

ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DU FER DANS L'ESTUAIRE DE LA SEINE.

GUEGUENIAT P.* , BOUST D.* , GANDON R.* , HEMON G.** , PHILIPPOT J.C.** ,
SANCHEZ J.P.*** , MARIN P.**** , PIERI J.*****.

Les études axées sur le comportement chimique du fer en milieu estuarien sont aussi nombreuses que variées dans les objectifs à atteindre. Parmi ces derniers on peut évoquer les interactions avec la matière organique, formation de colloïdes, sorptions et désorptions sur les suspensions, phénomènes d'oxydo-réduction notamment dans les eaux interstitielles, coprécipitation d'éléments à l'état de traces, ... Dans l'estuaire de la Seine, le cas du fer prend un relief supplémentaire vu l'importance des rejets industriels (en sulfate ferreux) en aval (fig. 1) qui ont atteint 160 tonnes/jour jusqu'en 1978, 60 tonnes/jour à partir de 1979. Ces rejets viennent s'ajouter aux 100 tonnes de fer quotidiennement apportées par la Seine (Boust, 1981).

Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement géochimique du fer en mesurant le fer total, le fer associé aux enduits minéraux, les rapports FeII/FeIII. Les résultats en fer total seront exploités par normalisation par rapport à l'aluminium et au scandium. Ces deux derniers éléments sont de bons indicateurs de la présence de matériaux argileux, qui constituent la phase à laquelle sont associés de nombreux métaux. Les normalisations par rapport à Al ou Sc utilisées en géochimie (teneur de l'élément en ppm/teneur de Al ou Sc en ppm) offrent un grand intérêt, car elles permettent de fournir des résultats indépendants de la granulométrie. Le scandium peut être mesuré avec une très grande précision (moins de 5% d'erreur sur le résultat) par activation neutronique; c'est la raison pour laquelle les spécialistes de cette technique ont utilisé, pour les métaux qu'ils ont analysés, les normalisations par rapport au scandium Spencer *et al.* (1972), Martin *et al.* (1978), Nelson (1979), Cauwet *et al.* (1980), Thomas et Martin (1982), Guéguéniat *et al.* (1985).

1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

On a mesuré le fer associé aux enduits minéraux par des techniques d'extraction, le fer total et l'aluminium par absorption atomique, le fer total et le scandium par activation neutronique, les rapports Fe II/Fe III par effet Mössbauer. Les analyses par activation neutronique ont été effectuées au

* C.E.A. - I.P.S.N. - DERS/SERE - Laboratoire de Radioécologie Marine - B.P. 270 - 50107 CHERBOURG.

** C.E.A. - I.P.S.N. - DERS/SERE - Laboratoire de Métrologie de l'Environnement et d'Intervention, Bois des Rames, Bâtiment 501 - 91400 ORSAY.

*** Laboratoire de Chimie Nucléaire, 23 rue du Loess - B.P. 20 - 67037 STRASBOURG CEDEX.

**** Département de Géologie - Université de Caen - Esplanade de la Paix - 14032 CAEN CEDEX.

***** Université de Nantes - 44072 NANTES CEDEX.

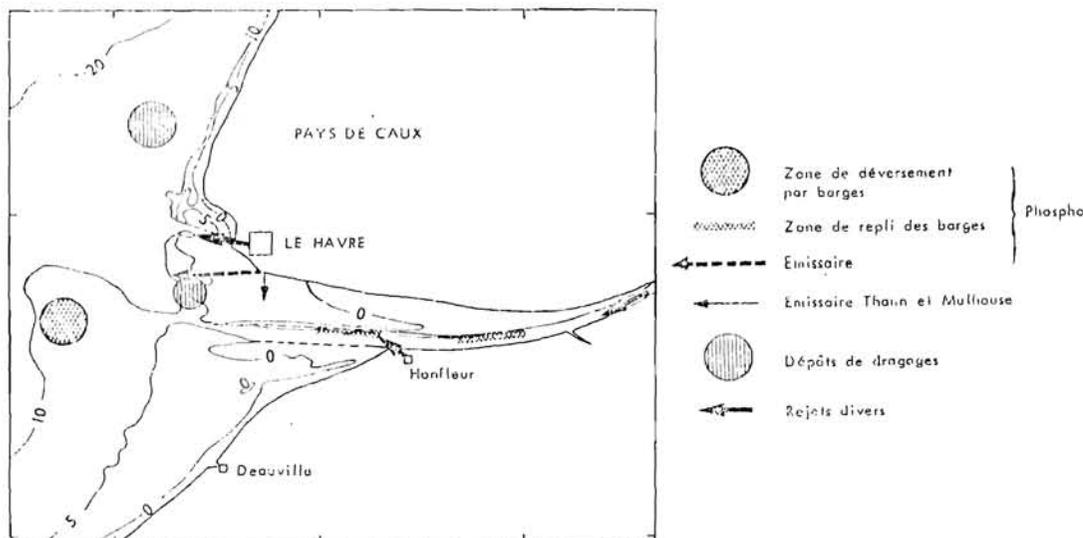


Figure 1.- Nature et localisation des rejets affectant l'estuaire et la baie de Seine orientale.

laboratoire de radiométrie d'Orsay (C.E.A.), les analyses par effet Mössbauer au laboratoire de chimie nucléaire de l'Université de Strasbourg (C.N.R.S.).

L'efficacité des extractants à l'égard des enduits minéraux de fer ayant partiellement cristallisé se classerait comme suit : 1 N HCl = oxalate > acide acétique + hydroxylamine > acide acétique > hydroxylamine (Luoma, 1981).

Dans ce travail une autre méthode (A) HCl 0.3 N 95°C (MALO, 1977) a été employée en 1979; à partir de 1983 nous avons comparé les résultats de cette technique A à ceux des techniques préconisées par LUOMA, acide oxalique - oxalate d'ammonium à pH 3.5 (B), 1 N HCl (C). On se basera sur A pour suivre l'évolution du fer extractible car il n'est plus possible de reprendre maintenant les échantillons de 1979 par B et C en raison d'une baisse de 1/3 dans les rendements d'extraction du fer par A entre 1979 et 1985. Cette influence du vieillissement du fer a déjà été signalée par LUOMA (1981).

Les coefficients de corrélation entre les trois techniques d'extraction sont les suivants :

$$\begin{aligned} C/A \quad r^2 &= 0.81 & Y(C) &= -191 + 0.845 X(A) & \text{résultats en ppm} \\ C/B \quad r^2 &= 0.86 & Y(C) &= 1018 + 0.900 X(B) & \text{" "} \\ B/A \quad r^2 &= 0.74 & Y(B) &= -340 + 0.828 X(A) & \text{" "} \end{aligned}$$

La méthode de référence (A) se trouve relativement bien corrélée avec les deux autres mais donne des rendements plus élevés en raison d'une meilleure extraction du fer d'origine industrielle ayant plus ou moins cristallisé et d'une légère attaque de la maille cristalline.

2. LES SUSPENSIONS DE L'ESTUAIRE

2.1. Le fer associé aux enduits minéraux :

En crue 1979 l'évolution des teneurs en fer associé aux enduits minéraux des suspensions, en fonction de la salinité, est représentée sur la figure 2 par une courbe en cloche avec une valeur maximale de 20 000 ppm dans une gam-

me de salinité allant de 1‰ à 6‰ et une charge en suspension pouvant atteindre 7 g/l. De part et d'autre de cette valeur maximale on a observé 9000 à 10 000 ppm dans les apports fluviaux, 10 000-14 000 ppm pour les salinités supérieures à 10‰.

En étiage 1979 les teneurs en fer associé aux enduits minéraux sont de 12 000 à 14 000 dans les apports fluviaux, de 20 000 ppm dès l'apparition des premiers signes de l'intrusion saline; elles se maintiennent ensuite (fig. 3) à un niveau de 17 000-20 000 ppm sur l'ensemble de l'estuaire ($0.25 < S < 30‰$)

L'enrichissement en fer extractible observé, en crue et en étiage, à la limite et parfois en amont de l'intrusion saline (crue de vives-eaux, au fond lors de la pleine mer) s'expliquerait par une remontée de sédiments vers l'amont. Ce phénomène prendrait toute son ampleur en étiage, lorsque l'influence des marées est maximum en raison de la nette prédominance du flot sur le jusant dans la partie aval et moyenne de l'estuaire (Avoine *et al.* (1985).

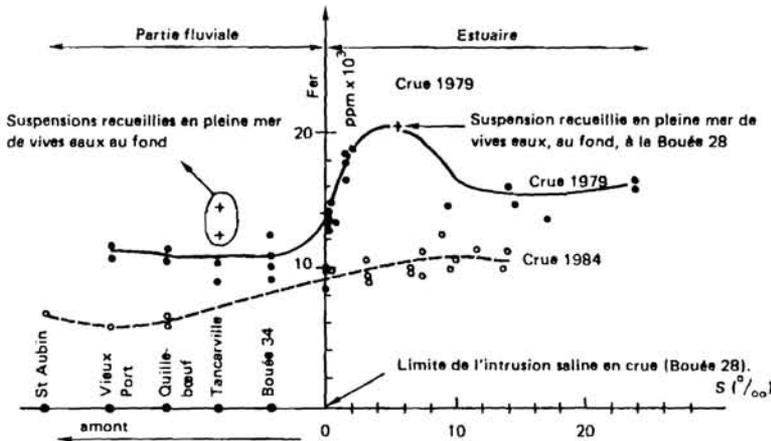


Figure N° 2 : Distribution du fer associé aux enduits minéraux dans les suspensions de crue. Comparaison entre les stations 1979 (●) ; (+) = fond, pleine mer, de vives eaux et 1984 (○).

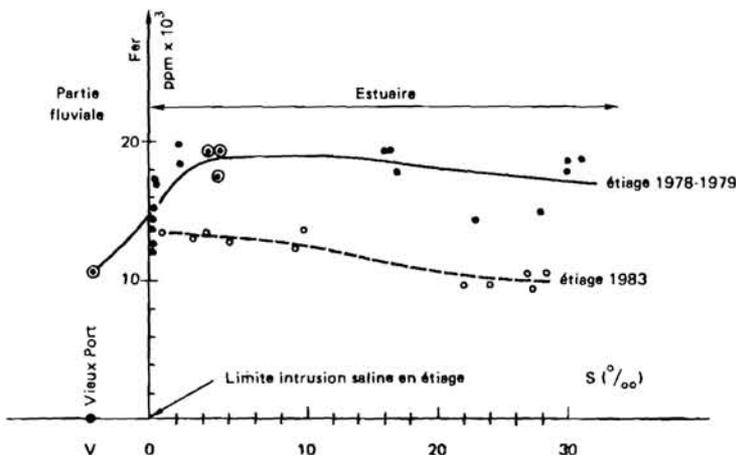


Figure N° 3 : Distribution du fer associé aux enduits minéraux dans les suspensions d'étiage. Comparaison entre les situations 1978 ● ; 1979 (●) et 1983 (○)

En décembre 1983 (étiage) et novembre 1984 (crue), les teneurs en fer associé aux enduits minéraux ont nettement diminué par rapport à 1978-1979 : 5 000 ppm de moins en étiage, 5 000-10 000 ppm de moins en crue. Cette évolution reflète celle des rejets industriels de sulfate ferreux (160 tonnes/jour jusqu'en 1978,

60 tonnes/jour à partir de 1979) avec un effet de décalage dû aux remises en suspensions en 1979 de matériaux soumis aux rejets industriels de 1978.

2.2. Fer total:

Dans les suspensions de l'estuaire de la Seine on observe, entre 1979 et 1983-1984, une évolution des teneurs en fer total qui est similaire à celle qui a été observée pour le fer associé aux enduits minéraux : 5000ppm de moins en fer total pour la crue de 1984, 8500 ppm en moins pour l'étiage de 1983 (tableau 1).

	Fer total (ppm)			Fer extractible
	1978-1979 (1)	1983-1984 (2)	Différence 1 - 2	Différence 1 - 2
Crue	38 500 (n= 5)	33 000 (n= 6)	5 000	Difficile à évaluer
Etiage	35 000	26 500	8 500	5 000

Tableau 1.- Comparaison entre les évolutions du fer total et du fer associé aux enduits minéraux dans les suspensions de l'estuaire de la Seine de 1978-1979 à 1983-1984.

3. LES SEDIMENTS

3.1. Fer total. Fer associé aux enduits minéraux - Normalisations Fer/Al :

3.1.1. En 1979 :

On a cartographié, pour les sédiments de l'estuaire et de la Baie de Seine, recueillis en 1979, la répartition du fer total (fig. 4), les valeurs normalisées Fe total/Al (fig. 5), les teneurs en fer associé aux enduits minéraux (fig. 6).

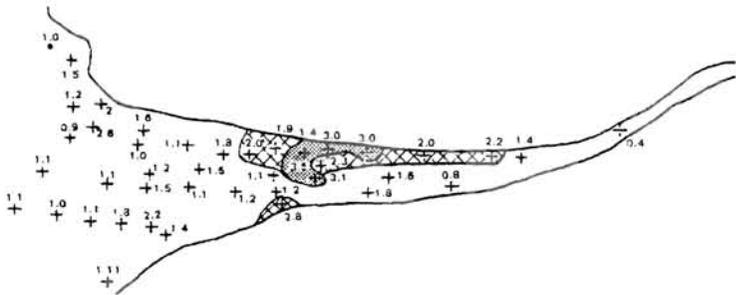
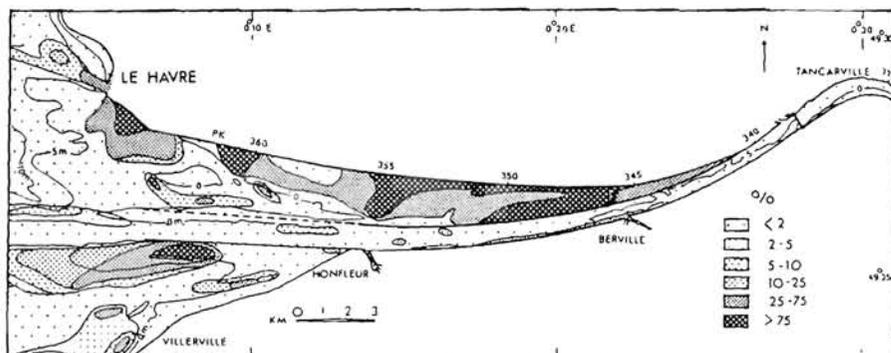
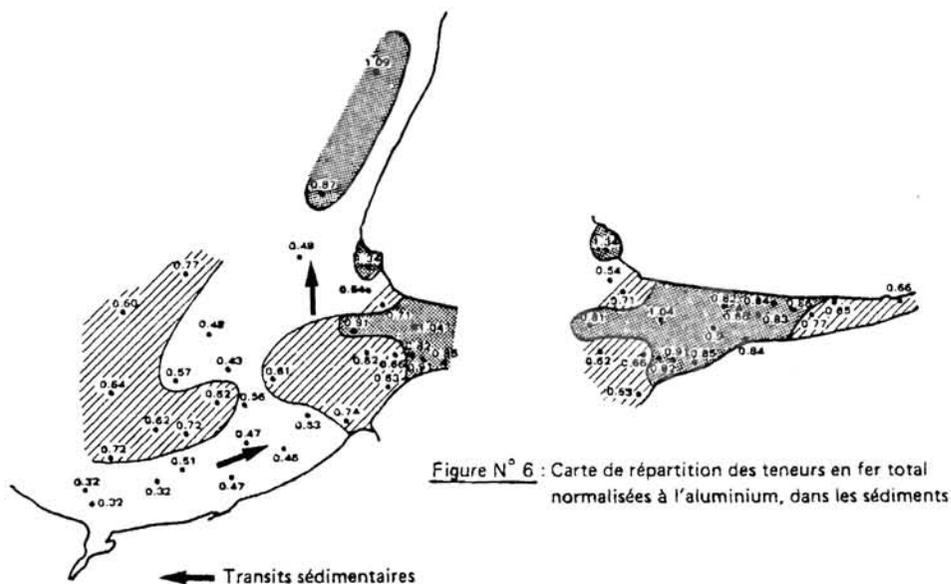
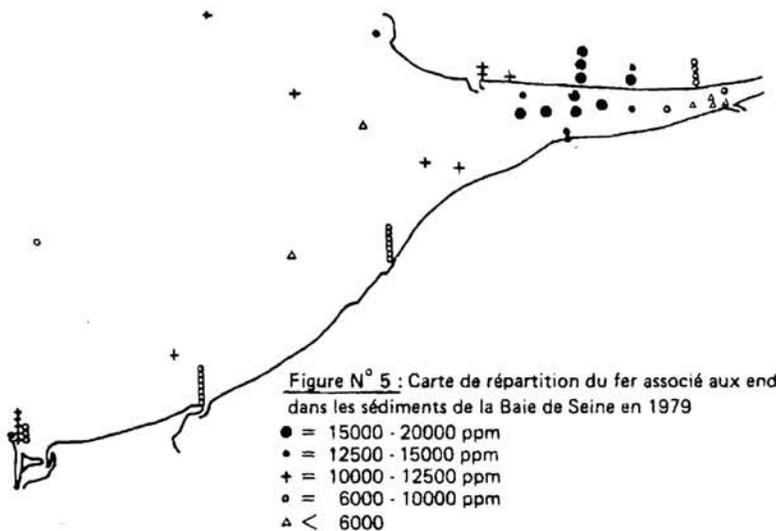


Figure N° 4 : Carte de répartition des teneurs en fer total (%) dans les sédiments de l'estuaire de la Seine en 1979

La comparaison entre les cartes de Fer total et la carte de répartition (fig. 7) de la fraction inférieure à 50 µm montre que la zone de sédimentation fine, qui se situe sur la rive droite face à Honfleur, est la plus riche en fer (3-3,5%).



La carte des valeurs normalisées par rapport à l'aluminium fait état de résultats allant de 0.3 à 1.34. Les sédiments enrichis en fer ($0.8 < \text{Fe}/\text{Al} < 1.34$) se rencontrent essentiellement dans l'estuaire; on observe cependant une autre zone ($0.87 < \text{Fe}/\text{Al} < 1.09$) au nord du cap de la Hève qui coïncide avec le dépôt de dragage du port du Havre au niveau duquel une valeur Fe/Al de 1.34 a été observée.

La carte des teneurs en fer associé aux enduits minéraux de la figure 6 fait état de résultats compris entre 4 000 et 20 000 ppm, la zone où la précipitation du fer est maximum (12500-25000 ppm) coïncide bien avec celle définie par les fortes valeurs normalisées à l'aluminium.

Au large des côtes du Calvados on trouve les valeurs normalisées les plus faibles $0.32 < \text{Fe}/\text{Al} < 0.60$ avec une moyenne de 0.45. En utilisant cette dernière référence comme caractéristique des apports naturels, on peut estimer qu'il y a dans l'estuaire ($0.8 < \text{Fe}/\text{Al} < 1$) un excès de fer de 100% ce qui représente 15 000 à 18 000 ppm en fer associé aux enduits minéraux pour les sédiments fins.

On observe par conséquent un bon accord entre les données normalisées et les valeurs en fer extractible (technique MALO) aussi bien en ce qui concerne la définition des zones de précipitation que l'estimation des quantités de fer ayant précipité ($\mu\text{g/g}$).

3.1.2. En 1984 :

En 1984 on a étudié la répartition verticale du fer (total, associé aux enduits minéraux, présent dans l'eau interstitielle) sur des carottes de 15 cm prélevées en 5 endroits différents. choisis en fonction des données précédentes. Les résultats obtenus seront publiés dans le cadre d'une thèse (P. Marin, en préparation). Notons qu'au voisinage de l'émissaire de rejet de Thann et Mulhouse, on observe des valeurs normalisées (Fe/Al) moyennes de 0.95 en août 1984, de 1.02 en novembre 1984 avec des teneurs en fer total nettement plus élevées en novembre (17 000 à 47 000) qu'en août (12 000 à 33 000).

3.2. Les rapports $\text{Fe II}/\text{Fe III}$:

Les analyses par effet Mossbauer ont trouvé un champ d'application intéressant en permettant, dans le milieu naturel, la détermination des rapports $\text{Fe II}/\text{Fe III}$ dans les minéraux, les sols, les sédiments marins. Des suspensions et sédiments ($n = 30$) prélevés sur l'ensemble de la Manche ont été analysés (tab. II) par cette technique pour déterminer les rapports $\text{Fe II}/\text{Fe III}$. Ces rapports, pour les échantillons étudiés, sont de 0.28-0.56 dans le Finistère, de 0.28 à 0.45 dans le golfe Normand-Breton, de 0.10-0.26 dans les havres de la côte ouest du N-W du Cotentin, de 0.69 en rade de Cherbourg, de 0.19 à 0.23 dans les zones de sédimentation de la bande littorale de la pointe est du Cotentin. Dans l'estuaire de la Seine, les rapports $\text{Fe II}/\text{Fe III}$ sont faibles et très homogènes: 0.17-0.23 ($n = 10$), les apports fluviaux ne présenteraient pas d'originalité particulière (0.17-0.21).

Pour une suspension recueillie aux environs immédiats de l'émissaire de rejets Thann et Mulhouse (caractérisée par des teneurs en fer total et en fer associé aux enduits minéraux atteignant respectivement de 64 000 et 51 000 ppm) le rapport $\text{Fe II}/\text{Fe III}$ devient très faible (7%) ce qui indique une oxydation immédiate du fer ferreux rejeté. Les rejets industriels contribuent à diminuer les rapports $\text{Fe II}/\text{Fe III}$ mais ces derniers sont trop faibles dans les apports amont de la Seine (0.17 - 0.21) pour que l'on puisse d'une manière générale établir la provenance du fer dans l'estuaire.

4. DISCUSSION SUR LES TENEURS EN FER ASSOCIE AUX ENDUITS MINERAUX

Il est encore trop tôt pour établir un bilan géochimique des flux, d'entrée et de sortie du fer dans l'estuaire. Pour les suspensions, en particulier, la situation est fortement perturbée par les rejets industriels en aval, par les remises en suspension au sein du bouchon vaseux de crue de matériaux déposés, par la dilution des matériaux fluviaux par des apports marins (Guéguéniat *et al.* 1985). Dans l'état actuel des connaissances nous retiendrons :

- que nous avons mis en évidence d'une part au sein du bouchon vaseux, d'autre part dans une zone sédimentaire importante, des teneurs en fer extractible pouvant atteindre 16 000 à 21 000 ppm, soit 50 à 55% du fer total;
- que la diminution en fer extractible observée actuellement dans les suspensions, par rapport à la situation de référence antérieure (1979) pourrait être imputable aux modifications apportées récemment dans les rejets industriels du fer en aval.

Que signifient 20 000 ppm en fer extractible dans un sédiment ? Les données reportées dans le tableau 2 indiquent qu'il s'agit d'un enrichissement en fer tout à fait inhabituel tout au moins à l'échelle des côtes françaises.

	Fer non lié ppm	% Fer non lié/Fer total		Fer non lié (ppm)	% Fer non lié/Fer total
Méditerranée n = 32	1 700 - 6 700		Coréentini Sub-Ouest n = 8	4 700 - 17 300	26 - 37 %
De la Loire à la Garonne			Nord-Ouest n = 22	2 450 - 15 400	20 - 50 %
Gironde n = 16	7 500 - 13 800		Baie des Veys n = 10	4 200 - 11 480	
Loire. St Nazaire n = 1	13 400		Mer du Nord		
Loire. Baie Bourgneuf n = 4	5 800 - 10 200		Estuaireure Aa n = 3	5 700 - 15 800	40 - 60 %
Bretagne Sud			Port de Dunkerque n = 1	6 150	30 %
Miroslan n = 2	10 800 - 12 000		Ouest Baie de Seine		
Bretagne Nord			St vaast - Barrière	2 900 - 15 400	
Baie Brest n = 3	10 700 - 19 500	25 - 37 %	Baie des Veys	4 200 - 11 400	
Abers n = 10	4 200 - 10 800	17,5 - 32 %	Orne	8 000 - 10 000	
Yaudet n = 4	7 200 - 13 500				
Faimpoi n = 2	3 000 - 8 000				
Baie St Briec n = 6	2 700 - 7 200				
" " n = 1	17 500				
Golfe Normand Breton n = 22	2 680 - 8 400	16 - 40 %			

Tableau 2.- Le fer non lié à la maille cristalline dans les sédiments littoraux français.

5. ETUDE DES RELATIONS ENTRE FER ET SCANDIUM

Des analyses d'échantillons sélectionnés de l'estuaire ont été faites par activation neutronique afin de mesurer un maximum d'éléments à l'état de traces dont le fer et le scandium. Le choix des échantillons analysés a reposé en grande partie sur les résultats de teneurs en fer extractible.

Les relations entre le fer et le scandium sont très bonnes dans l'estuaire de la Seine : $r^2 = 0.871$ pour 33 échantillons de suspensions ($n = 26$) et de sédiments ($n = 7$) recueillis entre 1978 et 1984.

Les valeurs moyennes suivantes (Fe/Sc ont été observées):

- 3595 : suspensions de l'étiage 1978 ($n = 6$);
- 3620 : suspensions de la crue 1979 ($n = 8$);
- 3400 : suspensions de l'étiage 1981 ($n = 5$);
- 3083 : suspensions de l'étiage 1983 ($n = 3$);
- 3300 : suspensions de la crue 1984 ($n = 6$);
- 3520 : sédiments de 1979 prélevés ($n = 6$) dans la zone enrichie en fer ($0.8 < Fe < 1.34$).

L'estuaire de la Seine peut être caractérisé par une valeur moyenne Fe/Sc de

3400, on trouve des résultats comparables dans les suspensions de la partie fluviale (Fe/Sc = 3300-3350), dans les autres estuaires (suspensions) de la baie de Seine: la Vire (3050-3500) d'une part, l'Orne (3125-3630) d'autre part. En période d'étiage les transits sédimentaires en suspension s'effectuent de la baie vers l'intérieur de l'estuaire (Avoine-Crevel, 1985). Des analyses des suspensions effectuées dans ces conditions ont permis de caractériser les rapports Fe/Sc dans les apports marins : 3040 (n = 4).

Dans les sédiments de la partie ouest de la Baie de Seine, les valeurs Fe/Sc sont en moyenne de 2900 (n = 6).

Dans les autres estuaires des grands fleuves français, étudiés par Thomas et Martin (1982), on constate des résultats normalisés en fer comparables à ceux de la Seine : 3270 en Loire, 3380-3930 en Dordogne, 2780-3110 dans la Garonne, 2780 dans le Rhône. Dans une étude portant sur la Garonne Cauwet *et al.* constatent que le rapport Fe/Sc varie peu depuis le fleuve (3020) jusqu'à l'embouchure (2970).

6. DISCUSSION - CONCLUSION

Il est étonnant de constater que la normalisation, par le scandium, des teneurs en fer total dans les sédiments et les suspensions de l'estuaire de la Seine ne permet pas de mettre en évidence :

- a) la zone de précipitation du fer;
- b) l'augmentation des teneurs en fer associé aux enduits minéraux qui se manifeste d'amont en aval;
- c) l'enrichissement inhabituel en fer associé aux enduits minéraux;
- d) l'évolution des rejets industriels dans l'estuaire.

Pour expliquer ce manque de variations dans les valeurs en fer, normalisées par rapport au scandium, nous émettons l'hypothèse que ce dernier élément se trouve partiellement associé aux enduits minéraux. Ces normalisations par rapport au scandium seraient par conséquent à utiliser avec précaution tout du moins dans l'estuaire de la Seine. Sur ce sujet d'intérêt fondamental se greffe un problème, propre à l'estuaire de la Seine, qui concerne la nature même des rejets industriels de fer effectués en aval. Ces derniers sont constitués de fer ferreux qui a un rayon ionique de 0.74 \AA très proche de celui du Sc^{3+} (0.81 \AA); la présence de ce dernier élément est très probable dans les composés ferreux (Norman *et al.*, 1968) donc dans les rejets industriels. Les hydroxydes Fe^{3+} (oxydation immédiate du Fe^{2+} dans le milieu marin) et de Sc^{3+} étant très insolubles, on peut s'attendre à ce que le scandium soit coprécipité par l'hydroxyde ferrique. Il convient par conséquent dans les futures recherches de déterminer si la présence de scandium dans les enduits minéraux représente un phénomène général ou particulier à l'estuaire de la Seine.

- Avoine J., Dubrulle L. & Larssonneur C. (1985).- La dynamique sédimentaire dans les estuaires de la baie de Seine. Conséquences sur l'environnement. Ce volume, N° 16.
- Boust D. (1981).- Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse de 3e cycle, Université de Caen. 207 pp.
- Brewer P.G., Spencer D.W. & Roberston D.E. (1972).- Earth Planet Sci. Letters, 16, 111.
- Cauwet G., Elbaz F., Jeandel C., Jouanneau J.M., Lapaquellerie Y., Martin J.M. & Thomas A. (1980).- Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans l'estuaire de la Gironde en période de crue. Bull. I. G.B.A., 27, 5-33.

- Darras R., May S. & Engelmann C. (1978).- Applications récentes de l'analyse par activation dans le domaine de la pollution. Measurement, Detection and control of environmental pollutants. IAEA-SM-206/28, pp. 339-354.
- Gandon R. (1983).- Les mécanismes d'adsorption des espèces minérales cationiques et anioniques sur les hydroxydes polymères du fer ferrique et les produits d'oxydation du fer ferreux en milieu aqueux. Rapport CEA-R-5238, 187 pp.
- Guéguéniat P., Gandon R., Hémon G. & Philippot J.C. (1976).- Méthodes de mesure d'éléments à l'état de traces dans l'eau de mer par activation neutronique et absorption atomique. Measurement, Detection and control of environmental pollutants. IAEA-SM-206/28, pp. 369-382.
- Guéguéniat P., Boust D., Hémon C., Philippot J.C., Lagarde G. & Heitz C. (1985).- Comportement géochimique du lanthane et de 40 éléments à l'état de traces dans l'estuaire de la Seine. Ce volume, N° 25.
- Luoma S.N. (1981).- A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. The Science of the Total Environment, 17, 165-196.
- Malo B.A. (1977).- Partial extraction of metals from aquatic sediments. Environ. Sc. Technol., 11, 277-282.
- Martin J.M. & Meybeck M. (1979).- Elemental mass balance of material carried by major world rivers. Mar. Chem., 7, 173-206.
- Martin J.M., Salvadori R. & Thomas A.J. (1978).- Le mercure et les oligoéléments dans le delta du Rhône. IVE Journées Etude Pollutions (CIESM-Antalya), 197-202.
- Nelson L.A. (1979).- Minor elements in the sediments of the Thames Estuary. Est. Coast. Mar. Sci., 9, 623-629.
- Norman J.C. & Haskin L. (1968).- The geochemistry of Sc : a comparison to the rare earths and Fe. Geochim. Cosmochim. acta, 32, 93-108.
- Spencer D.W. & Brewer P.G. (1970).- Crit. Rev. Solid. State Sci., 1409.
- Spencer D.W., Brewer P.G. & Sachs P.L. (1972).- Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 71-86
- Thomas A.J. & Martin J.M. (1982).- Chemical composition of River suspended sediments : Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parnaa and Franch Rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). Mittl. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hambourg SCOPE/UNEP Sondrband Heft, 52 S, 555-564.