

COMPORTEMENT CHIMIQUE ET GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS A L'ETAT DE TRACES DANS
L'ESTUAIRE DE LA SEINE : UNE SYNTHÈSE DES RESULTATS.

GUEGUENIAT P. *

Les travaux de chimie et de géochimie ont débuté en 1983 (deux années après les autres disciplines) et ont porté essentiellement sur la zone estuarienne. Certaines équipes ont participé en 1978-1979 au Schéma d'Aptitude et d'Utilisation de la Mer (SAUM) de l'estuaire de la Seine et à quelques actions dans la Baie : embouchures de la Vire, de l'Orne, à la demande de l'Agence de Bassin Seine-Normandie. Il a résulté de ces dernières actions une banque précieuse de données à partir notamment des travaux de Boust (1981), Avoine (1981), Dubrulle (1982) et la constitution d'un stock inégalable d'échantillons qui n'a pas encore été épuisé, loin s'en faut, pour les analyses multi-éléments.

Dans le cadre du GRECO, les principales actions ont porté sur les thèmes suivants :

- a) forme physico-chimique des métaux traces (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd) dans les eaux, par polarographie et par fixation sur bioxyde de manganèse.
- b) pouvoir complexant des eaux, constantes de stabilité des complexes organiques.
- c) comportement géochimique du fer en faisant intervenir : des méthodes d'attaques partielles, des analyses par effet Mössbauer, l'utilisation de traceurs radioactifs.
- d) analyses multi-éléments par activation neutronique et par fluorescence X avec excitation par des protons accélérés à 1.5 MeV (PIXE).
- e) application des mesures de radioactivité artificielle *in situ* à des études hydrosédimentaires.

En géochimie, nous avons largement fait appel à des techniques nucléaires. Une collaboration étroite a été instaurée entre le C.E.A. (Laboratoire de Radioécologie Marine de La Hague - Laboratoire de Radiométrie d'Orsay spécialisé en activation neutronique), le C.N.R.S. (Laboratoire de Chimie Nucléaire de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg spécialisé en effet Mössbauer et en analyse PIXE) et la Marine Nationale (Groupe d'Etudes Atomiques de Cherbourg, pour les mesures de radioactivité artificielle). Nous nous sommes intéressés tout particulièrement au cas du fer qui représente un élément classiquement étudié en milieu estuarien en particulier parce qu'il contrôle la concentration de nombreux polluants métalliques dans la colonne d'eau. Dans l'estuaire de la Seine une telle étude prend un relief supplémentaire si on considère l'importance de rejets industriels de sulfate ferreux qui ont atteint 160 tonnes/jour lors des opérations SAUM en 1978-1979, 60 tonnes/jour lors des opérations GRECO en 1983-1984. La nature et la localisation des rejets affectant l'estuaire et la baie de Seine orientale sont décrites sur la figure 1.

En chimie des eaux, deux laboratoires sont intervenus: le laboratoire de Chimie Analytique et Marine de Lille, le laboratoire de Radioécologie Marine de La Hague. Le premier a mesuré par polarographie (pour cuivre, plomb, cadmium) les formes libres, complexées déplacées par abaissement de pH, complexées détruites par irradiation UV. Le second a distingué - pour fer, cuivre, zinc - les

* Laboratoire de Radioécologie Marine, C.E.A., B.P. 270, 50107 Cherbourg.

formes non complexées, les complexes organiques dégradables, en faisant intervenir des différences dans les modalités de fixation sur MnO_2 . Nous avons également introduit l'élément calcul pour prédire la répartition des diverses formes physico-chimiques en cadmium, plomb, cuivre, en mettant au point un programme informatique qui prend en compte l'existence simultanée d'une cinquantaine de complexes (Laboratoire de Lille).

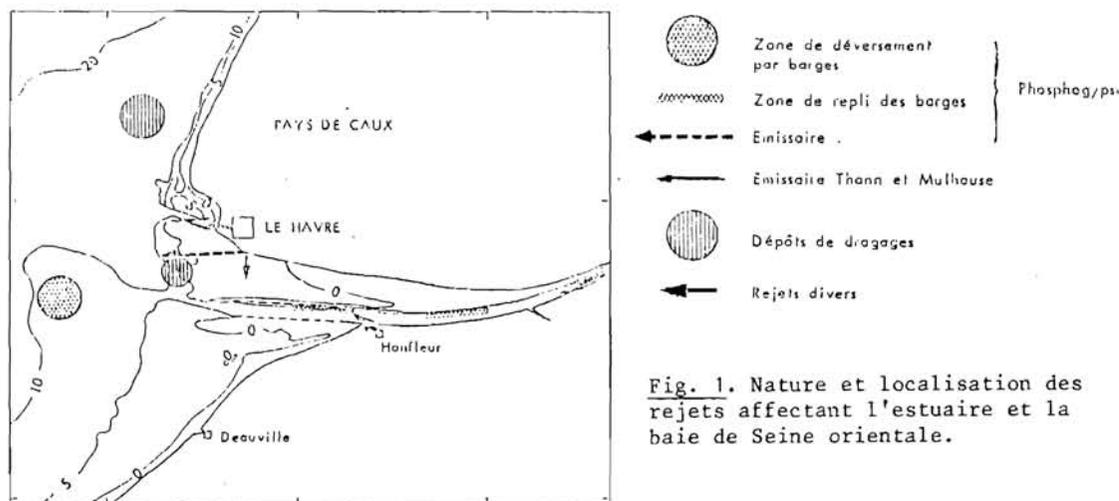


Fig. 1. Nature et localisation des rejets affectant l'estuaire et la baie de Seine orientale.

Cinq thèmes seront détaillés ici :

- les analyses multi-éléments en géochimie,
- le comportement géochimique du fer,
- la notion de pouvoir complexant des eaux,
- le comportement du cuivre dans les eaux de l'estuaire de la Seine,
- l'influence des processus sédimentaires sur les teneurs en métaux dissous.

Au préalable on illustrera par un exemple (^{137}Cs) l'intérêt que peut présenter l'utilisation des traceurs radioactifs artificiels pour des études océanographiques.

A.- RADIOCHIMIE

Le principe des travaux basés sur les indicateurs radioactifs artificiels pour étudier les déplacements de masses d'eau repose essentiellement sur le suivi de deux traceurs radioactifs : ^{137}Cs et ^{125}Sb .

Antimoine 125

Le ^{125}Sb est entièrement associé à la masse d'eau; sa fixation au niveau des constituants biologiques, suspensions et sédiments (sauf échantillons réducteurs ou riches en fer) est faible. Il constitue en outre un marqueur spécifique de l'usine de La Hague avec des rejets 2 à 4 fois plus élevés qu'à Sellafield (rejets en mer d'Irlande).

Césium 137

Le ^{137}Cs constitue un marqueur spécifique de l'usine de traitement de combustibles irradiés de Sellafield avec des rejets 100 à 1000 fois plus élevés que ceux de La Hague. Par conséquent, le suivi des rapports $^{125}\text{Sb}/^{137}\text{Cs}$ doit permettre de différencier les effets de Sellafield et de La Hague chaque fois

qu'une interférence est possible. Le ^{137}Cs représente en outre un des principaux radionucléides introduits dans le milieu par les retombées atmosphériques consécutives aux tests nucléaires en atmosphère; il en résulte que le ^{137}Cs est mesurable dans toutes les eaux naturelles. En ce qui concerne le cadre de nos travaux, nous nous sommes posés la question de déterminer quel est le niveau d'activité dans les eaux, au-dessus duquel il y a une influence industrielle? A partir de 0,15 pCi/l en ^{137}Cs nous considérerons qu'il y a amorce d'influence industrielle.

Résultats (^{137}Cs)

Grâce à des campagnes à la mer menées dans le cadre de collaborations entre le CEA, la COGEMA, le groupe d'Etudes Atomiques de la Marine Nationale (GEA), le laboratoire de Lowestoft (Fischeries - U.K.), le GRECO (campagne Thalassa de décembre 1983 - utilisation du Pluteus en mai 1982 et mai 1983-1984 dans les eaux des îles anglo-normandes) on a pu cartographier la répartition du ^{137}Cs en mer d'Iroise, Manche et Mer du Nord. Sa distribution en Baie de Seine, Manche centrale et occidentale est représentée sur la fig. 2. Il est intéressant, sur cette carte, de considérer la zone caractérisée par des activités comprises entre 0.07 et 0.15 pCi/litre : il s'agit d'eaux dans lesquelles l'influence du ^{137}Cs d'origine industrielle n'est pas décelable; les mouvements de cette énorme masse d'eau doivent exercer une influence importante sur la Manche et la baie de Seine.

La figure 2 regroupe des observations étalées tout au long de l'année 1983: il conviendrait maintenant de suivre les fluctuations saisonnières sur plusieurs années.

Parmi les autres acquis 1984-1985, notons :

- a) La présence d'un front d'activité très net entre Jersey et Guernesey qui se poursuit à partir de Jersey vers les Roches Douvres;
- b) La chenalisation des eaux influencées par l'établissement de la Hague dans le Pas-de-Calais.

B.- GEOCHIMIE

1. LES ANALYSES MULTI-ELEMENTS

On a mesuré, dans les suspensions et les sédiments, quarante éléments à l'état de traces par activation neutronique et par fluorescence X induite par des protons accélérés à 1.5 MeV (PIXE)). Parmi les éléments mesurés certains le sont par les deux techniques (Fe, K, Rb, Br, Sr, Cd, Ba), d'autres sont spécifiques soit à l'activation (terres rares, Au, As, Co, Cs, Hf, Sb, Ta, Th, U, W et parfois Se, Mo, Ga, Ir, Hg) soit à PIXE (Pb, Cu, Ni, S, P, Ti, Sn, V, Al, Cl, I, S, P).

Les analyses par activation neutronique et par PIXE ont été réalisées respectivement au Laboratoire de Radiométrie du C.E.A. à Orsay et au Laboratoire de Chimie Nucléaire du C.N.R.S. à Strasbourg-Cronenburg. Le fait de travailler sur une faible masse de produit, de l'ordre de 100 mg, offre un très grand intérêt maintes fois apprécié: analyses d'échantillons, par le Laboratoire d'Orsay et le Laboratoire de Strasbourg, de lune (Jérôme, Philippot - 1973) de céramiques médiévales (Delcroix, Philippot - 1973), de nodules de manganèse (Zlatanova - 1973), de minéraux (Lagarde *et al.*, 1983)... Dans le cas présent on pouvait se heurter à des difficultés d'interprétation des résultats dans la mesure où les suspensions et surtout les sédiments pouvaient ne pas être homogènes; ce risque était d'autant plus important que la surface explorée lors de l'analyse par fluorescence X ne représente que quelques mg de l'échantillon. Il apparaît une bonne reproductibilité des résultats ($r^2 = 0.966$ pour Zn, $n = 9$); cependant il convient de rester prudent; en présence de minéraux lourds du type zircon présents en Baie de Seine: on ne réussirait pas toujours à homogénéiser convenablement les échantillons.

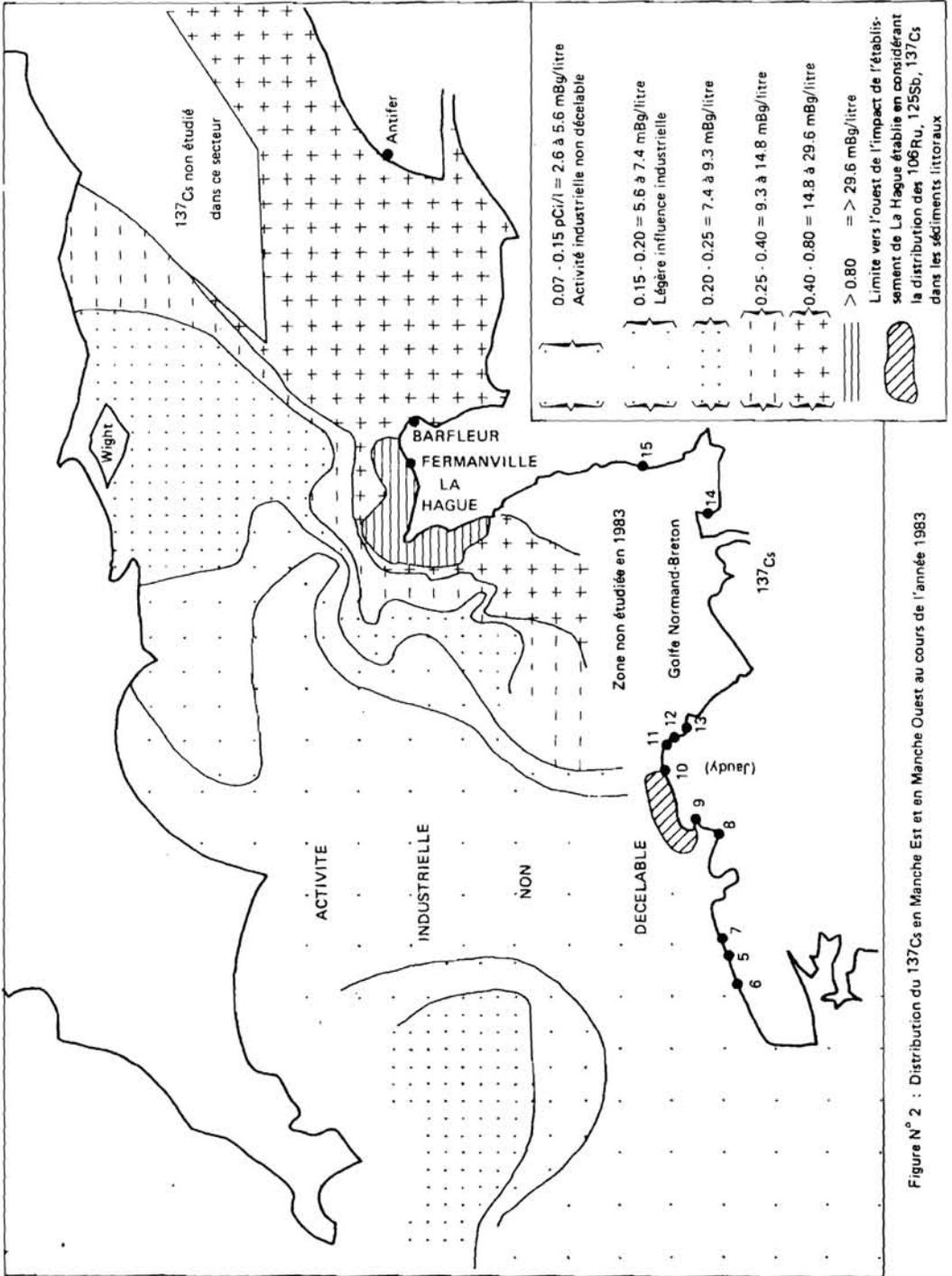


Figure N° 2 : Distribution du 137Cs en Manche Est et en Manche Ouest au cours de l'année 1983

Ces analyses multi-éléments, quoique coûteuses, représentent vu leur précision et le grand nombre d'éléments mesurés (40), un intérêt inappréciable sur le plan fondamental. Elles révèlent notamment l'existence de traceurs géochimiques intéressants (La, Hf,...) et apportent des informations précises sur le comportement de nombreux éléments dont certains, difficiles à mesurer, restent peu étudiés (argent et or en particulier). On discutera successivement :

- a) du scandium et des références utilisées en géochimie,
- b) des éléments associés ou non avec le scandium,
- c) de l'application des analyses multi-éléments à l'étude de processus hydro-sédimentaires,
- d) de l'or, de l'argent, de l'antimoine et de l'uranium, éléments non corrélés avec Sc.

1.1. Le scandium :

L'aluminium et le scandium peuvent être considérés comme d'excellents indicateurs de la présence d'argiles dans les suspensions et les sédiments (Rankama-Sahama- 1949; Martin *et al.*, 1978; Spencer *et al.*, 1972; Nelson 1979; Thomas *et al.*, 1982; Cauwet *et al.*, 1980). Les corrélations entre l'aluminium et le scandium sont très bonnes dans les rivières, les estuaires et les suspensions marines (Thomas *et al.*, 1982).

Les normalisations par rapport au scandium (teneur de l'élément en ppm/teneur du scandium en ppm) partent du principe que les éléments à l'état de traces se trouvent associés essentiellement à la phase argileuse; elles permettent de s'affranchir du paramètre granulométrie. Pour illustrer l'intérêt de cette démarche, nous reprendrons, pour l'estuaire de la Seine, l'exemple du cobalt choisi par Thomas *et al.* (1982) pour constater qu'il n'y a pas, malgré la diversité des bassins versants, de différence dans les valeurs Co/Sc des grands fleuves mondiaux : Orénoque (0.9-1.5), Yangté (1.29-1.38), Indus (1.02-1.11), Parana (0.83-0.94) et français : Dordogne (1.29-1.41), Garonne (0.95-1.31), Rhône (1.07), Loire (1.33) qu'ils ont étudiés.

On retrouve cette homogénéité avec la moyenne (Co/Sc) mondiale (1.1-1.13) calculée par Martin et Whitfield (1981).

Dans l'ensemble de la baie de Seine et ses estuaires 66% des valeurs (n = 58) relevées entre 1978 et 1984, se situent dans la gamme $0.9 < \text{Co/Sc} < 1.8$ donc ne posent pas de problèmes particuliers d'interprétation. En ce qui concerne les autres résultats ($1.8 < \text{Co/Sc} < 22$) la présence d'un excès de cobalt s'explique, soit par une pollution de la fraction argileuse, soit par une localisation de cet élément sur des sites autres que les argiles. Dans ce dernier cas il peut s'agir d'une pollution ou d'un phénomène naturel :

a) Le cobalt se concentre au niveau de certains composés organiques. Comme les suspensions de la baie de Seine sont riches en matière organique inerte ou vivante (Dupont-Lafite, 1985) et que cette dernière est dépourvue de scandium, il n'est pas étonnant de constater que les résultats normalisés des suspensions de la baie sont le plus souvent supérieurs à ceux de l'estuaire. L'échantillon le plus significatif à cet égard a été recueilli au large du cap d'Antifer: teneur en Sc très faible (2.5 ppm), teneur en cobalt (55 ppm), Co/Sc = 22.5

b) Certains éléments sont naturellement associés à des minéraux lourds comme le zircon. Dans les sédiments marins les teneurs habituelles en zirconium représentent généralement 100 ppm. Parmi les échantillons étudiés en baie de Seine (n = 12), deux valeurs atteignant 1000 ppm en zirconium ont été relevées : les sédiments correspondants ont des valeurs normalisées anormalement élevées en cobalt (2.0-3.5).

Les relations (n = 35) entre le scandium et les oligo-éléments mesurés dans les sédiments et les suspensions de l'estuaire de la Seine par activation

neutronique sont résumés ci-dessous, pour la période 1978-1981, dans le tableau 1. Les échantillons amont ($S \leq 1\%$) n'ont pas été pris en compte de même que quatre suspensions de l'estuaire présentant des signes de pollution accidentelle.

Très bonne corrélation $r^2 > 0,8$	Bonne corrélation $r^2 0,5-0,8$	Légère corrélation $0,30-0,5$	Mauvaise corrélation $r^2 < 0,3$
As sédiments (0,849)	As suspensions (0,556)	Co sédiments (0,471)	Sb suspensions
Cs sédiments (0,831)	Cs suspensions (0,752)	Ba sédiments (0,39)	U suspensions
Cr sédiments (0,975)	Cr suspensions (0,710)		Au suspensions
Eu sédiments (0,911)	Eu suspensions (0,625)		Au sédiments
Fe sédiments (0,989)	Co suspensions (0,708)		Zn suspensions
Fe suspensions (0,925)	Rb suspensions (0,572)		Hf sédiments
La suspensions (0,80)	Rb sédiments (0,658)		Ba suspensions
La sédiments (0,86)	Th sédiments (0,75)		
Th suspensions (0,86)	U sédiments (0,54)		
Zn sédiments (0,91)	Cs suspensions (0,730)		
Cs sédiments (0,85)	Ce sédiments (0,56)		
Ce suspensions (0,83)	Yb suspensions (0,78)		
	Yb sédiments (0,75)		

Tableau 1.- Relation entre les éléments à l'état de traces, mesurés par activation neutronique et Sc.

1.2. Contribution anthropique :

Pour établir la contribution anthropique en oligo-éléments dans les sédiments et suspensions de la Seine, Avoine *et al.* (1984), Guéguénat *et al.* (1985) utilisent des références différentes: les sédiments de 1^{ère} pré-industrielle de Rouen pour les premiers, la croûte terrestre pour les derniers. Il en résulte des appréciations différentes de cette contribution anthropique notamment pour le cuivre : 99% par rapport aux sédiments de Rouen qui ont une teneur exceptionnellement faible (5 ppm), 87% par rapport à la croûte terrestre qui en contient 32 ppm. Le choix de cette dernière référence (Martin et Meybeck - 1979) semble préférable pour l'étude de l'estuaire, objectif de travail, en raison de la dilution des apports fluviaux par des apports marins.

On a observé en Seine en 1979, dans les suspensions de Quillebeuf, des facteurs d'enrichissement qui dépendent des conditions de débit. Les gammes de valeur sont les suivantes : 60-100 pour Ag et Cd, 10-40 pour Au, Hg, Sn; 7-15 pour Pb; 2-7 pour Cu, Sb, U, Zn; 2 pour Cs, Cr, Ni et 1 à 2 pour Eu, La, Ta, Sr. Des valeurs comparables ou inférieures à la croûte terrestre ont été trouvées pour Ba, Co, Sc (0,7), Ti, Hf. Les teneurs en crue sont nettement supérieures à celles en étiage pour Ag, Cd, Au, Hg, Pb, Sn, Cu, Sb, U. Quelques valeurs d'étiage dépassent celles de la crue: As, Th, Hf, Ta, Mn. En crue 1984, la situation, sauf en ce qui concerne le lanthane, a peu évolué par rapport à 1979: les facteurs d'enrichissement sont : Ag = 60, Au = 35, Sb = 7, Cr = 2.5, Co = 1.6, W = 4.2.

1.3. Utilisation du lanthane comme marqueur des apports fluviaux :

On a bénéficié entre 1978 et fin 1983 avec le lanthane, d'un marqueur des apports fluviaux de la Seine, non réactif dans un estuaire. L'intensité du signal exprimée en valeurs normalisées (La/Sc) n'est pas constante en amont: 4.8-6.1 en étiage 1978 (Quillebeuf), 7.1-7.2 en crue 1979 (Quillebeuf), 5.8-6.7 en étiage 1979 (Quillebeuf), 5.5 en étiage 1983 (Tancarville).

Dans les suspensions des autres estuaires de la baie de Seine, la Vire (La/Sc = 3.0) l'Orne (La/Sc = 2.9) les observations effectuées se situent dans

les gammes habituelles des fleuves français: Loire (3.5), Dordogne (3.5-3.7), Garonne (3), Rhône (3) et étrangers non pollués: Mackenzie (2.6-3.1), Parana (2.5-2.6), Yangsté (2.2-2.4), Indus (2-2.1), Orénoque (3.4-3.6) (Thomas *et al.*, 1982). C'est en 1979 que nous allons utiliser au mieux le lanthane comme marqueur des apports fluviaux en raison de la constance du message vérifié en étiage, en crue en mortes eaux, en crue en vives eaux, de l'existence d'un stock d'échantillons de suspensions et de sédiments qui assure une très bonne couverture de l'ensemble de l'estuaire et même de la partie Est de la baie de Seine pour les sédiments. L'exploitation des données relatives au lanthane indique :

- Une remise en suspension de matériaux, en crue en amont de l'intrusion saline. Si on considère le spectre des éléments mesurés par activation neutronique, l'origine de ces matériaux serait marine. Cette observation est confirmée d'une part par les mesures de radioactivité artificielle, d'autre part par la mesure du fer associé aux enduits minéraux.

- Une homogénéisation des valeurs La/S_C dans les MES sur l'ensemble de l'estuaire en étiage que l'on retrouve avec : les teneurs en zinc extractible, en zinc total (Boust, 1981), en fer associé aux enduits minéraux.

- Une analogie entre les sédiments de Honfleur ($La/S_C = 4.7$) du Havre ($La/S_C = 4.7$), du bouchon vaseux de crue ($La/S_C = 4.49$), de dépôts de dragage ($La/S_C = 4.9$) d'Octeville.

- Un renforcement du signal lanthane pour la MES à la sortie de l'estuaire en raison des rejets industriels.

- Une différenciation très nette en étiage de la MES à la sortie de l'estuaire entre le chenal Nord ($La/S_C = 5.4-5.9$) et le chenal Sud ($La/S_C = 3.7-4.4$).

Le lanthane se révèle un traceur géochimique intéressant pour étudier les processus sédimentaires dans l'estuaire et la baie de Seine. Les données obtenues sont confirmées par les observations des sédimentologues, la distribution de 40 éléments à l'état de traces dans les suspensions et les sédiments, les résultats d'études particulières axés sur le fer et le zinc extractibles. En ce qui concerne l'utilisation des radionucléides artificiels, on observe un très bon accord pour les remises en suspension, en crue en amont de l'intrusion saline, de matériaux marins vraisemblablement déposés en étiage. Par contre, pour les sédiments de Honfleur, alors que le lanthane indique une influence fluviale indéniable ($La/S_C = 4.7$), les radionucléides montrent une influence marine à 100%. Les résultats de ce double marquage indiquent une expulsion des particules fluviales en mer, suivie d'une réinjection partielle dans l'estuaire. En mesurant dans la matière organique, les rapports entre isotopes du carbone (C13-C12), Thomas et Martin (communication personnelle) aboutissent à un schéma analogue dans l'estuaire de la Seine. La technique utilisée exploite les différences qui existent dans la distribution isotopique du carbone dans la matière organique d'origine continentale ($\delta^{13}C = -24 -26$) et marine ($\delta^{13}C = -15$). Ces apports terrigènes dans les estuaires ne sont pas particuliers à la Seine. Ils ont été déjà observés ailleurs ne serait-ce qu'en Baie de Seine; dans l'Orne (Auffret *et al.*, 1985), dans la Vire (Dubrulle et Larssonneur, 1984).

En novembre 1984 les apports de lanthane par le fleuve en crue n'a plus aucun caractère exceptionnel ($La/S_C = 3.5$). Les suspensions de l'estuaire restent cependant marquées par cet élément ($4.2 < La/S_C < 5.1$). Cette évolution amont-aval confirme, pour l'estuaire, les remises en suspension de matériaux déposés antérieurement, la réinjection d'anciens apports fluviaux ayant conservé la mémoire du message lanthane. On ignore encore l'ori-

gine de l'anomalie constatée en La entre 1978 (début des études) et décembre 1983 (La/Sc = 5.5 en amont pour cette dernière période).

1.4. Les éléments non corrélés avec le scandium :

Les éléments non corrélés avec le scandium (Au, Ag, Hf, U, Sb, Zn dans suspension) dans l'estuaire de la Seine méritent un examen approfondi:

- a) teneurs élevées en crues 1979 et 1984 (Au, Ag), en crue 1979 (Au seulement); utilisation possible de Au comme traceur des suspensions fluviales,
- b) comportement géochimique peu connu (Au, Ag, Hf),
- c) intérêt fondamental (Zn, désorption à partir du bouchon vaseux),
- d) origine inconnue.

Pour faire ressortir, sur le plan quantitatif, la signification des analyses effectuées sur Au, Ag, Hf, Sb dans l'estuaire de la Seine, on a rassemblé dans le tableau 2, les données recueillies par Martin et Meybeck (1978) dans les grands étrangers, de Thomas *et al.* (1982) dans les grands fleuves français, les résultats obtenus (non encore publiés) par les équipes du GRECO "Manche" sur l'ensemble des côtes françaises et dans les grands fonds océaniques. Cette dernière étude a permis de passer en revue des échantillons de provenances très diverses et de pallier un manque de données, notamment au sujet de l'or, concernant leur présence en milieu marin.

On entamera la discussion avec le zinc qui illustre au mieux la prédominance des processus sédimentaires, propres à l'estuaire de la Seine, sur les mécanismes physico-chimiques.

1.4.1. LE ZINC

Dans l'estuaire de la Seine les remises en suspension d'apports marins observées en crue en amont, masquent le phénomène de désorption au contact du milieu salin car les suspensions du fleuve (Zn = 800-900 ppm) sont nettement plus polluées que les apports marins (Zn = 75-100 ppm). La connaissance de ce processus sédimentaire est capitale sinon la diminution des teneurs en zinc qui atteint un facteur 3 (1979) lorsque S passe de 0 à 2.05‰, pour une teneur en Sc constante, serait à tort (Guéguéniat *et al.*, 1985), attribuée exclusivement à un déplacement de cet élément par les cations de l'eau de mer.

1.4.2. L'OR

Les teneurs en or des suspensions de la Seine, en période de crue, sont exceptionnellement élevées (260-350 ppb) comparativement à tous les autres estuaires français; notons dans les grands fleuves étrangers: Amazone 250 ppb, Parana 70 ppb, Congo 40 ppb. Dans le Merderet, petit affluent de la Vire, qui se jette dans la partie Ouest de la baie de Seine, on a observé dans les sédiments des teneurs très élevées (570 ppb) liées à la richesse minière du bassin versant. Il n'y a pas, dans ce dernier cas, d'incidence au niveau de la baie de Seine: les suspensions et les sédiments de l'estuaire de la Vire ne présentent pas d'originalité particulière (13-17 ppb).

Dans le milieu marin côtier on observe parfois, très localement, dans les suspensions des teneurs en Au voisines de celles de la Seine en relation semble-t-il avec des activités portuaires (400 ppb en rade de Toulon) ou des origines granitiques (granit de Barfleur au Cap Lévy: des teneurs atteignant 350 ppb ont été relevées). L'hypothèse d'une origine portuaire pour l'or se trouve confirmée avec les résultats de la rade de Cherbourg (Au = 115 ppb) et le profil longitudinal de l'or dans la Seine et son estuaire avec une augmentation des teneurs au niveau de Rouen et du Havre. Dans le domaine des sédiments des grands fonds les teneurs en or sont très faibles (<10 ppb).

Ajoutons, au sujet des origines de l'or, la forte reconcentration (plusieurs ordres de grandeur) de cet élément, par rapport à la croûte terrestre, dans les météorites d'où une utilisation possible pour étudier les flux de matériaux extra-terrestres sur la terre (Crocket *et al.*, 1973).

Si on tient compte de tous les résultats d'analyses de suspensions et de sédiments analysés de 1978 à décembre 1984, les relations entre l'or et les autres éléments non corrélés avec le scandium sont, pour l'estuaire, les suivantes :

$$\text{Au/Ag } r^2 = 0.49$$

$$\text{Au/Sb } r^2 = 0.742$$

$$\text{Au/Hf } r^2 = 0.052$$

$$\text{Au/U } r^2 = 0.277$$

$$\text{Au/Zn } r^2 = 0.778$$

1.4.3. L'ARGENT

Dans les grands fleuves français - sauf Orne (Ag = 3ppm) - autres que la Seine, l'argent n'a pas été mis en évidence. Dans cette dernière les teneurs atteignent 13-24 ppm en crue; quelques teneurs plus élevées ont été enregistrées dans les fleuves étrangers: Saint-Laurent (60 ppm), Congo (38 ppm), Yenissey (29 ppm), Ob (14 ppm)...

Dans le milieu marin (tableau 2) les résultats significatifs se limitent aux suspensions et aux sédiments de l'estuaire de la Seine (4 à 6 ppm). Le problème de l'argent mérite d'être posé pour la Seine et son estuaire : il représente un élément toxique important et sa biodisponibilité à partir des sédiments est élevée : Luoma - Jenne (1977), Harvey - Luoma (1985), Thomson *et al.*, 1985.

1.4.4. L'ANTIMOINE

Les teneurs de l'antimoine dans les suspensions sont relativement peu variables (1 à 5 ppm) dans les estuaires étrangers et français, dont la Seine (4 à 5 ppm en crue), passés en revue. Le comportement géochimique de l'antimoine dans l'estuaire de la Seine se rapprocherait de celui de l'or ($r^2 = 0.742$). Il se peut, comme c'était le cas de l'or, que les activités portuaires constituent une source d'introduction d'antimoine dans le milieu marin. Les teneurs élevées en antimoine, enregistrées en rade de Toulon (8-21 ppm), confirment cette hypothèse.

1.4.5. L'URANIUM

Les teneurs de l'uranium dans les suspensions de la Seine en (1979) en crue (12-14 ppm), en étiage 1979 (7-9 ppm), ressortent assez nettement des normes habituelles observées dans les autres estuaires (2 à 5 ppm) étrangers (pas de données dans les autres estuaires français). En 1983 (étiage), (1984) (crue) les résultats obtenus ne présentent plus d'originalité particulière en amont (4 à 5 ppm). Dans l'évolution des résultats observés dans les suspensions de 1979 à 1984, la diminution de l'importance de l'uranium est à rapprocher de celle du lanthane. Une autre analogie apparaît entre ces deux éléments avec les évolutions croissantes (en crue 1984), décroissantes (en crue 1979) pour ces deux éléments dans les suspensions, du fleuve à la mer. En résulte pour les trois campagnes effectuées entre 1979 et 1984, une analogie entre le lanthane et l'uranium ($r^2 = 0.541$). Cette propriété traduit avant tout une évolution quantitative comparable, caractéristique de ces deux seuls éléments, dans les apports fluviaux.

	(n)	Au ppb	Ag ppm	Sb ppm	Hf ppm	Sc ppm
<u>Côtes françaises</u>						
Estuaire Gironde	2	63-67	-	2.6-2.7	2.8- 7.9	12 -12.5
Baie de Bourgneuf	2	x -21	-	NM -4.4	5.3-14.8	8.4-13.5
Rade de Brest	3	-	-	-	8 -14	12.7-16.2
Aber-Wrach	4	x -15	-	x -1.4	5.5-11.5	6.8-11.9
Baie de Morlaix	1	-	-	-	9.9	10.6
Rance	1	14	-	-	4.8	-
Baie Mt.-St.-Michel	15	<15	-	-	3.3-14.6	6 -11.9
O-N-O Cotentin	6	-	-	-	6 - 9.1	7.5-13.7
Cap Hague	(1)	6.2	-	1.4	9.4	4.5
Rade Cherbourg	(3)	100-115	-	2.0-4.0	7.8-12.8	6.8-9.3
Cap Levy (zone granitique)	(12)	19-350	-	2.8-4.7	5-22	3 -10
Cap Flamanville (zone granitique)	(2)	x -21	-	6 -13	1.4-2.2	18 -39
<u>Grands fonds (sédiments)</u>						
Cap-Vert	(6)	-	-	0.4-1.1	1.8-4.1	-
Pacifique	(5)	x -11	-	1.6-1.7	6.7-8.2	-
<u>Côtes françaises (suspensions)</u>						
Mer du Nord	(3)	29-85	-	1.1-1.6	1.7-2.5	5.8-8.4
Petite rade Toulon	(2)	246-420	-	8.1-20.8	0.5-1.3	-2.5
<u>Autres fleuves français*(suspensions)</u>						
Loire	44	-	-	3.8	-	14.6
Dordogne	26	-	-	4-5.1	-	11.0
Garonne	20-57	-	-	3.5-4.7	x -4.0	9.8-16.2
Rhône	34	-	-	2.7	3.0	11.4
<u>Grands fleuves étrangers* (suspensions)</u>						
Amazone	250	-	-	1.9	6.2	18
Congo	-	38	-	1.0	5.1	12
Danube	-	<0.3	-	1.9	5.7	16
Ganges	-	-	-	-	8.4	11.5
Mékong	-	-	-	3.2	4.0	19.5
Mississipi	-	-	0.7	-	-	-
Niger	-	-	-	-	-	-
Nil	-	-	-	-	-	-
Ob	-	-	14	-	-	-
Orénoque	-	-	-	-	-	-
St-Laurent	-	-	60	-	-	-
Parana	70	-	-	3.0	7.4	25.4
Yenissei	-	-	29	-	-	-
Tamise** (Suspensions)	-	-	-	-	1.7-5.2	7-16
Tamise** (Sédiments)	-	-	-	-	2.8-6.0	1.8-8.6

Tableau 2.- Au, Ag, Sb, Hf, Sc dans suspensions et sédiments fluviaux, estuariens et marins.

x = limite inférieure non établie; - = non mesuré; n= nombre d'échantillons analysés.

* = Thomas, Martin, 1982.

**= Nelson, 1979.

1.4.6. LE HAFNIUM

Parmi les résultats relatifs au hafnium, les suspensions et les sédiments de l'estuaire de la Seine (2.2-6.7 ppm) ne présentent aucune caractéristique particulière si on les compare aux grands fonds océaniques du Pacifique (6.7-8.2) et du Cap Vert (1.8-4.1), aux grands fleuves étrangers non pollués (4 à 7.4 ppm), aux autres fleuves français (3-4.8 ppm).

En Baie de Seine quelques sédiments dépassent nettement (15-25 ppm) les normes précédentes. Il n'y a guère que dans les suspensions granitiques (23 ppm au cap de Flamanville, 22 ppm au cap Lévy), dans la Tamise: jusqu'à 60 ppm, Nelson *et al.* (1979) que des valeurs équivalentes ou supérieures sont observées. Dans ce dernier cas, l'origine n'a pas été déterminée. Dans la baie de Seine on serait en présence de zircon, minéral lourd auquel se trouvent naturellement associés un certain nombre d'éléments à l'état de traces dont le hafnium. Ce dernier se trouve lié au zirconium avec un rapport Zr/Hf compris entre 39 et 40, proche des rapports observés d'une part dans les roches ignées et métamorphiques, dans les minéraux par Brook (1970), et d'autre part, dans les zircons (39) par Murali *et al.* (1983). Le hafnium, qui en activation neutronique possède une très bonne section efficace de capture de neutrons, constitue par conséquent un excellent indicateur de la présence de zirconium beaucoup plus difficile à doser en raison de la fission de l'uranium présent dans les échantillons lors de l'activation (apparition de zirconium de fission). Parmi les autres éléments associés au zirconium dans l'estuaire de la Seine, notons la présence de cobalt, thorium, molybdène, tantale, lanthane (La/Sc compris entre 7 et 7.5). Ces éléments pourraient avoir une origine naturelle, la présence de zircon ayant été constatée par observation au microscope (Avoine - communication personnelle).

Certaines fortes valeurs normalisées observées par le lanthane dans les sédiments de la baie de Seine s'expliqueraient soit par la présence de zircon, soit par l'influence de rejets industriels de l'aval, soit par la sédimentation des apports fluviatiles les plus grossiers.

2.- LE FER

On évoquera brièvement les principaux acquis obtenus sur le comportement géochimique du fer avant de développer les relations entre le fer et le scandium.

2.1. Les acquis

a) la précipitation du fer revêt un caractère exceptionnel en Baie de Seine :

- sur le plan quantitatif: les teneurs en fer associé aux enduits minéraux des MES et sédiments peuvent atteindre 18 000-20 000 ppm pour l'estuaire;
- sur le plan qualitatif en raison de l'existence de rejets industriels (60-160 tonnes/jour) de sulfate ferreux qui posent des problèmes fondamentaux relatifs à une polymérisation des produits d'hydrolyse.

b) L'évolution du fer associé aux enduits minéraux dans les suspensions, en fonction de la salinité, s'explique par les processus sédimentaires révélés par le lanthane. L'évolution du fer associé aux enduits minéraux entre 1978 et 1984 traduit celle de rejets industriels qui ont été de 160 t/j en 1978, de 60 t/j en 1983.

c) Les rapports Fe II/Fe III dans les suspensions de l'estuaire (10 000 à 20 000 ppm de fer associé aux enduits minéraux) sont de 0.16 à 0.21, ils atteignent 7% au voisinage de l'émissaire de rejet industriel de fer (teneur en fer associé aux enduits minéraux : 50 000 ppm).

2.2. Les relations fer-scandium

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 ($0.8 < \text{Fe/Al} < 1.34$).

L'estuaire de la Seine peut être caractérisé par une valeur moyenne Fe/Sc de 3400, on trouve des résultats comparables de la partie fluviale (Fe/Sc = 3300-3350), dans les autres estuaires 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).

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. Les 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 - Haskin *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 copécipité 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. Pour le moment on se contentera de vérifier la présence de scandium dans les enduits minéraux de fer; nous avons opéré comme suit :

- a) mesure du scandium dans les eaux de la Manche et de l'estuaire de la Seine (filtration à $0.45 \mu\text{m}$);
- b) mesure du scandium dans les enduits minéraux d'un sédiment de l'estuaire.

2.2.1. Le scandium dissous dans les eaux de la Manche

Le scandium dissous a été analysé dans les eaux (filtrées à 0,45 µm) par coprécipitation avec MnO₂ préparé dans le milieu à analyser par réduction du MnO₄K par H₂O₂. Les résultats ont été les suivants :

- eaux côtières du nord-ouest Cotentin (n = 7): moyenne 0,0011 µg/l;
- étiage - estuaire Seine (n = 5): 0,0069-0,014 " "
- crue - estuaire Seine (n = 6): 0,0063-0,01 " "

Les teneurs du scandium dans les eaux côtières du nord-ouest Cotentin se situent dans la gamme de résultats (0,0002-0,001) observée par Spencer *et al.* (1970) et Brewer *et al.* (1972), qui constituent, avec celles de Darras *et al.* (1976), à notre connaissance, les seules données disponibles. En Baie de Seine, on enregistre des teneurs cinq à dix fois supérieures aux précédentes mais on a constaté des résultats équivalents dans les eaux côtières de la mer du Nord: 0,0131 dans le port de Dunkerque; 0,0062 à l'embouchure de l'Aa, 0,0024 à quelques milles des côtes du Pas-de-Calais.

Les rapports Fe/Sc dans les eaux de l'estuaire de la Seine, compris entre 2100 et 2700, sont légèrement inférieurs à ceux qui ont été observés dans les sédiments.

Dans les analyses d'eau précédentes, l'examen des réactifs utilisés n'a pas permis d'établir les teneurs en scandium du bruit de fond. Cependant, les travaux effectués par Darras *et al.* (1976) après séparation du scandium (activé directement sur 5 cm³ d'eau de mer) confirme les données précédentes: les teneurs de cet élément sont de 0,0018 µg/l, en Méditerranée, de 0,0017, en Manche. Par ailleurs, selon Darras *et al.*, 1976, les teneurs en Sc de la Seine seraient de 0,002 µg/l inférieures à celles que nous avons trouvées dans l'estuaire : 0,006 à 0,014 µg/l.

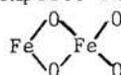
2.2.2. Le scandium dans les enduits minéraux

Une suspension de l'estuaire a été analysée à l'état brut puis après déferrugination par la méthode acide oxalique - oxalate NH₄⁺. La teneur du fer extractible était de 11 000 ppm. A l'état brut, les teneurs en scandium étaient de 8.3± 0.2 ppm. Après traitement elles étaient de 6.3± 0.2 ppm: il y a par conséquent 2 ppm de Sc associés aux enduits minéraux (soit 20.25% du Sc total). Les rapports Fe/Sc sont de 3855 dans l'échantillon brut, de 3333 dans la matrice, de 5500 dans les enduits minéraux. La présence de Sc dans les enduits minéraux est ainsi démontrée.

2.3. Rétention des éléments à l'état de traces sur l'hydroxyde ferrique.

Les enduits minéraux de fer et de manganèse, les minéraux authigènes (carbonates, sulfates, sulfures), les aluminosilicates amorphes, la matière organique déterminent, pour la plupart des oligo-éléments, la réactivité de l'interface sédiment-eau. Le rôle de l'hydroxyde ferrique est capital à cet égard tant par la large gamme des éléments pouvant être adsorbés (Zn, Cu, Ni, Pb, As, Sb, Se, Cr, Cd, U, W, terres rares, Ru, Nb, Pu, Am, Th) que par la faiblesse des teneurs en Fe (OH)₃ pouvant provoquer un entraînement partiel non négligeable à l'interface sédiment-eau ou dans la colonne d'eau. A des teneurs aussi faibles que 25 µg/l d'eau de mer, l'hydrolyse de l'hydroxyde ferrique modifie très notablement la répartition formes solubles/ formes particulières de l'yttrium, du cobalt, du cérium et du niobium (Bernovskaya *et al.*, 1971) étudiés expérimentalement à titre d'exemple. Dans les sédiments étudiés, les teneurs en fer associées aux enduits minéraux sont élevées de l'ordre de 10 000ppm à 20 000ppm ce qui laisse présager un rôle important dans la sorption. Ces enduits sont constitués par des oxydes ou hydroxydes allant de l'état amorphe à l'état cristallisé. Le zinc se fixerait préférentiellement sur les composés amorphes (Gandon, 1983), le cobalt

sur les composés cristallisés (Luoma, 1981), d'où une distinction très importante à établir. Ainsi, le coefficient de distribution du zinc pourrait être 100 fois plus élevé ($K_D : 10^7$) avec des composés OH-Fe-OH qu'avec des composés polymérisés avec liaisons pont-oxygène (Gandon, 1983).



Des études expérimentales de sorption avec traceurs radioactifs et des adsorbants sous forme amorphe et cristallisée (précipité de fer recueilli à la sortie de l'émissaire de rejet industriel de Thann et Mulhouse) illustrent l'importance jouée par la forme physico-chimique du fer (Gandon, 1983), en ce qui concerne les coefficients de distribution (KD) pour ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{54}Mn en milieu marin :

	^{65}Zn	^{60}Co	^{54}Mn
Fe(OH) ₃ non polymérisé	3.6×10^6	6.8×10^5	7.9×10^5
Fe(OH) ₃ polymérisé	2.3×10^5	1.2×10^4	2×10^4
Goethite	1×10^4	$0.8-2.0 \times 10^3$	6×10^1
Limonite	1×10^4	7×10^2	2×10^2
Hématite	$0.3-6 \times 10^3$	1×10^3	1×10^3
Magnétite	4×10^2	1×10^2	7×10^1
Sidérite	2×10^4	1×10^3	2×10^3
Pyrite	5.5×10^3	4×10^1	5×10^1
Précipite de source hydrothermale	2×10^5	5×10^2	3×10^2
Précipite Thann* Mulhouse	6×10^4	9×10^2	3×10^2

* échantillon recueilli en 1978 à la sortie de la conduite de rejets.

La rétention des éléments traces sur les composés ferriques représente, par conséquent, un phénomène important dans le cycle des métaux. Le plus souvent, seule une action positive est envisagée. On oublie alors le rôle négatif de ces mêmes enduits, associés aux sédiments, qui dissimulent les sites de sorption localisés sur la matière organique et les argiles. Ce phénomène concerne en particulier le césium dont l'affinité pour les argiles et plus particulièrement l'illite est bien connue alors que sa sorption sur les composés ferriques est nulle en milieu marin. C'est avec cette double optique "positive-négative" que l'étude de la réactivité des enduits minéraux du fer a débuté en considérant :

- les échantillons prélevés entre 1978 et 1984 au nombre de 6, sur les 60 analysés, qui se singularisent par des teneurs en fer, normalisées par rapport au scandium anormalement élevées;
- des éléments théoriquement entraînés par la précipitation de Fe(OH)₃ (Sb, Zn, Co, As, Cr);
- un élément non entraîné (Cs);
- un élément sur lequel on ne dispose pas d'informations (Au).

Les résultats obtenus, normalisés par rapport au scandium, reportés dans le tableau 3 dégagent un classement moyen des affinités des éléments pour le fer: Sb, Zn (2.8) > Au (1.9) > Co (1.75) > As (1.15) > Cs (0.93).

Ces données permettent d'illustrer l'importance que peut revêtir l'hydroxyde ferrique dans la rétention des éléments à l'état de traces. Pour approfondir cette question, il faudra : a) déterminer la fraction des éléments liée à Fe(OH)₃ en analysant des échantillons bruts et débarrassés du fer extractible; b) tenir compte du degré de cristallisation des oxydes et hydroxydes ferriques.

	Fe/Sc	Sb/Sc	Zn/Sc	Co/Sc	As/Sc	Au/Sc x 10 ³	Cs/Sc
Valeurs (A) habituelles	3440	0.25	40	1.2-2.0	1.3-1.5	6-8	1-1.15
	Teneurs Fe/Sc accidentellement élevées						
Estuaire (a)	4120	0.87	112	3.5	1.71	2	1.02
" (b)	4637	0.84	119	3.0	1.28	12	0.87
" (c)	4400		44	2.0	1.53	6	0.90
" (d)	3750	0.50	165	2.0	1.71	24	1.14
	3855	0.39	83	3.5	2.04	22	1.06
moyenne (B)		0.65	105	2.8	1.65	13.2	1.0
B/A		2.6	2.6	1.75	1.18	1.88	0.93
MES recueillie à la sortie de l'émissaire de rejets industriels							
C	9844	0.36	34.4	3.3	3.9	15.6	0.75

Tableau 3.- Etude de la distribution de quelques éléments (Sb, Zn, Co, As, Au, Cs) dans des échantillons riches en fer.

La rétention des éléments au niveau des hydroxydes de fer va constituer un des prochains axes de recherches, les données précédentes ne sont que préliminaires.

C.- CHIMIE DES EAUX

1. INTRODUCTION

Les auteurs qui se sont intéressés au comportement des éléments solubles en milieu aqueux ont le plus souvent utilisé des classifications empiriques qui traduisent la complexité de l'approche du problème.

En dehors des formes ioniques simples, Batley, Florence (1976) ne distinguent pas moins de sept catégories de complexes organiques de stabilités croissantes caractérisés par leur réponse vis-à-vis de trois traitements élémentaires (échanges d'ions sur résine complexante, irradiation ultraviolette, redissolution anodique) (d'après Courtot-Coupez, 1979-1980); Figuera, MacDuffie (1980) utilisent les vocables de composés (inorganiques ou organiques) très labiles, modérément labiles, légèrement labiles et inertes (d'après Leppard, 1983); Fukaï *et al.*, 1975 différencient les formes minérales (cationiques ou associées à des composés inorganiques labiles) des formes complexées par la matière organique oxydables en milieu persulfate.

Pour doser les éléments dissous nous avons utilisé deux méthodes :

la polarographie par redissolution anodique en mode impulsif différentiel et la préconcentration des métaux étudiés sur MnO_2 . La première permet de doser Cu, Pb, Cd, en différenciant les classes: métal libre, métal complexé sous forme non organique, métal complexé par matière organique; la seconde dose Fe, Zn, Cu et distingue les formes minérales, les formes organiques dégradables et les formes organiques non dégradables. La polarographie utilisée par le laboratoire de Lille offre en outre l'intérêt de déterminer la capacité complexante des eaux en faisant intervenir la concentration totale des ligands organiques et la constante de stabilité des complexes formés.

1. METHODES UTILISEES

1.1. Etudes par polarographie (CM Lille)

Les analyses par redissolution anodique en mode impulsif différentiel fournissent, pour un échantillon d'eau filtrée sur 0,45 μm , 3 valeurs:

- a) la concentration en métal dit libre, directement accessible par la méthode de dosage, cette concentration dépend de la valeur du potentiel appliqué à l'électrode indicatrice pendant la phase de dépôt (- 1,2 V par rapport à l'électrode au calomel pour le dosage du Pb et du Cd et - 0,8 V pour le dosage du cuivre) qui se fait au pH naturel de l'eau de mer.
- b) La concentration en métal mesurée en milieu acide (HNO_3 , pH 1). En déduisant de la valeur obtenue la concentration en métal libre, on obtient la fraction engagée dans les complexes détruits en milieu acide: il s'agirait essentiellement de composés d'origine minérale.
- c) La concentration obtenue après irradiation ultraviolette en milieu acide qui représente la teneur de l'élément, toutes formes confondues. On obtient la fraction engagée dans les complexes détruits par irradiation UV en déduisant la précédente valeur.

1.2. Sorption sur MnO_2

En tirant profit des modalités de sorption des éléments à l'état de traces sur MnO_2 , on a distingué des formes coprécipitables et des complexes minéraux et organiques dégradables.

1.2.1. Formes coprécipitables :

La coprécipitation du bioxyde de manganèse dans l'eau de mer, entraîne avec des rendements de 90 à 100%, les formes minérales et laisse en solution les composés organiques. Le bioxyde de manganèse est préparé dans la solution à analyser par réduction de KMnO_4 à pH 8 en assurant un contact de 24 heures. Les composés minéraux non complexés (formes libres), les complexes minéraux et organiques instables pendant la durée de l'expérience sont entraînés, Guéguéniat *et al.*, 1975-1976. Cette méthode à ce stade n'offre pas un caractère original marqué; elle a déjà été utilisée par de nombreux auteurs Gadde Laitinen (1974), James & Naughton 1977, Murray (1975) Fukai (1966), Van Den Berg (1984). Les modes de préparation des adsorbants sont très différents selon les auteurs et il faut bien distinguer entre les coprécipitations dans la solution et les simples adsorptions sur des précipités colloïdaux préformés et même secs et réduits en poudre.

1.2.2. Des complexes dégradables :

Sur une eau épuisée par le traitement précédent, une seconde précipitation MnO_2 ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) suivie d'un contact de 3 mois entre le précipité et l'eau de mer entraîne les complexes minéraux et organiques dont la stabilité est inférieure à 3 mois et supérieure à 24 heures (puisque ces composés n'ont pas été entraînés lors de la première coprécipitation). Cette observation est empirique mais elle révèle l'existence de composés qui ont des propriétés bien réelles.

1.3. Le pouvoir complexant des eaux

La méthode de détermination de la capacité complexante apparente des eaux de l'estuaire de la Seine utilisée est dérivée de celles proposées dans la littérature (Hart, 1981; Chau, 1974; Van Den Berg, 1979). En faisant l'hypothèse simplificatrice, de l'existence du seul équilibre : $\text{Cu} + \text{Hu} \rightleftharpoons \text{Cu-Hu}$ (les charges ont été omises pour plus de clarté) ou Hu représente le complexant organique, Cu le cuivre libre, Cu-Hu le complexe 1-1 formé.

$$\frac{\text{Cu}}{(\text{Cu})_T - (\text{Cu})} = \frac{(\text{Cu})}{(\text{Hu})_T} + \frac{1}{K' (\text{Hu})_T} \quad (\text{Plavsic, 1982})$$

avec :

- (Cu) : concentration du cuivre "libre",
- $(\text{Cu})_T$: concentration totale en cuivre,
- $(\text{Hu})_T$: concentration totale en ligande organique,
- K' : constante apparente de stabilité du complexe Cu-Hu.

Ainsi, en suivant la concentration du cuivre "libre" supposée directement accessible par la technique analytique utilisée (redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel) lors d'ajouts connus de cuivre à différents échantillons provenant d'un même site de prélèvement, on peut atteindre la concentration totale en ligand organique (Hu_T) et la constante apparente de stabilité (K') par l'étude mathématique des droites obtenues en traçant :

$$\frac{(Cu)}{(Cu_T) - (Cu)} = f |(Cu)|$$

La valeur de la pente des droites permet de déterminer Hu_T et l'ordonnée à l'origine $K'Hu_T$. La concentration totale en ligande organique (Hu_T) est généralement retenue comme estimation de la capacité complexante des eaux. Pour leur part, Fischer *et al.*, 1985 préfèrent utiliser le critère $K'(Hu_T)$ qui fait intervenir la constante de stabilité dans la définition du pouvoir complexant. On montre que $K'(Hu_T) \sim (Cu-Hu)/Cu$, la concentration totale en ligande organique étant généralement très grande par rapport à la concentration initiale en cuivre. Le produit $K'(Hu_T)$ nous renseigne donc dans la plupart des cas sur la valeur du rapport: métal complexé/métal "libre".

2. LE CUIVRE DISSOUS DANS L'ESTUAIRE

Les deux méthodes d'analyses s'articulent autour du cuivre dont l'étude sera développée pour illustrer l'intérêt de travailler sur un même sujet avec deux techniques différentes :

2.1. Le calcul

Le cuivre semble représenter un élément idéal pour étudier la complexation par la matière organique. En effet, selon les méthodes de calcul, (voir ci-dessous) 90 à 98% du cuivre seraient complexés par la matière organique lorsque la salinité varie de 0 à 28‰. (Fisher - Wartel, 1985).

S%	< 1	3.4	6.4	9	21.9	24	28	29.6
Cu-Hu	99.6	97.9	96.3	95.2	95.4	95.0	91.8	84.0
Cu-CO ₃		1.9	3.1	4.0	4.3	-	7.7	13.3

2.2. Les résultats obtenus sur le terrain

On a rassemblé dans le tableau 4 la répartition, en fonction de la salinité (0.6‰ < S < 29.6‰), des formes chimiques du cuivre dissous: fraction coprécipitable avec MnO_2 , complexes organiques dégradables après 3 mois de contact avec MnO_2 , complexes détruits par abaissement de pH (polarographie), cuivre total (polarographie).

Les teneurs en cuivre total varient de 3.5 µg/l (en amont) à 1.2 (en aval). En ce qui concerne les répartitions des diverses formes il y a apparemment contradiction entre les deux techniques notamment en ce qui concerne l'estimation des formes libres qui sont négligeables pour la polarographie alors qu'elles représentent 0.2 à 0.8 µg/l selon MnO_2 . Cette opposition serait due à l'instabilité de certains complexes pendant la durée de l'expérience en présence des réactifs utilisés ($KMnO_4 - H_2O_2$).

C'est précisément cette instabilité qui pourrait expliquer les discordances (Van Den Berg, 1984) observées actuellement entre de nombreux auteurs au sujet du cuivre. Les données de la littérature citées ci-dessous reprennent celles de Van Den Berg; elles sont édifiantes pour illustrer l'actualité, la difficulté et l'intérêt du sujet.

Par conséquent, il n'y aurait pas destruction des composés organiques de stabilité supérieure à 24 h (en présence de MnO_2) dans l'estuaire et il n'y aurait pas d'influence des rejets industriels de l'aval en ce qui concerne cette fraction.

3. EVOLUTION DU POUVOIR COMPLEXANT

Les valeurs de Hu et $K'Hu_T$ (pouvoir complexant) sont reportées dans le tableau 4. D'une manière générale, il semble que le comportement de la matière organique (Hu) soit conservatif dans l'estuaire (r^2 en fonction de $S = 0.828$). Les constantes de stabilité ($K \times 10^7$) sont également relativement constantes : 2.1 à 6.8 pour $3.4 < S\text{‰} < 29.6$. Par contre, en amont pour $S = 0.64\text{‰}$, $K = 14.4$; on obtient pour ce point un pouvoir complexant (P.C.) très élevé (101) comparable à ceux qui ont été observés: dans le lac Huron : (320), dans la rivière Onaping (152) par Van Den Berg (1979). En aval ($S = 28 - 30\text{‰}$) dans la Seine, P.C. = 6-11, valeurs proches de celles de la Manche orientale (5.1) et de la mer Adriatique Plavsic, 1982).

Le pouvoir complexant des eaux représente une notion importante: il peut en partie rendre compte de l'extraction et de la remobilisation des métaux et de la matière organique à partir des particules en suspensions. Ainsi, en un même point entre la surface ($S\text{‰} = 9.5$) et le fond ($S\text{‰} = 9.0$), les constantes de stabilité ont été nettement supérieures en surface (6.8) qu'au fond (2.1) alors que les teneurs en matières organiques sont plus élevées au fond (7.7×10^7) qu'en surface (6.1×10^7). Ce phénomène pourrait être imputable à une modification de la composition et des propriétés des eaux de fond provoquée par une remise en suspension d'apports marins constatée en géochimie.

S%	$Hu \times 10^7$ mole/l	Pouvoir complexant	CuT	CuM	CuOD	CuH ⁺
0.6	7.0	101.1	1.56	0.54	1.20	1.37
3.4	10.5	38.4	2.93	0.52	1.17	2.70
6.4	8.32	26.1	3.42	0.38	0.82	2.63
9.0	7.7	15.9	2.40			2.0
9.5	6.1	41.7	>2.8	0.19	0.73	2.77
21.9	4.84	21.8	1.35	0.40	0.53	1.06
23.9	5.42	19.2	1.63	0.24	0.40	1.25
24.1	6.7	18.7	1.46	0.23	0.31	1.07
26.8	2.32	14.4	0.69	0.40	0.30	0.99
27.2	3.08	10.8	0.79	0.29	0.31	0.76
28.0	2.86	11.1	1.58	0.42	0.32	1.06
29.6	1.87	5.9	1.17	0.86	0.27	1.17

Tableau 4.- Evolution dans l'estuaire: concentration en ligand organique (Hu_T), pouvoir complexant (K'), cuivre total (CuT), cuivre engagé dans des complexes détruits par abaissement de pH (Cu-H⁺), cuivre coprécipitable avec MnO_2 (Cu-M), cuivre organique dégradé (Cu-O-D) après 3 mois de contact avec MnO_2 . Les teneurs en cuivre sont exprimées en $\mu\text{g/litre}$. Hu_T représente la somme des ligands complexants organiques exprimés en 10^{-7} mole/l.

% de la fraction organique	Technique	Référence
30 - 50 %	Chelex	Batley Florence 1976
80 %	DPASV	Duinker et Kramer 1977
50 - 75 %	ultrafiltration DPASV	Hasle et Abdullah 1981
97 %	XAD - 2	Hirose <i>et al.</i> , 1982
3 - 5 %	XAD - 2 + chromatographie	Mills et Quin 1981
50 %	filtration DPASV	Nilsen et Lund 1982
80 %	XAD - 2 - extraction	Sogiùira <i>et al.</i> , 1978
6 - 30 %	séparation des molécules organiques par bullage	Wallace 1982

L'utilisation des deux techniques se révèle un atout intéressant :
 Par la polarographie on établit que le cuivre se trouve essentiellement sous forme organique (à plus de 90%) avec 90% de composés organiques détruits par abaissement de pH.

Par MnO_2 on montre que dans la fraction détruite par abaissement de Ph, il existe trois catégories de complexes: les premiers ont une stabilité inférieure à 24 heures, les seconds une stabilité comprise entre 24 heures et 3 mois, les derniers ne sont pas détruits par le traitement précédent.

Les composés dégradables ont une existence bien réelle dans le milieu; on en veut pour preuve les propriétés très différentes qu'ils présentent dans l'estuaire :

Composés dégradables de stabilité inférieure à 24 heures.

L'évolution de ces composés est indépendante de la salinité (fig. 3) et du pH (Gandon *et al.*, 1985).

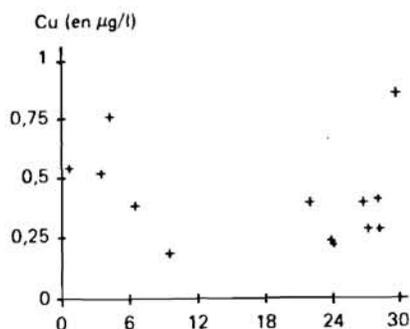


Fig. 3.- Evolution des composés minéraux du cuivre en fonction de la salinité (les complexes dégradables pendant la durée de l'expérience appartiennent à cette fraction).

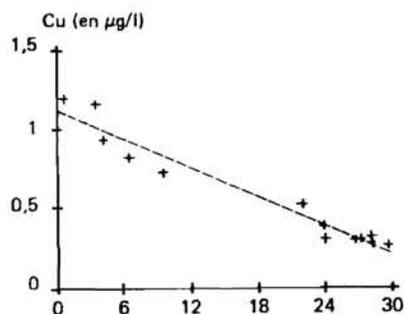


Fig. 4.- Evolution des composés dégradables du cuivre (stabilité supérieure à 24 heures et inférieure à 3 mois) en fonction de la salinité.

Composés dégradables (1 j < t < 3 mois).

L'évolution du cuivre organique dégradable est fonction de la salinité ($r^2 = 0.928$ $n = 11$) (fig. 4).

Les comportements de la matière organique et du cuivre organique seraient conservatifs dans l'estuaire (Gandon *et al.*, 1985); en ce qui concerne les composés organiques du cuivre, les relations avec la salinité sont :

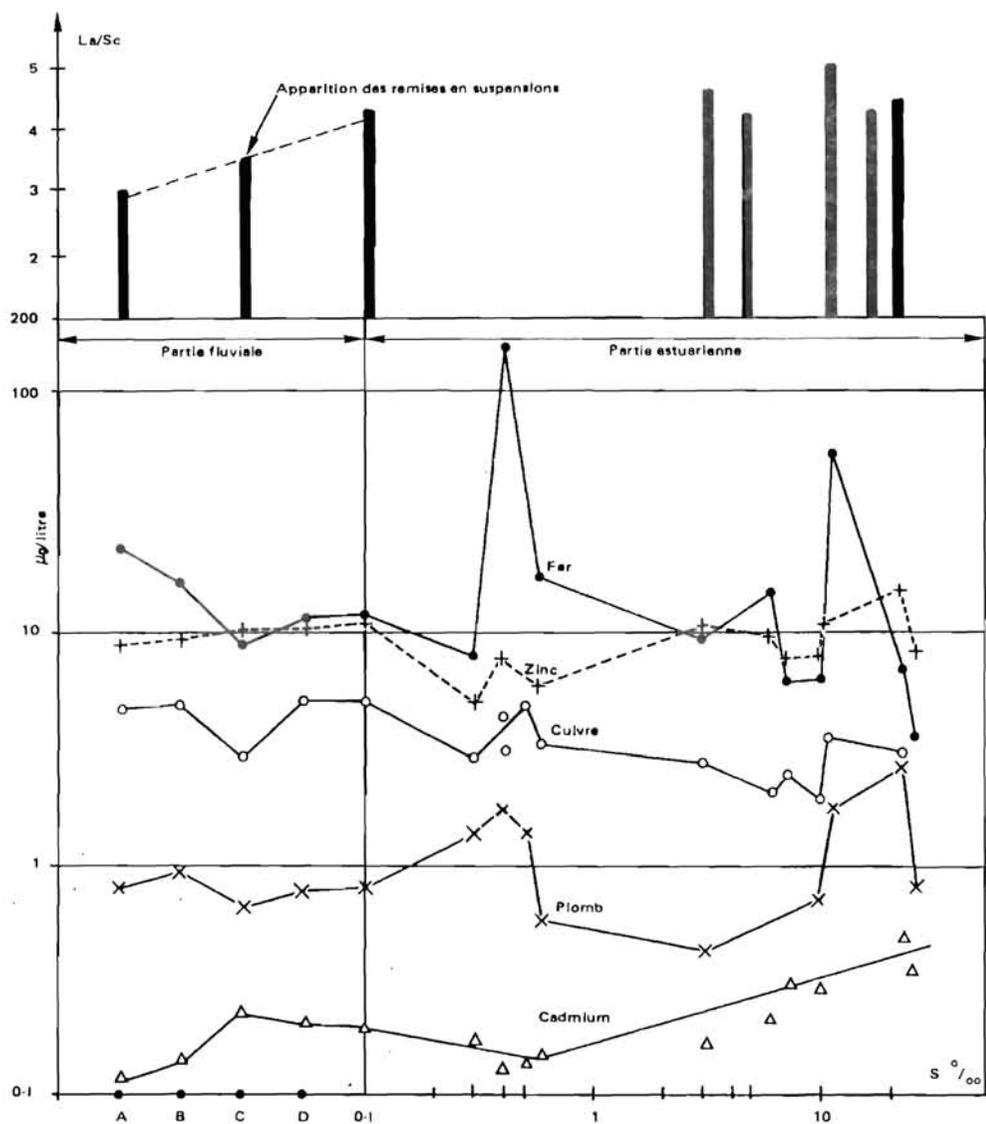


Figure n° 5 - Evolution des teneurs en fer - zinc - cuivre - plomb - cadmium dans les eaux de la Seine et son estuaire - A : St Aubun B : La Bouille C : Vieux Port D : Quillebeuf

Cuivre total	$r^2 = 0.825$	}	n = 11
Complexes déplacés en milieu acide	$r^2 = 0.832$		
Complexes dégradables (1 j < t < 3 mois)	$r^2 = 0.928$		

D.- INFLUENCE DES PROCESSUS SEDIMENTAIRES SUR LES TENEURS EN ELEMENTS DISSOUS.

Les sorptions et désorptions d'éléments à l'état de traces dont les suspensions apportées par la Seine sont le siège au contact du milieu salin sont difficiles à étudier en raison des dissolutions des mêmes éléments qui accompagnent les remises en suspension de matériaux marins dans le domaine des faibles salinités et même en amont de l'intrusion saline. Ce thème n'a pas été traité lors du colloque de Baie de Seine à Caen : les publications en chimie des eaux, de même que la discussion précédente sur le cuivre (§ D2) ont été établies avec des échantillons recueillis en décembre 1983, avec des moyens à la mer lourds, ne permettant pas d'obtenir des eaux de salinité inférieure à 0,6‰ en surface, de 6‰ au fond. Au cours de la campagne de novembre 1984 en crue, à la bouée 22, on a pu explorer ce domaine des faibles salinités en appliquant la méthodologie décrite précédemment. Les résultats obtenus lors de cette campagne pour cuivre, cadmium, plomb, fer, zinc, dissous sont reportés sur la figure n° 5. Il s'agit pour les trois premiers éléments du métal total dosé par polarographie, pour les deux derniers des composés libres et des complexes organiques et minéraux de stabilité inférieure à 24 heures fixés sur MnO_2 . Dans le cas du fer et du zinc les valeurs présentées sont obtenues par défaut mais pour le fer la fraction mesurée représente 90 à 95% du total. Les remises en suspension de matériaux marins provoquent un net accroissement du fer dissous (filtration 0,45 μm) vers l'amont dans les eaux peu salées : on passe en effet de 10 $\mu g/l$ dans la partie fluviale à 167 $\mu g/l$ pour $S = 0,4\%$ au fond. Dans les mêmes conditions les teneurs en plomb sont multipliées par un facteur 3 (0,6 à 1,8 $\mu g/l$). Cette solubilisation est moins nette pour le cuivre et le zinc, elle n'existe pas pour le cadmium. Pour ce dernier élément les teneurs croissent régulièrement vers l'aval (0,2 à 0,7 $\mu g/l$) suite à la formation de complexes $CdCl_3^-$ et $CdCl_4^{--}$. Dans cet exemple, le message lanthane disparu dans les suspensions de la Seine (La/Sc = 2,99 en amont de Rouen) mais on le retrouve dans l'estuaire avec la remise en suspension des anciens apports fluviaux : La/Sc = 3,5 dans la zone de mélange en amont de l'intrusion saline (Vieux-Port), 4,3 à la bouée 22 ($S = 0\%$), dans l'estuaire lors de la basse mer, 4,6 à la bouée 22 ($S = 3,2\%$), 5,1 à la bouée 22 ($S = 6,4\%$).

La décroissance vers l'aval des teneurs en éléments particuliers résulte, d'une mise en solution de ces éléments et d'un mélange avec des sédiments issus de l'aval pauvres en métaux. Le matériel particulaire présent en une station X de la zone de mélange est constitué de 3 fractions : fluviale ancienne (F.A.), fluviale récente (F.R.), apports marins (M).

Le taux de décroissance d'un élément particulaire, entre une station du fleuve et une station X de la zone de mélange, est fonction de la salinité des eaux en X, des teneurs dans les fractions F_A , F_R , M et de la composition du matériel particulaire en X. A titre d'exemple on observait les taux de décroissance suivants à la bouée 28, en crue lors de la pleine mer de mortes eaux ($S = 1,6\%$).

80 - 90% : Au
70 - 80% : Ag, Zn
60 - 70% : Ba, Hf, V, W
50 - 60% : Co, Sb, Tb, Yb
40 - 50% : Cr, La
30 - 40% : Ce, Eu
10 - 20% : Rb, Th, Sc
0 - 10% : Cs

Il résulte de cette situation à la station X une faible pollution des particules (Zn = 225 ppm, Au = 50 ppb, Ag = 3.7 ppm) comparativement aux observations faites en amont le même jour (Zn = 900 ppm, Au = 300 ppb, Ag = 14-24 ppm). Comme les éléments à fort taux de décroissance sont très appauvris dans les apports marins (Zn = 90 ppm, Au = 8 ppb, Ag non mesurable) on est amené à

penser que cette fraction M est nettement prédominante dans les particules en suspension au niveau de la station X. L'examen des valeurs La/Sc : 7.2 pour la fraction F_R , 5.2 en X, 3.3 pour M indique au contraire une prédominance de la fraction fluviatile qui ne peut être qu'ancienne. Ceci implique que l'or et le zinc ont une réactivité élevée dans l'estuaire, d'où une élimination importante dans F_A suite à une trajectoire, en milieu marin, dans l'espace et dans le temps qui reste à préciser.

Le problème de l'estimation quantitative des fractions F_A , F_R , M est complexe. En outre, dans l'exemple cité, F_A a été soumis à une variation de salinité de 0 à 1.6‰ qui a pu déjà remettre en solution une partie de la fraction réactive de Au et Zn; ceci est surtout possible pour Au si on considère la faiblesse relative des teneurs et la formation probable de complexes chlorés solubles. Cependant, le processus de décroissance est déjà nettement entamé en amont de l'intrusion saline (bouée 28, crue, basse mer de mortes eaux), l'hypothèse précédente est ainsi confirmée.

Une autre conséquence intéressante de la réactivité des métaux liés aux sédiments a été évoquée par Chauvin *et al.*, 1985 : il concerne la dispersion des éléments à l'état de traces associés aux produits de drainage issus du Havre et rejetés dans la baie de Seine au large d'Octeville. Une campagne effectuée en 1980 sur les sédiments superficiels, dont sont extraites ces vases, avait permis de mettre en évidence des concentrations en zinc de 200 ppm, en As de 14,5 ppm, en cuivre de 43 ppm, en plomb de 82 ppm. Les concentrations des micropolluants minéraux des sédiments déposés sur le site d'Octeville sont inférieures aux précédentes. Cet appauvrissement est probablement lié à une redissolution des éléments lors des dragages ou opérations annexes (Chauvin *et al.*, 1985). Les teneurs ($\mu\text{g/l}$) mesurées sur des eaux filtrées en 5 stations recueillies sur la zone de dépôt sont relativement élevées puisqu'elles peuvent atteindre 72 pour Zn, 4,7 pour Cd, 2,6 pour Pb, 7,4 pour Cu.

DISCUSSION - CONCLUSION

L'estuaire et la baie de Seine représentent un système à maints égards perturbé :

- complexité des processus sédimentaires avec en particulier la réinjection dans l'estuaire d'anciens apports fluviatiles;
- rejets industriels de l'aval de l'estuaire;
- présence de matière organique vivante dans la baie;
- existence des rejets de dragage du port du Havre.

La décroissance amont-aval des concentrations métalliques particulières sous l'influence de mélange avec des sédiments pauvres en métaux issus de la partie aval des estuaires a été constatée dans certains estuaires nord-européens par Muller *et al.* (1975), Dunker *et al.* (1976). Dans l'estuaire de la Seine cette décroissance paraît en certains cas être spectaculaire, les teneurs en zinc peuvent chuter de 1000 ppm (partie fluviale) à 20 ppm en amont de l'intrusion saline. Dans cet estuaire de la Seine, le matériel provenant de l'amont est constitué en partie par d'anciens apports fluviatiles qui ont perdu la fraction métallique réactive. Il ressort de ces processus sédimentaires une dissimulation des indices de pollutions qui réapparaît dans la baie au niveau de la matière organique vivante avec des teneurs en zinc pouvant atteindre 1500 ppm. On ne peut s'empêcher de relier cet enrichissement en zinc avec d'une part la présence, dans la zone de prélèvement, de Diatomées du genre *Chaetoceros*, de Dinoflagellés, de Tintinnoïdes et de larves d'Ostracodes constatées par Dupont *et al.*, 1985, avec d'autre part, les redissolutions de zinc consécutives aux dépôts de dragages (des teneurs de 72 $\mu\text{g/l}$ en zinc ont été observées). La reconcentration des métaux par la matière organique vivante pose le problème des transferts dans les chaînes trophiques. Malheureusement on ne dispose pas, pour le moment, des données quantitatives sur les teneurs des principaux polluants métalliques dans les divers maillons des chaînes. Il

manque, par conséquent, un lien entre les données de chimie-géochimie et les résultats de bioaccumulation obtenus par Chassard-Bouchaud *et al.* (1985) avec la microscopie analytique. Il serait de même intéressant d'étudier la biodisponibilité, à partir des sédiments, du plomb, zinc, cuivre, nickel, argent, or, selon que ces éléments sont ou ne sont pas associés à l'hydroxyde ferrique.

- Auffret J.P., Guéguéniat P., Lepy M.C., Patry J.P. & Saur H. (1985).- Les radionucléides émetteurs gamma dans les sédiments de l'estuaire de l'Orne pendant les années 1977-1983. Ce volume, N° 21.
- Avoine J. (1981).- L'estuaire de la Seine. Sédiments et dynamique sédimentaire Thèse de 3ème cycle. Mention Géologie. 19/01/1981. Université de Caen. U.E.R. des Sciences de la Terre et de l'Aménagement Régional.
- Avoine J., Boust C.D. & Guillaud J.F. (1984).- Flux et comportement des contaminants dissous et particuliers dans l'estuaire de la Seine (France). Proc. Symp. on Contaminant Fluxes through the Coastal Zone, Nantes.
- Avoine J. & Crevel L. (1985).- Influence des apports fluviaux en Baie de Seine. Ce volume, N° 10.
- Batley G.E. & Florence T.M. (1976).- Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater, Mar. Chem., 4: 347.
- Bernovskaya R.N., Bogdanov Y.A., Gromov V.V., Lisitsyn A.P., Spitsyn V.I. & Tikhomirov V.N. (1971).- Influence of iron on the physico-chemical state of radioelements in sea water. Radiochemistry 13, 1, pp. 158-160.
- Boust D. (1981).- Les métaux-traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse de 3ème cycle soutenue le 27/02/1981 à l'Université de Caen. U.E.R. des Sciences de la Terre et de l'Aménagement régional.
- Brewer P.G., Spencer D.W. & Robertson D.E. (1972).- Earth. Planet. Sci. Letters, 16, 111.
- Brooks C.K. (1970).- The concentration of zirconium and hafnium in some igneous and metamorphic rocks and minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 34, pp. 411-416.
- 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. Inst. de Géol. du bassin d'Aquitaine, n° 27, pp. 5-33.
- Chassard-Bouchaud C., Noël P., Hubert M. & Hallegot P. (1985).- Intérêt de la microscopie analytique pour l'étude d'impact de métaux-traces et de terres rares sur le milieu vivant. Application à l'étude d'une zone polluée : la baie de Seine. Ce volume, N° 31.
- Chau Y.K., Gachter R. & Lum-Shue-Chan K. (1974).- Determination of the Apparent Complexing Capacity of Lake Waters. J. Fish. Res. Board Can. 31, p. 1515-1519.
- Chauvin P., Freger G. & Guyader J. (1985).- Synthèse des connaissances sur les effets du dépôt de dragage d'Octeville. Ce volume, N° 40.
- Courtot-Coupez J. (1979-1980).- Les métaux traces dans l'eau de mer, méthodes de dosage et formes chimiques. Oceanis, 5 (hors série), 455-567.
- Crockett J.H., Mac Dougall J.D. & Harriss R.C. (1973).- Gold palladium and iridium in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 2547-2556.
- Darras R., May S. & Engelman Ch. (1976).- Applications récentes de l'analyse par activation dans le domaine de la pollution. Measurement, detection and control of environmental pollutants. I.A.E.A. Vienna. 1976. STI/PUB/432.

- Delcroix G. & Philippot J.Cl. (1973).- Neutron Activation analysis by the monostandard method. Application to the study of ancient ceramics J. Radioanalyt. Chem. 15, pp. 87-101.
- Dubrulle L. (1982).- Etude hydrosédimentaire de l'estuaire de l'Orne et de ses abords. Thèse de 3ème cycle. Mention Géologie 28 mai 1982. Univ. Caen. U.E.R. des Sciences de la Terre et de l'Aménagement littoral.
- Dubrulle L. & Larsonneur C. (1984).- La baie des Veys, Etude hydrosédimentaire Rap. Roneot. 115 p.
- Dupont J.P. & Lafite R. (1985).- Importance et rôle du matériel organique vivant et inerte dans les suspensions de la baie de Seine. Ce volume, N° 13.
- Figura P. & McDuffie B. (1980).- Determination of the labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods, Anal. Chem., 52 : 1433.
- Fischer J.C. & Wartel M. (1985).- Evolution de la complexation des métaux : Ca, Mg, Cd, Pb et Cu dans l'estuaire de la Seine. Ce volume, N° 27.
- Fischer J.C., Wartel M., Guéguéniat P. & Gandon R. (1985).- Pouvoir complexant des eaux de l'estuaire de la Seine. Ce volume, N° 26.
- Fukai R., Huyng-Ngoc L. & Vas D. (1966).- Determination of Trace Amounts of Cobalt in sea-water after Enrichment with Solid Manganese Dioxide. Nature Vol. 211 n° 5050, pp. 726-727, August 13.
- Fukai R., Murray C.N. & Huynh-Ngoc L. (1975).- Variation of soluble zinc in the Var River and its estuary. Est. Coast. Mar. Sci., 3, 177-188.
- Gadde P.R. & Laitinen H.A. (1974).- Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese dioxids. Anal. Chem., 46, 13, 2022-2026.
- 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 C.E.A. R. 5238.
- Gentil F., Irlinger J.P., Elkaïm B. & Proniewski F. (1985).- Dynamique du peuplement macrobenthique des sables fins envasés à *Abra alba* de la baie de Seine orientale. Ce volume, N° 35.
- Guéguéniat P., Gandon R. & Lucas Y. (1975).- Determination of radionuclides of Ce, Co, Fe, Ru, Zn and Zr in seawater by preconcentration of colloidal manganese dioxide. Technical Report Series n° 169, IAEA-Vienne, 137-145.
- Guéguéniat P., Gandon R., Hémon G. & Philippot J.Cl. (1976).- Méthodes de mesures d'éléments à l'état de traces dans l'eau de mer par activation neutronique et absorption atomique. IAEA, SM 206/28, 369-382.
- Guéguéniat P., Boust D., Hémon G., Philippot J.C., Lagarde G. & Heitz C. (1985).- Distribution de 40 éléments à l'état de traces dans les suspensions de la Seine. Utilisation du Lanthane pour étudier les processus sédimentaires dans l'estuaire et dans la baie. Ce volume, N° 25.
- Hart B.T. (1981).- Trace metal Complexing Capacity of natural Waters : a review. Environ. Technol. Lett. 2 p. 95-110.
- Harvey R.W. & Luoma S. (1985).- Effect of adherent bacteria and bacterial extra cellular polymers upon assimilation by *Macoma balthica* of sediment-bound Cd, Zn and Ag. Mar. Ecol. in press.

- James R.O. & Mac Naughton M.G. (1977).- The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1549-1555.
- Jerome D.Y. & Philippot Cl. (1973).- Chemical Composition of Luna 20 Soil and Rock Fragments, Geochim. Cosmochim. Acta, 37 : 909-914.
- Leppard G.C. (1983).- Trace elements speciation in surface waters and its Ecological Implications. Plenum Press, New-York and London, 28-29.
- Luoma S.N. & Jenne E.A. (1977).- Estimating Bioavailability of sediment Bound Trace-Metals with Chemical Extractants. In Biological Implications of Metals in the Environment (Ed. by Wildung R.E. and Drucker H) NTIS. Springfield V.A.
- Luoma S.A. (1981).- A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. The Science of the Total Environment, 17 pp. 165-196.
- Martin J.M., Salvadori T. & Thomas A.J. (1978).- Le mercure et les oligo-éléments dans le Delta du Rhône. IV^e Journées Etud. Pollutions (CIESM-Antalya), 197-202.
- Martin J.M. & Meybeck M. (1979).- Elemental Mass /balance of material carried by major world Rivers. Mar. Chem. 7, 1979, 173-206.
- Martin J.M. & Whitfield M. (1981).- The significance of the river input of chemical elements to the ocean. To be published in Proceedings of NATO Advanced Research Institute on "Trace Metals in Sea Water", March 30-April 1, 1981, Erice, Italy; Plenum Press, New-York, C.S. Wong Editor.
- Murali A.V., Parthasarathy R., Mahadevan T.M. & Sankar DAS. (1983).- Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments. A case study of Indian zircons. Geochim. Cosmochim. Acta, 47 pp. 2047-2052.
- Murray J.W. (1975).- The interaction of Cobalt with hydrous manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 635-647.
- Nelson (1979).- Minor Elements in the Sediments of the Thames Estuary. Estuarine and Coastal Marine Science, 9, pp. 623-629.
- Norman J.C. & Haskin L. (1968).- The Geochemistry of Sc : a comparison to the rare earths and Fe. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, pp. 93-108.
- Plavšić M., Kaznaric D. & Branica M. (1982).- Determination of the Apparent Copper Complexing Capacity of Seawater by Anodic Stripping Voltammetry. Mar. Chem. 11 p. 17-31.
- Rankama K. & Sahama Th. G. (1949).- The rare earths metals : scandium, Yttrium, the lanthanides. In Geochemistry. The University of Chicago Press, Chicago.
- 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, pp. 71-86.
- Thomas A.J. & Martin J.M. (1982).- Chemical Composition of river suspended sediments: Yangtze, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana and French rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg.

- Thomson E.A., Luoma S.N.; Johansson C.E. & Cain D.J. (1985).- Comparaison of sediments and organisms in identifying sources of biologically available trace metal contamination. Water. Res. 18, 6, pp. 755-765.
- Van Den Berg C.M.G. & Kramer J.R. (1979).- Determination of complexing Capacities of Ligands in natural Waters and Conditional Stability Constants of the Copper Complexes by means of Manganese dioxide. Anal. Chim. Acta. 106, p. 113-120.
- Van Den Berg C.M.G. (1984).- Organic and inorganic speciation of Copper in the Irish Sea. Mar. Chem. 14, 201-212.
- Zlatanova R. (1973).- Analyse non destructive d'éléments traces: Etude d'un nodule de manganèse, Commissariat à l'Energie Atomique, Rapport CEA-R-4413, pp. 1-27.