apporter en abondance du cadmium à l'estuaire, jusqu'à une étanchéification de ces dépôts à la fin de 1996.

Pour un grand nombre d'éléments, la tendance temporelle est à la baisse (cas du cadmium, du zinc, du nickel, du chrome et du vanadium); cependant, pour certains contaminants, une baisse des concentrations n'est pas décelable (cas du plomb et du cobalt), alors que les concentrations en cuivre, qui baissaient dans les années quatre-vingt, mon-

trent depuis 1988 une tendance à l'augmentation très significative. Cette augmentation pose un problème d'interprétation, dans la mesure où les niveaux de concentration mesurés à Poses et à La Bouille dans ce programme de suivi n'ont pas été retrouvés dans les campagnes du programme scientifique Seine-Aval (fig. 17, 18), et qu'elle se déconnecte de l'évolution négative des concentrations en cuivre dans les particules à ces mêmes stations (fig. 8). Il est prévu de focaliser sur cette anomalie dans une prochaine étude.

Les métaux dans les particules : comme on l'avait évoqué plus haut, on observe un écart important entre les concentrations en métaux particuliers à Honfleur et celles beaucoup plus fortes mesurées à Poses (fig. 8). Les deux seuls éléments qui échappent à ce phénomène sont le chrome et le vanadium, le premier montrant des niveaux comparables en amont et en aval de l'estuaire et le second étant même plus concentré dans les particules du bouchon vaseux. Pour la plupart des éléments considérés, les concentrations dans les matières en suspension montrent une tendance très nette à la décroissance, en particulier le cuivre et le cobalt qui ne confirment pas les tendances à la hausse observées dans la phase dissoute. Seul le vanadium à Poses échappe à cette tendance quasi générale. Le comportement de cet élément semble assez paradoxal puisque, même si les apports à l'estuaire par l'amont augmentent avec le temps, les concentrations en aval présentent une tendance à la baisse, de la même manière que les autres éléments considérés. Ces phénomènes semblent indiquer un apport de vanadium en aval de l'estuaire, et cet apport est en train de diminuer de manière très significative. À terme, si l'augmentation des concentrations en amont perdure, on risque d'inverser la tendance à la décroissance dans le bouchon vaseux dès que la source de l'aval sera stabilisée.

Le cadmium

Le cadmium est principalement associé au zinc dans les minerais de zinc (0,01 à 0,05 %) et donc sous-produit de la métallurgie du zinc qui donne en moyenne 3 kg de cadmium par tonne de zinc. Sa production est donc proportionnelle à celle du zinc. Il n'existe pas de minerai de cadmium en quantités exploitables. Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre ainsi que dans des phosphates naturels (30 mg/kg pour les phosphates jordaniens, 400 mg/kg pour les phosphates tunisiens).

La production mondiale était de 18 882 t en 1994. Depuis 1993, les producteurs font, en grande partie, traiter leurs matières premières cadmifères hors de France. La production française était de 92 t en 1996. Par contre, la France produit, à partir principalement des accumulateurs Ni-Cd et des soudures, environ 1 000 t/an de cadmium recyclé (près de la moitié des besoins français en cadmium). La consommation mondiale était de 16 780 t/an en 1994 (en France, 1 860 t/an en 1996), les principaux secteurs d'utilisation étant les batteries Cd-Ni (70 %), les pigments (13 %), la galvanoplastie (8 %), les stabilisants (7 %). Les

activités métallurgiques, la combustion de produits pétroliers et de charbon et l'incinération d'ordures ménagères sont à l'origine de la contamination de l'atmosphère puis des sols et des eaux continentales, de même que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphatés.

Les apports de cadmium au milieu marin sont liés à l'industrie du zinc, à la combustion du charbon, à la sidérurgie et à la fabrication et l'utilisation des engrais phosphatés.

Le cadmium ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu. Au niveau subléthal, des concentrations de 0,05 à 1,2 µg/l peuvent provoquer des effets physiologiques pour les larves de crustacés (respiration, stimulation enzymatique) et des inhibitions de croissance pour le phytoplancton.

Le cadmium présente des risques chez le consommateur humain. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées.

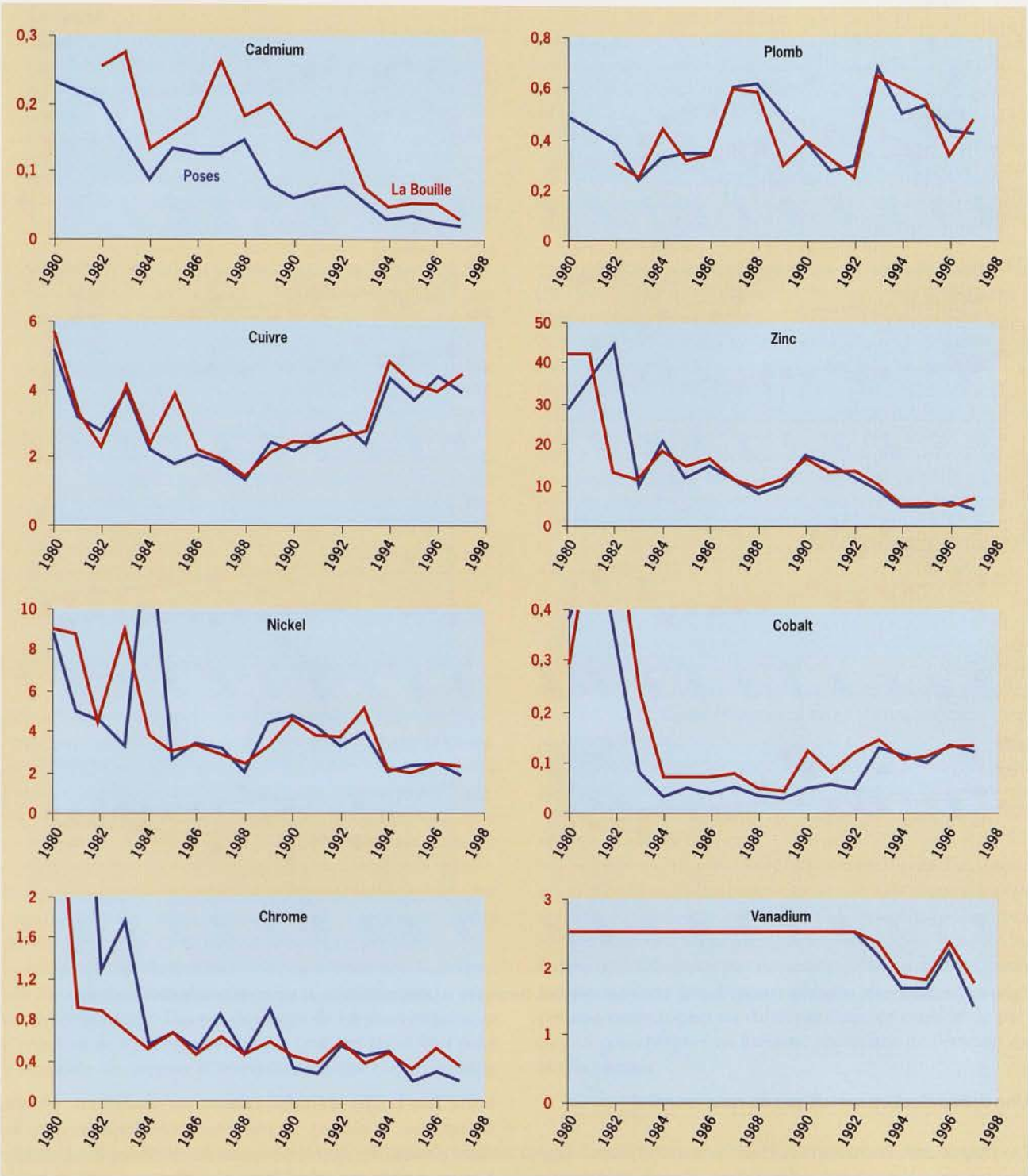


Figure 7 - Concentration en métaux dissous (µg/l) à Poses et La Bouille. Données de la cellule antipollution du service de la navigation de la Seine.

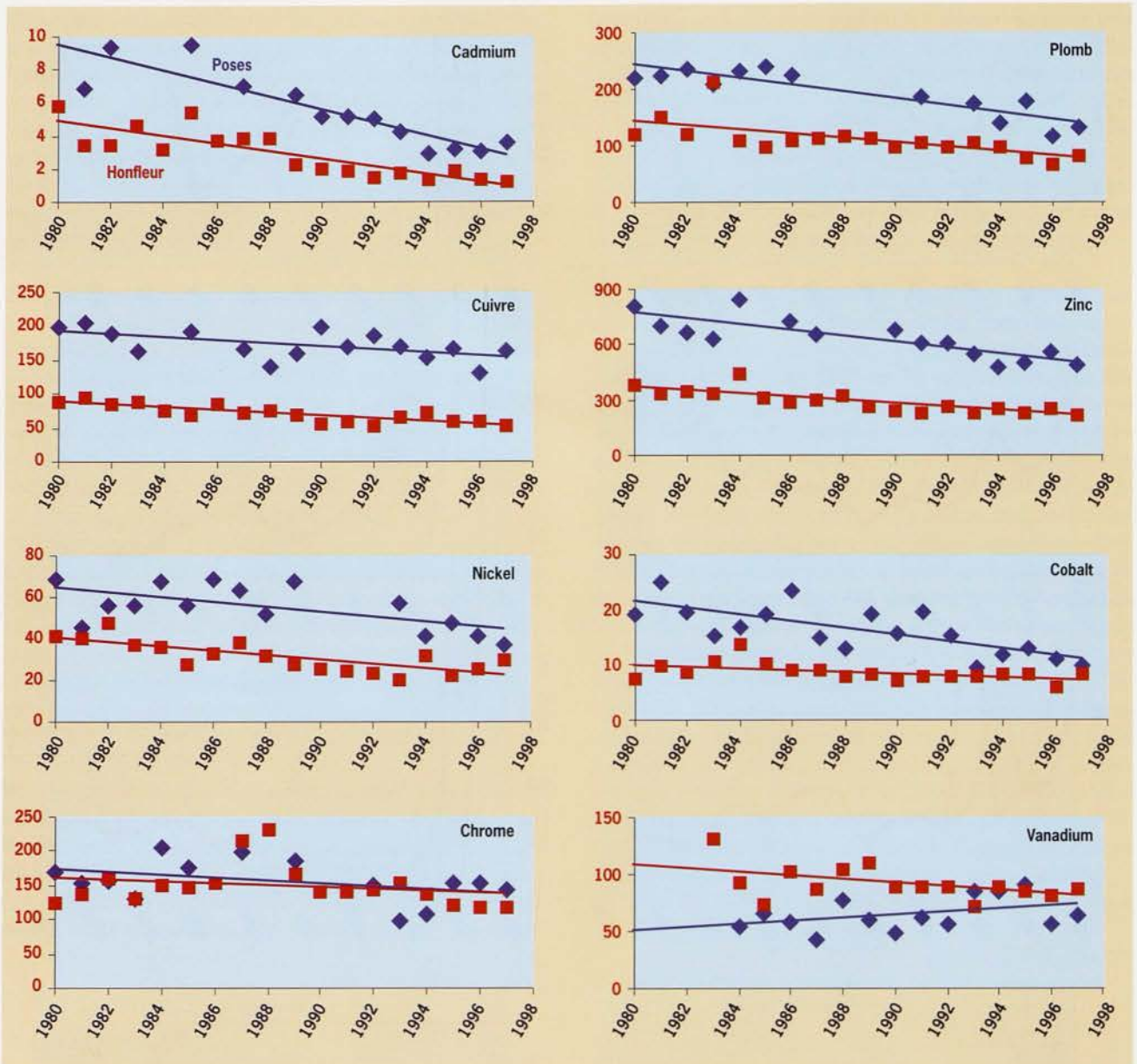


Figure 8 - Concentration en métaux particuliers (mg/kg) à Poses et à Honfleur. Données de la cellule antipollution du service de la navigation de la Seine.

Une contamination métallique de rang mondial

Les concentrations en métaux dans les années quatre-vingt étaient très élevées aussi bien dans l'eau que dans les matières en suspension. Même après une forte décroissance des apports, suivie de celle des niveaux de contamination, l'estuaire de la Seine se range encore parmi les estuaires les plus contaminés au monde (fig. 9). Pour les cinq métaux

ayant fait l'objet d'études exhaustives (cadmium, plomb, cuivre, zinc et nickel), les concentrations actuelles dans les deux phases sont bien évidemment très éloignées de ce que l'on peut rencontrer dans les grands fleuves des régions non industrialisées (Nil, Léna, Huanghe, Changjiang), mais elles dépassent aussi régulièrement celles des fleuves comparables aussi bien par leur taille que par le type de régions qu'ils arrosent (Èbre, Escaut, Rhône).

Le plomb

Le plomb est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments : Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au, qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques. Les minerais mixtes Pb-Zn représentent 70 % de la production minière de plomb, les minerais de plomb en représentent 20 % et 10 % de la production de plomb proviennent d'une coproduction lors du traitement de minerais de cuivre, de zinc ou d'autres métaux. Le principal minerai de plomb est la galène (PbS), très souvent associée à la blende et la pyrite. On trouve aussi de la cérusite (PbCO₃) provenant de l'oxydation de PbS et présente dans les parties supérieures des gisements de galène.

La production mondiale était de 3 millions de tonnes en 1994. Depuis décembre 1991, il n'y a plus de production minière de plomb en France. Par contre, en France, plus de 90 % du plomb utilisé dans les batteries sont récupérés. La consommation mondiale était de 6 millions de tonnes par an en 1996 (en France, 255 000 t/an en 1996), les principaux secteurs d'utilisation étant les accumulateurs (67 %), les oxydes et la chimie (12 %), les demi-produits (9 %), les revêtements de câbles (5 %), les munitions (4 %). La consommation de plomb tétraéthyle (utilisé comme anti-

détonant dans l'essence) a beaucoup évolué. Dans le monde occidental, elle a atteint son maximum en 1972 : 370 000 tonnes. En 1988, elle était de 96 000 t ; elle devrait certainement s'annuler avec la généralisation de la consommation d'essence sans plomb utilisée à l'origine pour éviter d'empoisonner les catalyseurs à base de platine présents dans les pots catalytiques. La part de ce carburant est aux États-Unis et au Japon de 100 %, dans l'Union européenne de 66 %, en France de 56 % (34 % en 1992).

Les apports de plomb à l'océan se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant encore à l'heure actuelle la combustion des carburants automobiles. Bien que les seuils toxiques du plomb inorganique en milieu aquatique semblent nettement supérieurs aux concentrations habituellement rencontrées dans l'environnement, on peut cependant observer un retard de croissance chez le phytoplancton à partir de 0,5 microgramme par litre. De plus, les niveaux de bioaccumulation* dans les produits marins, mollusques en particulier, sont à prendre en considération pour la santé des consommateurs. Incorporés dans l'organisme, les ions Pb²⁺ entrent en compétition avec Ca²⁺ dans la formation des os (saturnisme) et peuvent aussi bloquer plusieurs enzymes.

L'étude pilote des apports en contaminants par la Seine

Afin d'évaluer les apports en contaminants à l'estuaire de la Seine par l'amont et d'en cerner les variations temporelles, une étude pilote a été entreprise à l'initiative conjointe de l'agence de l'Eau Seine-Normandie, du ministère de l'Environnement et de l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Cossa *et al.*, 1994). Cette étude a été conçue pour prendre en compte les derniers acquis méthodologiques issus de la recherche et les recommandations des groupes internationaux d'experts dans ce domaine ; elle a débuté en janvier 1990 et s'est achevée en avril 1992.

L'évaluation des flux annuels, basée *a priori* sur la somme des flux journaliers reconstitués, a conditionné le plan d'échantillonnage. Des pas de temps de 14 jours en période d'étiage et de 2 jours en période de crue ont été définis pour minimiser les erreurs d'interpolation des concentrations

mesurées, notamment en période de brusque augmentation des débits. Les débits liquides et solides étaient mesurés tous les jours. Cette étude a été riche d'enseignements sur plusieurs points.

Les concentrations des contaminants dans les matières en suspension varient relativement peu avec la saison (de l'ordre de 20 % autour d'une valeur moyenne), avec des valeurs extrêmes observées à l'occasion des crues (tab. 1). Les niveaux augmentent progressivement durant l'automne et les plus élevés sont observés en début de crues (fig. 10) du fait du lessivage par les pluies des sols contaminés durant la période sèche précédente et du fait de l'érosion des sédiments de l'amont par l'augmentation du débit. Quand la crue est installée, l'apport continu de matières en suspension contaminées est dilué par l'arrivée massive de particules peu chargées en métaux, provenant de l'érosion du bassin versant.

Tableau 1 - Fourchettes de variation des concentrations en métaux dans la Seine à Poses en 1990-1992 (résultats de l'étude pilote des apports en contaminants par la Seine).

	Phase dissoute			Phase particulaire		
	moy ± écart-type	C.V. %	max/min	moy ± écart-type	C.V. %	max/min
Cd	32 ± 12 ng/l	37	15	4,7 ± 1,0 mg/kg	22	2,3
Pb	456 ± 212 ng/l	47	13	181 ± 35 mg/kg	19	4
Cu	1,9 ± 0,6 µg/l	33	12	172 ± 57 mg/kg	33	4
Zn	9,7 ± 3,3 µg/l	33	8	555 ± 100 mg/kg	18	2

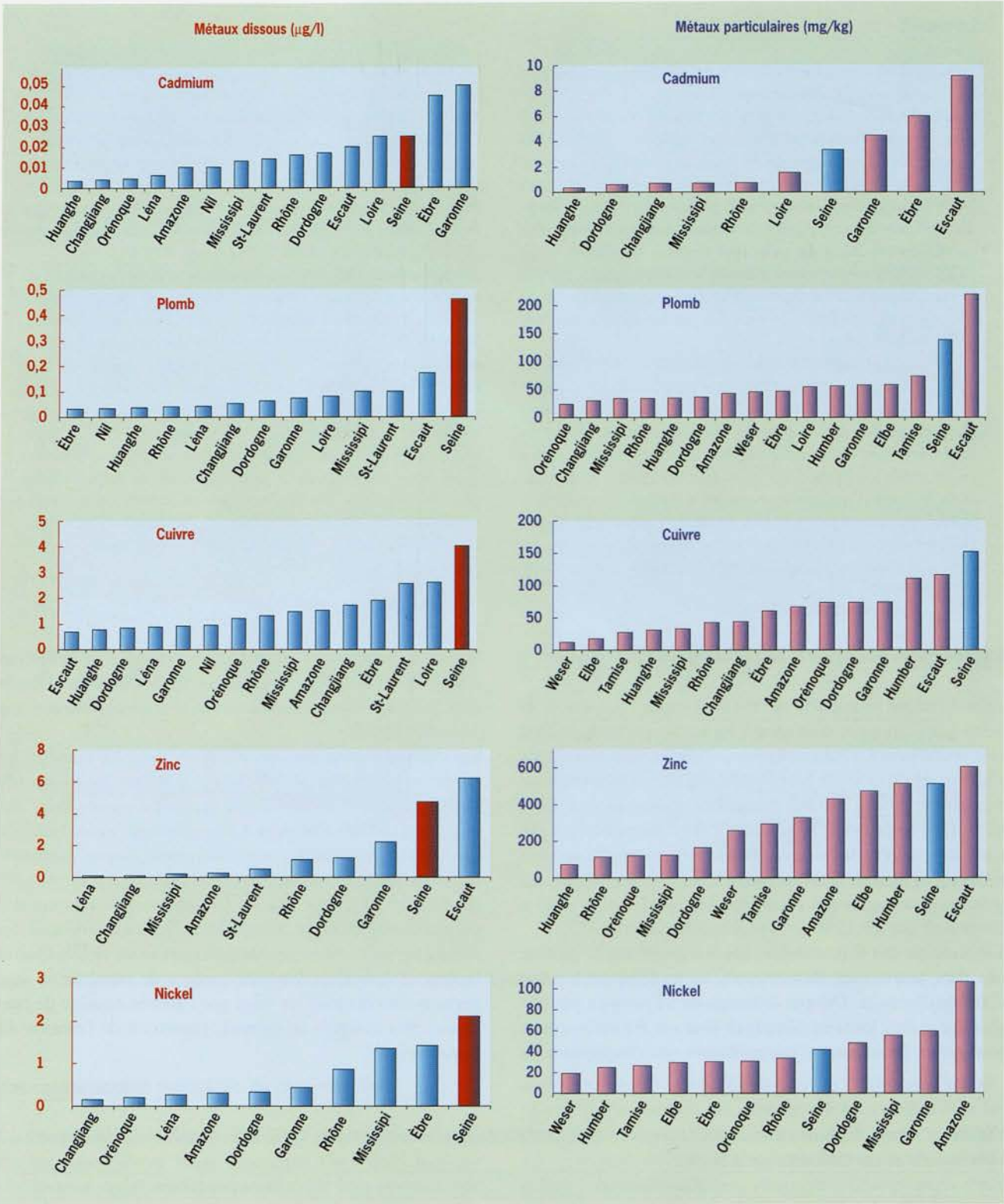


Figure 9 - Comparaison de la contamination métallique de la Seine (estuaire amont) avec celles d'autres estuaires et deltas à travers le monde.

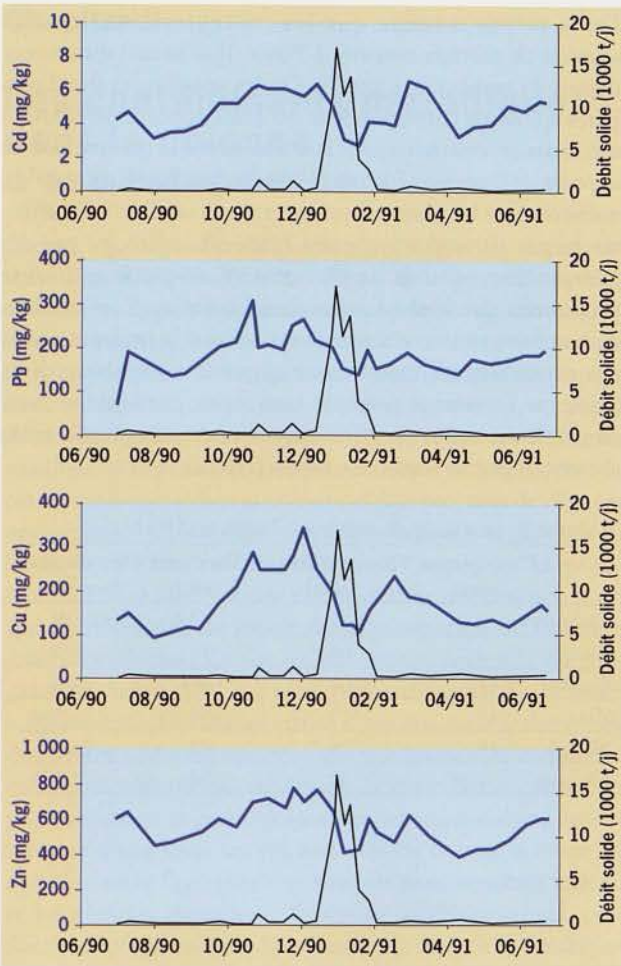


Figure 10 - Évolution des concentrations en métaux particuliers à Poses (en bleu) et du débit solide (en noir) durant la période de juillet 1990 à juin 1991.

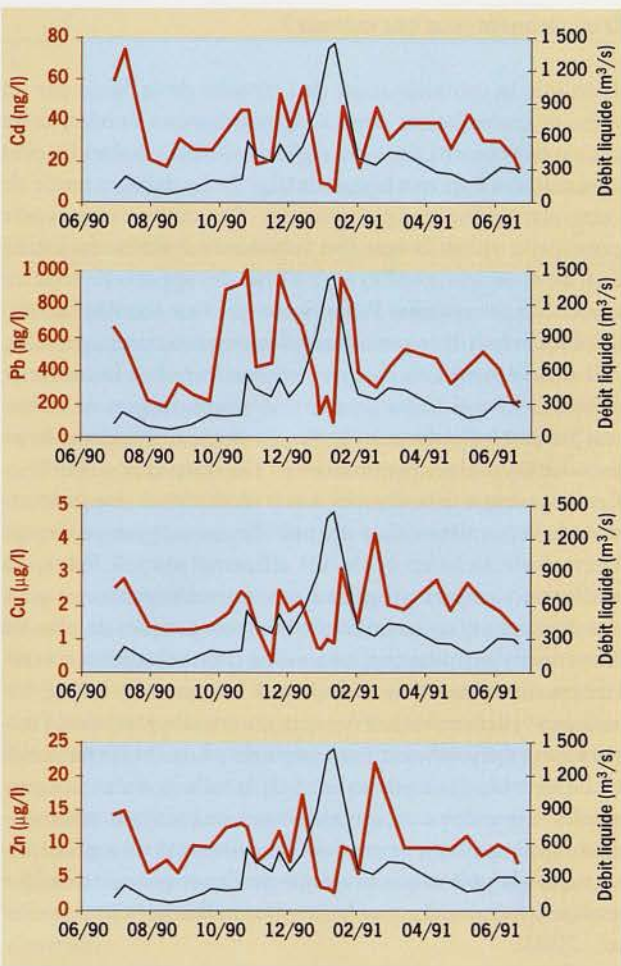


Figure 11 - Évolution des concentrations en métaux dissous à Poses (en rouge) et du débit (en noir) durant la période de juillet 1990 à juin 1991.

En phase dissoute, l'échelle de variation des concentrations en métaux est relativement importante puisque les valeurs les plus élevées sont de l'ordre de 10 fois les valeurs les plus faibles (tab. 1). Généralement, les têtes de crue sont propices à des augmentations de concentration en phase dissoute (fig. 11), cette tendance ayant la même origine que l'augmentation en phase particulaire à la même époque. Le plomb, en particulier, qui provenait encore majoritairement des carburants automobiles il y a quelques années et qui est donc très abondant en région urbaine, parvient rapidement à la colonne d'eau fluviale durant les premières pluies. Les concentrations en phase dissoute s'en retrouvent d'autant plus élevées que le débit du fleuve est encore faible. Quand la crue est installée, on assiste à une dilution spectaculaire des apports. Enfin, l'étude pilote a montré l'importance des crues dans les apports en contaminants de la rivière à son estuaire. Si en phase dissoute, 80 % des apports se font à des débits inférieurs à 600 m³/s, en revanche, 70 % des apports particuliers se produisent à un débit supérieur à celui-ci (fig. 12). On observe en particulier, durant la période de l'étude pilote, que 30 % des apports en métaux particuliers étudiés se sont produits à un débit supérieur à 1 200 mètres cubes par seconde.

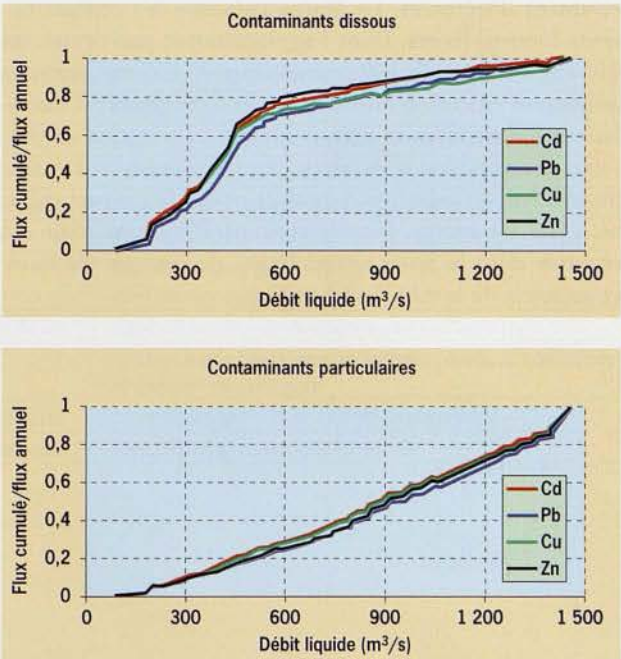


Figure 12 - Distribution des flux de contaminants de la Seine à l'estuaire cumulés en fonction du débit, durant la période de juillet 1990 à juin 1991.

D'où viennent tous ces métaux ?

Bien que la contamination de l'estuaire de la Seine par les métaux traces baisse depuis de nombreuses années, cette région fait encore partie des régions marines côtières les plus contaminées à travers le monde (fig. 9). La majeure partie de cette contamination provient de « l'amont », cette source ponctuelle virtuelle que l'on localiserait à Poses et qui, en fait, ne constitue que l'exutoire final des apports de tout un bassin. Le programme Piren-Seine qui s'est intéressé à l'ensemble du bassin en considérant les sites forestiers, agricoles, industriels et urbains résume ainsi son travail : « Le bassin de la Seine, soumis à des pressions démographiques et industrielles particulièrement élevées, présente une gamme hélas étendue de sources potentielles » (Thévenot *et al.*, 2000).

Ce programme de recherche a mis en évidence une progression de la contamination des matières en suspension depuis l'amont de la Seine et de ses affluents jusqu'à Poses, en montrant l'impact progressif des activités humaines pour des bassins versants relativement peu peuplés et peu ou moyennement industrialisés, suivie d'une élévation spectaculaire notamment de cadmium à la traversée de l'agglomération parisienne. Les équipes notent en particulier l'impact des rejets urbains par temps de pluie (RUTP) et celui de l'ensemble des rejets urbains de la ville de Paris : les particules fortement contaminées issues de ces rejets sédimentent rapidement en Seine mais contribuent très significativement à la pollution chronique du fleuve par suite de leur remise en suspension par la navigation fluviale (Thévenot *et al.*, 2000).

Pour ce qui concerne les métaux dissous (Thévenot *et al.*, 2000), l'Yonne et la Seine en amont de l'agglomération parisienne sont déjà 5 à 10 fois plus contaminées que l'Aube en cadmium, plomb et zinc, mais moins en cuivre alors que les concentrations en nickel ne sont pas significativement différentes. La Marne présente des contaminations intermédiaires. Dans l'agglomération parisienne, les niveaux sont parfois inférieurs à ceux de l'Yonne, mais ils remontent en aval en raison de la très forte densité d'installations industrielles et aussi des rejets de la station de traitement Seine-Aval à Achères, pour atteindre leur maximum à Poissy (cadmium, plomb et zinc). Un cas particulier est celui du cuivre dont la concentration maximale est observée dans la Seine amont (rejets de centrale nucléaire et/ou rejets de la ville de Troyes).

De la même manière que les concentrations, les flux annuels de métaux mesurés à Poses (flux bruts) diminuent depuis de nombreuses années. On les appelle des flux bruts parce qu'ils ne correspondent qu'à des apports du fleuve à son estuaire, contrairement aux flux nets qui quantifient les apports de l'estuaire à la mer. À Poses, la distribution de ces métaux entre les phases dissoute et particulaire n'a été affectée ni par d'éventuels apports intra-estuariens, ni par des phénomènes naturels de changement de phase qui ne se produiront que bien plus bas dans l'estuaire. Comme dans de nombreux environnements estuariens, la majeure partie des contaminants métalliques apportés à l'estuaire de la Seine par l'amont se présente sous forme particulaire avec, en particulier, plus de 90 % du cadmium, du plomb et du chrome apportés sous cette forme (tab. 2).

Tableau 2 - Flux bruts de métaux à Poses en 1997.

	Flux dissous (t/an)	Flux particulaire (t/an)	Flux total (t/an)	Flux dissous/ flux total
Cadmium	0,2	2,3	2,5	8 %
Plomb	4,5	66	71	6 %
Cuivre	41	105	146	28 %
Zinc	45	313	358	14 %
Nickel	18	24	42	43 %
Chrome	2,3	92	94	2,5 %

Chapitre II

Les contaminants métalliques dans la colonne d'eau estuarienne

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les réseaux de surveillance, qui fonctionnent depuis de nombreuses années, montraient depuis longtemps des problèmes de contamination de l'estuaire depuis Poses jusqu'à la baie de Seine et dans tous les compartiments du milieu (eau, matières en suspension, sédiments, mollusques). Il a donc semblé opportun, au début des années quatre-vingt-dix, de relier ces différents maillons en étudiant un peu plus en détail la distribution de ces contaminants dans la colonne d'eau, ceci afin de dégager une première photographie de la contamination générale de l'estuaire. Les résultats d'une première campagne (campagne Marina I, voir tab. 3) ayant été au-delà de nos craintes, il est apparu nécessaire de traiter la contamination de l'estuaire dans sa globalité. Ce fut un des grands objectifs du programme Seine-Aval et, plus particulièrement, du volet « dynamique des contaminants » qui eut pour ambition de décrire les phénomènes principaux régissant le comportement des contaminants, depuis la distribution entre les phases dissoute et particulaire et les échanges induits dans la colonne d'eau dans les régions clés de l'estuaire (zone de mélange entre l'eau douce et l'eau de mer, bouchon vaseux) et les périodes types (crue hivernale ou étiage estival, productivité planctonique du printemps) jusqu'à la modélisation du comportement d'un premier contaminant, le cadmium, qui a été choisi à la fois pour sa toxicité reconnue et pour sa présence à un niveau très élevé dans cette région (Chiffolleau *et al.*, 2001 ; Gonzalez *et al.*, 2001).

Distribution longitudinale des contaminants

L'étude pilote a mis en évidence des variations importantes dans la nature des apports à l'estuaire par le fleuve en fonction des saisons. Au cours du programme Seine-Aval, la distribution longitudinale des contaminants dans l'estuaire de la Seine a été étudiée en deux périodes modèles : une période de crue au cours de la campagne Marina III (débit de l'ordre de 1 200 m³/s) et une période d'étiage au cours de la campagne Marina VI. Le très faible débit au cours de cette dernière (de l'ordre de 120 à 150 m³/s) a été mis à profit pour observer les éventuels rejets intra-estuariens. Dans l'étude qui suit, on a traité séparément les phases particulaire et dissoute en raison des importantes différences d'échelles de temps mises en jeu dans le comportement de ces phases en présence : le temps de résidence de l'eau dans l'estuaire est de l'ordre de quelques jours à quelques semaines alors que les particules peuvent séjourner pendant plusieurs années dans l'estuaire aval. Ainsi, un phénomène géochimique lent pourra affecter de manière notable la composition des particules alors que passera inaperçu son effet sur la distribution des éléments chimiques en phase dissoute.

Tableau 3 - Récapitulatif des campagnes d'études sur les contaminants métalliques dans l'estuaire de la Seine.

Campagne	Date	Navire	Lieu	Objet
Marina I	18-23 mai 1991	<i>Thalia</i>	Rouen - baie de Seine	Distribution des contaminants en période d'étiage
Marina III	25-28 nov. 1992	<i>Thalia</i>	Rouen - baie de Seine	Distribution des contaminants en période de crue
Marina IV	9-19 sept. 1994	<i>Thalia</i>	Tancarville - baie de Seine	Flux nets de contaminants en période d'étiage
Marina V	13-19 fév. 1995	<i>Thalia</i>	Tancarville - baie de Seine	Flux nets de contaminants en période de crue
Marina VI	20-24 juin 1996	Zodiac	Poses - Antifer	Recherche de rejets intra-estuariens ; effet du phytoplancton d'eau douce
Marina VII	21 mars-1 ^{er} avril 1997	<i>Thalia</i>	Vieux-Port - baie de Seine	Expériences <i>in vitro</i> . Comparaison avec le terrain
Fabi I	17-18 sept. 1997	<i>Maimiti</i>	Poses - Honfleur	Recherche de rejets intra-estuariens ; étude des bactéries résistantes au cadmium
Marina VIII	21-28 mai 1998	<i>Thalia</i>	Vieux-Port - baie de Seine	Nouvelles expériences <i>in vitro</i> (désorption)
Cadhiver	1-5 fév. 1999	<i>Thalia</i>	Vieux-Port - baie de Seine	Dernier bilan en période hivernale

Le cuivre

Le cuivre est extrait d'une grande variété de minerais (165) d'une teneur de 0,7 à 2 %, atteignant exceptionnellement huit pour cent. Les minerais sulfurés (chalcopryrite, chalcosine) forment 80 % de la production mondiale mais les minerais oxydés (malachite, azurite) sont aussi très utilisés. De nombreux autres éléments métalliques (Fe, Ni, Zn, Pb, Co, Mo, Ge, Au, Ag) sont souvent associés au cuivre. La production mondiale était de 11 millions de tonnes en 1996. Il n'y a pas de production minière en France et l'industrie métallurgique est peu développée. Les réserves sont très faibles. Il n'existe qu'une seule usine de raffinage qui traite du cuivre recyclé et du blister (cuivre noir à plus de 98 % de cuivre) importé. Sa production était de 60 000 t en 1996. La consommation mondiale était de 12 millions tonnes par an en 1996, sans compter la part du cuivre

recyclé dans la consommation du monde occidental, de l'ordre de 35 à 40 % (en France, 512 000 t/an en 1996), les principaux secteurs d'utilisation étant l'industrie électrique (>50%) et le bâtiment (30 %).

L'industrie électrique apporte de grandes quantités de cuivre aux rivières et à l'atmosphère, le réceptacle final étant l'océan. L'utilisation d'oxyde de cuivre comme matière active des peintures anti-salissures constitue une source importante de cuivre en zone portuaire.

La toxicité vis-à-vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. En particulier, la concentration létale en 48 h pour 50 % des larves d'huîtres plates (CL50; 48 h) serait de 1 à 3 µg/l et des inhibitions de croissance du phytoplancton se produisent à partir de 4 microgrammes par litre.

Caractéristiques de la phase particulaire

En période de fort débit (novembre 1992), les apports de matières en suspension à l'estuaire sont très importants (fig. 13), ce qui se traduit par une charge en matières en suspension (MES) élevée dans une grande partie de l'estuaire, contrairement au reste de l'année où la seule zone de forte turbidité est le bouchon vaseux (fig. 14). Ces particules typiquement hivernales sont arrivées très récemment dans l'estuaire, vu que le début de l'augmentation de la charge en MES à Poses observable sur la figure 13 n'est antérieur que d'une dizaine de jours à la campagne Marina III. On les observe depuis Poses jusqu'à Caudebec (pk 310) et elles proviennent majoritairement de l'érosion du bassin ver-

sant; leur abondance dans la colonne d'eau estuarienne par rapport aux particules élaborées dans cet environnement ou provenant d'effluents urbains impose leurs caractéristiques (pauvreté en matière organique et en chlorophylle *a*; richesse en aluminium représentative des argiles) au mélange. Au contraire, au cours de la campagne Marina VI en période de faible débit (juin 1996), les particules de toute cette région amont de l'estuaire proviennent essentiellement de débris de végétaux supérieurs et de phytoplancton, et de rejets industriels et/ou urbains; elles sont donc beaucoup plus riches en matière organique, en chlorophylle *a* et plus pauvres en aluminium. Cette importante variabilité dans la quantité comme dans la nature des particules va conditionner la distribution des contaminants métalliques associés, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

L'apparition de blooms phytoplanctoniques* au sein de l'estuaire en périodes printanière et estivale modifie aussi les caractéristiques du stock de particules. Ainsi, en juin 1996, on observe deux pics très intenses de chlorophylle *a* en aval de Rouen et Duclair respectivement (pk 253 et 286; fig. 14). Il en résulte une élévation de la teneur en matière organique des particules et une baisse de leur teneur en aluminium.

La zone de mélange eau douce-eau salée (du pk 320 à la mer) est le siège du bouchon vaseux, zone de forte turbidité où les particules séjournent de quelques mois jusqu'à plusieurs années suivant les conditions hydrologiques. Cette région se différencie très nettement de la région amont par le caractère détritique* très marqué de son stock de particules. Dans cette région, au sein de laquelle la matière organique est lentement minéralisée, le stock très important de particules (plusieurs centaines de milliers de tonnes; voir fascicule « Seine-Aval: un estuaire et ses problèmes ») est mélangé en permanence au gré des marées; il constitue donc un pool très homogène dans l'espace et invariant dans le temps: on note par exemple sur la figure 14 que les

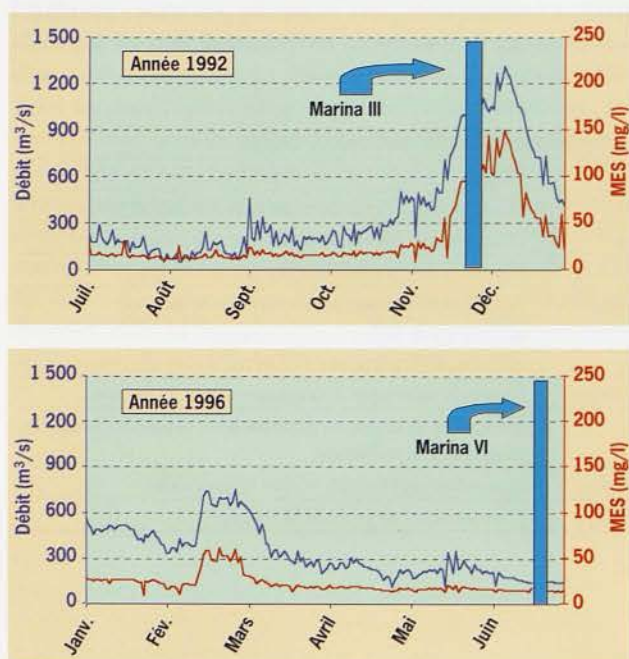


Figure 13 - Débit de la Seine et charge en matières en suspension (MES) à Poses en 1992 et 1996.

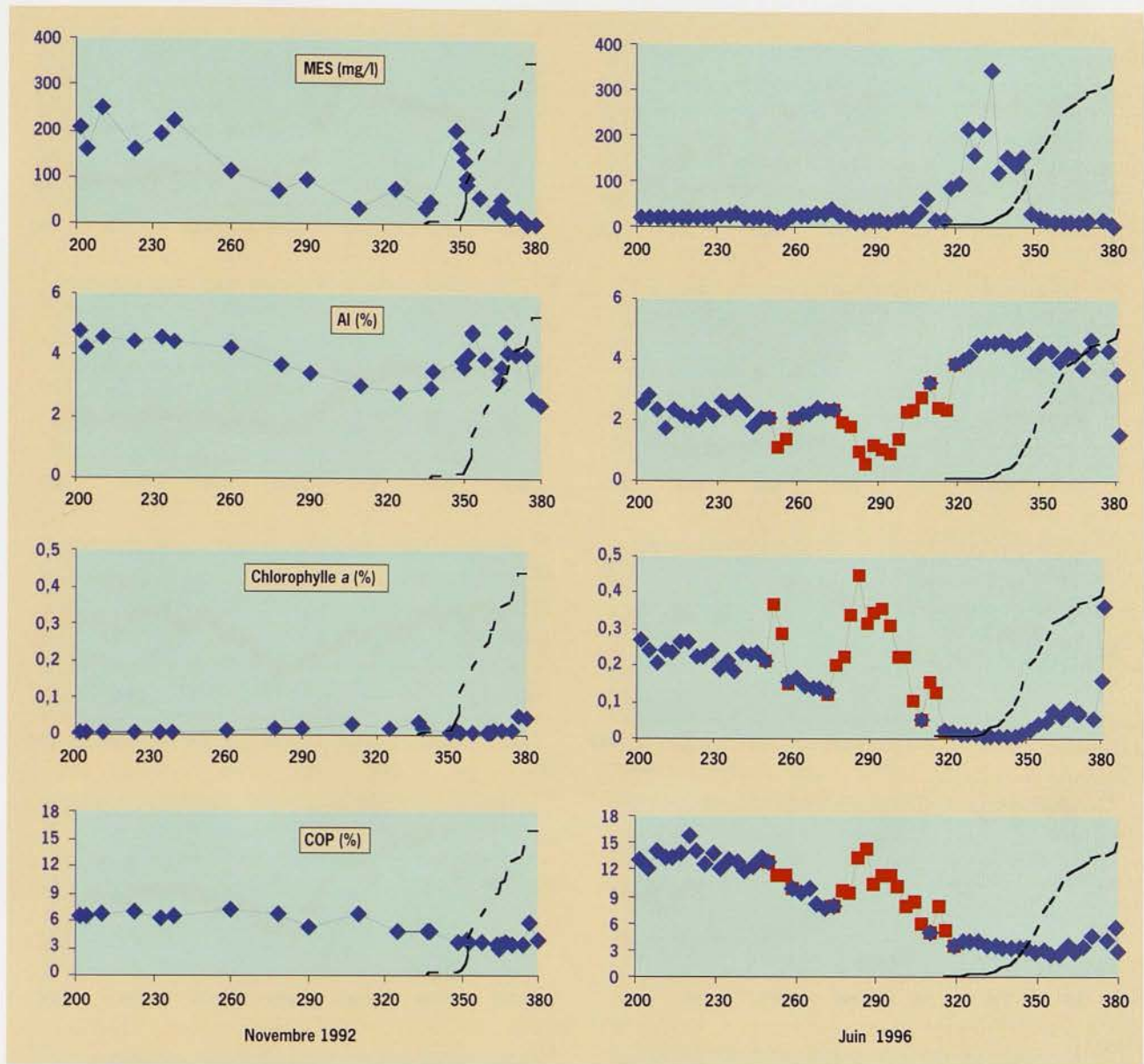


Figure 14 - Caractérisation des matières en suspension de l'estuaire de la Seine. En abscisse figure le point kilométrique (distance par rapport à Paris). En pointillés : salinité (unité arbitraire).

niveaux d'aluminium et de carbone organique particulaire (COP) autour du pk 350 sont relativement similaires entre les deux époques. L'importante turbidité de la colonne d'eau à cet endroit est peu propice à des poussées phytoplanctoniques de grande ampleur. Cependant, les forts débits hivernaux perturbent l'homogénéité de ce système en chassant les particules du bouchon vaseux vers la baie de Seine. Pour cette raison, les particules caractéristiques du bouchon vaseux qui s'étendent en régime d'étiage de Vieux-Port à la mer ne sont retrouvées en crue qu'en aval de Honfleur.

Les contaminants dans la phase particulaire

Les distributions longitudinales des métaux traces dans les matières en suspension de l'estuaire mettent en évidence deux régions estuariennes très différentes (fig. 15) : la première de Poses à La Bouille (soit entre les pk 202 et 260) et la deuxième dans la zone de mélange eau douce-eau salée (soit du pk 320 à la mer), correspondant aux deux zones identifiées plus haut par leurs teneurs caractéristiques en matière organique et en aluminium. Toutefois, en période de fort débit, les concentrations en contaminants typiques de l'estuaire amont sont rencontrées sur une grande partie de l'estuaire.

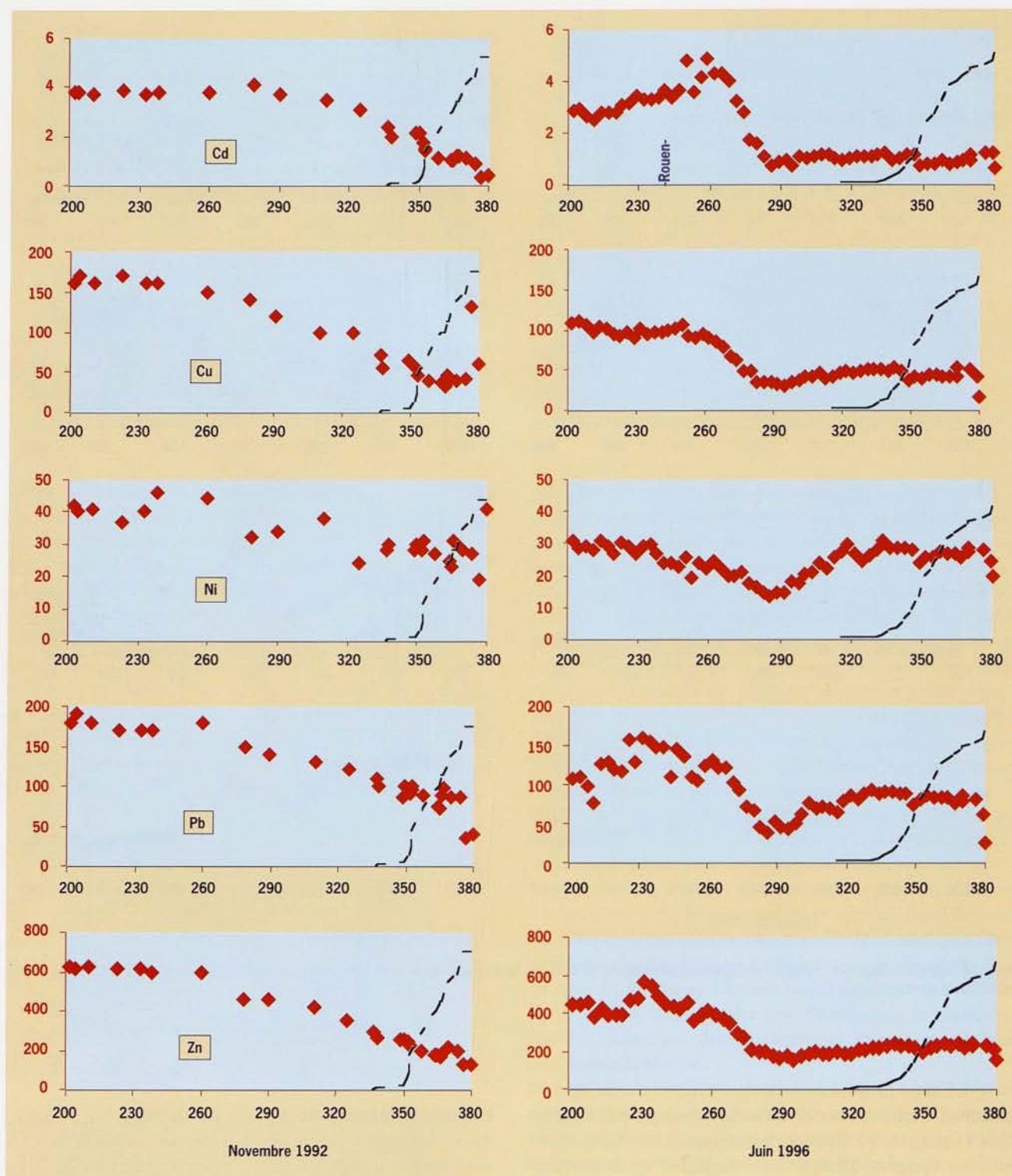


Figure 15 - Teneurs en métaux (mg/kg) des matières en suspension de la Seine. En abscisse figure le point kilométrique (distance par rapport à Paris). En pointillés : salinité (unité arbitraire).

Globalement, on observe une diminution des concentrations en métaux traces entre l'amont et l'aval, du même type que la diminution des teneurs en carbone organique particulaire quelle que soit la saison. Cependant, la minéralisation de la matière organique particulaire au sein du bou-

chon n'est pas le seul phénomène responsable de la décroissance des concentrations en métaux particulaires, comme le montre la figure 16 où sont représentés les rapports métal/carbone organique dans les particules tout au long de l'estuaire. En effet, si en période de crue (novembre 1992)

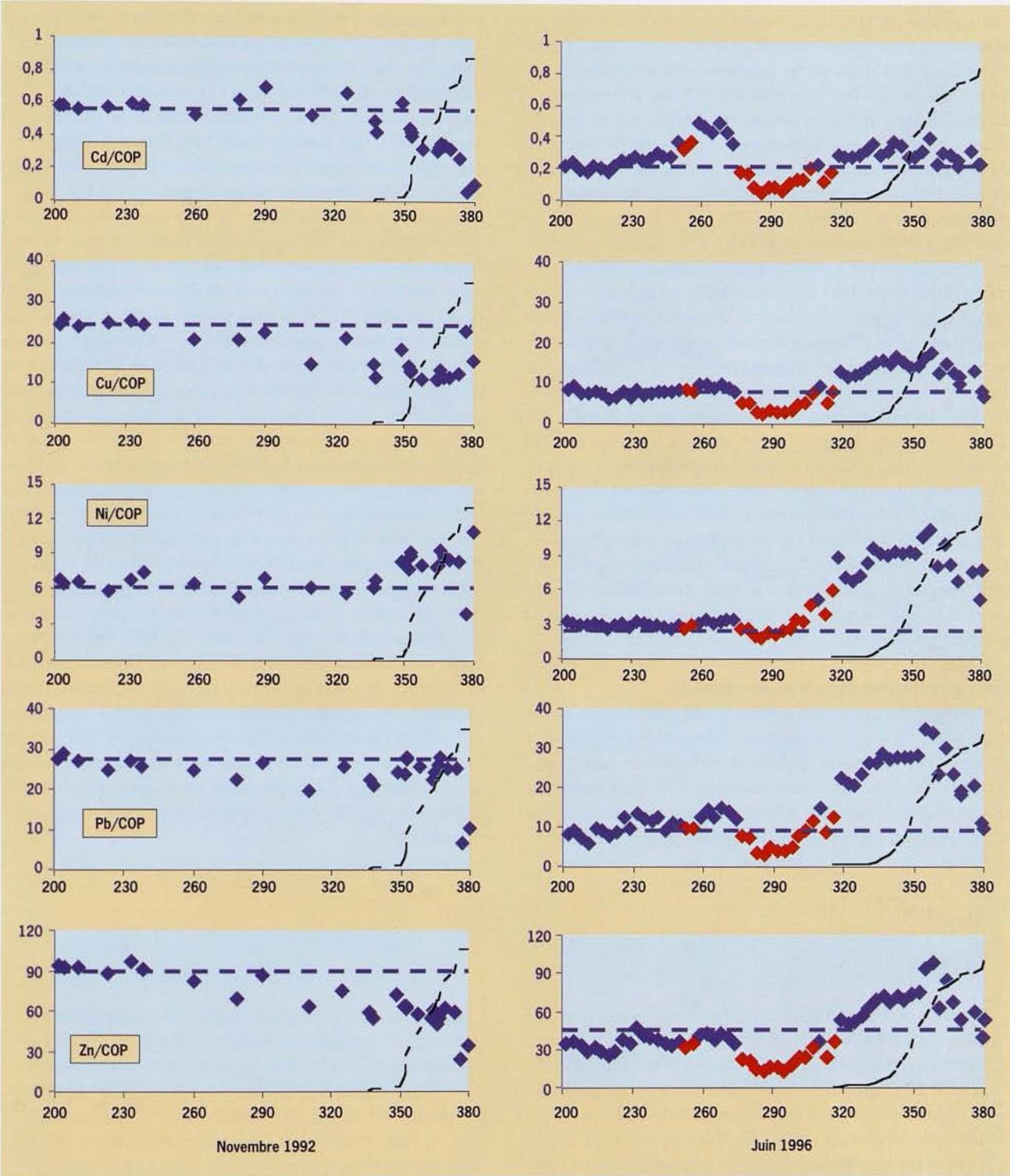


Figure 16 - Teneurs en métaux normalisées par le COP (mg/kg %) des MES de la Seine. En abscisse figure le point kilométrique (distance par rapport à Paris). En pointillés : salinité (unité arbitraire).

on note une évolution relativement faible dans tout l'estuaire de ces rapports à l'exception du cadmium dans la zone haline, il en est tout autrement en période de faible débit (juin 1996). À cette époque, les rapports métal/COP sont systématiquement plus élevés dans le bouchon vaseux

que dans l'estuaire amont ; ceci signifie que la minéralisation de la matière organique dans l'estuaire aval n'est pas accompagnée d'une libération quantitative de métaux vers la phase dissoute.

Les poussées phytoplanctoniques que l'on a observées en juin 1996, notamment en aval de Duclair (pk 286), modifient considérablement les rapports métal/matière organique des particules. En effet, les cellules phytoplanctoniques néoformées incorporent les métaux traces dissous dans la colonne d'eau. Cependant, dans le cas de l'estuaire de la Seine, ces particules vivantes ne sont pas enrichies en métaux par rapport aux autres particules en suspension en présence dans la colonne d'eau (fig. 15). Au contraire, on note des concentrations plus faibles en cuivre, nickel et plomb dans les MES enrichies en matière organique et en chlorophylle que dans les autres MES estuariennes et des niveaux équivalents en cadmium et zinc. Ces observations montrent le fort niveau général de contamination des particules de l'estuaire de la Seine.

Enfin, une zone de l'estuaire se singularise par sa teneur en certains métaux traces : c'est la région de La Bouille (pk 260) située immédiatement en aval de l'agglomération rouennaise (fig. 15). On y observe des niveaux de métaux supérieurs à ceux des autres régions estuariennes. En particulier, les concentrations en cadmium, en plomb et en zinc dans les particules y sont très élevées. Elles sont imputables à des rejets industriels et/ou urbains dans cette région. Des observations de même nature sur les contaminants dans la phase dissoute viennent à l'appui de ces hypothèses (voir paragraphe suivant).

Les contaminants dans la phase dissoute

L'étude pilote a montré la variabilité des teneurs en métaux dissous en fonction des saisons, notamment du fait des pluies et des variations de débit de la Seine. En particulier, les têtes de crue entraînent une quantité importante de contaminants déposés sur le bassin versant pendant la saison sèche ; ensuite, quand la crue est établie et que cette source

contaminante temporaire est épuisée, l'augmentation des apports d'eau douce dilue les contaminants présents naturellement dans le fleuve et les apports anthropiques. Cette situation est bien illustrée par la comparaison des campagnes Marina III (novembre 1992) et Marina VI (juin 1996), qui montre qu'à l'entrée de l'estuaire les concentrations en contaminants sont nettement plus élevées en période de faible débit qu'en période de crue (fig. 17).

La campagne Marina VI est intéressante pour observer d'éventuels rejets intra-estuariens, beaucoup plus visibles en période de très faible débit. On y observe systématiquement des pics de concentration en éléments dissous en aval de Rouen (fig. 17). Ces pics parfois très intenses - c'est notamment le cas pour le cadmium - s'étendent sur une centaine de kilomètres de part et d'autre de leur maximum et apparaissent dans la même région que les pics de métaux particuliers décrits plus haut pour la même campagne. Il ne peut s'agir de phénomènes naturels de solubilisation de ces éléments depuis les matières en suspension ou les sédiments puisque, en eau douce à pH normal, les métaux ont plutôt tendance à s'adsorber* sur les particules. Il ne s'agit pas non plus d'un apport à la colonne d'eau sus-jacente d'eau interstitielle (eau qui imprègne le sédiment et qui est naturellement enrichie en métaux) suite à l'érosion du sédiment de surface puisque, durant cette période très calme sur le plan hydrologique, la teneur en MES est restée très faible tout au long de l'estuaire (fig. 14). On est donc bien en présence de rejets industriels (ou post-industriels) et/ou urbains à l'époque de la campagne. De plus, le maximum de 0,08 µg/l de cadmium dissous atteint au pk 259 montre l'importance de ce rejet puisque cette concentration est au moins cinq fois supérieure aux concentrations les plus faibles rencontrées en eau douce dans l'estuaire en cette période.

Le zinc

Le zinc est très souvent associé au plomb et au cadmium dans les minerais, avec une teneur variant de 4 à 20 pour cent. Le minerai principal est la blende, sulfure de zinc (ZnS). Il y a actuellement 338 mines en exploitation dans le monde. La production mondiale était de 7 millions de tonnes en 1996. En France, les deux mines exploitées aux Malines (30) et à Saint-Salvy (81) ont fermé respectivement en décembre 1991 et en décembre 1993. En 1994, la France importait 300 000 t de zinc contenu dans des concentrés. La consommation mondiale est du même ordre que la production (en France, 248 000 t/an en 1996), les principaux secteurs d'utilisation étant la couverture de bâtiments (40 %), les barres et profilés (20 %), la chimie, notamment du caoutchouc (12 %).

L'apport de zinc au milieu marin est essentiellement imputable à la métallurgie et à la combustion des bois et des charbons. Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion. De plus, le zinc est contenu dans certaines peintures anti-salissures.

Les sels de zinc sont moins toxiques que ceux du cuivre ou du cadmium et présentent la particularité d'être moins nocifs pour les organismes marins que pour ceux des eaux douces, en raison de l'action protectrice des ions calcium. Les besoins pour l'organisme humain sont de 15 mg/j, nécessaires à l'activité d'enzymes. L'organisme d'un homme de 70 kg contient de 2 à 3 g de zinc. Sa déficience entraîne le nanisme.

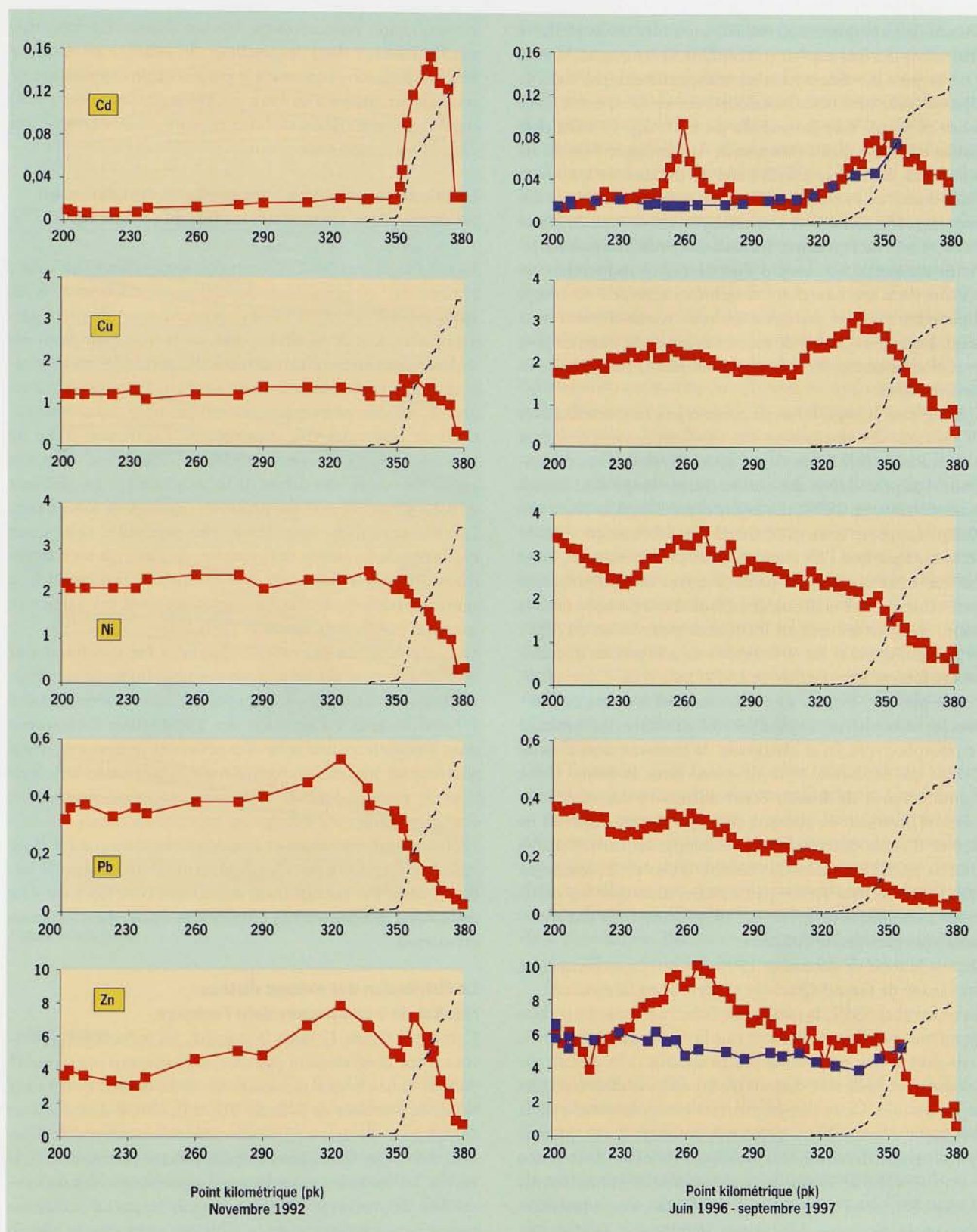


Figure 17 - Concentrations en métaux dissous ($\mu\text{g/l}$) dans l'estuaire de la Seine en novembre 1992, juin 1996 (courbe rouge) et en septembre 1997 (courbe bleue). En pointillés : salinité (unité arbitraire).

Durant la campagne Marina III, au cours de laquelle le débit était dix fois supérieur à celui de la campagne Marina VI, ces pics de contamination n'apparaissent pas dans la région rouennaise mais beaucoup plus en aval, entre Caudebec et Vieux-Port (autour du pk 320; fig. 17). On doit garder à l'esprit qu'au moment de la campagne Marina III (vers le 25 novembre 1992) l'arrivée de grandes quantités d'eau douce de l'amont était très récente, de l'ordre de dix jours (fig. 13). On assiste à un changement de type de masse d'eau au sein de l'estuaire : les eaux de concentrations maximales en contaminants du fait de rejets industriels ou urbains dans un flux d'eau douce moindre peu de temps auparavant ont été transportées tout naturellement vers l'aval, laissant la place à de nouvelles masses d'eaux, de plus en plus abondantes donc de moins en moins concentrées en contaminants.

Comme dans la région havraise, ces rejets sont attribuables à l'industrie des phosphates très développée dans la région aval de Rouen (usines de Grand-Quevilly et de Grand-Couronne) jusqu'au début des années quatre-vingt-dix. Suite à l'interdiction, en 1974, des rejets directs dans la Seine des phosphogypses, sous-produits de la fabrication d'acide phosphorique que l'on a mentionnés précédemment, cette matière a été stockée en partie à terre. Le phosphogypse était véhiculé vers la décharge à l'aide d'eau pompée dans la Seine, un égout récupérant les eaux de percolation du dépôt de phosphogypse et les ré-injectant dans le processus de fabrication. L'usine a été fermée en 1992, puis rasée. Cependant, à cette époque, l'égout de retour existait toujours, collectant les eaux pluviales ayant percolé au travers du stockage de phosphogypse en se chargeant de contaminants dissous comme particulaires, et se déversait dans la Seine. Cette région à l'aval de Rouen étant tributaire des marées et même d'inversion du courant, les apports sont dispersés de part et d'autre du rejet. Avec le temps, les contaminants dissous se diluent dans la colonne d'eau et repassent en grande partie sous forme particulaire, alors que les particules contaminées se mélangent progressivement aux particules plus pauvres de l'estuaire.

Depuis le mois de décembre 1996, ces eaux sont récupérées par l'usine de Grand-Quevilly et servent en fabrication.

En septembre 1997, la campagne Fabi I a été conduite dans les mêmes conditions de débit que la campagne Marina VI, mais durant une période de temps sec (fig. 17). Aucun pic de cadmium ni de zinc dissous n'a été observé dans la région de La Bouille. Cette campagne, très complémentaire de la campagne Marina VI, a permis de montrer qu'en période hydrologique stable (faibles variations du débit de la Seine) et en l'absence de rejets intra-estuariens les contaminants dissous ont, dans l'eau douce estuarienne, une concentration constante ou qui décroît avec le temps.

Beaucoup plus en aval de cette zone de rejets industriels, il apparaît pour certains éléments, tels que le cadmium, le cuivre et le zinc, qu'un deuxième pic plus ou moins intense s'étend sur toute la zone de mélange entre l'eau douce et l'eau de mer. Ce pic est observable aussi bien en étiage prononcé qu'en forte crue. Toutefois, l'apparition d'un pic de

concentration pour certains métaux dissous est fréquemment observée dans le gradient de salinité en estuaire macrotidal*; ce phénomène a pour origine l'apparition de sel mais est aussi dû au long temps de résidence des particules dans cette région aval de l'estuaire. Nous l'aborderons dans le paragraphe suivant.

La salinité et la turbidité : des gradients qui influencent les distributions et modifient les flux de contaminants

La zone la plus en aval de l'estuaire se distingue des autres régions de l'estuaire. C'est la région où réside durant de longs mois le bouchon vaseux : accumulation de particules originaires soit de la rivière, soit de la mer (voir fascicule « Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension »). Ces particules subissent un cycle d'érosion-dépôt au gré des marées, provoquant périodiquement des concentrations de particules très importantes. L'intrusion d'eau de mer (dont la limite peut atteindre Vieux-Port dans des conditions de faibles débits de la Seine) induit un gradient de salinité qui s'étend sur plusieurs dizaines de kilomètres. La conjonction du long séjour des particules dans cette région et de la bonne oxygénation de l'eau de mer introduite en permanence crée des conditions favorables à la minéralisation de la matière organique dont les particules sont très riches dans l'estuaire de la Seine.

Le comportement des métaux dissous a été abondamment étudié au cours du programme scientifique Seine-Aval. Diverses situations hydrologiques et saisonnières ont été échantillonnées à l'occasion des nombreuses campagnes dans l'estuaire et une série d'expériences *in vitro* est venue soutenir les hypothèses formulées à l'observation des données de terrain. Pour le cadmium, une modélisation du comportement a été entreprise, mettant en œuvre des calculs thermodynamiques et une expérimentation à l'aide de radiotraceurs. On y fait abondamment référence dans le fascicule dédié à ce contaminant métallique (voir fascicule « Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire »).

La distribution des métaux dissous, résultat de 8 campagnes dans l'estuaire

Comme la figure 17 nous le suggère, les métaux traces dissous n'ont généralement pas un comportement conservatif* dans la zone de mélange entre les eaux douces et les eaux salées de l'estuaire de la Seine (fig. 18), c'est-à-dire que leur distribution s'écarte significativement d'une droite de dilution théorique. On observe respectivement pour le nickel, le cuivre, le zinc et le cadmium une augmentation des concentrations de plus en plus importante par rapport à une droite caractéristique d'une simple dilution, alors que le plomb présente au contraire des signes d'enlèvement de la colonne d'eau. Le comportement du cadmium est abondamment documenté dans la littérature scientifique. L'augmentation de ses teneurs en phase dissoute dans la gamme des salinités intermédiaires est due en grande partie à la formation de molécules complexes, associations de cadmium adsorbé sur

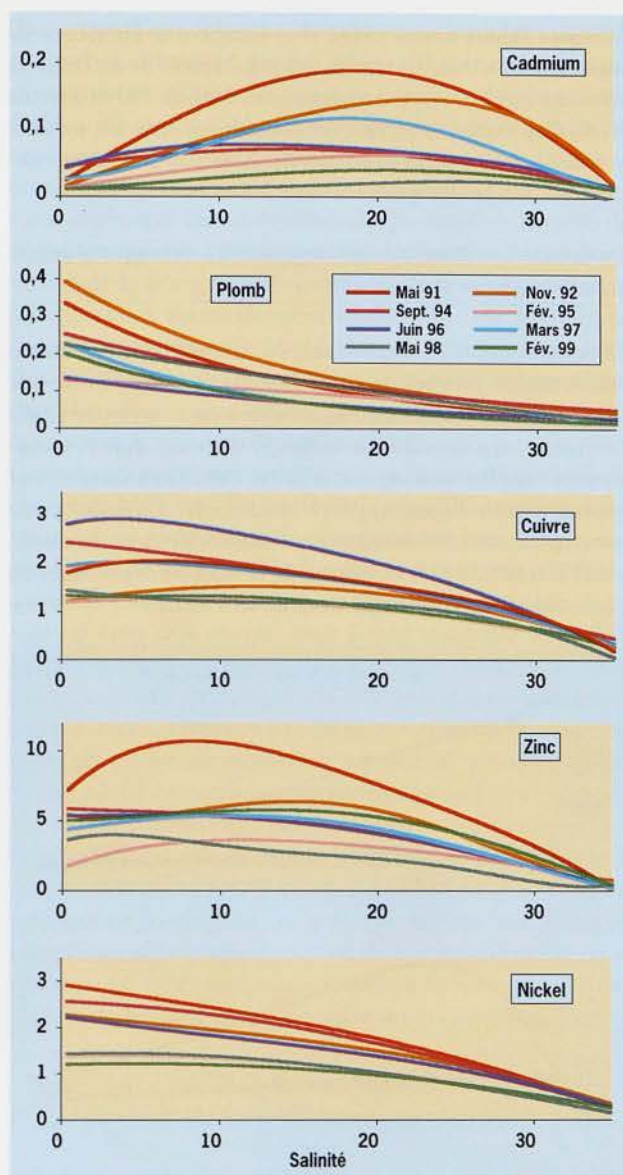


Figure 18 - Distribution des métaux dissous ($\mu\text{g/l}$) en fonction de la salinité dans l'estuaire de la Seine.

les particules et d'ions chlorures provenant de l'eau de mer. Plus le milieu est salé, plus ces molécules (chlorocomplexes de cadmium) sont solubles dans l'eau. Quant au plomb, il présente une très forte affinité pour les phases particulaires et a ainsi tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces. En conséquence, il disparaît régulièrement de la phase dissoute en l'absence d'apports extérieurs (fig. 17) et en particulier dans les régions fortement turbides comme l'est la zone du bouchon vaseux de l'estuaire de la Seine (fig. 18).

Ce type de distribution des métaux dissous en milieu estuarien a été observé dans l'estuaire de l'Escaut (Belgique/Pays-Bas), fleuve ayant comme la Seine fait l'objet d'abondantes études (Baeyens, 1998). Cependant, si la mobilisation* du cadmium est attribuée partiellement à la complexation par les chlorures de l'eau de mer, le phénomène majeur de solubilisation du cadmium, du cuivre et du zinc pourrait être dû à des changements brusques de conditions d'oxydo-réduction du milieu, l'eau douce très anoxique se mélangeant avec une eau salée riche en oxygène. Dans ces conditions, les éléments présents en milieu anoxique sous forme de sulfures insolubles seraient oxydés dès les premiers points de salinité et passeraient ainsi très rapidement en solution. Un autre phénomène invoqué dans l'estuaire de l'Escaut est le pompage de ces métaux traces par le phytoplancton en eau douce puis la libération rapide des métaux incorporés à la mort du phytoplancton quand il atteint l'eau salée. Pour ce qui concerne le plomb, les mêmes auteurs observent généralement un comportement conservatif dans la zone de mélange, ce qui étant donné la faible turbidité dans cette région est en cohérence avec les observations dans l'estuaire de la Seine.

Dans l'estuaire de la Seine, les plus basses valeurs en oxygène dissous sont rencontrées entre Duclair et Caudebec, et ne sont des valeurs critiques que dans les périodes de faible débit (voir à ce sujet le fascicule « L'oxygène : un témoin du fonctionnement microbiologique »). La présence de sulfures métalliques est donc relativement peu probable dans les matières en suspension de l'estuaire de la Seine à l'entrée de la zone haline. Par contre, l'hypothèse de métaux libérés

Le nickel

Le nickel est souvent associé à Fe, Cu, Cr et Co dans les minerais de zinc. Il existe des minerais sulfurés (65 % de la production) avec une teneur en nickel de 0,7 à 3 % et des minerais oxydés (35 % de la production) contenant 1 à 3 % de nickel. La production mondiale était de 900 000 t en 1994, dont 100 000 t en Nouvelle-Calédonie qui en exporte 50 000 t/an, principalement vers le Japon. Le recyclage fournit 50 % du nickel destiné à la production des aciers inoxydables et 20 % des autres utilisations. La consommation mondiale est du même ordre que la production, les principaux secteurs d'utilisation étant les aciers inoxydables (62 %), les alliages et

superalliages (12 %), les aciers et fontes alliées (11 %), les traitements de surface (10 %).

Les apports de nickel au milieu marin par les fleuves sont essentiellement sous forme particulaire. L'introduction de nickel anthropique vers l'atmosphère provient de la combustion du pétrole et du charbon, et de l'industrie des métaux non ferreux.

La toxicité du nickel pour les organismes marins est considérée comme faible. Des effets sur la reproduction des bivalves ont été observés à des concentrations très élevées, supérieures à 300 $\mu\text{g/l}$, sans aucune commune mesure avec les teneurs rencontrées dans l'environnement.

par la lyse* des cellules phytoplanctoniques dulçaquicoles* avec l'augmentation de salinité doit être retenue pour les périodes printanières. Cependant, pour la période hivernale, les forts débits de la Seine et l'absence de phytoplancton vont à l'encontre de ces deux hypothèses.

On gardera comme phénomène majeur responsable de l'augmentation du cadmium dissous dans la zone de mélange la complexation de cet élément par les ions chlorures de l'eau de mer. Le modèle MOCO montre ce phénomène de manière incontestable (voir fascicule « Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire »). Pour ce qui concerne le cuivre, le zinc et le nickel, il est clair qu'un phénomène naturel rapide de solubilisation se produit ; les expériences de laboratoire relatives plus loin nous le montrent. Cependant, à ce phénomène d'adsorption-désorption*, peuvent s'ajouter des phénomènes d'apport de la colonne sédimentaire, par infusion d'eau interstitielle enrichie en métaux après érosion des horizons supérieurs du sédiment due aux courants de marée. Toutefois, des phénomènes beaucoup plus lents de minéralisation de la matière organique particulaire au sein du bouchon vaseux peuvent aussi concourir à la libération des métaux traces associés.

On retiendra enfin sur ce sujet l'évolution des concentrations dans la zone de mélange avec le temps. On observe en particulier des concentrations très élevées de tous les éléments étudiés dans les années 1991-1992 et les niveaux les plus faibles dans les années 1998-1999, à part pour le cuivre où la campagne de juin 1996 se singularise. Les débits extraordinairement faibles rencontrés à cette période corroborent les hypothèses évoquées plus haut (oxydation de sulfures particulaires et/ou lyse de cellules phytoplanctoniques) pour le comportement de cet élément en période printanière. Quant aux niveaux extrêmement élevés de cadmium dissous en 1991-1992, ils sont dus en grande partie à des apports de l'aval, à l'époque où les rejets de phosphogypses dans l'estuaire n'étaient pas encore proscrits.

Les expériences en laboratoire : une contribution à la compréhension des processus

Nous venons de voir que la concentration des contaminants dissous dans la zone de mélange estuarienne, qui correspond aussi à la zone du bouchon vaseux, pouvait être influencée par plusieurs phénomènes ayant des effets parfois antagonistes ; en particulier, les concentrations de cadmium, de cuivre, de nickel et de zinc sont augmentées par des phénomènes rapides d'adsorption-désorption des contaminants particulaires, d'infusion d'eau interstitielle chargée en contaminants par érosion de la colonne sédimentaire et/ou des phénomènes lents de minéralisation de la matière organique. Cependant, les matières en suspension arrivant fraîchement de l'amont sont-elles en cause ou la libération des métaux n'est-elle que le résultat d'une lente maturation des particules du bouchon vaseux ? La charge en MES joue-t-elle un rôle dans ces phénomènes, de même que la salinité ? Dans ces hypothèses, la totalité de ces éléments métalliques associés aux particules est-elle « soluble » ou existe-t-il une fraction plus fortement associée à la matrice qui n'est jamais

libérée ? Nous avons tenté d'apporter des éléments de réponse en mettant en œuvre des expériences de mélange *in vitro*, en 1998, durant les campagnes Marina VII et Marina VIII. Ces expériences qui ne concernent que les métaux « mobilisables » (cadmium, cuivre, nickel et zinc) sont relatées dans les paragraphes suivants.

Expérience 1 - Influence de la charge en MES des apports amont dans l'intensité de la désorption

Dans cette première expérience, on a simulé des conditions relativement proches de la réalité du terrain. Plutôt que d'utiliser des eaux douces de la Seine avant son entrée dans l'estuaire, on a considéré le mélange des eaux douces estuariennes les plus aval, ayant déjà été modifiées durant leur transit depuis Poses (apports industriels, agricoles et/ou urbains en contaminants ou en molécules complexantes, modification du pH, évolution de la matière organique, du potentiel redox...) avec de l'eau de mer filtrée.

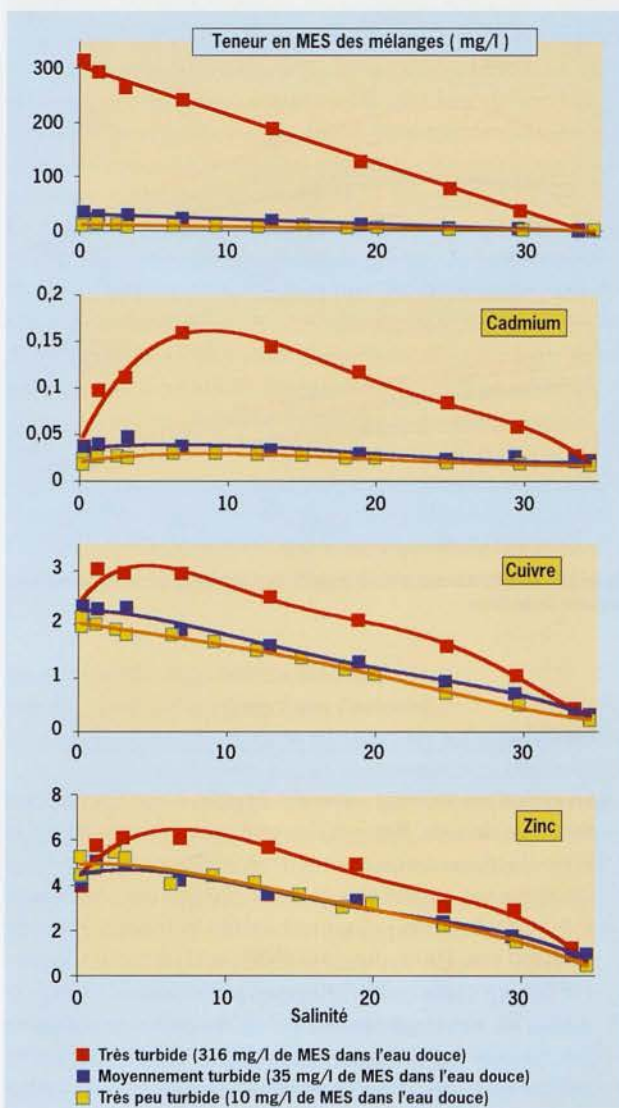


Figure 19 - Concentrations en métaux dissous (µg/l) et en MES dans des mélanges d'eau douce de différentes turbidités de l'estuaire amont de la Seine avec des quantités croissantes d'eau de mer filtrée.

Trois types d'eau douce ont été prélevés à Caudebec : une eau très turbide (charge en MES = 316 mg/l), une eau moyennement turbide (MES = 35 mg/l) et une eau très peu turbide (MES = 10 mg/l); elles ont été mélangées avec des quantités croissantes d'eau de mer filtrée. Les filtrations ont eu lieu après un temps d'agitation et d'équilibrage d'environ une semaine. Cette expérience met en évidence des phénomènes naturels de désorption à la fois pour le cadmium, le cuivre et le zinc, l'intensité de la désorption du cadmium étant très supérieure à celle des deux autres éléments étudiés (fig. 19). En effet, la concentration maximale en cadmium dissous dans le gradient de salinité est environ quatre fois supérieure à la concentration dans l'eau douce, alors que les rapports $C_{\text{max}}/C_{\text{eau}} \text{ douce}$ pour le cuivre et le zinc sont de l'ordre de 1,5.

Cette expérience met aussi en évidence l'influence de la charge en MES sur l'intensité de la remobilisation en montrant que ce phénomène de désorption est intense dans des conditions de forte turbidité, mais qu'il peut être très faible quand la charge en matières en suspension est faible. Si ce résultat était déjà obtenu pour le cadmium par le modèle MOCO, il n'en était pas de même pour le cuivre et le zinc; c'est un résultat important qui doit indiquer qu'une élévation de concentration en certains métaux dissous dans les premiers points de salinité de la zone de mélange estuarienne peut être due à un phénomène naturel et ne doit pas être systématiquement reliée à un apport externe au système (rejet). De plus, des variations d'intensité du maximum de concentration en contaminants dissous dans la zone de mélange ne doivent pas non plus être interprétées systématiquement comme une évolution de la contamination et/ou des apports. Là encore, un phénomène naturel de variation de la turbidité peut être à l'origine du phénomène.

Expérience 2 - Influence de la charge en MES du bouchon vaseux dans l'intensité de la désorption

L'expérience précédente ne mettait en œuvre que le mélange de particules de l'amont avec une eau salée claire. Elle ne prenait donc en compte que les phénomènes de désorption de ces particules. Or, la réalité du terrain est plus complexe, avec en particulier la présence d'un stock très important de particules à l'aval. Comment ce stock influence-t-il la distribution des contaminants dans la zone de mélange? C'est l'objectif de l'expérience décrite ci-dessous.

Des quantités constantes de sédiment de surface (prélevé à Honfleur en zone intertidale) ont été ajoutées dans un gradient de salinité déjà étudié dans l'expérience précédente (l'expérience mettant en œuvre l'eau douce la moins turbide) pour obtenir des charges en MES de 200 mg/l et 1 g/l respectivement (fig. 20). Les sédiments ajoutés avaient auparavant été rincés abondamment à l'eau douce pour éviter d'injecter dans le mélange une eau interstitielle potentiellement chargée en contaminants traces. Après une semaine d'agitation et d'équilibrage, les mélanges ont été filtrés et la phase dissoute a été analysée comme précédem-

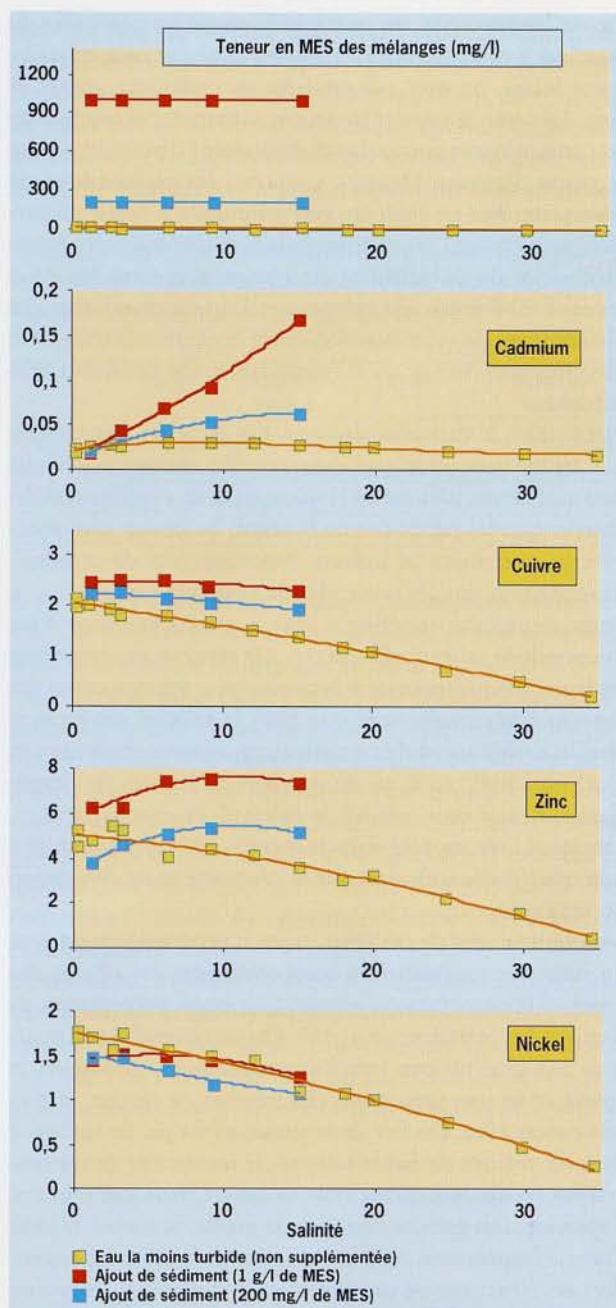


Figure 20 - Concentration en métaux dissous dans la série de mélanges : eau la moins turbide de l'expérience précédente (fig. 19) et eau plus ou moins supplémentée avec des sédiments de Honfleur.

ment. On a comparé les distributions obtenues dans les séries supplémentées en particules de Honfleur avec la série non supplémentée de l'expérience précédente.

La présence de particules du bouchon vaseux dans les mélanges se traduit par une élévation des concentrations dans les mélanges supplémentés par rapport aux mélanges initiaux pour le cadmium, le zinc et le cuivre, alors que la supplémentation semble sans effet pour le nickel (fig. 20). Plus la supplémentation est importante, plus l'élévation des concentrations des contaminants dissous est conséquente.

De ces observations, on peut conclure que les particules du bouchon vaseux, bien qu'en contact avec des eaux relativement salées, ne sont pas épuisées en cadmium, cuivre et zinc. Dès que la salinité de leur environnement augmente, les contaminants particuliers deviennent disponibles pour la phase dissoute. Dans ce contexte, les phénomènes de désorption mis en évidence précédemment à partir de particules de l'amont se produisent de la même manière. Ainsi, l'influence de la turbidité est comparable dans les deux séries d'expérience, de même que l'intensité relative des phénomènes de solubilisation entre le cadmium (très forte mobilisation), le zinc et le cuivre (intensité beaucoup plus faible).

Par contre, à turbidité comparable dans les deux expériences (on rencontre, par exemple, une charge en MES de 200 mg/l à une salinité de 10 dans les deux expériences), on observe que les particules de l'amont, beaucoup plus chargées en contaminants libèrent beaucoup plus de contaminants dissous que les particules du bouchon vaseux.

Cette deuxième expérience met aussi en évidence l'influence de la salinité elle-même. On observe ainsi que non seulement la présence de sel entraîne une solubilisation des contaminants, mais aussi que plus la salinité est forte et plus la mobilisation de certains contaminants (cadmium et zinc) est importante, au moins dans les limites de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à la salinité 15. En particulier, comme il l'est montré dans le modèle MOCO, la salinité a une très grande influence sur le phénomène de désorption du cadmium.

Les observations de ces deux types d'expérience apportent un éclairage nouveau à la compréhension des allures des courbes concentration-salinité que nous présentions au paragraphe précédent (fig. 18). On comprend ainsi pourquoi le nickel est peu remobilisé alors que le cadmium, le cuivre et le zinc présentent des courbes en cloche, parfois très prononcées. Du fait de la situation du pic de turbidité dans les régions de faible salinité, le maximum de concentration en contaminants doit se situer dans ces régions. Cependant, au gré des courants de marée, la turbidité peut devenir importante dans des régions plus salées et engendrer des élévations de concentration en cadmium, cuivre ou zinc dans des salinités plus hautes. La grande influence de la salinité sur la désorption du cadmium est aussi un facteur de déplacement du maximum en phase dissoute vers des salinités élevées.

Concentration en métaux « non désorbables » dans les matières en suspension de l'estuaire

Comme nous l'avons vu plus haut, les phénomènes de solubilisation des métaux particuliers sont très importants en milieu estuarien. Le sel en particulier est à l'origine d'une grande partie de cette désorption bien que des ions autres que les chlorures et présents dans l'environnement estuarien puissent être aussi partiellement responsables de ces

phénomènes. Or, quand on écrit les équilibres thermodynamiques qui régissent le comportement des éléments traces dans le milieu estuarien, on doit prendre en compte toutes les espèces réactives, et seulement elles. En conséquence, il est nécessaire de connaître la fraction métallique inerte, celle qui correspond à des associations très fortes entre le métal et la matrice particulaire, interdisant à l'élément de passer en solution (on parle de fraction résiduelle). Cette fraction ne sera pas prise en compte comme espèce réactive.

On a donc mis en œuvre des expériences d'épuisement par l'eau de mer des MES prélevées à différentes salinités. Ces MES ont incubé dans de l'eau de mer filtrée pendant une semaine avant d'être filtrées, puis remises à incuber pendant une semaine dans de l'eau de mer nouvelle, refiltrées et remises à incuber une troisième fois dans de l'eau de mer propre. On considère qu'au bout de cette période les MES sont épuisées en métaux désorbables et donc qu'il ne reste plus que des éléments inertes.

La figure 21 montre les résultats de cette expérience. On y observe des tendances comparables à celles des autres expériences, à savoir un différentiel entre la concentration totale et la concentration résiduelle (différentiel qui correspond à la fraction désorbable) très important pour le cadmium, non négligeable pour le zinc et un peu plus faible pour le cuivre, et, enfin, pas ou peu de différences entre ces deux fractions pour le nickel. Il est intéressant de signaler que, quelle que soit la salinité à laquelle les MES ont été prélevées pour incubation, la fraction résiduelle est identique. En particulier, les MES de Poses, beaucoup plus chargées en matière organique et en métaux que les MES du bouchon vaseux, ont des teneurs en métaux résiduels du même ordre que celles-ci, à part le cuivre qui semble plus fortement lié aux MES à l'amont (tab. 4). Les résultats acquis dans le cadre de cette expérience pourraient être directement utilisés par le modèle MOCO. Toutefois, la nature des particules de l'amont étant hautement variable avec la saison, nous recommandons de renouveler cette expérience dans différentes conditions d'apports de MES (crue, étiage, printemps productif, été anoxique par exemple).

Les concentrations des MES « épuisées » sont celles que l'on rencontre dans la mer côtière, en particulier en baie de Seine, quand les particules estuariennes ont libéré tous les éléments qui leur étaient encore associés à salinité plus faible, et en l'absence de production primaire qui, bien évidemment, modifie abondamment les équilibres.

Les flux nets de contaminants estuariens

Dans une première partie de ce fascicule, on avait considéré les flux bruts, c'est-à-dire les flux de contaminants du fleuve à son estuaire. Comme on vient de le voir, la distribution des métaux entre les phases dissoute et particulaire est largement affectée durant le transit des eaux fluviales dans l'estuaire, puis en milieu marin, avec un appauvrissement de la charge en métaux des particules (tab. 4). Il existe

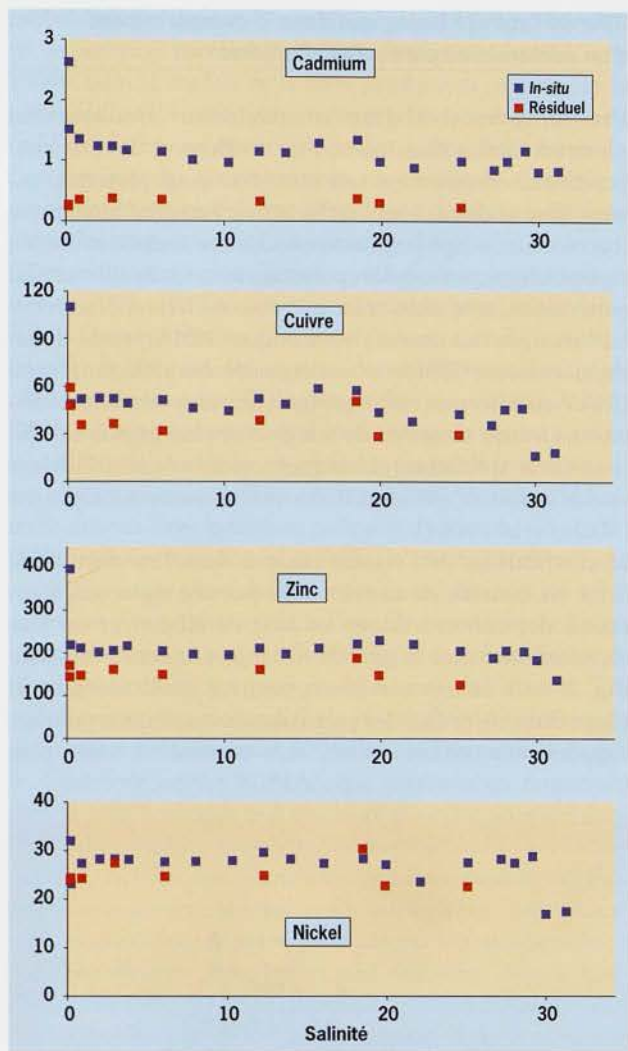


Figure 21 - Concentration en métaux (mg/kg) dans les MES de l'estuaire de la Seine avant et après incubation dans de l'eau de mer.

donc un flux de métaux dissous à partir des particules estuariennes, décelable à l'observation des courbes concentration-salinité (fig. 18) et qui se poursuit en mer, vu que les particules estuariennes ne sont pas épuisées en métaux désorbables. Cet apport de métaux est difficile à observer, mais doit pourtant être pris en compte dans le bilan global.

Tableau 4 - Concentration moyenne en métaux (en mg/kg) dans les MES du bouchon vaseux de l'estuaire de la Seine, avant et après incubation dans de l'eau de mer.

	In situ		Résiduel	
	Poses	Bouchon vaseux	Poses	Bouchon vaseux
Cadmium	2,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,26 ± 0,02	0,31 ± 0,06
Cuivre	109 ± 8	45 ± 11	59 ± 4	37 ± 8
Zinc	395 ± 30	202 ± 19	169 ± 12	152 ± 18
Nickel	32 ± 2	26 ± 4	24 ± 2	25 ± 3

À partir des données du tableau 4, nous avons évalué, en 1997, le flux net de métaux particuliers de l'estuaire de la Seine à la mer, en multipliant le débit solide de la Seine (486 000 t/an pour l'année 1997) par la concentration des particules épuisées (concentrations « résiduelles » des particules du bouchon vaseux). Ces particules atteignent le milieu marin soit en période de crue quand le bouchon vaseux est expulsé en baie de Seine, soit à l'occasion des dragages permanents du chenal de navigation qui rejettent en milieu côtier une grande partie des particules déposées dans l'estuaire et finissent de s'épuiser en contaminants dans cet environnement.

En considérant qu'il n'y a pas d'accumulation de particules dans l'estuaire et que les apports intra-estuariens à la fin des années quatre-vingt-dix sont devenus négligeables (situation que l'on a observée dans les dernières années du programme Seine-Aval), on peut confondre le flux brut total et

L'arsenic

L'arsenic à l'état natif se rencontre sous forme de sulfure, d'arséniure ou d'arsénio-sulfure. Son principal minéral est l'arsénopyrite. La production mondiale d'arsenic est en diminution. Elle atteignait 30 000 t/an au milieu des années quatre-vingt, dont 5 000 t pour la France. L'arsenic est également présent dans des minerais de plomb, de cuivre et de zinc ainsi que dans des phosphates naturels (10 à 40 mg/kg selon la provenance). La consommation mondiale est du même ordre que la production (1 000 t/an environ pour la France) et les principales utilisations sont les traitements en agriculture (fongicide, herbicide, insecticide), la protection des bois, l'industrie du verre et les alliages.

Les apports d'arsenic au milieu marin en provenance des

activités humaines sont liés à la production et l'usage de cet élément, mais aussi au fait qu'il constitue un des déchets majeurs de l'industrie des métaux non ferreux. Ajoutons à cela la combustion du charbon et du pétrole ainsi que la production et l'utilisation des engrais phosphatés.

L'arsenic est métabolisé par le phytoplancton, ce qui se traduit par des effets toxiques (inhibition du développement) à des concentrations relativement faibles (5 µg/l). Les échelons trophiques supérieurs sont beaucoup moins sensibles à ce contaminant. Seules les formes inorganiques, peu abondantes dans les algues, les mollusques, les crustacés et les poissons qui entrent dans la consommation humaine, sont toxiques.

le flux net total. Dans ces conditions, la différence entre les flux totaux fournis dans le tableau 5 (et extraits du tableau 2) et les flux nets de contaminants particuliers que l'on vient d'évaluer, ci-dessus, donne le flux net de contaminants dissous pour l'année 1997.

Tableau 5 - Flux nets de métaux provenant de l'estuaire de la Seine en 1997.

	Flux total* (t/an)	Flux particulaire (t/an)	Flux dissous (t/an)	Flux dissous/ flux total
Cadmium	2,5	0,15	2,35	94 %
Cuivre	146	18	128	88 %
Zinc	358	74	284	69 %
Nickel	42	12	30	71 %

* Le flux net total a été confondu avec le flux brut total et provient donc du tableau 2.

L'intensité de la solubilisation des métaux issus de l'estuaire en milieu marin est clairement mise en évidence par la comparaison des tableaux 2 et 5. Les particules de l'estuaire (bouchon vaseux + vasières latérales) constituent donc une source secondaire de métaux dissous très importante pour le milieu marin.

Rôle de l'activité biologique dans le comportement d'un contaminant particulier : l'arsenic

L'arsenic se rencontre dans l'environnement aquatique sous plusieurs formes chimiques ; c'est un élément dont le comportement estuarien est très complexe pour plusieurs raisons. Tout d'abord, sous l'influence de l'activité biologique (bactérienne ou phytoplanctonique), les arsénates $As(V)$, espèces chimiques oxydées présentes sous forme dissoute ou particulaire, sont réduits en arsénites $As(III)$ ou biométhylés* en acide monométhyle arsonique (MMA), acide diméthyle arsonique (DMA) et autres molécules plus complexes. Ces diverses formes chimiques ont un comportement différent en milieu estuarien du fait de leur plus grande solubilité. Cette spéciation chimique* est donc naturellement liée à la saison qui régit les mécanismes biologiques (Michel *et al.*, 2001).

La distribution de l'arsenic dissous dans l'estuaire de la Seine est caractérisée au printemps par une légère augmentation des concentrations en aval de Rouen et un fort accroissement dans la zone de mélange eau douce-eau salée (fig. 22). Ce dernier maximum constaté simultanément en phase dissoute et dans les particules en suspension pourrait suggérer une contamination intra-estuarienne mais, plus

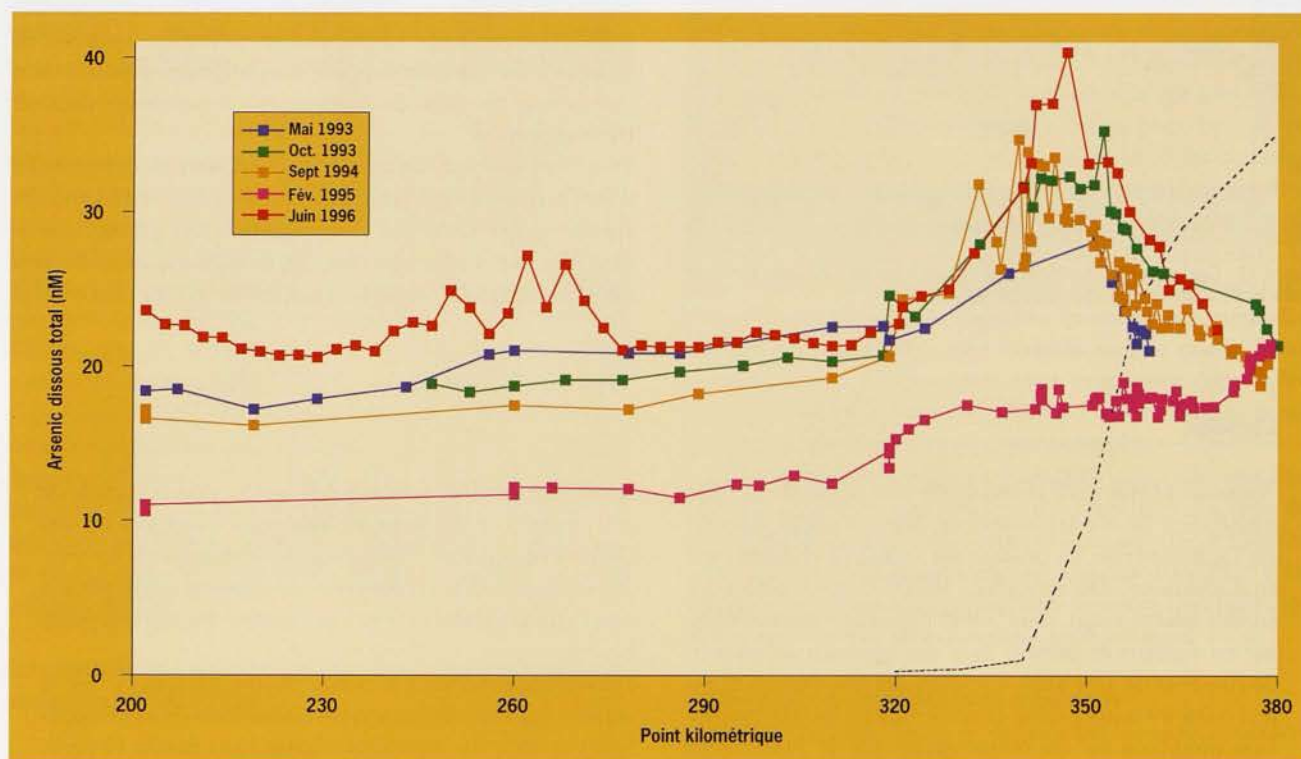


Figure 22 - Distribution de l'arsenic total dissous (en nanomoles par litre) dans l'estuaire en fonction du point kilométrique. En pointillés figure la salinité.

probablement, il peut être expliqué par un processus naturel de pompage particulaire de l'arsenic dissous dans les eaux à forte salinité du fait de la forte production primaire et la reminéralisation ultérieure de ce matériel biologique lorsqu'il vient s'incorporer aux particules du bouchon vaseux. La comparaison des concentrations en arsenic et aluminium particulaires supporte cette hypothèse si l'on considère que l'aluminium particulaire est conservatif (fig. 23).

C'est en hiver et notamment en période de crue, comme en février 1995, que l'on rencontre les concentrations les plus faibles, notamment en amont de l'estuaire, ceci étant dû à un effet de dilution des apports. À cette époque, les espèces résultant de l'activité biologique telles que As(III), MMA, DMA ne sont présentes que sous forme de traces à peine significatives alors que, en périodes printanière et estivale, ces espèces chimiques forment jusqu'à 40 % du stock d'arsenic dissous dans la section haline de l'estuaire.

En périodes printanière et estivale, le très faible débit, une zone d'hypoxie s'étendant sur plusieurs dizaines de kilomètres et une température de l'eau élevée renforcent l'activité biologique en secteur fluvial (fig. 14) et distribuent de façon particulière les espèces chimiques de l'arsenic. Les concentrations en monométhyle arsenic (MMA) décroissent de manière continue dans la totalité de l'estuaire alors que le diméthyle arsenic (DMA), qui présente un minimum dans la zone anoxique et à un degré moindre un autre dans le bouchon vaseux, atteint son maximum aux fortes salinités (fig. 24). La concentration des autres espèces organo-arséniées augmente fortement dès la fin du bouchon vaseux. Les concentrations en arsénites montrent une augmentation en début de zone anoxique et une deuxième dans le bouchon vaseux (fig. 25). Les arsénates, qui sont l'espèce majoritaire, subissent un fort accroissement dans le bouchon vaseux. Cet effet est attribuable en partie à la minéralisation des espèces organo-arséniées dissoutes, mais aussi à l'affaiblissement des concentrations dans les particules par comparaison avec l'aluminium pris comme élément conservatif (fig. 23).

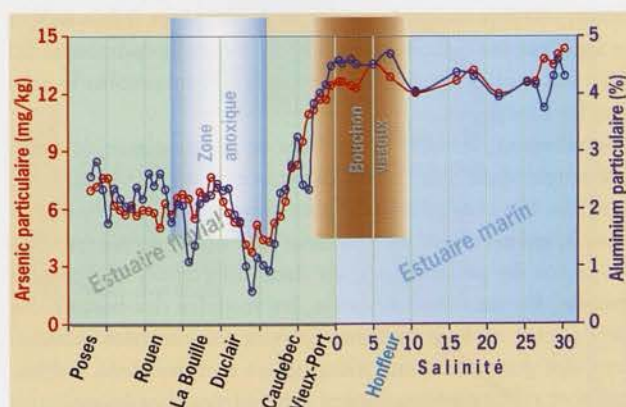


Figure 23 - Distribution de l'arsenic particulaire dans l'estuaire de la Seine en juin 1996. Comparaison avec l'aluminium particulaire.

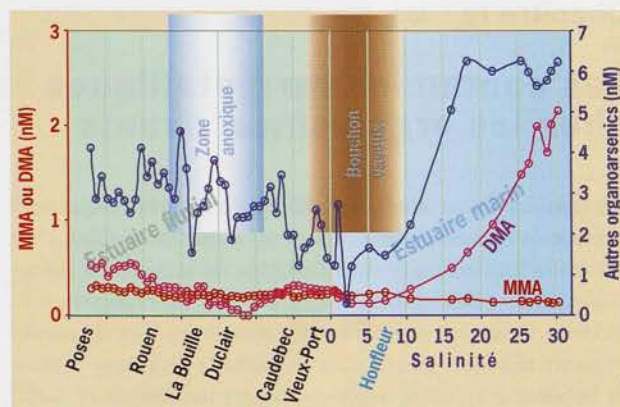


Figure 24 - Distribution des formes organiques de l'arsenic dans l'estuaire de la Seine en juin 1996. MMA : acide monométhyle arsonique; DMA : acide diméthyle arsonique.

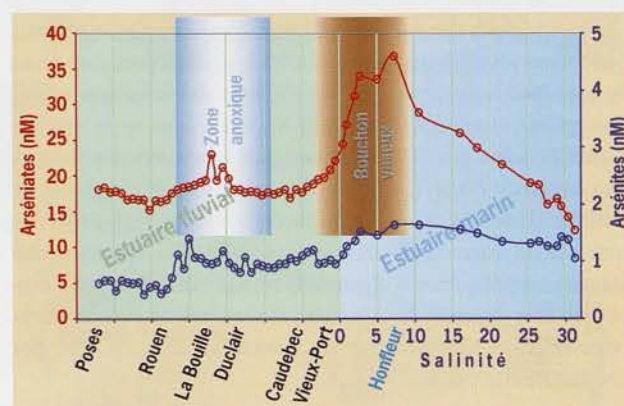


Figure 25 - Distribution des espèces chimiques minérales de l'arsenic dans l'estuaire de la Seine en juin 1996.

Chapitre III

Les contaminants métalliques chez les organismes vivants

Les métaux traces d'origine naturelle ou anthropique sont considérés comme des contaminants bioaccumulables, c'est pourquoi leur présence dans l'estuaire de la Seine est préoccupante. En effet, comme on l'a vu dans les chapitres précédents, l'estuaire reçoit non seulement les flux de contaminants résiduels générés sur l'ensemble du bassin versant de la Seine mais aussi les rejets directs industriels et particulièrement ceux des usines localisées dans l'estuaire même. Les teneurs en métaux dissous mesurées dans l'estuaire de la Seine sont comparables à celles mesurées dans les estuaires mondiaux les plus contaminés.

L'accumulation des métaux par les organismes marins peut s'effectuer selon deux voies principales, soit à partir de l'eau de mer (par adsorption sur les surfaces des animaux et par absorption essentiellement par les branchies et le tractus digestif), soit à partir de la nourriture au travers des réseaux trophiques* (voir fascicule « Patrimoine biologique et chaînes alimentaires »). Dans ce contexte, la recherche des niveaux de contaminants dans les différents maillons des réseaux trophiques est d'une importance majeure pour établir un état de santé de l'estuaire et pour répondre aux questions légitimes posées par les riverains sur la qualité des produits de la pêche.

Le réseau trophique du flet et du bar

Dans le cadre du programme Seine-Aval, le flet (*Platichthys flesus*) et le bar (*Dicentrarchus labrax*), poissons relativement abondants dans l'estuaire, carnivores, donc situés au sommet des réseaux trophiques, ont été choisis comme espèces pilotes pour évaluer les processus de contamination de quatre métaux traces (cadmium, cuivre, plomb, zinc) au sein des réseaux trophiques pélagiques* et benthiques* de l'estuaire (Miramand *et al.*, 1998). Ces deux poissons présentent une alimentation diversifiée qui évolue avec leur taille. Très sommairement, il apparaît que les bars consomment surtout des crustacés. Les juvéniles consomment principalement des copépodes* et des mysidacés*, les bars d'une taille de 15 à 20 cm consomment des crevettes et des petits crabes, les plus gros individus y ajoutent des poissons et en hiver des annélides. Les jeunes flets consomment principalement des copépodes et quelques crevettes qu'ils trouvent dans la colonne d'eau et des annélides qu'ils cherchent sur les vasières. Les individus de 16 à 22 cm consomment également des annélides et de nombreux bivalves, principalement *Abra alba*, alors que les individus de plus grande taille consomment surtout des bivalves mais également des annélides, des crevettes et quelques petits poissons. De ce fait, le réseau trophique de ces poissons fait intervenir une dizaine d'espèces principales, appartenant à la fois aux compartiments benthique et pélagique de l'estuaire.

Les principales espèces constituant le réseau trophique de ces deux poissons ainsi que leurs concentrations métalliques ont été portées sur la figure 26. De façon simplifiée, ce réseau trophique peut être décrit de la manière suivante : il est constitué à sa base par le phytoplancton, essentiellement des diatomées, et les détritiques organiques. Un premier échelon trophique est représenté principalement par les copépodes dans le domaine pélagique et par les organismes microphages suspensivores* et dépositivores* dans le domaine benthique. Viennent ensuite les crevettes et les petits poissons, les crevettes pouvant également se nourrir directement de détritiques organiques.

Transfert de contaminants métalliques dans les réseaux trophiques

D'une manière générale, pour les quatre métaux étudiés, les concentrations diminuent de la base du réseau trophique, représentée par les débris organiques et le phytoplancton jusqu'au bar ou au flet (fig. 26, 27). Il n'y a pas de phénomène de bioamplification des concentrations métalliques le long du réseau trophique, c'est-à-dire d'augmentation des concentrations au fur et à mesure que l'on passe d'un maillon trophique au maillon trophique supérieur. Ainsi, les concentrations diminuent depuis le phytoplancton jusqu'aux carnivores situés au sommet de la pyramide alimentaire, qui représentent les concentrations les plus faibles et du même ordre de grandeur (à l'exception du cuivre chez les crevettes du fait de la physiologie de ce groupe qui utilise le cuivre comme hème pour son pigment respiratoire, l'hémocyanine). Ainsi, les petits poissons gobiidés (*Pomatoschistus microps*) récoltés dans la zone oligohaline de l'estuaire concentrent dans leur tissu environ 200 fois moins le cadmium, 40 fois moins le cuivre et le plomb et 5 fois moins le zinc que les diatomées et 80 fois moins le cadmium, 20 à 25 fois moins le cuivre et le plomb et 4 fois moins le zinc que les copépodes.

Globalement, les bars et les flets de même classe de taille présentent dans leurs tissus des concentrations métalliques proches. Ces concentrations sont dans la gamme, du moins dans le même ordre de grandeur que celles mesurées dans les tissus de poissons pêchés dans différentes régions du monde. En tout état de cause, les muscles des bars et des flets pêchés en baie de Seine (parties consommées) présentent des concentrations métalliques extrêmement faibles, qui sont celles communément rencontrées chez les poissons pêchés le long des côtes de France.

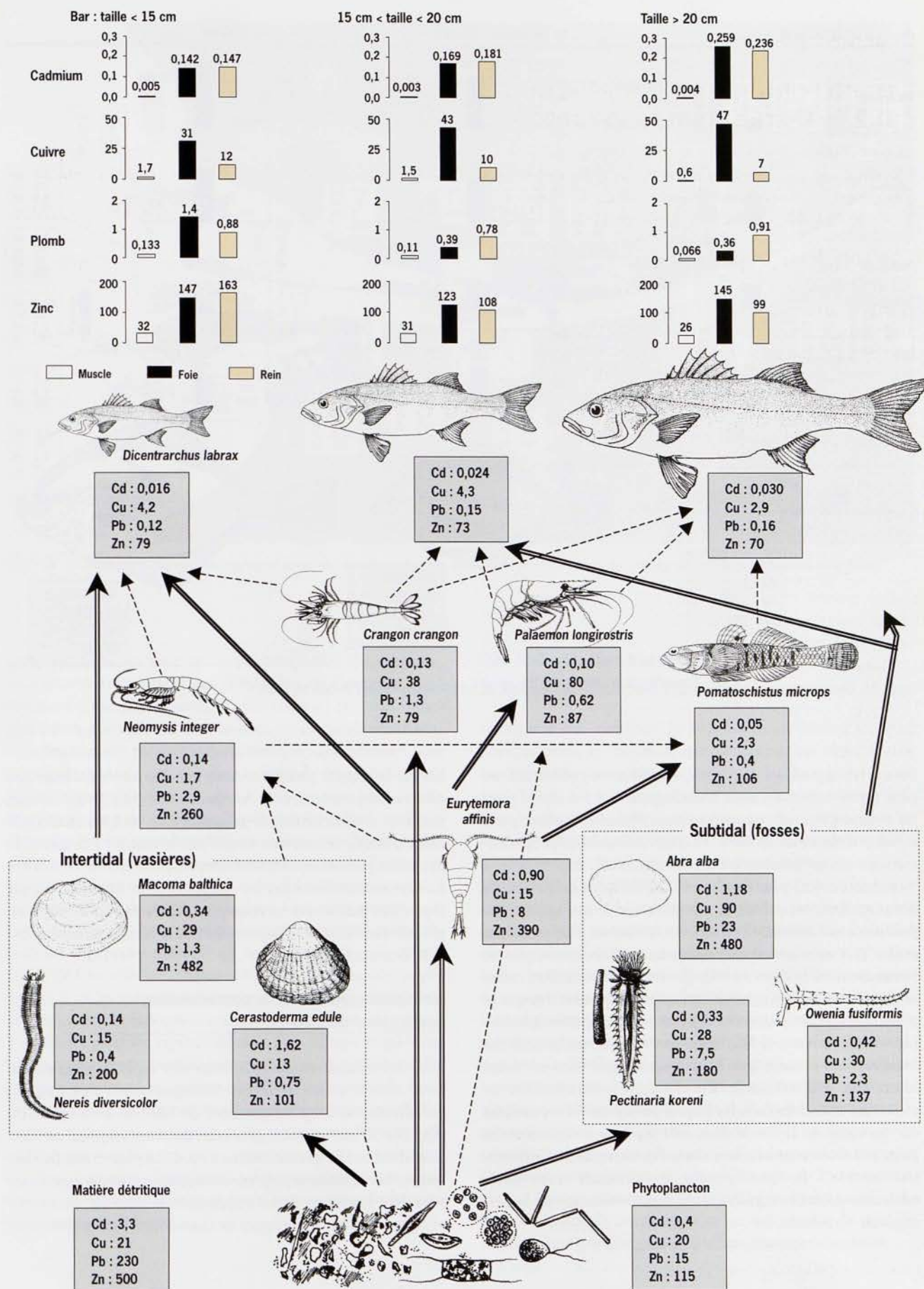


Figure 26 - Concentrations métalliques (mg/kg de poids sec) dans les principaux maillons du réseau trophique du bar (*Dicentrarchus labrax*) en baie de Seine. Illustrations extraites de « The Marine Fauna of the British Isles and North-West Europe », P.J. Hayward & J.S. Ryland (1995).

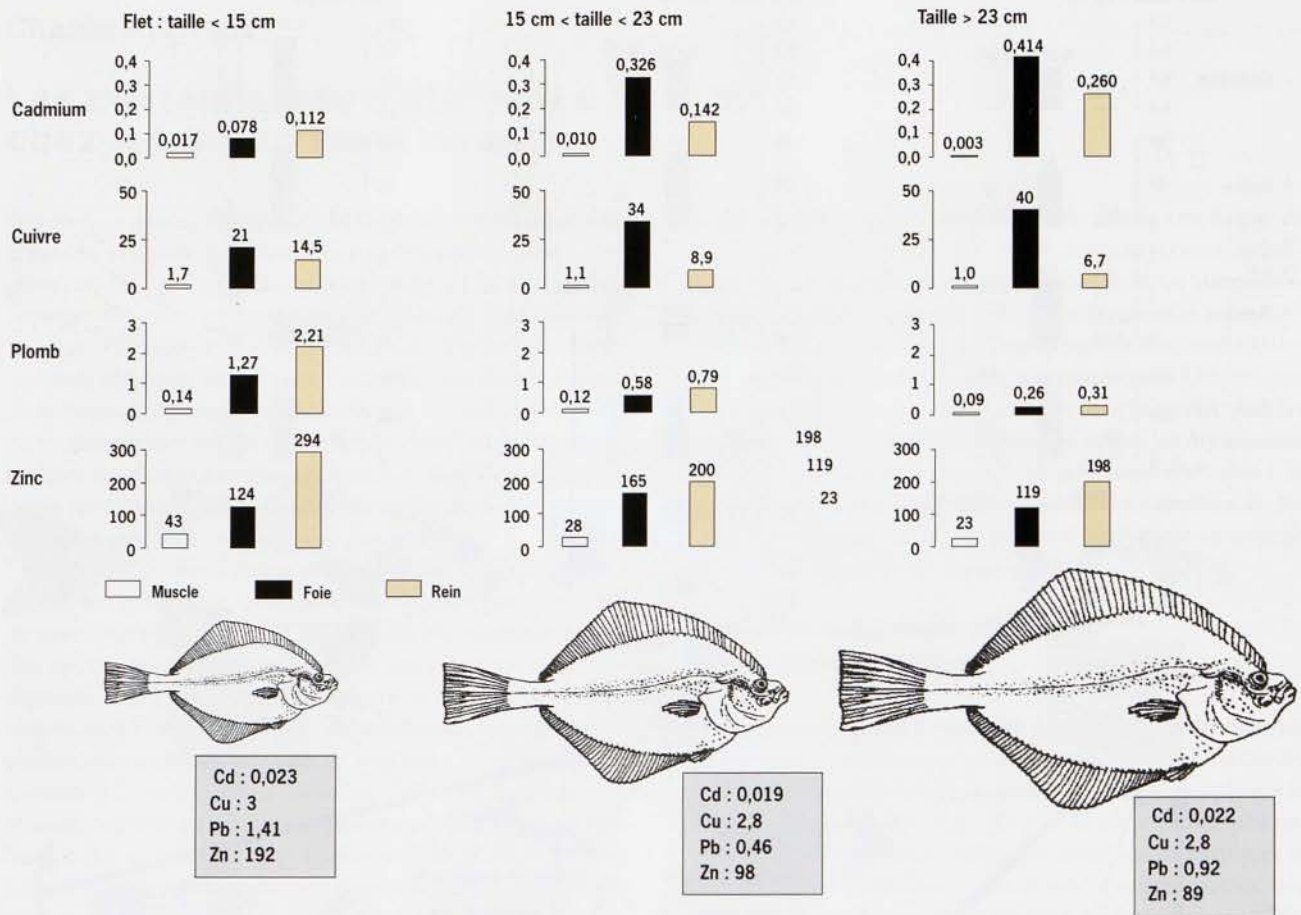


Figure 27 - Concentrations métalliques (mg/kg de poids sec) dans les tissus du flet (*Platichthys flesus*) en baie de Seine.

Parmi les organismes prélevés, les bivalves présentent les plus fortes concentrations métalliques. Par exemple, pour les coques *Cerastoderma edule* et pour *Macoma balthica* (petit bivalve vivant enfoui dans les zones envasées), les concentrations mesurées sont de 2 à 3 (plomb, zinc, cuivre) voire à 7 (cadmium) fois plus élevées en baie de Seine qu'en baie de Somme, zone non directement soumise à des apports de polluants métalliques. Les concentrations en plomb, cuivre et zinc d'*Abra alba* collectées dans les vasières immergées de l'estuaire sont également très élevées et peuvent être mises en relation avec le régime alimentaire de ces bivalves qui se nourrissent principalement des particules déposées à la surface des sédiments. Il faut noter la forte contamination des bivalves de l'estuaire par le cadmium aussi bien en zones intertidale que subtidale. En effet, les concentrations en cadmium mesurées dans les coques prélevées sur les vasières de l'estuaire de la Seine sont identiques à celles trouvées pour des individus récoltés dans l'estuaire de la Gironde, site soumis à de forts apports de cadmium et où toute consommation de coquillages est interdite du fait de la présence de ce métal.

Enfin, le lecteur pourra revenir aux chapitres traitant des programmes de suivi et en particulier du RNO (réseau national d'observation de la qualité du milieu marin). Il observera que les moules vivant sur le littoral à la sortie de l'estuaire présentent des teneurs en cuivre et zinc similaires à celles rencontrées chez les coques et chez *Macoma balthica* (fig. 2), et même des niveaux plus élevés en cadmium et en plomb, confirmant si besoin en était la forte contamination des bivalves filtreurs.

Distribution spatiale de la contamination des organismes vivants

Pour les mêmes espèces ou pour des espèces proches, on peut observer des différences importantes des teneurs métalliques le long du gradient de salinité dans l'estuaire (fig. 28). D'une manière générale, en zones oligohaline (0,5 < salinité < 10) et mésohaline (10 < salinité < 20) de l'estuaire, les concentrations en cadmium, cuivre et zinc trouvées dans les échantillons constituant la base du réseau trophique (détritus organiques de diatomées) sont supérieures

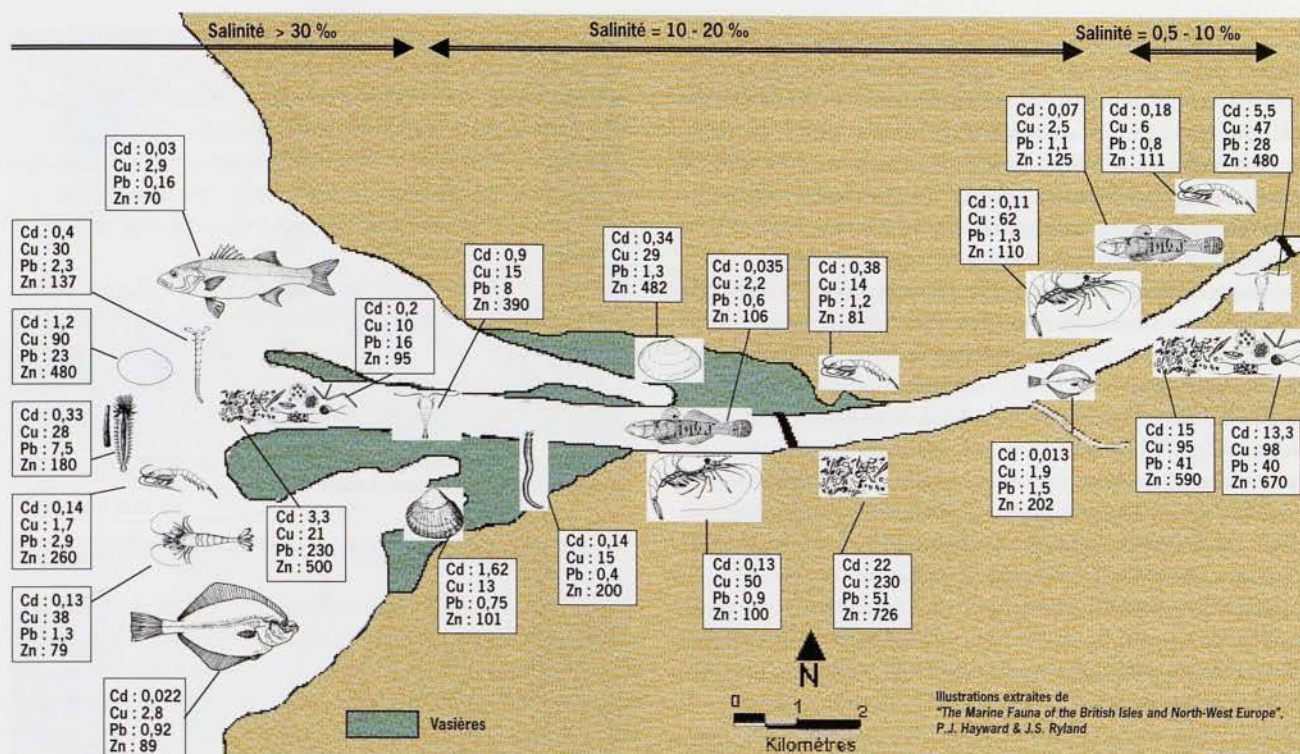


Figure 28 - Concentrations métalliques (mg/kg de poids sec) mesurées dans les échantillons prélevés le long du gradient de salinité dans l'estuaire de la Seine.

à celles trouvées en zone haline (salinité > 30). Par exemple, les concentrations dans les diatomées de l'estuaire sont environ 65 fois (cadmium), 10 fois (cuivre) et 7 fois (zinc) plus fortes que celles observées dans les diatomées marines. Ces observations montrent bien une biodisponibilité* plus grande de ces trois métaux dans la zone de dessalure de l'estuaire, vraisemblablement due à leur passage sous forme dissoute le long du gradient de salinité. La même tendance existe également pour le cadmium et le cuivre chez les organismes de niveaux trophiques supérieurs, copépodes et mysidacés. Les copépodes sont ainsi 6 fois (cadmium) et 3 fois (cuivre) plus contaminés dans l'estuaire qu'en mer. Pour les quatre métaux étudiés, les concentrations mesurées dans les copépodes prélevés en zones oligohaline et mésohaline de l'estuaire de la Seine sont, en outre, toujours supérieures à celles mesurées dans des copépodes prélevés dans diverses zones océaniques ou estuariennes.

Par contre, pour les espèces de plus haut niveau trophique, les concentrations métalliques restent homogènes quelle que soit la salinité du milieu où vivent les individus. Pour les crevettes et les petits poissons, les concentrations mesurées en cadmium, en cuivre et en plomb sont proches de celles trouvées chez des espèces comparables prélevées sur les côtes françaises. Pour le zinc, les concentrations restent dans la fourchette supérieure pour les crevettes de la zone estuarienne de la Seine.

Que devient la flore bactérienne dans ce contexte métallique ?

Lorsque la concentration en métaux traces atteint un seuil toxique pour le métabolisme cellulaire, on observe une modification de la biodiversité* de la flore bactérienne autochtone. C'est ainsi que, dans des sols contaminés, différents auteurs ont observé une recomposition importante de la communauté bactérienne tellurique, notamment due à l'émergence de bactéries résistantes aux métaux lourds. Ce phénomène s'explique par la lyse des espèces sensibles et la croissance de microorganismes résistants, dotés d'une plus grande faculté de compétition et d'adaptation. Les bactéries résistantes s'adaptent à cet environnement contaminé grâce à des changements physiologiques et/ou génétiques et grâce à l'acquisition de gènes de résistance qui se disséminent dans la communauté microbienne par conjugaison plasmidique*, transformation* ou transduction*. En particulier, les bactéries ont su développer différents mécanismes de résistance au cadmium qui leur permettent de tolérer des concentrations qui peuvent atteindre 500 milligrammes par litre. Il n'existe pas de mécanisme général mais au moins deux grandes stratégies de résistance au cadmium développées chez les microorganismes : un mécanisme de bioséquestration où l'ion toxique est immobilisé à l'intérieur ou à l'extérieur de la cellule bactérienne et un mécanisme de rejet de l'ion toxique par une pompe à efflux transmembranaire.

Dans ce contexte, les communautés bactériennes de l'estuaire de la Seine ont été étudiées afin d'évaluer si des concentrations en cadmium toxiques pour le métabolisme cellulaire avaient été atteintes (Oger *et al.*, 2001). En effet, les bactéries sont des modèles biologiques pour lesquels il est facile d'étudier les modifications génétiques et physiologiques liées aux paramètres environnementaux à une échelle de temps compatible avec l'expérimentation.

La quantification du gène *cadA*, gène de résistance au cadmium, dans le patrimoine génétique de la communauté bactérienne d'échantillons prélevés le long de l'estuaire de la Seine en septembre 1997 (campagne Fabi I) montre une augmentation d'un facteur 10 à 70 dans la zone du bouchon vaseux (fig. 29). Cependant, bien qu'une augmentation de la concentration en cadmium dissous soit aussi observée sur les sites du bouchon vaseux (consécutives à l'augmentation de la salinité qui induit le relargage du cadmium particulaire sous sa forme dissoute), la valeur maximale de cadmium dissous atteinte (74 ng/l) n'est pas assez élevée pour exercer une pression de sélection sur la communauté bactérienne et ne peut pas expliquer l'émergence de bactéries résistantes au cadmium.

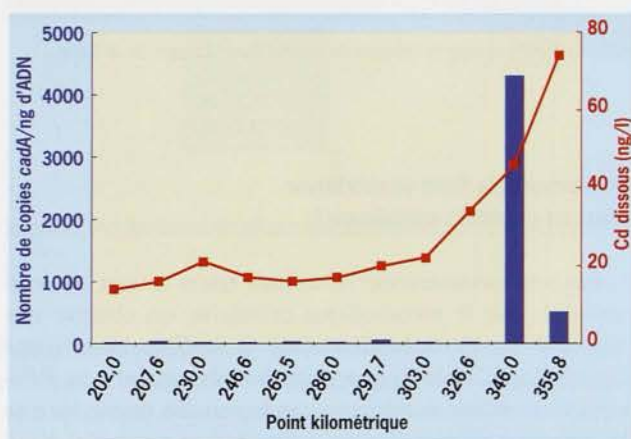


Figure 29 - Richesse en gène *cadA* du génome de la communauté bactérienne et concentration en cadmium dissous dans l'estuaire en septembre 1997.

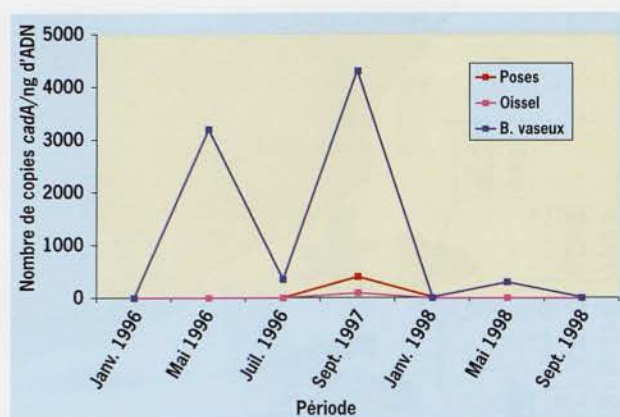


Figure 30 - Variations temporelles et spatiales de la richesse en gène *cadA* de la communauté bactérienne dans l'estuaire de la Seine.

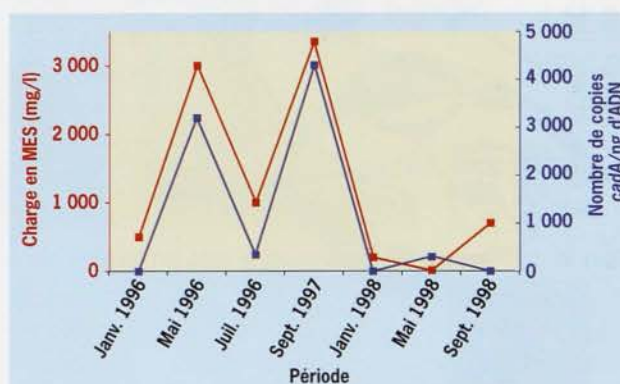


Figure 31 - Évolution temporelle de la richesse en gène *cadA* de la communauté bactérienne et des MES dans la zone du bouchon vaseux de l'estuaire de la Seine.

MES présentes dans les échantillons du bouchon vaseux. En effet, à ce niveau de l'estuaire, plus la charge en MES est élevée, plus la colonne d'eau est enrichie en particules provenant du fond. Dans l'estuaire de la Seine, ces particules proviennent de lieux de stockage situés au niveau de la grande vasière intertidale nord, où séjournent les particules fines provenant de l'amont et leur cortège de contaminants associés.

Les résultats obtenus (tab. 6) montrent l'existence, dans les sédiments prélevés dans la grande vasière nord, d'une communauté bactérienne dont le patrimoine génétique est riche en gène *cadA* et qui n'existe pas dans des sédiments provenant de sites non contaminés. Cet enrichissement en gène *cadA* dans le génome des bactéries est accentué dans la communauté microbienne provenant des sédiments les plus profonds (tab. 6). La quantité importante de gènes *cadA* amplifiés à partir d'ADN extraits de sédiments s'expliquerait donc par la présence de concentrations importantes en contaminants chimiques, notamment en cadmium, et résulterait aussi d'un temps de résidence des bactéries dans ce biotope sélectif. La vasière nord, lieu de stockage des particules en suspension, y compris des bactéries, provenant de l'amont, serait favorable à la sélection des bactéries résistantes et/ou à la dissémination des gènes correspondants au

sein des communautés microbiennes. Ce serait donc probablement à ce niveau de l'estuaire qu'il existerait une niche écologique sélective de bactéries portant le gène *cadA*, associées aux MES, qui alimenterait le bouchon vaseux de l'estuaire de la Seine lors de l'érosion des couches superficielles des sédiments, occasionnée à chaque cycle de marée et accentuée lors d'événements climatiques.

Tableau 6 - Richesse en gène *cadA* du génome de la communauté bactérienne et en cadmium des sédiments de la vasière nord.

	Nombre de copies de <i>cadA</i> /ng d'ADN	Concentration en cadmium (mg/kg)
Vasière nord (-30 cm)	4,84 x 10 ³	1,17
Vasière nord (-1 cm)	1,70 x 10 ³	0,97
Sédiment témoin	non détecté	-

Le sédiment témoin a été prélevé à Caumont (France).

Les genres de bactéries portant le gène *cadA* et susceptibles d'être détectés dans les eaux de l'estuaire représentent trois catégories différentes de bactéries : (i) les *Listeria*, bactéries pathogènes qui transitent de l'environnement à l'homme, (ii) les *Bacillus*, bactéries majoritairement autochtones, (iii) *Staphylococcus aureus*, bactérie typiquement allochtone, halophile* modérée, rejetée par les stations d'épuration. Les résultats obtenus dans ce programme, qui s'appuient sur une indispensable approche multidisciplinaire, suggèrent que le groupe des bactéries portant le gène *cadA* pourrait être un indicateur moléculaire de pollution par les métaux lourds lorsque des seuils toxiques pour le métabolisme bactérien sont atteints.

Conclusions et perspectives

Du fait de sa position d'exutoire des eaux drainant un bassin fortement urbanisé et industrialisé, l'estuaire de la Seine est le siège d'une contamination très importante par certains métaux. Ces contaminants parviennent à l'estuaire associés majoritairement aux particules mais des phénomènes naturels de solubilisation se produisent en présence d'eau salée, les rendant beaucoup plus disponibles pour les organismes vivants. Conséquences de cet état de fait : le transfert de ces métaux dans les premiers maillons de la chaîne alimentaire et la bioconcentration dans les mollusques du littoral, à la sortie de l'estuaire. Toutefois, des mesures ponctuelles effectuées sur des organismes capturés relativement loin de l'embouchure (bulots et coquilles Saint-Jacques), en baie de Seine ou sur le littoral du pays de Caux, indiquent que la contamination peut aussi être transportée loin des sources.

Depuis plusieurs décennies, des mesures de protection de l'environnement se généralisent au niveau international aussi bien pour les collectivités ou les entreprises que pour les particuliers avec, par exemple, l'édition de normes de rejets industriels et urbains de plus en plus contraignantes, la récupération des déchets individuels contaminants (peintures, huiles de vidange, piles et batteries), l'incitation à l'utilisation d'essence sans plomb. En parallèle, des efforts importants ont été entrepris au niveau régional pour combattre cette contamination problématique de l'estuaire : citons, entre autres, l'arrêt des rejets dans l'eau de phosphogypses très riches en cadmium. Toutes ces mesures ont été suivies d'effets positifs sur les niveaux de certains contaminants métalliques dans toute la région et, en particulier, dans les moules du littoral. Cependant, certains contaminants et/ou certains usages échappent encore à cette maîtrise générale. Le cas du plomb en est l'illustration, avec des apports de l'amont qui baissent régulièrement, des concentrations qui diminuent dans la colonne d'eau et les particules estuariennes et, malgré cela, des concentrations qui augmentent dans les mollusques littoraux. Il semblerait aussi que l'argent, contaminant et toxique reconnu, très abondant et en augmentation dans les organismes du littoral, ne soit pas l'objet de la sollicitude à laquelle il pourrait prétendre.

Le risque lié à la contamination est multiple : un risque pour la santé humaine en cas de consommation de mollusques marins contaminés, un risque économique en cas d'interdiction de la commercialisation de ces animaux et, de même, une image négative de cette région « polluée ». N'y a-t-il pas des risques moins « visibles » pour l'environnement ? En particulier, les niveaux de concentration de certains métaux traces pourraient être de nature à créer des dysfonctionnements dans les réseaux trophiques (inhibition de la croissance du phytoplancton, toxicité pour les larves

de crustacés). De même, des synergies défavorables pourraient exister avec d'autres contaminants présents dans cet estuaire (pesticides, herbicides en particulier).

La première phase du programme Seine-Aval a permis de compléter les observations recueillies dans le cadre des programmes de surveillance consacrés à l'estuaire de la Seine, et de fournir les connaissances (distribution et comportement des métaux dans l'estuaire) et les outils (modélisation du cadmium) nécessaires à l'amélioration de la qualité de l'estuaire. Cet effort doit être poursuivi par l'identification des sources secondaires de contamination du littoral (vasières, dépôts de dragage) et l'extension de la modélisation au comportement d'autres contaminants que le cadmium. L'argent, contaminant parmi les plus abondants de la région et cependant très peu documenté, doit faire l'objet d'une étude approfondie. Enfin, l'étude des effets de cette contamination métallique sur l'environnement doit devenir très rapidement incontournable.

Références bibliographiques

- Baeyens W., 1998. Trace metals in the Westernschelde estuary: a case-study of a polluted, partially anoxic estuary. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 167 p.
- Chiffolleau J.-F., Bonneau C., 1994. Chromium content in French coastal mussel and oysters. *Mar. Pollut. Bull.*, 28(7), 458-460.
- Chiffolleau J.-F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J.-L., Romana L.-A., 2001. Spatio-temporal changes in cadmium contamination in the Seine estuary (France). *Estuaries*, sous presse.
- Claissé D., 1989. Chemical contamination of French coasts. The results of a ten-year mussel watch. *Mar. Pollut. Bull.*, 20(10), 523-528.
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z., Bombled B., 1994. Étude pilote des apports en contaminants par la Seine. Rapport scientifique de l'agence de l'Eau Seine-Normandie, du ministère de l'Environnement et de l'Ifremer. Ifremer Nantes, Rapp. Intern. Del/pc, 94/13.
- Gonzalez J.-L., Thouvenin B., Dange C., Chiffolleau J.-F., Fiandrino A., 2001. Modelling of cadmium speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, sous presse.
- Michel P., Averty B., Chiffolleau J.-F., Romana L.-A., 2001. Biogeochemical behaviour of arsenic species in the Seine estuary in relation to successive high-amplitude primary production, anoxia, turbidity and salinity events. *Estuaries*, sous presse.
- Miramand P., Fichet D., Bentley D., Guary J.-C., Caurant F., 1998. Concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) observées le long du gradient de salinité dans le réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine. *C.R. Acad. Sci. Ser. IIA*, 327, 259-264.
- Oger C., Chiffolleau J.-F., Berthe T., Lafite R., Ouddane B., Petit F., 2001. Levels of *cadA* gene in the bacterial community of an estuary contaminated with heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.*, sous presse.
- Roux N., 2000. Proposition de méthodes d'évaluation de la teneur en argent, cobalt, nickel et vanadium dans les moules et les huîtres. Application aux échantillons du RNO. Ifremer Nantes, Rapp. Intern. Del/pc, 00/01.
- Thévenot D., Meybeck M., Chesterikov A., Chevreuil M., 2000. Métaux : sources multiples et accumulation. In: La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Meybeck M. (ed.). Elsevier, Amsterdam.

Glossaire

Bactérie halophile : bactérie capable de tolérer des concentrations élevées en sel (NaCl).

Bioaccumulation : assimilation d'un élément du milieu par un organisme vivant pour atteindre une concentration supérieure à celle qu'il avait dans ce milieu (contaminants bioaccumulables).

Biodisponibilité : aptitude d'un élément chimique à être assimilé par un être vivant. La biodisponibilité d'un élément dépend de sa spéciation*.

Biodiversité : diversité des espèces vivantes.

Bloom phytoplanctonique : prolifération très rapide et souvent localisée de cellules phytoplanctoniques quand toutes les conditions nécessaires à la production primaire (lumière, abondance de nutriments, température) sont réunies.

Comportement conservatif : comportement attribué à un élément dont la concentration dans son milieu ne varie que suite à une dilution ou à une évaporation partielle de son solvant.

Conjugaison plasmidique : transfert de plasmides (éléments d'ADN extra-chromosomique circulaire) entre différentes bactéries.

Copépodes : du grec « cope » = rame et « pode » = pied. Sous-classe de petits crustacés dont les appendices (« pieds ») sont transformés en rames natatoires. Ils abondent dans le milieu marin, particulièrement dans le plancton où ils représentent, dans les eaux tempérées, la forme dominante, surtout en hiver.

Espèce chimique biométhylée : espèce chimique qui a reçu un ou plusieurs groupements méthyle ($-CH_3$) par réaction avec des espèces biologiques (en général bactéries ou plancton).

Espèce dulçaquicole : espèce qui vit en eau douce.

Estuaire macrotidal : estuaire où les variations de hauteur d'eau dues à la marée (marnage) sont très importantes. Du fait des forts courants de marée, on y observe dans sa partie aval une zone de turbidité importante appelée bouchon vaseux.

Lyse : destruction d'éléments organiques (tissus, cellules, microorganismes) par altération des membranes, conduisant à la libération du contenu cellulaire.

Mobilisation : processus physique ou chimique qui tend à rendre mobile (dissous) un élément fixé sur une particule ; par extension, solubilisation d'un élément particulaire.

Mysidacés : crustacés malacostracés péracaridés à téguments peu calcifiés. Ils ressemblent à de petites crevettes (leur taille varie généralement de 5 à 25 mm) mais s'en distinguent notamment par la présence caractéristique, chez la femelle, d'une cavité incubatrice. Ils abondent particulièrement dans le plancton estuarien.

Organisme dépositore : organisme microphage qui se nourrit aux dépens de la matière organique déposée à la surface des sédiments.

Organisme suspensivore : organisme microphage qui se nourrit aux dépens des particules tenues en suspension dans l'eau de mer.

Particule détritique : particule d'origine secondaire provenant du remaniement (désagrégation mécanique) de roches primaires ; par extension, particule fluviale ou marine, d'origine terrigène, riche en matière minérale et pauvre en matière organique.

Réseau trophique : ensemble des organismes constituant les différents maillons alimentaires dans un écosystème donné.

Réseau trophique pélagique : réseau trophique concernant les organismes qui n'entretiennent aucune relation avec les fonds (plancton et grands organismes nageurs).

Réseau trophique benthique : réseau trophique concernant les organismes entretenant des relations avec les fonds marins.

Sorption : fixation physique et/ou chimique (*adsorption*) d'un atome ou d'une molécule à la surface d'un solide. La *désorption* est le retour en solution d'un atome ou d'une molécule adsorbé.

Spéciation chimique : distinction entre les différentes formes chimiques d'un élément dans son milieu (spéciation en phase dissoute, spéciation en phase particulaire).

Temps de résidence : temps pendant lequel un élément séjourne dans un réservoir. Il est en général calculé en divisant la quantité de cet élément dans le réservoir par son flux d'entrée ou de sortie.

Transduction : transfert d'ADN à une bactérie par l'intermédiaire d'un virus.

Transformation : mécanisme naturel ou non naturel par lequel un fragment d'ADN nu s'introduit dans une bactérie.

Réalisation, mise en page : XLC (02 98 30 50 07)

Achevé d'imprimer sur les presses de Cloître imprimeurs.

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval.
ISBN 2-84433-065-7 / Dépôt légal 4^e trimestre 2001

© 2001, Ifremer. Tous droits de reproduction, même partielle,
par quelque procédé que ce soit, sont réservés pour tous pays.

Crédits photos : Régis Hocdé, couverture : La Seine à l'aval de Rouen :
traversée du bac à Port-Jumièges (point kilométrique 295).



Laboratoires participants au programme Seine-Aval

Cellule antipollution

- **Service de la navigation de la Seine**
Île Lacroix
71, avenue Chastellain
76100 Rouen

Cellule de suivi du littoral haut normand

16, quai Casimir Delavigne
76600 Le Havre Cedex

Cemagref

- **Division qualité des eaux**
14, avenue de Saint-Mandé
75012 Paris

Cergrene

- **École nationale
des ponts et chaussées**
6-8, avenue Blaise Pascal
Cité Descartes Champs/Marne
77455 Marne-la-Vallée Cedex 2

CHU Rouen

- **Laboratoire de virologie**
1, rue de Germont
76031 Rouen Cedex

CIG - École des Mines de Paris

- **Centre d'informatique géologique**
35, rue Saint-Honoré
77305 Fontainebleau

Ifremer

- Direction de l'environnement
et de l'aménagement littoral
- **Département Del/EC**
BP 70
29280 Plouzané
 - **Département Del/PC**
BP 21105
44311 Nantes Cedex 3
 - **Département Del/PC**
BP 330
83507 La Seyne/Mer Cedex

IPSN

- **Laboratoire d'études
radio-écologiques
de la façade atlantique**
Rue Max-Pol Fouchet - BP 10
50130 Octeville

Muséum national d'histoire naturelle

- **Laboratoire de biologie
des invertébrés marins
et malacologie**
57, rue Cuvier
75231 Paris Cedex 05

Parc naturel régional de Brotonne

- **Mission patrimoine naturel**
Maison du Parc
76940 Notre-Dame-de-Bliquetuit

Université de Caen

- **Laboratoire de morphodynamique
continentale et côtière -
UPRES - A 6143 CNRS**
- **Groupe ornithologique normand
(GONm)**
- **Laboratoire de biologie
et biotechnologies marines**
Esplanade de la Paix
14032 Caen Cedex

Université du Havre

- **Laboratoire d'écotoxicologie**
25 rue Philippe Lebon,
BP 540
76600 Le Havre Cedex
- **Laboratoire de mécanique**
Centre havrais d'études
et de recherche
Quai Frissard - BP 265
76055 Le Havre Cedex
- **Cirtai**
BP 1123
76063 Le Havre Cedex

Université de La Rochelle

- **Laboratoire de biologie
et biochimie**
Pôle sciences et technologie
Avenue Marillac
17042 La Rochelle Cedex 1

Université libre de Bruxelles

- **Groupe de microbiologie
des milieux aquatiques**
Campus de la Plaine
CP 221
B 1050 Bruxelles

Université de Lille

- **Laboratoire de chimie
analytique et marine
UPRES - A 8013 ELICO**
Bâtiment C 8
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
- **Station marine de Wimereux
UPRES - A 8013 ELICO**
28, avenue Foch
BP 80
62930 Wimereux

Université Pierre et Marie Curie

- **Laboratoire d'hydrobiologie**
12, rue Cuvier
75005 Paris
- **Laboratoire CNRS -
UMR Sisyphe 7619**
4, place Jussieu, tour 26, 5^e étage
75005 Paris
- **Institut d'hydrologie
et de climatologie**
Laboratoire de chimie analytique
4, place Jussieu, boîte courrier 122
75252 Paris Cedex 5

Université de Rennes 1

- Laboratoire de zoologie
et d'écophysiologie**
UA INRA et UMR 1853 du CNRS
Campus Beaulieu
Avenue du Général Leclerc
35042 Rennes Cedex

Université de Rouen

- **Laboratoire de morphodynamique
continentale et côtière -
UPRES - A 6143 CNRS**
- **Laboratoire de microbiologie
du froid**
- **Laboratoire de biologie végétale
et écologie**
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex



8 La contamination métallique

Du fait de sa position d'exutoire des eaux drainant un bassin fortement urbanisé et industrialisé, l'estuaire de la Seine est le siège d'une contamination très importante par certains métaux. Ces contaminants parviennent à l'estuaire associés majoritairement aux particules, mais des phénomènes naturels de solubilisation se produisent en présence d'eau salée, les rendant beaucoup plus disponibles pour les organismes vivants. Une conséquence de cet état de fait est le transfert de ces métaux dans les premiers maillons de la chaîne alimentaire, et la bioconcentration dans les mollusques du littoral, à la sortie de l'estuaire.

Final receptacle of waters originating from a highly urbanised and industrialised drainage basin, the Seine estuary is contaminated to a large extent by some trace metals. These contaminants reach the estuary mainly associated with the suspended particles, but natural solubilisation phenomena occur in presence of saltwater, making them more available for the living organisms. As a consequence, these metals are transferred to the first levels of the food chain, and bio-concentrated in the coastal molluscs, at the mouth of the estuary.

Cette collection présente l'ensemble des résultats du programme Seine-Aval. Chaque fascicule de cette collection a été élaboré de manière à pouvoir être lu indépendamment des autres.

Chaque année, l'essentiel de l'information scientifique produite est consigné dans des rapports thématiques et de synthèse pouvant être consultés auprès de la cellule de coordination du programme :

Programme Seine-Aval

Université de Rouen (Régis Hocdé)
Laboratoire de morphodynamique continentale et côtière
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex
e-mail : regis.hocde@univ-rouen.fr
tél. 33 (0)2 35 14 65 27 - fax 33 (0)2 35 14 70 22



programme scientifique
Seine-Aval

- 1 - Seine-Aval :
un estuaire et ses problèmes
- 2 - Courants, vagues et marées :
les mouvements de l'eau
- 3 - Sables, chenaux, vasières :
dynamique des sédiments et évolution morphologique
- 4 - Matériaux fins :
le cheminement des particules en suspension
- 5 - L'oxygène :
un témoin du fonctionnement microbiologique
- 6 - Contaminations
bactérienne et virale
- 7 - Patrimoine biologique
et chaînes alimentaires
- 8 - La contamination
métallique**
- 9 - Fer et manganèse :
réactivités et recyclages
- 10 - Le cadmium :
comportement d'un contaminant métallique en estuaire
- 11 - La dynamique
du mercure
- 12 - Les contaminants organiques qui laissent des traces :
sources, transport et devenir
- 13 - Les contaminants organiques :
quels risques pour le monde vivant ?
- 14 - Des organismes
sous stress
- 15 - Zones humides de la basse
vallée de la Seine
- 16 - Les modèles :
outils de connaissance et de gestion
- 17 - La résistible dégradation d'un estuaire

Région Haute-Normandie
25, boulevard Gambetta, BP 1129,
76174 Rouen Cedex, France
tél. 02 35 52 23 31 - fax 02 35 52 22 38

Agence de l'Eau Seine-Normandie
51, rue Salvador-Allende
92027 Nanterre Cedex
tél. 01 41 20 16 00 - fax 01 41 20 16 89

Éditions Ifremer
BP 70, 29280 Plouzané, France
tél. 02 98 22 40 13 - fax 02 98 22 45 86
e-mail : editions@ifremer.fr

Diffusion : ALT Brest
Service Logistique
3, rue Édouard Belin
BP 23 29801 Brest Cedex 9
tél. 02 98 02 42 34 - fax 02 98 02 05 84

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval
ISBN 2-84433-065-7

6,86 € - 45 F



9 782844 330659