

## 1. Introduction

L'ion fluorure est reconnu comme toxique pour la vie aquatique (Bremond et Perrodon, 1979). De ce fait, il a été l'objet d'études d'accumulation et de toxicité chez divers organismes marins et estuariens : Algues, Mollusques, Crustacés, Poissons (Martin *et al.*, 1982). L'accumulation dans des organismes de consommation courante pourrait représenter un risque pour la santé humaine du fait de la rétention du fluorure dans les tissus humains (Spencer *et al.*, 1981). Il est donc important de rester attentif aux concentrations de fluorure dans les eaux et de contrôler les apports.

En Seine et en baie de Seine, la pollution fluorée provient des rejets industriels de phosphogypse, sulfate de calcium di-hydraté, qui est un sous-produit de la fabrication d'acide phosphorique destiné à la production d'engrais. Il se forme lors de l'attaque du minerai naturel (mélange de fluoroapatite  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3\text{CaF}_2$  et de  $\text{CaCO}_3$ ) par l'acide sulfurique, et contient donc du fluorure comme impureté.

Abstraction faite des apports industriels, le fluorure est présent dans les eaux naturelles et en particulier dans l'eau de mer où sa concentration avoisine 1,3 mg/l. On le considère comme un élément conservatif car sa concentration reste très peu affectée par l'activité biologique du milieu ou par des processus de précipitation et d'inter-action avec les particules. Il peut donc servir de traceur de mélange des masses d'eaux.

Le présent travail a pour but de déterminer l'impact des apports de fluorure en baie de Seine, au-delà de l'embouchure de la Seine. Il complète en cela les travaux de Martin et Salvadori (1983) qui se sont limités à l'estuaire. Nous examinerons donc les distributions spatiales obtenues au cours de plusieurs campagnes et nous comparerons les résultats aux valeurs marines normales.

## 2. Les apports industriels de fluorure

Trois usines déversent du phosphogypse en Baie de Seine : l'une située au Havre, la COFAZ, les deux autres près de Rouen, à savoir CDF-Chimie-AZF au Grand-Quevilly (anciennement Rhône-Poulenc) et CDF-Chimie-AZF à Grand-Couronne

(anciennement Azote et Produits Chimiques). Ces trois usines produisent environ la moitié des phosphogypses en France. Le tableau 1 montre les quantités déversées de 1974 à 1983 : elles plafonnent depuis 1978 entre 2 et 2,5 Mt.

Tableau 1. Rejets de phosphogypses en baie de Seine (Mt) et rejets de fluorure soluble correspondant (t)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
Grand Quevilly	0,25	0,55	0,55	0,59	-	-	0,76	0,84	0,75	0,80
Grand Couronne	0,29	0,35	0,36	0,56	-	-	1,00	0,70	0,81	0,81
Le Havre	0,00	0,19	0,28	0,43	0,62	-	0,74	0,61	0,59	0,71
Total (Mt)	0,54	1,09	1,19	1,59	2,00	2,40	2,50	2,15	2,15	2,32
F <sup>-</sup> soluble (t)	1350	2700	3000	4000	5000	6000	6250	5400	5400	5800

Rejetés en totalité dans la Seine avant 1974, les phosphogypses ont été ensuite éliminés de plusieurs façons : par une conduite sous-marine pour l'usine du Havre, par barges déversant dans une zone délimitée de la baie (fig. 1) pour les deux autres usines. En outre, une certaine quantité est déversée dans la Seine au niveau de Rouen, par les égouts des deux usines d'une part et par la surverse lors du chargement des barges d'autre part : en 1977 par exemple, sur 1,6 Mt on estimait que 0,23 Mt étaient déversées dans la Seine. Par gros temps les barges sont autorisées à décharger dans des zones de repli situées très en amont par rapport à la zone normale de déversement. Notons que, depuis août 1984, l'usine du Grand-Quevilly n'effectue plus de rejet en mer (stockage à terre).

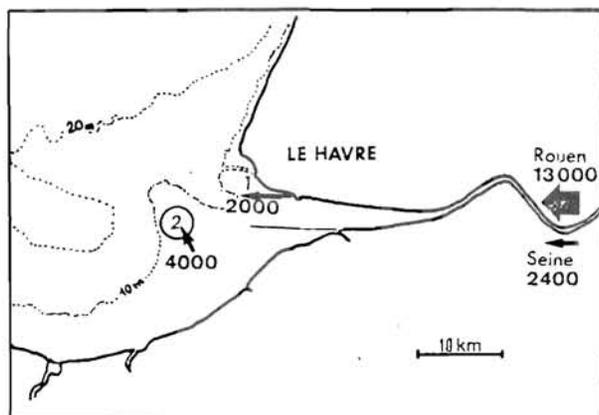


Figure 1. Apports de fluorure soluble ou dissous en baie de Seine, exprimés en tonnes par an. 1 : exutoire de la COFAZ ; 2 : zone de dépôt par barge des usines de Rouen.

La concentration du fluor dans le phosphogypse est comprise entre 0,1 et 1,8 % (quelquefois jusqu'à 2 à 3 % au Havre) avec une moyenne d'environ 0,8-1 % (Mangin, 1978). Toutefois ce fluor n'est pas soluble en totalité dans l'eau de mer. Diverses mesures effectuées par le Laboratoire Municipal de Rouen indiquent qu'environ un quart du fluor contenu dans les phosphogypses est soluble dans l'eau de mer. Ainsi le rejet de fluorure soluble représente-t-il 0,25 % du rejet de phosphogypses (tableau 1). Mais par ailleurs les deux usines de Rouen rejettent dans la Seine, par exutoire, des effluents très riches en fluorure dissous ou soluble. Martin et Salvadori (1983) ont estimé ces débits annuels à environ 13 000 tonnes, soit plus de deux fois la quantité provenant des déversements de phosphogypses dans la baie. La figure 1 schématise les apports annuels en fluorure dissous ou solubles.

### 3. Les concentrations naturelles

Dans l'eau de mer le fluorure est considéré comme conservatif. De ce fait sa concentration peut varier selon la salinité mais le rapport fluorure/chlorinité (F/Cl) reste constant. Warner *et al.* (1975) ont fait la synthèse des valeurs de ce rapport et réalisé une intercalibration sur un grand nombre d'échantillons. Ils aboutissent à un rapport F/Cl de  $(6,71 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$  (F est exprimé en g/kg et Cl en ‰). L'incertitude de mesure, au seuil de confiance de 99 %, étant de  $\pm 0,02 \cdot 10^{-5}$ , les erreurs systématiques seraient de  $\pm 0,05 \cdot 10^{-5}$ . Ainsi, les concentrations normales en fluorure pour des eaux de mer de salinités 34 et 35 ‰ sont respectivement de 1,29 et  $1,33 \pm 0,01$  mg/l.

Dans les rivières, les concentrations sont généralement comprises entre 0,1 et 0,2 mg/l. C'est le cas dans la Seine (en amont de Rouen) où la teneur moyenne est d'environ 0,15 mg/l (Martin et Salvadori, 1983). Du fait des différences de concentrations entre eaux douce et marine et du caractère conservatif du fluorure, les concentrations dans un estuaire varieront linéairement avec la chlorinité (ou salinité) entre les deux valeurs précédemment citées. Pour l'estuaire de la Seine on aura donc :

$$F^- \text{ (mg/l)} = 0,0337 S \text{ ‰} + 0,15 \quad \text{avec } S \text{ ‰} = 1,80655 Cl \text{ ‰}$$

Au niveau 34 ‰, la contribution due à l'eau de la Seine n'accroît la concentration en fluorure que de 0,004 mg/l. Du fait de la présence de fluorure dans l'eau douce, le rapport F/Cl n'est pas constant dans un estuaire. Quand la chlorinité décroît, ce rapport augmente vers la valeur élevée observée dans l'eau douce, soit pour la Seine #  $500 \cdot 10^{-5}$  (c'est-à-dire F # 0,15 mg/l et Cl # 0,03 ‰). Il est important de noter que la valeur marine du rapport F/Cl est la plus faible valeur naturelle rencontrée dans un estuaire non pollué. Dans la partie marine, où le rapport F/Cl varie faiblement avec la salinité, toute anomalie due à une source polluante doit pouvoir aisément être détectée.

### 4. Matériel et méthodes

Les échantillons d'eau ont été prélevés à l'aide de bouteilles NISKIN de 5 litres, filtrés et conservés à température ambiante dans des flacons de polyéthylène placés à l'abri de la lumière. Les analyses ont été effectuées quelques semaines, parfois quelques mois, plus tard (des contrôles de salinité n'ont pas révélé d'évaporation significative).

Les mesures ont été faites selon la méthode de WARNER (1971) à l'aide d'une électrode spécifique des ions fluorure, couplée à une électrode de référence au calomel. La cellule de mesure était thermostatée à 25°C. La mesure se fait en milieu complexant (citrate) tamponné en force ionique et en pH (5 à 5,5) selon la technique des ajouts dosés : on détermine ainsi le fluorure total dissous, libre et complexé.

La méthode a été testée sur des eaux océaniques profondes provenant du Pacifique. L'analyse de trente échantillons a fourni un rapport F/Cl de  $6,70 \cdot 10^{-5}$  avec un écart-type de  $\pm 0,06 \cdot 10^{-5}$ . Par ailleurs, un échantillon analysé huit fois a donné le résultat suivant :  $x = 1,305$  mg/l,  $s = \pm 0,009$ .

La salinité a été mesurée à l'aide d'un salinomètre Guildline Autosol 8400 à la précision de  $\pm 0,005$  ‰.

### 5. Résultats et discussion

Les résultats présentés ont été obtenus au cours des trois campagnes suivantes : du 23 septembre au 5 octobre 1978, du 7 au 13 mars 1979, et du 7 au 20 octobre 1983.

La figure 2 présente les distributions des salinités de surface dans la baie au cours des trois campagnes. Quelle que soit l'époque on y retrouve une similitude : le principal gradient est orienté du sud-est au nord-ouest ; il est complété par une dessalure côtière faible au sud, mais très marquée à l'est du fait de l'écoulement des eaux de la Seine le long de la côte.

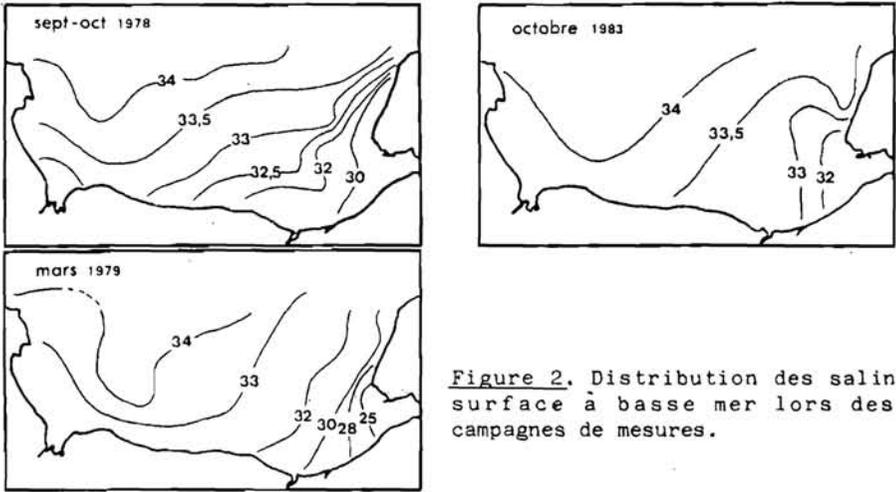


Figure 2. Distribution des salinités de surface à basse mer lors des trois campagnes de mesures.

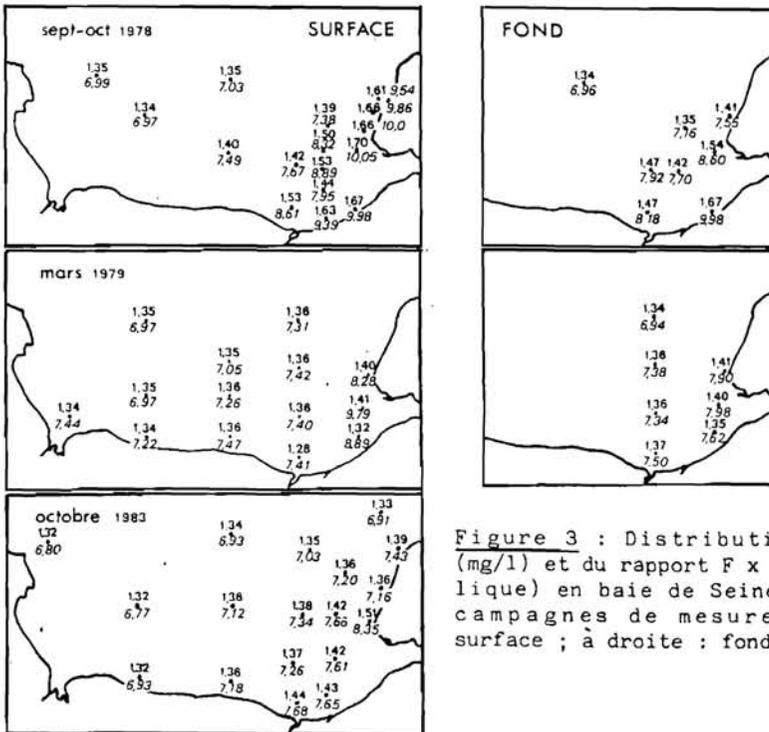


Figure 3 : Distribution du fluorure (mg/l) et du rapport  $F \times 10^5 / Cl$  (en italique) en baie de Seine lors des trois campagnes de mesures. A gauche : surface ; à droite : fond

La figure 3 présente les résultats de fluorure et du rapport F/Cl. Comme nous le constatons pour chaque campagne, les concentrations décroissent lorsque l'on s'éloigne de l'embouchure de la Seine. En l'absence de pollution, le gradient de concentration serait inversé (il pourrait également l'être avec une pollution plus faible).

Les concentrations maximales hors de l'estuaire ne dépassent pas 1,7 mg/l, soit à peine 30 % de plus que la teneur marine normale. Ces concentrations ne paraissent pas de nature à perturber sensiblement les équilibres biologiques (Martin *et al.*, 1982).

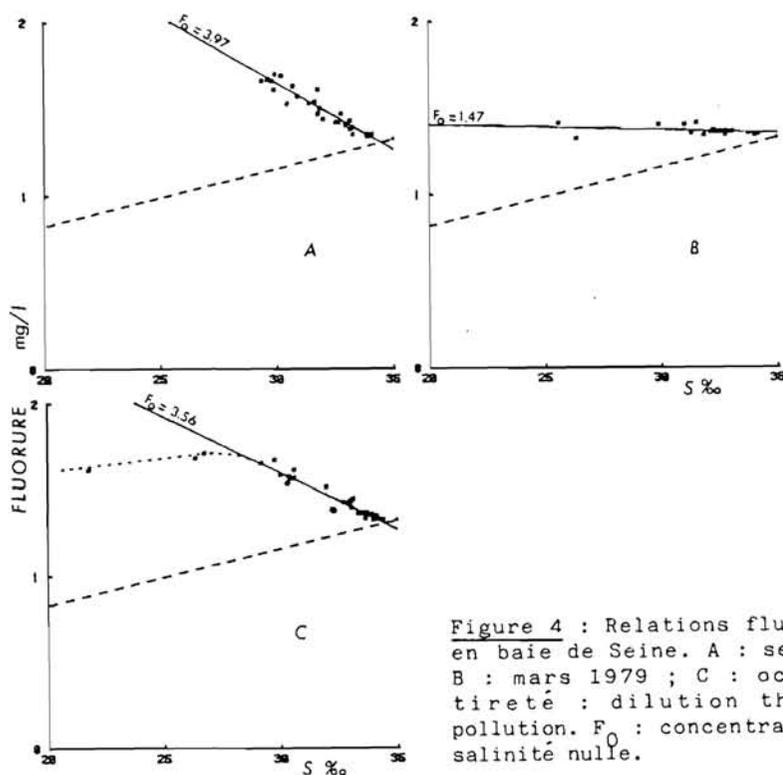


Figure 4 : Relations fluorure-salinité en baie de Seine. A : septembre 1978 ; B : mars 1979 ; C : octobre 1983. En tireté : dilution théorique hors pollution.  $F_0$  : concentration calculée à salinité nulle.

Les relations fluorure-salinité (fig. 4) illustrent la dilution du fluorure dans l'eau de mer. Si l'on extrapole ces relations à salinité nulle, on détermine des concentrations de fluorure de 1,5 à 4 mg/l, supérieures à celles couramment observées dans la Seine en aval de Rouen, soit 1 à 2 mg/l (Martin et Salvadori, 1983). Ces concentrations fictives résultent de l'anomalie due aux déversements de phosphogypses dans la zone marine de l'estuaire. La relation fluorure-salinité doit donc s'incurver aux salinités rencontrées au niveau des zones de déversement comme sur la figure 4C. Remarquons qu'en mars 1979, la baie est quasi homogène en concentration. Cette situation résulte des forts débits ayant précédé les mesures (de 1 400 m<sup>3</sup>/s trois semaines avant la campagne à 700 m<sup>3</sup>/s pendant celle-ci). Les rejets dans l'eau douce sont alors plus dilués et les concentrations plus faibles à salinité égale. La salinité diminue aussi sur la zone de déversement, ce qui entraîne un abaissement du gradient de fluorure et peut occasionnellement créer l'homogénéité observée. A

l'inverse, en septembre 1978 et octobre 1983, les faibles débits de fin d'étiage (200 m<sup>3</sup>/s) engendrent de forts gradients de concentration.

En ce qui concerne le rapport F/Cl, il est toujours supérieur à la valeur océanique de  $6,71 \cdot 10^{-5}$ . Même dans la partie ouest de la baie, où pénètrent les eaux de la Manche (S > 34 ‰), aucune valeur n'est aussi basse, tout au moins en surface. On note les minimums de 6,80 et  $6,77 \cdot 10^{-5}$  en octobre 1983 après un étiage prolongé. La confirmation de ces rapports plus élevés en baie de Seine est obtenue par des mesures sur trois échantillons de la rade de Brest, inclus dans les séries de mesures de la campagne de septembre 1978. Ces échantillons présentent un rapport F/Cl de  $(6,63 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$  indiquant soit une légère sous-estimation analytique, soit une eau de l'Atlantique à rapport F/Cl légèrement inférieur aux eaux du Pacifique précédemment analysées. Il existe donc bien un excès de fluorure même dans les eaux les plus marines de la baie de Seine, les plus éloignées de l'embouchure de la Seine, au voisinage du Cotentin.

Ainsi, par son caractère conservatif, le fluorure a permis un traçage de l'influence des eaux de la Seine dans la baie. La circulation générale résiduelle en Manche et en baie de Seine semblant dirigée d'ouest en est (voir Salomon, 1985 et Le Hir *et al.*, 1985), le transport des eaux estuariennes en sens opposé peut s'effectuer par la dispersion due à la marée, associée au contre-courant le long de la côte sud (où F/Cl prend également des valeurs élevées).

## 6. Conclusion

Les concentrations de fluorure relevées en baie de Seine dépassent rarement 1,5 mg/l au-delà de l'embouchure de l'estuaire. Hors des zones de rejets elles ne paraissent donc pas alarmantes pour la vie aquatique.

Grâce à sa caractéristique conservative, le fluorure s'est montré un excellent traceur de la dispersion des eaux de la Seine : on met ainsi en évidence leur présence, en faible proportion, dans les eaux proches du Cotentin. Cette influence lointaine de la Seine ne doit pas être négligée pour tout aménagement susceptible d'être affecté par des contaminations potentielles.

- BREMOND R. et PERRODON C. (1979).- Paramètres de la qualité des eaux, 2e édition. Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie. 259 p.
- LE HIR P., SALOMON J.C., CHABERT D'HYERES G., LE PROVOST C., MAUVAIS J.L. (1985).- Approche de la circulation résiduelle en baie de Seine. Ce volume, N° 6.
- MANGIN S. (1978).- Le phosphogypse en France. Bulletin de Liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, numéro spécial VII. 144 p.
- MARTIN J.L., LE GUELLEC A.M., COSSON R. (1982).- Effets du fluor et du phosphogypse chez les organismes marins - Létalité - Fonctions éthologiques - Bioaccumulation. Rapport CNEXO-COB, Brest. 68 p.
- MARTIN J.M. and SALVADORI F. (1983).- Fluoride Pollution in french rivers and estuaries. *Estuar.coast. shelf Sci.* 17, p. 231-242.
- SALOMON J.C. (1985).- Courantologie calculée en Baie de Seine. Ce volume, N° 2.
- SPENCER H., OSIS D. and LENDER M. (1981).- Studies of fluoride metabolism in man : a review and report of original data. *The Science of the total Environment*, 17, p. 1-12.
- WARNER T.B. (1971).- Normal fluoride content of sea water. *Deep-sea Res.*, 18, p. 1255-1263.
- WARNER T.B., JONES M.M., MILLER G.R. and KESTER D.R. (1975).- Fluoride in sea water : intercalibration study based on electrometric and spectrophotometric methods. *Anal. Chim. Acta*, 77, p. 223-228.