

N°8 - 1994

LE CHROME EN MILIEU MARIN

Jean-François CHIFFOLEAU
Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer

Découvrez les publications récentes de l'Ifremer dans le [catalogue en ligne](#) du service des éditions.
Découvrez également un ensemble de documents accessibles gratuitement dans [Archimer](#)

Le CHROME en MILIEU MARIN

REPÈRES OCÉAN N° 8 - 1994

LE CHROME EN MILIEU MARIN

Jean-François CHIFFOLEAU

Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer

Cette monographie fait partie d'un ensemble dirigé
par *Daniel Cossa* dans le programme IFREMER

ÉTUDES en SOUTIEN à la DÉFINITION de NORMES

destiné aux gestionnaires de l'environnement qui ont la charge de proposer les mesures réglementaires pour la protection de l'environnement.

Cet ensemble est composé des monographies suivantes :

Le cadmium en milieu marin	<i>Daniel Cossa et Patrick Lassus</i>
L'étain et les organoétains en milieu marin	<i>Claude Alzieu</i>
Les PCB en milieu marin	<i>Michel Marchand, Alain Abarnou et Claire Marcaillou-Le Baut</i>
Le mercure en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Yves Thibaud, Michèle Roméo et Mauricette Gnassia-Barelli</i>
Le plomb en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet, Mauricette Gnassia Barelli et Michèle Roméo</i>
L'arsenic en milieu marin	<i>Pierre Michel</i>
Le chrome en milieu marin	<i>Jean-François Chiffolleau</i>

ÉDITIONS IFREMER

Centre de Brest

B.P. 70 - 29280 PLOUZANÉ (France)

Tél. 98 22 40 13 - Fax : 98 22 45 86

ISBN 2-905434-58-9

ISSN 1240-1153

© Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER, 1994

PRÉFACE

La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus pressante au fur et à mesure du développement industriel et agricole de nos sociétés. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier.

Ces réglementations ont pris depuis la dernière décennie un caractère plurinational que ce soit dans le cadre européen ou, dans celui plus large des Conventions Internationales du type Oslo-Paris. Ces décisions engagent l'avenir de chaque nation par leur coût et les choix économiques qu'elles impliquent. Chaque pays doit pouvoir évaluer ces coûts sociaux afin d'être en mesure de faire les choix en toute connaissance de cause et de conséquence. C'est à l'autorité politique de les faire. C'est à la communauté scientifique de fournir les connaissances susceptibles de guider ces choix.

Pour le meilleur littoral français le rôle de l'IFREMER est capital. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une série de monographies consacrées aux polluants prioritaires. Ces monographies reprennent de façon synthétique et critique les dernières connaissances scientifiques dans le domaine de la biochimie et l'écotoxicologie marines. Elles constituent l'un des premiers bilans d'évaluation des niveaux de contamination du littoral français, largement documenté par le Réseau National d'Observation (R.N.O.). Une tentative d'identification des zones à risque attire l'attention sur les relations entre les déversements et la santé du littoral et de son principal utilisateur l'homme.

Cette série porte sur le cadmium, les PCB, l'étain, le mercure, le plomb, l'arsenic et le chrome. Je souhaite qu'elles guident les gestionnaires de l'environnement dans leur démarche et constituent une référence pour ceux qui, à des titres divers, s'intéressent à l'état de l'environnement marin.

Pierre PAPON
Président Directeur Général
de l'IFREMER

RÉSUMÉ : Le présent document constitue une synthèse des connaissances sur le cycle biogéochimique du chrome. Les sources naturelles et anthropiques sont étudiées, les échanges entre les différents compartiments géochimiques sont évalués, avec une attention particulière portée à la quantification des apports aussi bien des fleuves que de l'atmosphère au milieu marin. Les niveaux de concentration dans ces compartiments sont évalués, et montrent que l'on rencontre dans certaines régions des contaminations très importantes des organismes marins. Vu la toxicité importante de cet élément, il semble absolument nécessaire de poursuivre les recherches sur la connaissance, à l'heure actuelle très fragmentaire, du comportement du chrome en milieu marin

Mots-clés : chrome, biogéochimie, contamination, traitement.

***ABSTRACT** : This document constitutes a synthesis of current knowledge on the chromium biogeochemical cycle. The natural and anthropogenic sources are evaluated, the fluxes between the various geochemical compartments are assessed, with special attention to the riverine and atmospheric inputs to the marine environment. Chromium levels in these compartments are described and show in several areas a very high contamination of marine organisms. Due to the important toxicity of this element, further investigations are absolutely required to better understand its behavior in the marine environment.*

Keywords : chromium, biogeochemistry, contamination, treatment.

RESUMEN : El presente documento constituye una síntesis de los conocimientos sobre el ciclo biogeoquímico del cromo. Los orígenes naturales y antropogénicos son considerados. Se evalúan los intercambios entre los varios compartimientos geoquímicos con especial consideración para la cuantificación de las aportaciones al medio marino, tanto por los ríos como atmosféricas. Los niveles de concentración en estos compartimientos son estimados y señalan fuertes contaminaciones de los organismos marinos en ciertas regiones. Dada la fuerte toxicidad de este elemento, parece obviamente preciso seguir adelante con las investigaciones sobre el conocimiento del comportamiento del cromo en medio marino, conocimiento hoy en día muy fragmentario.

Palabras llaves : cromo, biogeoquímica, contaminación, tratamiento.

L'auteur tient à remercier ici Daniel Cossa (IFREMER) et Catherine Jeandel (Groupe de recherche en géodésie spatiale) pour leurs commentaires sur le manuscrit.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	4
ABSTRACT.....	4
RESUMEN.....	4
CHAPITRE 1 - APERÇU ÉCONOMIQUE	
<i>Sommaire</i>	9
<i>Summary</i>	9
Réserves, ressources.....	10
Production et consommation.....	10
Utilisation.....	11
CHAPITRE 2 - BIOGÉOCHIMIE	
<i>Sommaire</i>	13
<i>Summary</i>	15
Propriétés physiques.....	15
Spéciation chimique dans les eaux naturelles.....	15
Cycle biogéochimique.....	17
CHAPITRE 3 - APPORTS ET SOURCES	
<i>Sommaire</i>	23
<i>Summary</i>	23
Emissions et retombées atmosphériques.....	24
Apport aux eaux continentales et côtières.....	26
Apports fluviaux à l'océan.....	28
Apport des sources sous-marines à l'océan.....	28
CHAPITRE 4 - NIVEAUX	
<i>Sommaire</i>	29
<i>Summary</i>	29
Atmosphère.....	31
Eaux.....	31
Matières en suspension fluviales et estuariennes.....	34
Organismes.....	35
CHAPITRE 5 - TRAITEMENTS	
Traitement biologique.....	37
Précipitation.....	37
Adsorption.....	38
Évaporation.....	38
Congélation.....	38
Échange d'ions.....	38
Séparation sur membranes.....	38
Conclusion.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4^{ème} rang en tonnage, avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie, notamment la métallurgie, aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales, le réceptacle final de ces deux voies étant constitué par le milieu marin.

S'il est bien connu actuellement que la forme réduite Cr(III) fait partie des éléments essentiels dans la nutrition animale et humaine, et que la forme oxydée Cr(VI) est toxique et cancérigène à forte dose, il n'en est pas de même du point de vue de la biogéochimie. La connaissance du comportement du chrome en milieu naturel reste fragmentaire, et les concentrations en chrome dissous, assez bien décrites à l'échelle mondiale, restent à peu près inconnues dans les zones littorales et les estuaires, régions pourtant les plus exposées à une éventuelle contamination.

Le but de cette étude est donc de constituer une synthèse des connaissances actuelles sur la distribution et le comportement du chrome en milieu marin et d'identifier les manques. Après un premier chapitre consacré à des généralités – production, utilisation du chrome –, on aborde le cycle du chrome dans le milieu marin, avec une attention particulière aux échanges entre les différents réservoirs biogéochimiques. On décrit ensuite les principales sources, naturelles et anthropiques, de chrome à l'océan, avec une estimation des flux de transfert aux différentes interfaces. Puis on fait l'inventaire des niveaux de concentration en chrome dans les différents compartiments : atmosphère, océans et mers, fleuves, sédiments, organismes vivants. Cette étude se termine par la description sommaire des principaux traitements qui visent à abaisser les teneurs en chrome des effluents industriels et domestiques.

CHAPITRE 1

APERÇU ÉCONOMIQUE

Sommaire	9	Réserves, ressources	10
Summary	9	Production et consommation	10
		Utilisation	11

SOMMAIRE

Le chrome produit industriellement provient de l'extraction de la chromite, minéral de fer et de chrome dont les ressources mondiales, provenant essentiellement d'Afrique, sont estimées à environ 6 000 millions de tonnes. A la consommation actuelle de 10 millions de tonnes par an, les ressources disponibles équilibreront la demande pendant encore plusieurs siècles. Ce métal est utilisé principalement dans la métallurgie, mais aussi dans la technologie des réfractaires et dans l'industrie chimique.

SUMMARY

Industrially produced chromium comes from the mining of chromite ore, iron- and chromium ore the world's resources of which, located mainly in Africa, are estimated about 6 000 million tons. At the present consumption rate of 10 million tons per year, the available resources will be adequate to meet the demand for many centuries to come. This metal is used mainly for metallurgical, but also for refractory and chemical applications.

1.1 - Réserves, ressources

Quarante minerais contenant du chrome sont connus, mais le seul d'importance économique est la **chromite** (FeOCr_2O_3). Actuellement, les ressources estimées de ce minerai excèdent 5 500 millions de tonnes, soit environ 2 100 millions de tonnes de chrome métal.

Sur les réserves connues actuellement, l'Afrique du Sud compte pour 70 %, et les ressources du Zimbabwe excèdent probablement 750 millions de tonnes; ceci implique que, pour de nombreuses années à venir, le chrome proviendra presque en totalité d'Afrique (Tableau 1).

pays	réserves		ressources	
	chromite	Cr métal	chromite	Cr métal
Afrique du Sud	1 014	430	4 620	1 632
Zimbabwe	133	62	748	354
ex-URSS	> 116	> 58	?	?
Inde	79	26	26	8.4
Finlande	50	13	-	-
Brésil	17	3.4	20	4
Philippines	12	3.3	-	-
Turquie	10	3.6	16	6.2
Madagascar	10	3.1	-	-
Albanie	6.5	2.7	15	6.5
Cuba	3	1.1	5	1.8
Grèce	3	0.5	3.2	0.6
Iran	2.2	1.1	50	18
Papouasie	-	-	128	38
Groenland	-	-	100	38
Canada	-	-	19	0.9
Total	> 1 456	> 608	> 5 750	> 2 108

Tableau 1- Réserves et ressources mondiales de chrome (en millions de tonnes) ; d'après de Young *et al.* (1984), cité par Nriagu (1988).

1.2 - Production et consommation

Le chrome a été découvert par Louis-Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du "plomb rouge de Sibérie", chromate naturel de plomb appelé depuis crocoïte.

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre. Dans les

vingt-cinq années qui suivirent, les composés du chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tannage des cuirs. L'utilisation comme réfractaire dans le revêtement des fours a été introduite à la fin du XIX^e siècle, et son importance métallurgique fut reconnue autour de 1910-1915. Depuis, la consommation n'a cessé de croître (Fig. 1).

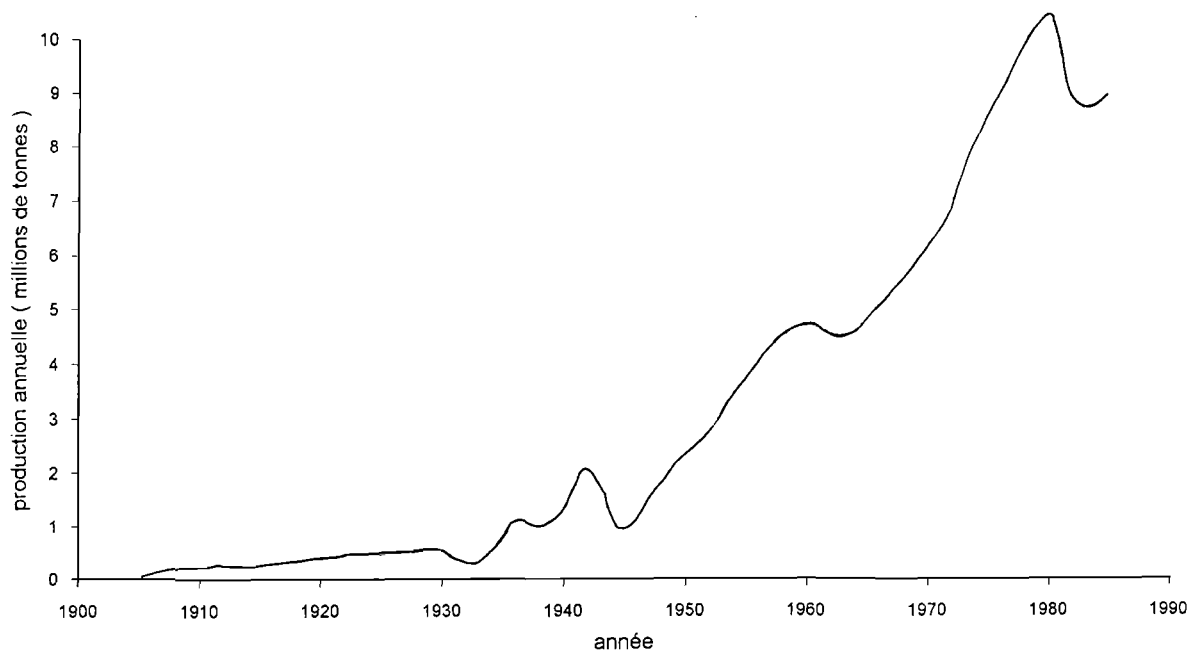


Figure 1 - Evolution de la production mondiale de chromite ; d'après Nriagu (1988).

La production totale de chromite depuis la découverte de ce minerai a été de 300 millions de tonnes, ce qui correspond à environ 25 % des réserves et moins de 5 % des ressources potentielles. Au rythme de la consommation actuelle – 10 millions de tonnes par an – les ressources disponibles équilibreront la demande pour encore plusieurs siècles.

1.3 - Utilisation

Ces 10 millions de tonnes sont réparties dans trois branches principales de l'industrie.

métallurgie	76 %
réfractaires	13 %
chimie	11 %

1.3.1 - Métallurgie

alliages ferreux : l'addition de chrome à l'acier augmente sa passivité vis-à-vis de nombreux agents corrosifs et augmente ses propriétés mécaniques. On rencontre des alliages à moins de 3 % de Cr pour les équipements automobiles. La principale application industrielle se situe cependant dans la fabrication d'aciers inox (teneur en Cr > 12 %).

alliages non-ferreux : bien que plus coûteux que les précédents, ils sont utilisés dans le cas où la présence de fer est indésirable ; leurs applications industrielles sont surtout les moteurs d'avion et les turbines ainsi que les réacteurs nucléaires.

1.3.2 - Réfractaires

La chromite est utilisée dans la manufacture des briques réfractaires qui habillent l'intérieur des fours dans les industries où le produit traité ou les sous-produits sont très agressifs : industrie du papier kraft, industrie du verre ...

1.3.3 - Industrie chimique

Actuellement, soixante-dix composés du chrome ont une utilisation commerciale ; seuls, quelques-uns sont produits en grande quantité, et on les rencontre dans les domaines suivants.

Le chromage, qui peut être simplement décoratif sur les automobiles, est aussi une technique qui évite la corrosion des surfaces et augmente la rétention des peintures. Il

consiste en un trempage à haute température dans des bains contenant de l'acide chromique (CrO_3), ou en une électrolyse à anode soluble.

Le tannage des cuirs, introduit au-milieu du XIX^e siècle, qui est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques de chrome utilisés sont produits directement à partir de bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Les pigments, qui sont de deux catégories : pigments de coloration (PbCrO_4), dont le "vert

oxyde de chrome" est le plus stable des pigments verts connus ; pigments anticorrosion (ZnCrO_4), inégalés dans la protection des éléments d'avion composés d'aluminium ou de magnésium. Ces derniers sont parfois utilisés comme peintures marines antisalissures.

On peut enfin citer des produits connus pour leurs applications courantes, comme l'oxyde de chrome (CrO_2) utilisé dans la réalisation de bandes magnétiques haute-fidélité, le bichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et l'acide chromique CrO_3 , qui ont des applications intéressantes dans l'industrie photographique.

CHAPITRE 2

BIOGÉOCHIMIE

Sommaire	13	Propriétés physiques	15
Summary	14	Spéciation chimique dans les eaux naturelles	15
		Cycle biogéochimique.....	17

SOMMAIRE

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b), et comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation, depuis Cr(0) la forme métallique jusqu'à Cr(VI) ; cependant, seules les formes Cr(III) et Cr(VI) sont rencontrées à l'état dissous dans le milieu aquatique, la présence de l'une ou de l'autre forme chimique étant contrôlée théoriquement par les équilibres thermodynamiques. Ainsi, le chrome se retrouve en phase dissoute totalement sous forme Cr(III) dans les bassins anoxiques alors que les eaux océaniques bien oxygénées favorisent la présence de la forme Cr(VI).

Alors que la forme oxydée Cr(VI) est très soluble, la forme réduite Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire. Cependant, la présence de matière organique dissoute induit la formation avec l'espèce chimique Cr(III) de complexes stables en

solution, et de plus insensibles à l'oxydation. Enfin, si la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est rapide en milieu anoxique, par contre l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) requiert la présence d'un catalyseur - l'oxyde de manganèse solide. Pour toutes ces raisons, il n'est pas rare de rencontrer des distributions très différentes de celles prévues par les diagrammes thermodynamiques.

En milieu estuarien, les 2 formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) cohabitent, le Cr(VI) présentant un caractère très conservatif alors que le Cr(III) est enlevé dans une forte proportion et très rapidement de la colonne d'eau par adsorption sur les particules en suspension estuariennes.

En milieu océanique, l'incorporation partielle du chrome dissous aux fractions biogéniques siliceuses ou carbonatées provoque une légère diminution des concentrations au voisinage de la surface, la sédimentation et la minéralisation ultérieure de ces phases porteuses provoquant un enrichissement des eaux de fond. Ainsi, le profil vertical de

concentration du chrome en milieu océanique est du même type que celui de la silice.

Les réactions de dégradation de la matière organique initiées dans la colonne d'eau se poursuivent à l'interface eau-sédiment. Le peu d'études sur la diagénèse précoce montrent une solubilisation du chrome dans les couches oxiques du sédiment, avec pour conséquence un flux de chrome dissous vers les eaux sus-jacentes. Dans les couches sédimentaires plus profondes et anoxiques, le chrome libéré se retrouve totalement sous forme Cr(III) et est enlevé très rapidement de la phase dissoute par adsorption.

SUMMARY

Chromium belongs to the group VI b of the periodic system, and like all the transition elements, it exists in a number of oxidation states, from Cr(0) the metallic form to Cr(VI) ; however, Cr(III) and Cr(VI) only are observed in dissolved state in the aquatic environment, the occurrence of one chemical form or the other one being controlled in theory by the thermodynamic equilibria. Thus, chromium is completely under the trivalent form in anoxic basins when the dominance of the hexavalent form in well-oxygenated oceanic waters is found.

The oxidized form Cr(VI) is very soluble, and the reduced form Cr(III) shows a high tendency to adsorb onto solid material and is thus rapidly removed from the water column. However, the occurrence of dissolved organic matter induces with Cr(III) the formation of

complexes, stables in solution and protected from oxidation. Finally, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) is rapid in anoxic environment, and oxidation of Cr(III) to Cr(VI) is slow in absence of a suitable catalyst - the manganese dioxide. For these reasons, discrepancies with predicted redox states are frequently observed in the aquatic environment.

In estuarine environment, both Cr(III) and Cr(VI) are found ; Cr(VI) shows a conservative mixing behaviour when Cr(III) is to a great extent rapidly removed from the water column by adsorption onto the estuarine suspended particles.

In oceanic environment, the partial incorporation of dissolved chromium to the siliceous or calcareous biogenic material causes a slight depression of chromium concentrations in surface waters, the further sedimentation and mineralisation of these host phases implying a deep water enrichment. The vertical profile of chromium concentration in ocean is thus similar to that of silica.

The degradation reactions of organic matter initiated in the water column continue at the water-sediment interface. The few studies concerning the early diagenesis of chromium show a chromium solubilization in the oxic layers of the sediment, and consequently a flux of dissolved chromium to the overlying water column. In anoxic deep layers of the sediment, chromium is released as Cr(III) and rapidly removed from the dissolved phase by adsorption.

2.1 - Propriétés physiques

Le chrome (Cr) est un métal blanc, brillant, dur et cassant. Ses principales propriétés physiques sont

Numéro atomique	24	
Masse atomique	51,996	
Isotopes stables	50	4,31 %
	52	83,76 %
	53	9,55 %
	54	2,38 %
Point de fusion	1857 °C	
Point d'ébullition	2672 °C	
Densité (20 °C)	7,2	

Les radionucléides artificiels du chrome sont au nombre de cinq, et de périodes courtes :

masse	période
48	23 h
49	41,9 min
51	27,8 j
55	3,5 min
56	5,9 min

Le chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant, Cr(I), Cr(II), Cr(IV) et Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou HNO_3 concentrés ou dilués.

2.2 - Spéciation chimique dans les eaux naturelles

Le chrome peut se rencontrer dans l'environnement aquatique sous deux états d'oxydation stables, Cr(III) et Cr(VI), la répartition des différentes espèces chimiques correspondant à ces deux états étant en théorie gouvernée par le diagramme pE - pH (Fig. 2).

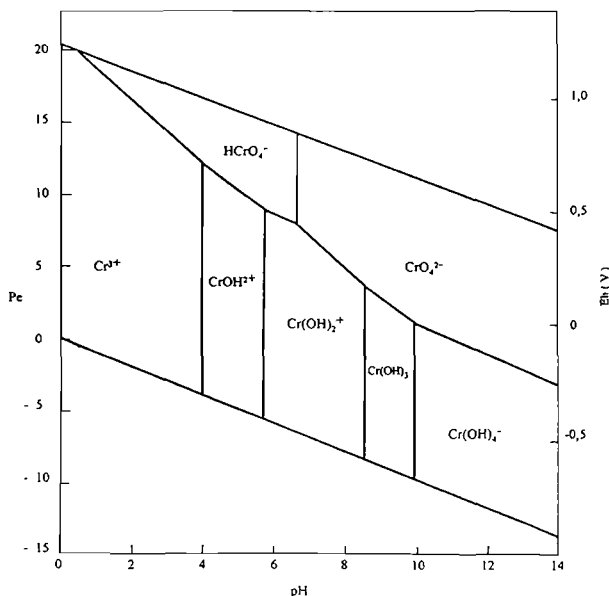


Figure 2 - Diagramme d'équilibre thermodynamique du chrome ; d'après Baes et Mesmer (1976) et Hem (1977).

Ces équilibres peuvent cependant être totalement déplacés du fait des cinétiques de réaction: si la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est rapide, par contre l'oxydation de Cr(III) en Cr(VI) est très lente et elle est pratiquement impossible en l'absence de catalyseur, MnO_2 solide (Nakayama *et al.*, 1981 b). On peut donc rencontrer du Cr(III) dans des conditions défavorables thermodynamiquement, à l'état métastable. Cette situation est mise en évidence par l'étude de Emerson *et al.* (1979) dans un fjord anoxique intermittent, le Saanich Inlet en Colombie Britannique (Canada). On y rencontre la dominance prévue de la forme Cr(III) dans les zones profondes anoxiques et la forme Cr(VI) dans les eaux oxygénées de surface, avec la présence de Cr(III) à l'état métastable dans la zone oxiq (Fig. 3).

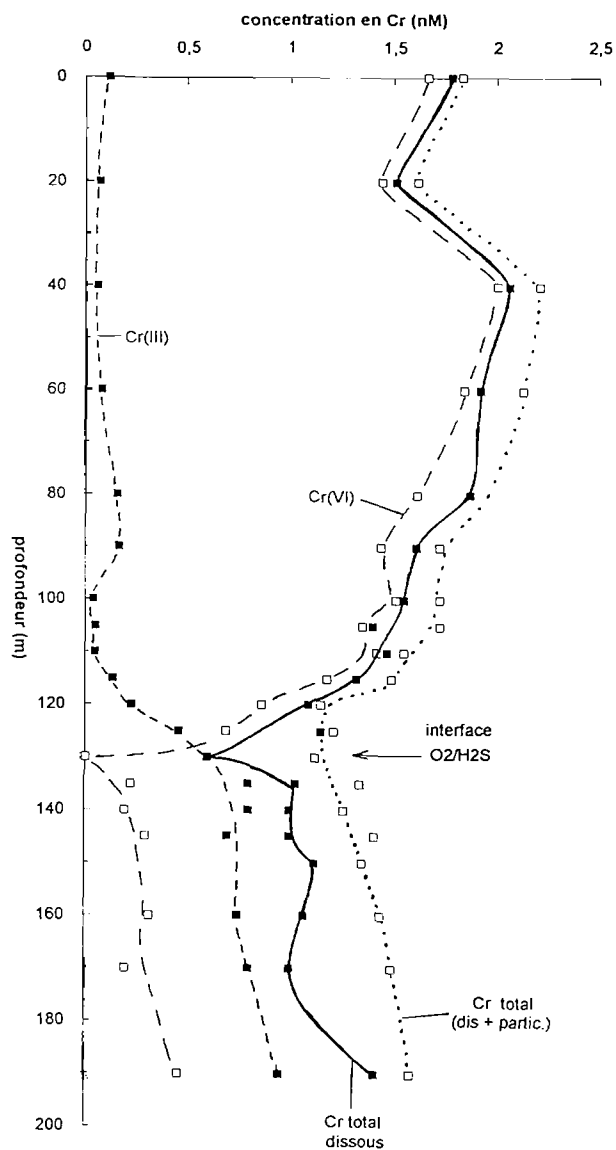


Figure 3 - Espèces chimiques du chrome dans un fjord partiellement anoxique ; d'après Emerson *et al.* (1979).

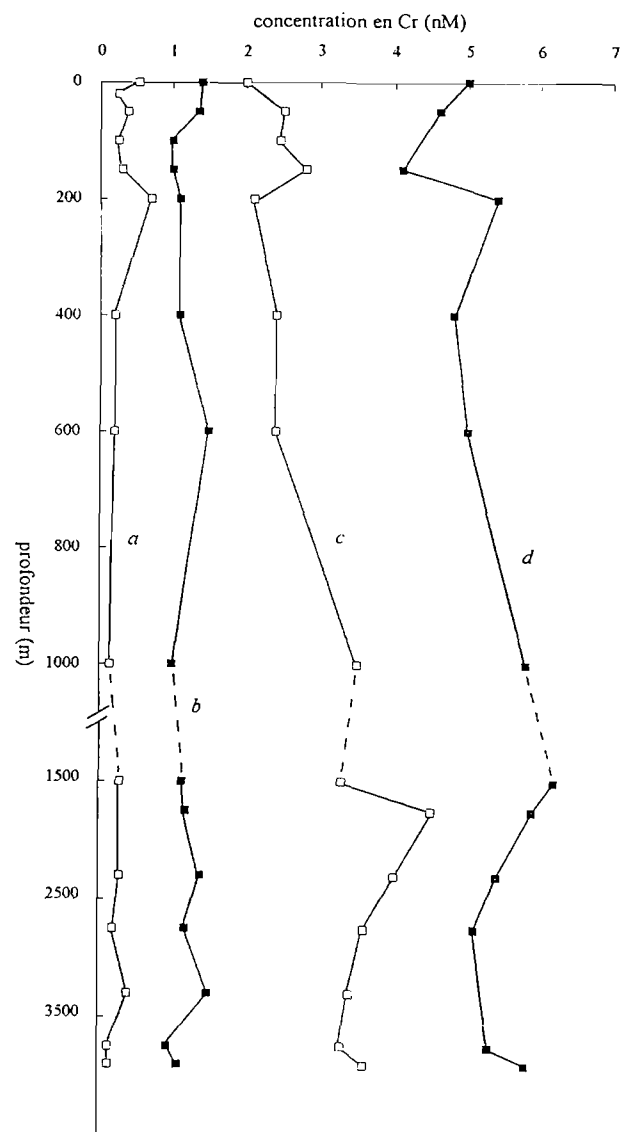


Figure 4 - Distribution verticale du chrome dans l'océan Pacifique ;
 a, Cr particulaire ;
 b, Cr(III) inorganique dissous ;
 c, Cr(VI) dissous ;
 d, espèces organiques de Cr ;
 d'après Nakayama *et al.* (1981 c).

La forme chimique Cr(III) est peu soluble à l'état libre dans l'eau ; de plus, elle tend à former dans ce milieu des complexes hydroxylés, ce qui lui confère de fortes capacités d'adsorption sur les particules : elle devrait donc a priori être rapidement enlevée de la colonne d'eau. Cependant, en présence de matière organique dissoute, cette forme chimique s'associe très facilement à la matière organique, pour former des complexes sous forme dissoute en milieu océanique (Nakayama *et al.*, 1981 a) ou sous forme colloïdale en milieu côtier (Yamazaki *et al.*, 1980). Or, si les complexes colloïdaux flocculent rapidement en eau salée, il n'en est pas de même pour les complexes Cr(III) - matière organique dissoute, très stables en solution. Cette espèce chimique complexe est très rarement prise en compte par les différents auteurs, ce qui serait dû à un biais analytique (Nakayama *et al.*, 1981 c). D'après ces auteurs, les complexes Cr(III) - matière organique dissoute seraient insensibles à l'oxydation en milieu océanique, ce qui fait que la forme Cr(III), bien que la moins stable du point de vue thermodynamique, pourrait être aussi répandue que la forme Cr(VI) dans les eaux naturelles (Fig. 4).

2.3 - Cycle biogéochimique

Les échanges de chrome entre les différents réservoirs que constituent les continents, l'atmosphère et le milieu marin ont fait l'objet de moins d'études que la plupart des métaux de transition, peut-être en raison de difficultés d'analyse qui sont à l'heure actuelle encore peu résolues et/ou d'une problématique écotoxicologique moins évidente, bien que sa toxicité pour les organismes vivants soit réelle (Holdway, 1988). Les études récentes montrent néanmoins un cycle riche en transformations géochimiques, depuis les processus d'oxydoréduction jusqu'à l'enlèvement par les particules et la régénération en eau profonde.

La nature des espèces chimiques en présence est très importante dans le comportement du chrome, en particulier à l'interface eau - particules. C'est pourquoi un comportement

global ne pourra être déduit de distributions observées ou d'expériences de laboratoire que si la mesure des différentes espèces chimiques est bien maîtrisée. Or, la diversité des techniques analytiques utilisées et l'absence de critères de comparabilité entre les différents protocoles rendent difficiles les comparaisons entre elles des différentes études. En conséquence, de nombreux doutes subsistent quant à la distribution des formes chimiques du chrome dans le milieu aquatique et, à un moindre niveau, quant au comportement global du chrome à différentes interfaces.

2.3.1 - Echanges continent - atmosphère - océan

Le chrome est émis dans l'atmosphère à partir de sources naturelles, sous forme particulaire : aérosols terrigènes, débris volcaniques, et de sources anthropiques – principalement industrielles – sous forme solide ou gazeuse. Etant donné le point d'ébullition très élevé de cet élément, la vapeur de chrome se condense rapidement sur les particules atmosphériques (Moore et Ramamoorthy, 1984).

L'origine des particules atmosphériques contenant du chrome a une grande influence sur leur taille (Fig. 5), sur le degré de contamination et sur la distribution du chrome dans les différentes phases solides. L'enrichissement des particules atmosphériques exprimé par le facteur d'enrichissement (E.F.)

$$E.F. = (Cr / Al)_{\text{particules}} / (Cr / Al)_{\text{croûte terrestre}}$$

est faible. E.F. est en général inférieur à 10, mais très variable suivant les sources.

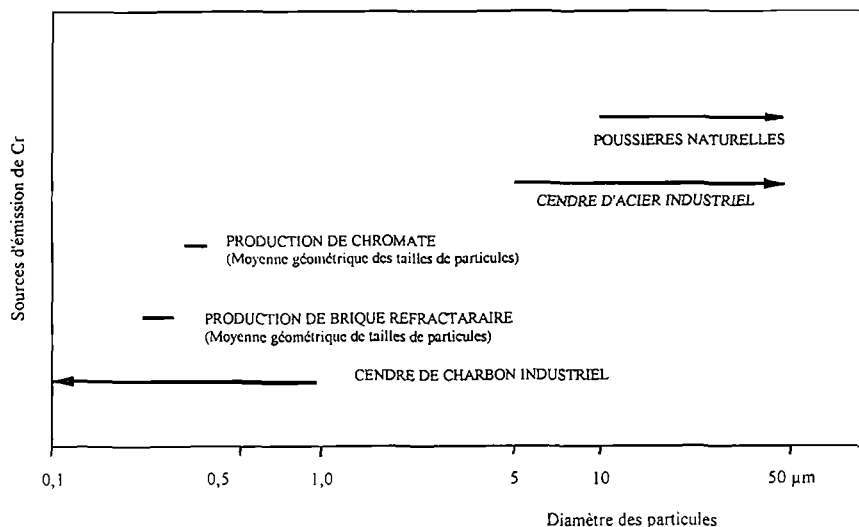


Figure 5 - Distribution de taille des particules atmosphériques contenant du chrome ; données compilées par Pacyna et Nriagu (1988).

La plus grande partie de la masse des aérosols, dans la gamme de tailles 0,1 - 20 μm , est transportée très loin des sources - à plus de 1000 km - au-dessus des eaux océaniques, avant leur dépôt par des processus d'enlèvement sec ou humide (Buat-Ménard, 1986). Le dépôt par voie sèche est un processus continu qui combine la sédimentation, l'impaction et la diffusion des particules ; il est affecté par la vitesse des vents et la taille des particules. Le dépôt par voie humide est un processus aléatoire, fonction de la quantité et de la fréquence des précipitations.

Le chrome est réparti de façon très variable dans les particules. Chester *et al.* (1986) ont trouvé que plus de 80 % du chrome est retenu dans les fractions réfractaires des particules provenant des alizés de l'Atlantique, de composition proche de la croûte terrestre, alors que seulement 18 % se trouve dans ces mêmes fractions à la sortie des cheminées de navires. En général, il semble que les particules provenant de sources anthropiques contiennent beaucoup moins de chrome réfractaire que celles provenant de sources naturelles. Il se présente alors sous forme d'oxydes, de carbonates ou associé à la matière organique.

Le changement de phase du chrome atmosphérique débute quand les aérosols entrent en contact avec l'eau de pluie, qui a un pH de l'ordre de 3 à 4 dans les régions côtières et de l'ordre de 5,5 dans les régions océaniques (Chester et Murphy, 1990). Comme la solubilité du chrome augmente quand le pH diminue, le chrome atmosphérique passe en solution de manière beaucoup plus importante dans l'eau de pluie que directement dans l'eau de mer. Cette propriété a pour conséquence qu'à flux égal de chrome déposé sur l'océan par voie sèche ou humide, cette deuxième voie provoque un enrichissement en chrome dissous des eaux de surface océaniques beaucoup plus important que la voie sèche. Globalement, 10 % du chrome atmosphérique d'origine naturelle et 12,5 % du chrome atmosphérique d'origine anthropique parviennent à l'océan à l'état dissous (Chester et Murphy, 1990).

2.3.2 - Echanges eau douce - océan

Dans les eaux douces, le chrome se rencontre sous deux formes, Cr(III) et Cr(VI). Si la forme Cr(VI) se trouve sous forme libre à l'état dissous, par contre la forme Cr(III) non particulaire est totalement liée à des substrats

organiques dissous ou colloïdaux (Yamazaki *et al.*, 1980 ; Mayer *et al.*, 1984).

En laboratoire, des expériences d'ajouts de Cr(VI) à des eaux estuariennes ont montré que cette forme est relativement inerte aux processus d'adsorption sur les particules ou les floculats (Mayer et Schick, 1981), et les mêmes expériences concernant le Cr(III) ont révélé qu'environ 30 % de cette espèce était enlevée par la fraction de matériel colloïdal qui flocule lors du mélange entre l'eau douce et l'eau salée (Mayer *et al.*, 1984). On peut donc s'attendre à ce que, dans les estuaires, il se produise un enlèvement rapide du chrome

de la colonne d'eau, dû à la floculation des colloïdes de l'eau douce (matières humiques) auxquels serait partiellement associé le Cr(III). En fait, ce phénomène n'a jamais été observé d'une manière aussi claire. Les rares études de terrain sur le comportement du chrome en milieu estuarien apportent toutefois quelques éléments de réponse.

Dans l'estuaire de la Columbia (côte ouest des Etats-Unis), Cranston et Murray (1980) ont montré que le chrome présentait un comportement quasi-conservatif (Fig. 6). Toutefois, il apparaît que dans cet estuaire, le Cr est essentiellement sous forme Cr(VI).

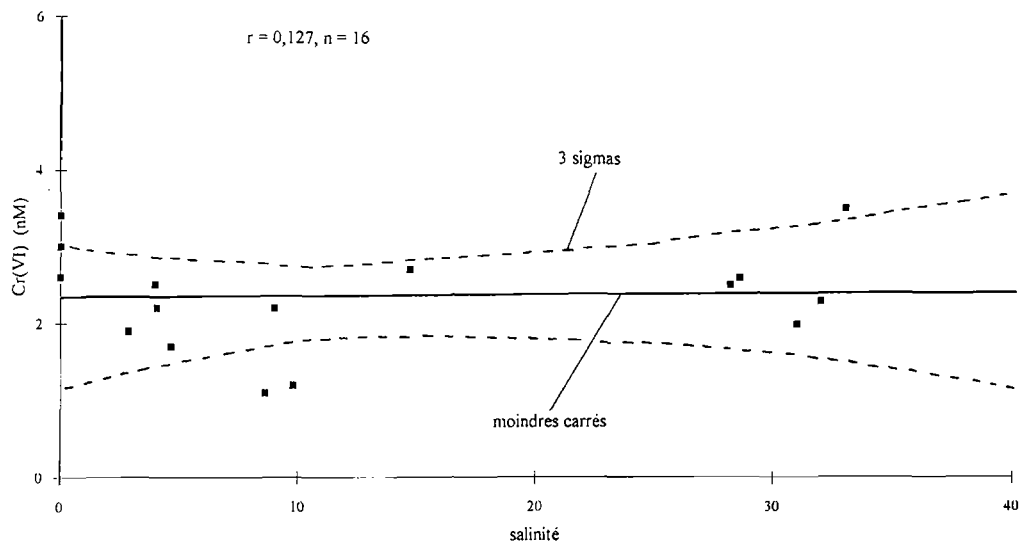


Figure 6 - Distribution du Cr(VI) dans l'estuaire de la Columbia ; d'après Cranston et Murray (1980).

Dans l'estuaire du Saint-Laurent, Campbell et Yeats (1984) ont étudié le comportement du chrome total dissous, sans faire apparaître la distribution des formes chimiques en présence (Fig. 7). Leurs observations montrent l'existence d'un processus d'enlèvement à basse salinité. Ces auteurs proposent un mécanisme où des associations chrome - matière organique, stables dans l'eau douce,

seraient déstabilisées par modification des équilibres ioniques et précipiteraient par floculation lors du mélange estuarien. Les fortes concentrations en matières en suspension dans le bouchon vaseux pourraient aussi faciliter l'enlèvement du chrome de la colonne d'eau.

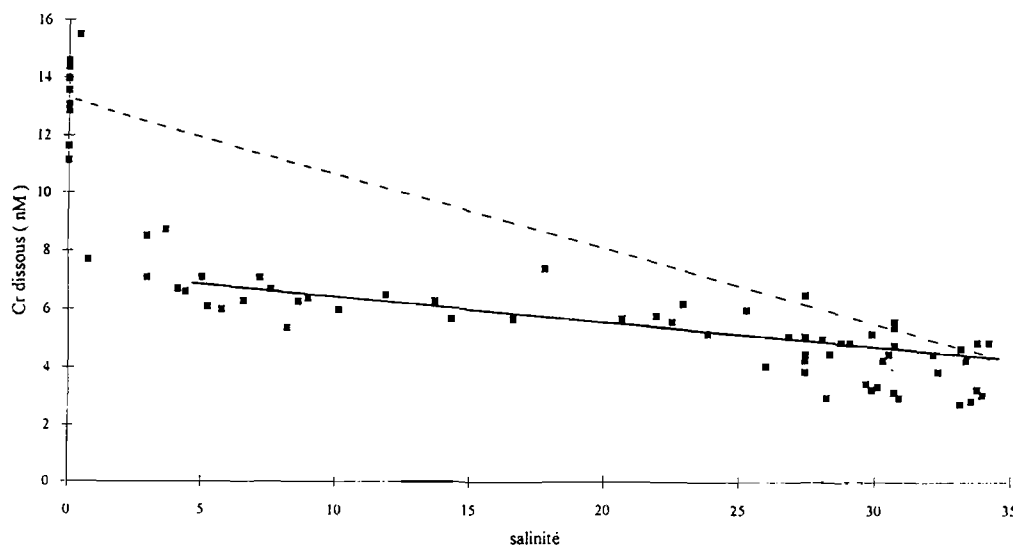


Figure 7 - Distribution du chrome dissous dans l'estuaire du Saint-Laurent ; d'après Campbell et Yeats (1984).

On voit donc toute l'importance que revêt la connaissance de la spéciation chimique du chrome pour interpréter son comportement en milieu estuarien. De ce point de vue, l'étude de Cranston et Murray est intéressante, car elle montre un comportement conservatif du Cr(VI), phénomène qui a déjà été observé en laboratoire. Il semble cependant tout à fait vraisemblable que l'apport de chrome fluvial à un estuaire se produit à la fois sous forme de Cr(III) et Cr(VI). Dans ce cas, on pourrait s'attendre à observer en milieu estuarien des distributions du type de celle décrite dans le Saint-Laurent par Campbell et Yeats (1984). En effet, dans cette étude, la disparition très importante du chrome dissous à basse salinité pourrait s'expliquer par un apport de chrome fluvial en très grande proportion sous forme Cr(III) et un enlèvement par adsorption ou floculation, d'après les observations en laboratoire de Mayer *et al.* (1984). Si cette distribution dans les eaux douces s'avérait plus générale, des études sur le comportement distinct des différentes formes chimiques du chrome en milieu estuarien expliqueraient plus précisément la distribution du chrome total dissous décrite par Campbell et Yeats. De plus, une généralisation d'un enlèvement aussi significatif du chrome de la colonne d'eau en milieu estuarien modifierait sans doute les estimations de flux net de chrome dissous d'origine fluviale à l'océan.

2.3.3 - Echanges océaniques dissous - particulaire

L'étude du comportement du chrome en milieu estuarien a montré l'importance des changements de phase, avec un transfert de certaines formes dissoutes vers le matériel particulaire. En milieu océanique, les particules marines présentent surtout dans les eaux de surface règlent la distribution et la répartition d'un grand nombre d'éléments entre les phases dissoutes et particulaires (Bruland, 1983). L'incorporation de ces éléments par les organismes vivants, similaire à celle des éléments nutritifs, provoque un appauvrissement de l'élément dissous en surface ; les déjections de ces organismes, ou tout simplement leur mort, entraînent une sédimentation, puis une minéralisation en profondeur avec libération simultanée de l'élément considéré (profil type "sels nutritifs").

Le plancton ne concentre pas le chrome dans une proportion importante ; la fraction organique du plancton marin a des concentrations en chrome de moins d'1 mg kg⁻¹, ce qui est faible pour les métaux de transition (Martin et Knauer, 1973). Kastner (1981) rapporte cependant des concentrations de 8 mg kg⁻¹ dans des tests de diatomées. Ceci montre qu'il y a incorporation probable du chrome dans les squelettes de phytoplancton ; quand celui-ci

est ingéré par l'échelon trophique supérieur, les phases siliceuses se retrouvent dans les pelotes fécales et sédimentent rapidement. Il s'ensuit une minéralisation partielle en profondeur, avec libération simultanée du chrome et des silicates, et une déposition sur le fond du matériel non minéralisé.

A partir de ces considérations, on devrait s'attendre à trouver une corrélation étroite entre le chrome dissous et les silicates. En fait, des études dans l'océan Pacifique, où l'on rencontre de fortes concentrations en silicates en eau profonde (Jeandel et Minster, 1987 ; Nakayama *et al.*, 1981 c), semblent montrer que c'est bien avec la silice que la corrélation globale est la meilleure, mais qu'une faible proportion seulement du chrome serait incorporé au phytoplancton, avec pour conséquence seulement une légère diminution de la concentration au-dessous de la surface (Fig. 4 et 8), par rapport aux eaux profondes.

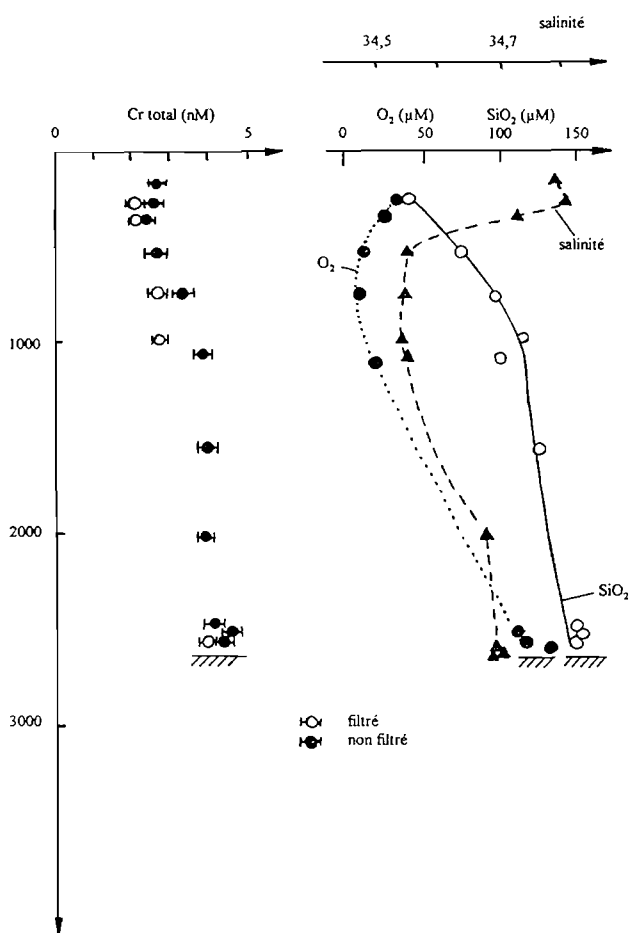


Figure 8 - Profils verticaux de chrome dissous et de silicates dans l'océan Pacifique; d'après Jeandel et Minster (1987).

La minéralisation de la phase porteuse évoquée plus haut est mise en évidence par une augmentation de la concentration en chrome en eau profonde. Le profil vertical de Cr(III) libre, montrant des concentrations relativement homogènes à toutes les profondeurs (Fig. 4), suggère que seul Cr(VI) est concerné par ces transferts. Enfin, Nakayama *et al.* (1981) évoquent la présence de Cr(III) organique dissous, cette forme chimique paraissant stable avec la profondeur et certainement inactive aux processus d'enlèvement - remobilisation (Fig. 4).

Ce type de profil vertical du chrome se retrouve dans l'océan Atlantique (Jeandel et Minster, 1987), mais non en Méditerranée (Jeandel et Minster, 1987 ; Sherrell et Boyle, 1988), où la concentration en chrome total est identique à toutes les profondeurs, ce qui pourrait être dû à un renouvellement des eaux profondes de ce bassin plus rapide que dans l'océan, ou à la pauvreté en sels nutritifs dans cette zone.

2.3.4 - Echanges eau - sédiment

Il existe peu de travaux publiés sur la diagenèse sédimentaire du chrome. Etant donné les fortes teneurs en chrome dans les sédiments, et l'incorporation importante de cet élément aux mailles d'aluminosilicate, les profils verticaux de chrome dans la phase solide ne montrent pas une redistribution importante due à la diagenèse. Les concentrations dans les premiers centimètres d'eau interstitielle sont en général supérieures à celles trouvées dans la colonne d'eau, avec des niveaux atteignant plus de 500 ng l⁻¹ mais, dès que l'on atteint la couche anoxique, ces teneurs chutent en-deçà de la limite de détection (Fig. 9).

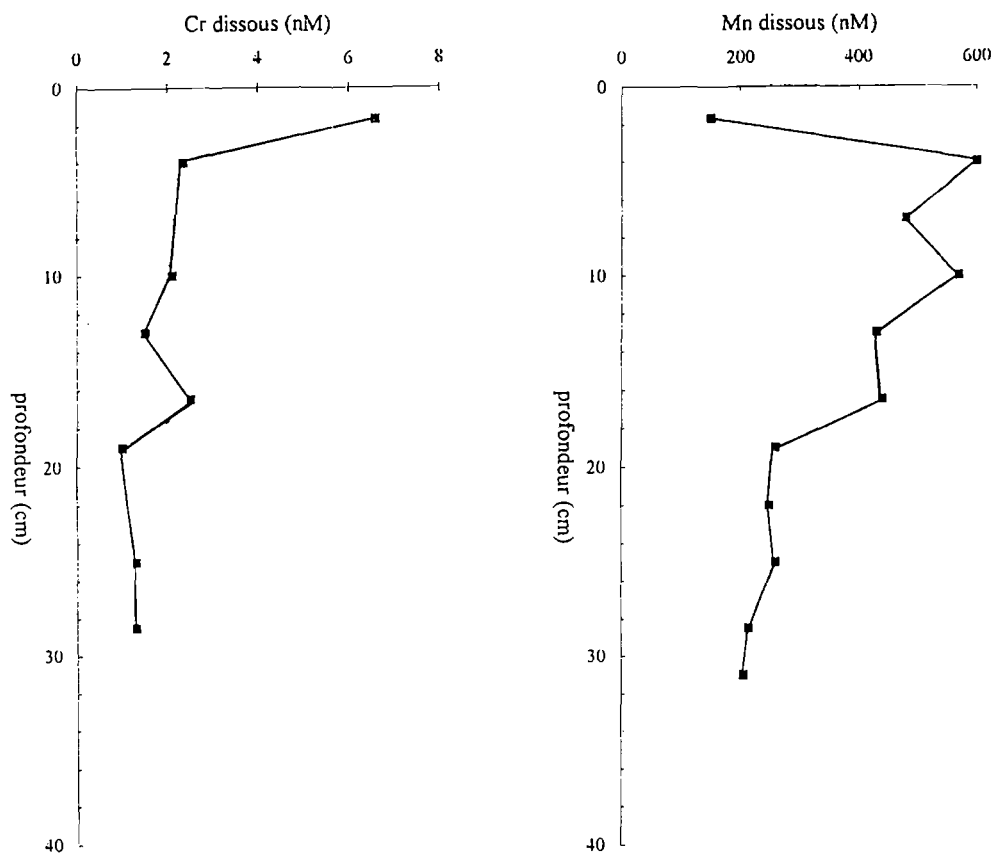


Figure 9 - Profil de chrome et de manganèse dans les eaux interstitielles des sédiments de la baie de Villefranche (France) ; d'après Gaillard *et al.* (1986).

Les fortes teneurs dans les couches de surface sont interprétées comme la décomposition de matière organique labile avec libération concomitante de Cr(III) associé ou de Cr(VI) incorporé à du matériel biogénique (Gaillard *et al.*, 1986). Dans cette étape, le Cr(III) libéré serait oxydé catalytiquement en Cr(VI) hautement soluble grâce à la présence de MnO_2 . Dans les couches anoxiques du sédiment, il peut se produire de la même manière une libération de Cr(III), mais étant donné sa faible solubilité et son aptitude à s'adsorber sur les particules, le Cr(III) libéré ne peut se maintenir très longtemps en phase dissoute.

La remobilisation du chrome des sédiments vers la colonne d'eau peut résulter de la diffusion du chrome(VI) libéré par voie diagénétique, mais aussi de la dissolution des

tests siliceux sédimentés, avec une teneur en chrome de l'ordre de 8 mg kg^{-1} (Kastner, 1981), à l'interface eau - sédiment. Cranston (1983) a calculé que la production primaire du bassin des Cascades (côte ouest des Etats-Unis) pouvait supporter assez de production de diatomées pour délivrer la quantité requise de chrome pour contribuer à l'enrichissement observé des eaux de fond.

La remobilisation du chrome à partir des sédiments côtiers est théoriquement plus intense que dans la mer profonde, étant donné les plus fortes concentrations dans les eaux interstitielles et les taux d'irrigation.

CHAPITRE 3

APPORTS ET SOURCES

Sommaire	23	Apport aux eaux continentales et côtières	26
Summary	23	Apports fluviaux à l'océan	28
Emissions et retombées atmosphériques	24	Apport des sources sous-marines à l'océan	28

SOMMAIRE

La majeure partie du chrome parvenant à l'océan depuis le continent provient des fleuves, puisque annuellement, environ 1,5 millions de tonnes sont déchargés par ceux-ci. Cet apport à l'océan est essentiellement particulaire et insoluble, le chrome particulaire étant intégré dans une très forte proportion aux mailles d'alumino-silicate constituant les particules. Cependant, les fleuves constituent une source non négligeable de chrome dissous à l'océan, avec un flux annuel de 20 000 à 45 000 t an⁻¹, du même ordre de grandeur que les rejets industriels et urbains directs dans les eaux côtières.

L'atmosphère constitue une source beaucoup moins importante de chrome à l'océan, puisque sur 50 000 tonnes de chrome qui se déposent annuellement à la surface de l'océan, seulement 5 000 tonnes sont solubles dans l'eau. Enfin, les sources sous-marines constituent un apport négligeable de chrome à l'océan (moins de 200 t an⁻¹).

SUMMARY

The major part of chromium reaching the ocean from the continent comes from the rivers, as annually about 1.5 million tons are discharged by them. This input to the ocean is mainly under a particulate form and non-soluble, due to the association of the particulate chromium with the aluminosilicate lattice. However, rivers constitute a non negligible input of dissolved chromium to the ocean, with an annual flux of 20 000 to 45 000 ton year⁻¹, the same order of magnitude that the industrial and urban discharges directly to the coastal waters.

The atmosphere constitutes a much minor source of chromium to the ocean, as when 50 000 tons of atmospheric chromium are deposited annually onto the ocean surface, only 5 000 tons are water soluble. Finally, sub-marine sources constitute a negligible input of chromium to the ocean.

3.1 - Emissions et retombées atmosphériques

3.1.1 - Emissions

Les sources naturelles de chrome pour l'atmosphère sont de deux types : les aérosols terrigènes, dont le flux a été estimé à 50 000 t a⁻¹, et les particules volcaniques estimées à 4 000 t a⁻¹ (Pacyna, 1986).

Les rejets anthropiques de chrome dans l'atmosphère proviennent, pour plus de 50 %, de la métallurgie, mais aussi, pour une part non négligeable de la combustion de charbon ou de pétrole (25 %). Afin de les comparer aux émissions naturelles estimées plus haut, Pacyna et Nriagu (1988) ont fait la somme globale des rejets anthropiques pour les Etats-Unis, l'Europe, l'ex-URSS, le Japon et la Chine, et ont obtenu une valeur de 74 000 t a⁻¹ (Tableau 2).

Pays	émission atmosphérique (t a ⁻¹)
Japon	20 x 10 ³
Etats-Unis	15 x 10 ³
Europe (sans l'ex-URSS)	11,8 x 10 ³
Chine	10 x 10 ³
ex-URSS (partie asiatique)	10 x 10 ³
ex-URSS (partie européenne)	7,1 x 10 ³

Tableau 2 - Emissions atmosphériques anthropiques globales de chrome dans le monde ; estimées par Pacyna et Nriagu (1988).

Pour ce qui concerne les émissions de chrome atmosphérique anthropique en Europe, on se référera au tableau 3.

3.1.2 - Retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques sont de deux types : retombées par voie sèche et par voie humide (voir le chapitre "biogéochimie"). La contribution respective de ces deux voies au flux global de dépôt de chrome atmosphérique est très difficile à établir : la distribution du chrome dans l'atmosphère est très hétérogène suivant la taille et la nature des particules atmosphériques, et suivant la fréquence des rejets ; de plus, les précipitations sont très variables aussi bien dans l'espace que dans le temps. Cependant, bien que pour la plupart des métaux, la voie humide soit de loin la voie de dépôt atmosphérique la plus importante, le fait que le chrome atmosphérique soit essentiellement particulaire (voir le chapitre "Biogéochimie") incite à penser que la voie sèche est un mécanisme important pour l'enlèvement du chrome de l'atmosphère.

Pays	métallurgie (t a ⁻¹)	combustion de pétrole (t a ⁻¹)	autres sources (t a ⁻¹)	total (t a ⁻¹)
ex-URSS ¹	6 130	810	203	7 143
Allemagne	2 140	442	96	1 622
Pologne	750	374	35	1 159
Royaume-Uni	870	222	41	1 133
Italie	980	81	64	1 125
France	950	97	50	1 097
Tchécoslovaquie	620	155	16	791
Belgique	550	84	13	647
Roumanie	480	120	22	622
Espagne	470	58	47	575
Pays-Bas	220	22	9	251
ex-Yougoslavie	140	51	14	205
Hongrie	160	33	8	201
Autriche	175	15	9	199
Suède	180	15	4	199
Luxembourg	194	1	0,2	195
Bulgarie	100	73	8	181
Turquie ¹	66	56	25	147
Finlande	94	17	3	114
Grèce	40	9	18	77
Danemark	28	15	7	50
Norvège	33	4	4	41
Suisse	32	2	6	40
Portugal	15	4	7	26
Irlande	3	5	3	11
Albanie		3,6	1,4	5
Islande		0,1	0,2	0,3
Total	15 420	2 779	714	18 913

Tableau 3 - Emissions atmosphériques de chrome à partir de sources anthropiques en Europe en 1979-1980, d'après Pacyna et Nriagu (1988). ¹Seule la partie européenne est considérée.

Les flux de chrome atmosphérique à la surface de la mer sont très variables d'un endroit à l'autre, selon la proximité des continents, l'industrialisation des zones d'apports et la dominance des vents (Tableau 4). L'ordre général d'importance des flux est Atlantique nord > Pacifique nord > Pacifique sud.

localisation	Flux de chrome (en ng cm ⁻² a ⁻¹)
Mer du Nord	210
Méditerranée ouest	49
Bermudes	9
Atlantique nord (Alizés)	11
Atlantique nord tropical	14

Tableau 4 - Flux de chrome atmosphérique à la surface de la mer ; d'après Chester et Murphy (1990).

Si l'on estime que le flux atmosphérique global de chrome à l'océan est de 14 ng cm⁻² a⁻¹ (Chester et Murphy, 1990), on obtient en prenant 352,6 x 10⁶ km² comme surface totale de l'océan (Baumgartner et Reichel, 1975) un flux de chrome atmosphérique à l'océan de l'ordre de 50 000 t a⁻¹.

Si la solubilité du chrome atmosphérique dans l'eau de mer est de l'ordre de 10 % (Chester et Murphy, 1990), le flux de chrome atmosphérique soluble dans l'eau de mer est de 5 000 t a⁻¹, et le flux de chrome atmosphérique insoluble de 45 000 t a⁻¹.

On observe une différence importante entre les flux d'émission de chrome (128 000 t a⁻¹) et de retombées dans l'océan (50 000 t a⁻¹). Ceci peut s'expliquer par la difficulté d'estimer avec précision des flux globaux, mais aussi par le fait qu'une proportion importante du chrome émis dans l'atmosphère, notamment les poussières emportées par le vent, est fixé sur des particules de taille importante (voir le chapitre "Biogéochimie") et sédimente rapidement, en partie sur le continent, et aussi parce que la hauteur relativement faible des cheminées

d'usine entraîne là encore une dépôt à proximité des sources.

3.2 - Apport aux eaux continentales et côtières

Les apports anthropiques de chrome aux eaux continentales et côtières sont de deux types : retombées atmosphériques et rejets directs dans les eaux d'effluents à l'état liquide ou solide. Il est cependant très difficile d'estimer la contribution atmosphérique de ces apports. Une part très importante des émissions atmosphériques retombe sur le continent, notamment à proximité des sources. Mais, estimer les parts respectives entre ce qui retombe dans les eaux, ce qui est entraîné par le ruissellement de surface provoqué par la pluie, et ce qui ne parvient pas aux fleuves et rivières, reste très aléatoire.

Les rejets directs de chrome dans les eaux continentales ou côtières sont essentiellement d'origine industrielle, notamment les industries de traitement de surface, placage, décapage et polissage des métaux. Les émissions incontrôlées ont un potentiel important pour contaminer les eaux douces avec la forme relativement toxique Cr(VI). Cette forme de chrome peut provenir aussi de rejets moins importants, comme les additifs dans les eaux de refroidissement, les produits de blanchissage (Moore et Ramamoorthy, 1984). Les sources de contamination par le Cr(III) comprennent les effluents de tannerie et de teintureries, avec une teneur en chrome de plusieurs g/l (Jaworski, 1980).

Le chrome de la plupart des effluents n'est pas dilué et dispersé systématiquement à la sortie des émissaires, mais une proportion parfois importante est déposée sous forme particulaire, suivant la nature du rejet et des eaux réceptrices (Loutit *et al.*, 1988). Ainsi, le chrome rejeté sous forme Cr(VI) dans les effluents de réacteurs nucléaires peut être transporté à des milliers de km, alors que le Cr(III), forme dominante dans les effluents de tanneries, est rapidement enlevé de la colonne d'eau et ne contamine les sédiments que sur quelques centaines de mètres autour des rejets

(Osterberg *et al.*, 1965 ; Smillie *et al.*, 1981 ; cités par Loutit *et al.*, 1988).

On ne dispose pas d'estimations de flux totaux de chrome aux eaux continentales ou côtières

à l'échelle mondiale. Pour ce qui concerne la France, le secrétariat d'Etat à l'Environnement a répertorié les industries rejetant plus de 1 kg/j dans les eaux (Fig. 10) :

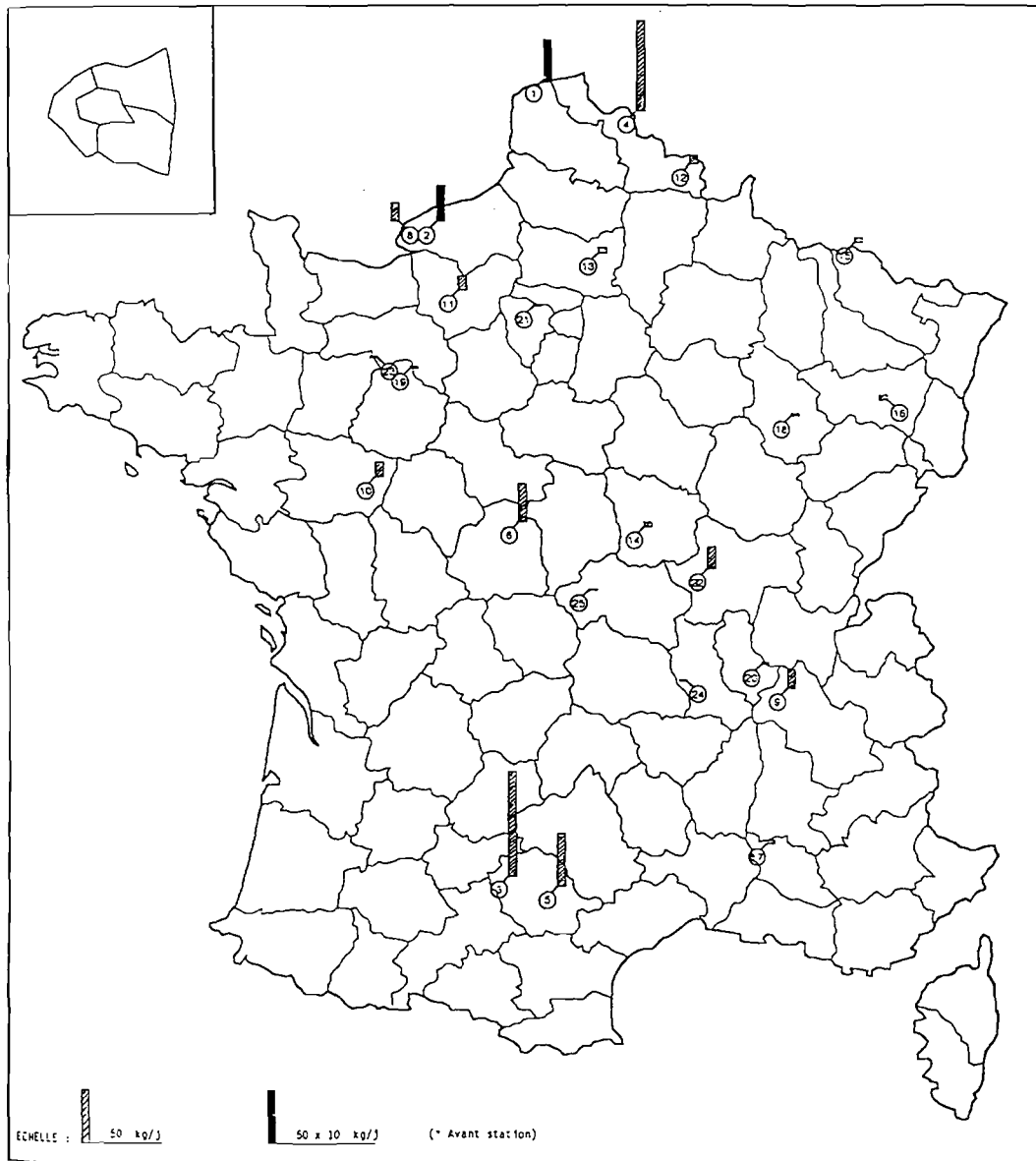


Figure 10 - Principaux rejets industriels de chrome dans les eaux en France ; d'après le secrétariat d'Etat à l'Environnement (1990).

En effectuant la somme de ces rejets, on obtient un flux de chrome anthropique dû aux rejets directs dans les eaux continentales en France de l'ordre de 400 à 500 t a⁻¹, soit environ la moitié des émissions atmosphériques estimées au tableau 3. Si l'on appliquait le même rapport aux autres pays du monde, ce qui constitue une approximation grossière vu la variété des industries concernant le chrome et le type de traitement des effluents dans chaque pays, on obtiendrait un flux global de chrome anthropique, dû aux rejets directs dans les eaux continentales et côtières, de l'ordre de 30 000 à 40 000 t a⁻¹.

3.3 - Apports fluviaux à l'océan

Ces apports sont très difficiles à estimer, par le fait que les concentrations en chrome dissous dans les principaux fleuves de la planète sont encore à l'heure actuelle inconnus.

Jeandel et Minster (1987), dans un modèle global de comportement du chrome dans l'océan, ont estimé l'apport fluvial en chrome dissous à l'océan à 40 000 t a⁻¹, en se basant sur une concentration moyenne dans les fleuves de 1 µg l⁻¹ (Martin et Meybeck, 1979). Dans une autre étude, Chester et Murphy (1990) ont estimé un flux de chrome fluvial dissous à la surface globale de l'océan à 5,2 ng cm² a⁻¹. En divisant cette valeur par la

surface de l'océan (352,6 x 10⁶ km², Baumgartner et Reichel (1975)), on obtient un apport de 18 000 t a⁻¹. Ce qui correspondrait à une concentration moyenne dans les fleuves de 0,5 µg l⁻¹ de chrome dissous.

L'apport en chrome particulaire peut être estimé en utilisant les données de Meybeck (1977) qui indiquent un flux annuel de particules fluviales à l'océan de 15x 10⁹ t a⁻¹, et les données de Martin et Meybeck (1979) révélant une teneur moyenne en chrome dans les matières en suspension fluviales de 100 mg kg⁻¹. On obtient ainsi un flux de chrome particulaire fluvial à l'océan de l'ordre de 1,5 millions de tonnes par an.

3.4 - Apport des sources sous-marines à l'océan

Jeandel et Minster (1984) ont estimé cet apport en mesurant le rapport molaire Cr/Mn dans de l'eau hydrothermale pure. La valeur trouvée, 2,3 x 10⁻⁵ a été multipliée par le flux de Mn dérivé de l'activité hydrothermale estimé par Edmond *et al.* (1979) entre 60 et 180 x 10⁹ moles a⁻¹, pour obtenir un flux de 50 à 200 t a⁻¹.

Cet apport à l'océan est donc négligeable par rapport aux apports atmosphériques et fluviaux estimés dans les paragraphes précédents.

CHAPITRE 4

NIVEAUX

Sommaire	29	Eaux	31
Summary	29	Matières en suspension fluviales et estuariennes.....	34
Atmosphère	31	Organismes.....	35

SOMMAIRE

On observe une très grande variabilité de la distribution du chrome dans l'atmosphère, selon la proximité des sources, de la fréquence des émissions et des facteurs météorologiques. Les teneurs mesurées varient de 0,005 ng m⁻³ au pôle sud à plus de 150 ng m⁻³ dans des zones urbaines.

Les concentrations en chrome dissous dans l'océan se situent dans une gamme assez réduite, depuis 150 ng l⁻¹ à la surface de l'océan mondial, où l'activité phytoplanktonique a extrait une partie de cet élément, jusqu'à 350 ng l⁻¹ dans les eaux profondes de l'océan Pacifique. Ces teneurs remarquablement proches les unes des autres se retrouvent aussi dans les mers et les zones littorales.

Les eaux fluviales sont en général peu contaminées dans leur phase dissoute, alors que l'on retrouve parfois de très forts niveaux de concentration dans les particules en suspension et les sédiments fluviaux et estuariens.

Le chrome est peu concentré par les organismes vivants en milieu naturel. Les teneurs sont en général de l'ordre du mg kg⁻¹ dans le plancton, comme chez les invertébrés et les poissons. On retrouve cependant dans de rares cas de contamination aiguë des niveaux de plusieurs centaines de mg kg⁻¹ chez des moules.

SUMMARY

A large variability of the chromium distribution is observed in the atmosphere, depending on the vicinity of the sources, the frequency of the emissions and the meteorological factors. The measured concentrations vary from 0.005 ng m⁻³ at the south pole to more than 150 ng m⁻³ in the urban areas.

The dissolved chromium concentrations in the ocean are of the same order, from 150 ng l⁻¹ in the global ocean surface to 350 ng l⁻¹ in the deep waters of the Pacific ocean. These

particularly similar concentrations are also observed in the seas and coastal areas.

Riverine waters are in general non contaminated in their dissolved phase, but sometimes very high concentrations are observed in riverine and estuarine suspended particles and sediments.

Chromium is not concentrated to a great extent by the living organisms in the natural environment. The concentrations are generally about several mg kg⁻¹ in the plankton, as in the invertebrates and fishes. However, in several cases of acute contamination, levels of several hundreds of mg kg⁻¹ are observed in mussels.

4.1 - Atmosphère

Dans l'atmosphère, le chrome provient d'une grande variété de sources naturelles et anthropiques. A chaque instant et en chaque lieu, la quantité de chrome dans l'atmosphère dépend de l'historique des émissions (intensité, fréquence), de la proximité des sources et des facteurs météorologiques (intensité et direction des vents, intensité et fréquence des précipitations) qui déterminent respectivement les flux d'apport et d'enlèvement de chrome atmosphérique.

La proximité des sources est le facteur dominant puisque l'on observe un gradient de concentration depuis les centres urbains jusqu'aux régions continentales les plus éloignées (Tableau 5). Les facteurs d'enrichissement varient de 1 à 57, ce qui montre que le chrome est un élément relativement peu enrichi dans les particules atmosphériques, comparé à des éléments comme le cadmium et le plomb qui peuvent atteindre des valeurs supérieures à 3000 (Chester et Murphy, 1990).

région	concentration (en ng m ⁻³)	EF
zones urbaines		
- Etats - Unis	20 (4 - 157)	
- Canada	13	10 (0,5 - 25)
- Europe	30 (4,6 - 78)	
zones rurales	4 (0,2 - 20)	10 (0,4 - 57)
régions continentales non urbanisées	0,2 - 0,6	3,8 (1 - 6)

Tableau 5 - Concentration en chrome et facteur d'enrichissement (EF) dans l'atmosphère continentale ; données recueillies par Nriagu *et al.* (1988).

Les teneurs en chrome atmosphérique dans les régions marines décroissent depuis les mers côtières jusqu'aux régions les plus éloignées des continents, du nord vers le sud, et de l'Atlantique vers le Pacifique (Tableau 6). Les plus faibles concentrations se situent au pôle Sud (0,005 - 0,013 ng m⁻³), alors que l'on note des niveaux de 0,03 à 0,07 ng m⁻³ dans les régions arctiques (Nriagu *et al.*, 1988).

4.2 - Eaux

4.2.1 - Océans

Les études concernant la distribution du chrome dissous dans l'océan montrent que les concentrations se situent dans une gamme assez réduite, depuis 150 ng l⁻¹ à la surface de l'océan, où l'activité planctonique a extrait une partie de cet élément, jusqu'à 350 ng l⁻¹ dans les eaux profondes de l'océan Pacifique. Cependant, les études de Nakayama *et al.* (1981 c) donnent des teneurs beaucoup plus

importantes dans l'océan Pacifique. Selon cet auteur, une majeure partie du chrome océanique se trouve sous forme Cr(III) complexé à la matière organique dissoute, forme chimique difficile à analyser et qui n'a pas été prise en compte par les différents

auteurs. Les études les plus récentes n'ayant pas abordé cette éventualité, nous nous bornons dans ce chapitre à citer les données de Nakayama comme des teneurs possibles mais non confirmées.

région	concentration (en ng m ⁻³)	E.F.
Atlantique nord (alizés du N-E)	10	1,4
Mer du nord	4,5	23
Mer d'Arabie	4,3	3
Méditerranée est	1,6	1,4
Atlantique nord (vents d'ouest)	0,49	8,4
(tropiques)	0,43	2,2
(Bermudes)	0,28	1,6
Atlantique sud (vents d'Ouest)	0,17	52
Pacifique Nord	0,09	3,5

Tableau 6 - Concentration en chrome et facteurs d'enrichissement (EF) dans les aérosols marins ; données recueillies par Chester et Murphy (1990).

Océan Atlantique : les teneurs mesurées en surface vont de 150 ng l⁻¹ dans les régions subtropicales (Jeandel et Minster, 1987) à 180 ng l⁻¹ dans le nord-ouest (Campbell et Yeats, 1981). Dans ces deux études, on rencontre la structure verticale décrite à la figure 8, les teneurs étant de l'ordre de 200 à 250 ng l⁻¹ dans les niveaux de fond. Cette augmentation, du même type que celle des silicates, est attribuée à un processus biogéochimique d'enlèvement - remobilisation (voir le chapitre "Biogéochimie"). Les auteurs s'accordent pour écrire que la plus grande partie du chrome est sous forme Cr(VI).

Océan Pacifique : les teneurs de surface sont du même ordre que dans l'Atlantique (Cranston, 1983 ; Murray *et al.*, 1983 ; Jeandel et Minster, 1987). Dans les eaux de fond, les teneurs en chrome sont significativement plus importantes que dans l'Atlantique, de l'ordre de 300 ng l⁻¹ (Murray *et al.*, 1983 ; Jeandel et Minster, 1987). Cet écart est dû à l'effet d'accumulation au cours du vieillissement des eaux du Pacifique, ce qui est observé aussi pour les sels nutritifs et pour tous les éléments impliqués dans des cycles de soustraction-remobilisation. Le chrome dans cet océan serait là encore essentiellement sous forme Cr(VI). Les teneurs mesurées par Nakayama

(1981 c) varient entre 400 ng l⁻¹ en surface et 600 ng l⁻¹ au fond, la proportion de Cr(III) complexé à la matière organique étant supérieure à 50 %.

Océan Indien : Les concentrations moyennes dans quelques stations du sud de l'océan Indien sont de l'ordre de 180 à 200 ng l⁻¹ (Jeandel, 1987), soit intermédiaires entre celles des eaux atlantiques et pacifiques.

4.2.2 - Mers et zones littorales

Il existe peu de variations dans les concentrations en chrome dissous dans les mers étudiées par rapport à celles mesurées dans les océans.

La *mer Méditerranée* présente des teneurs en chrome dissous légèrement supérieures à celle de l'Atlantique, de l'ordre de 160 à 180 ng l⁻¹ (Sherrell et Boyle, 1988 ; Ruiz-Pino *et al.*, 1990). Cependant, les profils verticaux ne présentent pas l'allure observée dans les océans d'enrichissement ou d'appauvrissement en profondeur, les teneurs au fond se situant entre 170 et 180 ng l⁻¹ (Ruiz-Pino *et al.*, 1990). Cette anomalie pourrait être due à la pauvreté en sels nutritifs dans ce bassin, et à un renouvellement rapide des eaux profondes. Un minimum de subsurface de l'ordre de 145 ng l⁻¹ est observé à Gibraltar, il est moins marqué au centre du bassin occidental et complètement estompé dans le bassin oriental (Jeandel et Minster, 1987). Les teneurs en chrome dissous augmentent vers l'est, avec un maximum de 250 ng l⁻¹ mesuré dans la mer Tyrrhénienne (Sherrell et Boyle, 1988). Selon ces mêmes auteurs, il existe un enrichissement en chrome des eaux de surface méditerranéennes comparativement aux eaux de surface atlantiques aussi appauvries en sels nutritifs. Des sources continentales pourraient être à l'origine de cet enrichissement.

Des concentrations ont été mesurées dans la *mer de Baffin* (Campbell et Yeats, 1981) ; elles sont du même ordre que celles estimées par ces mêmes auteurs dans l'Atlantique du Nord-Ouest.

La *mer du Japon* a été étudiée par Nakayama *et al.* (1981 c). On y rencontre des teneurs de l'ordre de 400 ng l⁻¹ dans les eaux de surface, un peu plus faibles dans les eaux intermédiaires et de l'ordre de 500 ng l⁻¹ dans les eaux de fond. Bien que ces niveaux soient très supérieurs à ceux mesurés par d'autres auteurs dans différentes régions marines, ils sont cependant du même ordre que les niveaux mesurés par Nakayama *et al.* dans le Pacifique.

Dans quelques études en zone côtière, les teneurs mesurées ne diffèrent que très peu des teneurs océaniques. Ainsi, Jeandel et Minster (1984) ont mesuré des concentrations de l'ordre de 140 ng l⁻¹ au large de la Bretagne (France), et Emerson *et al.* (1979) donnent des valeurs de 100 ng l⁻¹ au large de l'île de Vancouver (Canada). Cependant, la spéciation chimique du chrome dans ces deux régions diffère par rapport aux eaux océaniques : les proportions de Cr(III) peuvent atteindre 50 % du chrome total en Bretagne, et au large du Canada, le chrome se retrouve totalement sous forme Cr(III) dans les eaux anoxiques du fond.

4.2.3 - Fleuves

Il existe peu de données récentes sur la teneur en chrome dissous dans les fleuves. Les concentrations moyennes dans les lacs et les fleuves non contaminés sont de l'ordre de 1 à 2 µg l⁻¹. Cependant, il existe quelques exemples de contamination significative dans des régions industrialisées (Tableau 7).

localisation	Cr dissous (en $\mu\text{g l}^{-1}$)	références
Columbia (Etats-Unis)	0,2	Cranston & Murray (1980)
Saint - Laurent	0,73	Campbell & Yeats (1984)
Amazone	2,02	Gibbs ^a (1977)
Yukon	2,33	Gibbs ^a (1977)
Fleuves Indiens non contaminés (moyenne)	< 2	Handa (1988)
Danube (Autriche)	0,4 - 1	Schroll <i>et al.</i> ^a (1975)
Rhin (Suisse)	0,5	Heinrichs ^a (1975)
Gange	40	Handa (1988)
Rhin (aval de la Rhur)	11	Heinrichs ^a (1975)
	5 - 50	Van der Veen et Huizenga ^b (1980)

Tableau 7 - Concentration en chrome dissous dans quelques fleuves
^a cités par Förstner (1979 a); ^b cité par Moore et Ramamoorthy (1984).

4.3 - Matières en suspension et sédiments

4.3.1 - Matières en suspension fluviales et estuariennes

Le chrome est transporté dans les fleuves surtout sous forme particulaire. Cela provient, d'une part, de la forte teneur en chrome de la croûte terrestre (de l'ordre de 100 mg kg^{-1}), composante principale des particules détritiques et, d'autre part, de la faible solubilité de la forme Cr(III) qui a tendance à s'adsorber

sur toutes les surfaces. Les teneurs dans les particules des principaux fleuves sont indiquées au tableau 8. Elles sont plus élevées dans les fleuves traversant des zones industrialisées, mais ne reflètent qu'imparfaitement les niveaux de contamination. En effet, le chrome provenant de rejets directs est très rapidement piégé dans les sédiments au voisinage des sources, et n'est remis en suspension que d'une manière discontinue, à l'occasion de crues.

Fleuve	Cr (mg kg^{-1})	Fleuve	Cr (mg kg^{-1})
Amazone	193	Mékong	102
Colorado	82	Mississippi	72
Congo	175	Niger	150
Danube	100	Orinoco	70
Gange	71	Parana	90
Garonne	255	Saint-Laurent	270
Mackenzie	8,5	Yukon	115
Magdalena	136		

Tableau 8 - Teneur en chrome dans les particules des principaux fleuves ; données compilées par Martin et Meybeck (1979).

4.3.2 - Sédiments

Les teneurs en chrome dans les sédiments marins, de l'ordre de 60 à 100 mg kg⁻¹, sont similaires à celles de la croûte terrestre, ce qui reflète le caractère lithogénique de cet élément. Celui-ci est confirmé par les études de partition de ce métal (Loring, 1979) qui ont montré la dominance des mailles d'aluminosilicate comme hôte du chrome sédimentaire.

On rencontre des teneurs très élevées dans les sédiments fluviaux et estuariens sous influence de rejets industriels (Tableau 9), et dans les sédiments côtiers proches des sites industrialisés. Ainsi, on trouve des teneurs en chrome de 5 à 350 mg kg⁻¹ dans des sédiments sableux côtiers et de 5 à 3400 mg kg⁻¹ dans des sédiments vaseux sur la côte nord-américaine (NOAA, 1988).

Localisation	Cr (mg kg ⁻¹)
Qishon (Israël) ^a	650
Illinois (Etats - Unis) ^a	87
Saddle (Etats - Unis) ^a	1337
Estuaire de l'Ems (Pays - Bas) ^a	107
Estuaire du Rhin (Pays - Bas) ^a	642
Estuaire du Restronguet (Royaume - Uni) ^a	1060
Estuaire du Saint-Laurent (Canada) ^b	152
Estuaire de l'Acushnet (Etats - Unis) ^c	3200
Estuaire du Derwent (Australie) ^c	258

Tableau 9 - Teneur maximales en chrome dans les sédiments fluviaux et estuariens ;

^a cités par Moore et Ramamoorthy (1984) ; ^b Loring (1979) ;

^c cités par Förstner (1979 b).

4.4 - Organismes

4.4.1 - Plantes aquatiques

Le chrome n'est pas un contaminant significatif des tissus des plantes, sauf dans les zones spécifiques de rejets industriels. Ainsi, on trouve en général des concentrations allant jusqu'à 50 mg kg⁻¹ (poids sec) chez des espèces d'eau douce dans des zones industrialisées, alors que dans des zones non contaminées, elles excèdent rarement 5 mg kg⁻¹. Les concentrations chez les plantes marines sont en général supérieures à celles des espèces d'eau douce, indiquant peut-être une biodisponibilité supérieure de CrCl₆.

4.4.2 - Plancton

Le plancton ne concentre pas le chrome dans une proportion importante. Martin et Knauer (1973) donnent des teneurs inférieures à

1 mg kg⁻¹ dans les fractions organiques du plancton marin. Cependant, Kastner (1981) a trouvé des concentrations en chrome de l'ordre de 8 mg kg⁻¹ dans des tests siliceux de diatomées et Turekian *et al.* (1973) ont mesuré des concentrations de l'ordre de 4 à 5 mg kg⁻¹ dans des tests calcaires de ptéropodes. Ces valeurs indiquent que le chrome pourrait être incorporé aux squelettes planctoniques pendant leur élaboration.

4.4.3 - Invertébrés

Le chrome est facilement transféré aux invertébrés par la nourriture (Moore et Ramamoorthy, 1984). Les individus provenant d'eau douce contaminées ont des concentrations allant en général jusqu'à 25 mg kg⁻¹ (poids sec), alors que, dans les zones non contaminées, elles sont inférieures à 5 mg kg⁻¹. On rencontre des gammes de concentration similaires dans les eaux côtières et estua-

riennes. Contrairement à d'autres métaux, le chrome ne se concentre pas fortement dans des tissus spécifiques.

Du fait de son aire de répartition très répandue, et de sa nature euryhaline et sessile, la moule est l'espèce le plus souvent étudiée (Tableau 10). Sa teneur en chrome est en moyenne de l'ordre de 1 à 3 mg kg⁻¹ (poids sec), mais elle peut atteindre des valeurs très importantes dans les régions contaminées.

Dans la plupart des espèces, la nourriture est probablement une source de chrome plus importante que l'eau. L'incorporation est souvent dépendante de la température, et il existe ainsi un cycle saisonnier des niveaux de

chrome chez les populations naturelles (Karbe *et al.*, 1977 ; cité par Ramamoorthy, 1984). Le taux d'incorporation est plus important chez les espèces jeunes, et les niveaux déclinent avec l'âge, reflétant une rapide élimination.

4.4.4 - Poissons

Le chrome ne s'accumule pas normalement chez les poissons ; c'est pourquoi les teneurs sont faibles chez les espèces à la fois marines et d'eau douce capturées dans les sites industrialisés du monde. Les concentrations dans le muscle du poisson d'eau douce se situent en général au-dessous de 1 mg kg⁻¹ (poids sec). Les espèces marines collectées

concentration (mg kg ⁻¹ poids sec)		localisation	référence
2,04	(0,66 - 11)	Etats-Unis (ouest)	NOAA (1989)
1,80	(0,87 - 3,4)	Etats-Unis (est)	"
2,5	(2,2 - 2,8)	Etats-Unis (Alaska)	"
1,7	(0,8 - 3,2)	Pays-Bas	Vos et Hovens (1986)
3	(1,5 - 5)	Belgique	Meeus <i>et al.</i> (1983)
2,1	(0,4 - 21)	Allemagne ^a	Karbe <i>et al.</i> (1977)
2,1	(0,7 - 4)	France	Chiffolleau & Bonneau (1994)
12	(6,8 - 20,5)	Irlande (port)	Berrow (1991)
19,9	(4 - 49)	Norvège ^a	Lande (1977)
4,0	(1,9 - 10,6)	Irlande du Nord	Gault <i>et al.</i> (1983)
317		Irlande du Nord ^b	"

Tableau 10 - Concentration en chrome chez la moule *Mytilus edulis* de différentes régions ; ^a site industrialisé, ^b rejet de tannerie.

dans des zones industrialisées ont souvent des teneurs légèrement supérieures à celles mesurées dans des espèces d'eau douce. Cependant, elles excèdent rarement 3 mg kg⁻¹ (poids sec), bien que l'on ait mesuré des concentrations de l'ordre de 4 à 6 mg kg⁻¹ (poids humide) chez la plie et le hareng en mer d'Irlande (Murray et Portmann, 1984) et de 6 mg kg⁻¹ (poids sec) chez le poisson-lézard en Méditerranée est (Hornung et Ramelow, 1987).

4.4.5 - Mammifères

Les niveaux de chrome chez les mammifères marins sont généralement bas (Thompson, 1990). Les concentrations mesurées sont inférieures à 1 mg kg⁻¹ (poids humide) dans tous les tissus. McClurg (1984) indique cependant une teneur en chrome de 3,7 mg kg⁻¹ dans des tissus du foie de phoque provenant de l'Antarctique.

CHAPITRE 5

TRAITEMENTS

Traitement biologique	37	Congélation	38
Précipitation.....	37	Échange d'ions.....	38
Adsorption.....	38	Séparation sur membranes.....	38
Évaporation.....	38	Conclusion.....	38

Le chrome est utilisé dans de nombreux types d'industries. De ce fait, les effluents contaminés peuvent provenir d'une multitude de sources, et peuvent contenir une gamme très large de concentration soit de Cr(III), soit de Cr(VI) et parfois des deux formes chimiques. Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en oeuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes. Ce chapitre passe donc en revue les différents traitements connus actuellement, et est inspiré de l'article de Beszedits (1988). Le lecteur pourra donc se référer à celui-ci pour de plus amples détails.

5.1 - Traitement biologique

La mise en oeuvre des boues activées est le plus utilisé des traitement biologiques. Cependant, l'efficacité du traitement varie d'environ 70 à 90 % pour le Cr(III) jusqu'à 20 % pour le Cr(VI). Il semble donc souhaitable de réduire le Cr(VI) en Cr(III) avant le traitement.

5.2 - Précipitation

La précipitation chimique est le procédé le plus communément utilisé pour réduire la teneur en métaux lourds des effluents. Cependant, bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du pH autour de la neutralité, le Cr(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en Cr(III) est donc nécessaire et est en général effectuée par addition de SO₂ gazeux à pH bas. La réduction de Cr(VI) peut aussi être effectuée par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de fer et un courant électrique pour générer des ions Fe(II) qui réduisent le Cr(VI) en Cr(III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe(III) et Cr(III) précipitent sous forme d'hydroxydes. La précipitation peut être effectuée par addition de sulfure de fer. Dans ce procédé, les ions sulfure agissent comme réducteur des formes Cr(VI), et à pH alcalin, le chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement avec des ions ferreux.

5.3 - Adsorption

Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption sur du charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr(VI) serait réduit à la surface du carbone, le Cr(III) produit s'adsorbant beaucoup plus que le Cr(VI). Ce procédé peut être remplacé par un procédé mixte mettant en oeuvre du charbon actif et des boues activées, l'avantage étant que le charbon ajouté offre un environnement beaucoup plus favorable au développement des micro-organismes. A-côté du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grande affinité pour le chrome, peuvent être ajoutés aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, de l'argile ou des zéolites, peu coûteux et disponibles en toute proportion.

5.4 - Evaporation

Utilisée dans l'industrie de l'électroplacage, cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel. Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échange d'ions, filtration, adsorption.

5.5 - Congélation

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500 fois moins concentré que l'effluent de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrat de métaux est recyclable dans la production.

5.6 - Echange d'ions

Les procédés d'échanges d'ions peuvent être accomplis en batches ou en colonnes. On utilise en général des résines cationiques pour récupérer le Cr(III) et une résine anionique pour récupérer le Cr(VI). Dans cette

technique, le chrome est récupérable par régénération des résines et peut être recyclé.

5.7 - Séparation sur membranes

La technique d'osmose inverse est un procédé qui sépare un liquide en un perméat purifié et un flux de concentrat par perméation sélective au travers une membrane semi-perméable. Cette technique permet facilement la réutilisation du perméat.

L'électrodialyse est un procédé de séparation sur membrane qui est basée sur le transport sélectif d'ions à travers une membrane d'échanges sous l'influence d'un potentiel électrique au-travers de la membrane. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle.

CONCLUSION

L'industrie rejette des quantités considérables de chrome dans l'atmosphère et les eaux continentales, le réceptacle final étant le milieu marin. Les études menées sur sa distribution en milieu côtier montrent qu'il existe dans certaines régions une contamination significative aussi bien des sédiments que des organismes vivants. En conséquence, vu la toxicité de cet élément, il semble très important de poursuivre les recherches sur la spéciation chimique de cet élément afin de mieux comprendre son comportement en milieu marin.

BIBLIOGRAPHIE

- BAES, C.F. & MESMER, R.E. 1976. *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience, New-York. p. 211-220.
- BAUMGARTNER, A. & REICHEL, E. 1975. *The World Water Balance : Mean Annual Global, Continental and Maritime Precipitation, Evaporation and Run-off*. Elsevier, Amsterdam.
- BERROW, S.D. 1991. Heavy metals in sediments and shellfish from Cork Harbour, Ireland. *Mar. Pollut. Bull.*, **22** (9) : 467-469.
- BESZEDIS, S. 1988. Chromium removal from industrial wastewaters. In : *Chromium in the Natural and Human Environment*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.
- BRULAND, K.W. 1983. Trace elements in sea-water. In : *Chemical Oceanography*, Vol. 8, Chap. 45. RILEY, J.P. & CHESTER, R. Eds. Academic Press, New-York. 398 pp.
- BUAT-MENARD, P. 1986. The ocean as a sink for atmospheric particles. In : *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. BUAT-MENARD, P. Ed. NATO ASI serie. Reidel Publ. Co., Dordrecht. 325 pp.
- CAMPBELL, J.A. & YEATS, P.A. 1981. Dissolved chromium in the Northwest Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53** : 427-433.
- CAMPBELL, J.A. & YEATS, P.A. 1984. Dissolved chromium in the St. Lawrence estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **19** : 513-522.
- CHESTER, R., MURPHY, K.J.T., TOWNER, J. & THOMAS, A. 1986. The partitioning of elements in crust-dominated marine aerosols. *Chem. Geol.*, **54** : 1-15.

- CHESTER, R. & MURPHY, K.J.T. 1990. Metals in the marine atmosphere. In : *Heavy Metals in the Marine Environment*. FURNESS, R.W. & RAINBOW, P.S. Eds. CRC Press, Boca Raton. 256 pp.
- CHIFFOLEAU, J.F. & BONNEAU, C. 1994. Chromium content in French coastal mussels and oysters. *Mar Pollut. Bull.*, sous presse.
- CRANSTON, R.E. 1983. Chromium in Cascadia Basin, northeast Pacific Ocean. *Mar. Chem.*, **13** : 109-125.
- CRANSTON, R.E. & MURRAY, J.W. 1980. Chromium species in the Columbia River and estuary. *Limnol. Oceanogr.*, **25** (6) : 1104-1112.
- De YOUNG, J.H., LEE, M.P. & LIPIN, B.R. 1984. *International Strategic Minerals Inventory Summary Report - Chromium*. U.S. Geological Survey Circular 930-B, U.S. Department of the Interior, Washington, DC. 41 pp.
- EDMOND, J.M., MEASURES, C., MANGUM, B., GRANT, B., SCLATER, F.R., COLLIER, R., HUDSON, A., GORDON, L.I. & CORLISS, J.B. 1979. On the formation of metal rich deposits at ridge crests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46** : 19-30.
- EMERSON, S., CRANSTON, R.E. & LISS, P.S. 1979. Redox species in a reducing fjord : equilibrium and kinetic considerations. *Deep-Sea Res.*, **26 A** : 859-878.
- FOERSTNER, U. 1979 a. Metal concentrations in river, lake, and ocean waters. In : *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. FOERSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. Eds. Springer Verlag, Berlin. 486 pp.
- FOERSTNER, U. 1979 b. Metal pollution assessment from sediment analysis. In : *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. FOERSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. Eds. Springer Verlag, Berlin. 486 pp.
- GAILLARD, J.F., JEANDEL, C., MICHARD, G., NICOLAS, E. & RENARD, D. 1986. Interstitial water chemistry of Villefranche bay sediments : trace metal diagenesis. *Mar. Chem.*, **18** : 233-247.
- GAULT, N.F.S., TOLLAND, E.L.C. & PARKER, J.G. 1983. Spatial and temporal trends in heavy metal concentrations in mussels from Northern Ireland coastal waters. *Mar. Biol.*, **77** (3) : 307-316.
- GIBBS, R.J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **88** : 829-943.
- HANDA, B.K. 1988. Occurrence and distribution of chromium in natural waters of India. In : *Chromium in the Natural and Human Environment*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.
- HEINRICHS, H. 1975. Die Untersuchung von Gesteinen und Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb und Bi mit der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektralphotometrie. *Diss. Univ. Göttingen*.
- HEM, J.D. 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41** : 527-538.
- HOLDWAY, D.A. 1988. The toxicity of chromium to fish. In : *Chromium in the Natural and Human Environment*. NRIAGU, J. O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.

- HORNUNG, H. & RAMELOW, G.J. 1987. Distribution of Cd, Cr, Cu and Zn in Eastern Mediterranean fishes. *Mar. Pollut. Bull.*, **18** (1) : 45-49.
- JEANDEL, C. 1987. Cycles biogéochimiques océaniques du chrome et du vanadium. *Thèse de doctorat d'Etat*. Université Paris VII. 264 pp.
- JEANDEL, C. & MINSTER, J.F. 1984. Isotope dilution measurements of inorganic chromium (III) and total chromium in seawater. *Mar. Chem.*, **14** : 347-364.
- JEANDEL, C. & MINSTER, J.F. 1987. Chromium behavior in the ocean : global versus regional processes. *Global Biogeochemical cycles*, **1** (2) : 131-154.
- KARBE, L., SCHNIER, C.H. & SIEWERS, H.O. 1977. Trace elements in mussels (*Mytilus edulis*) from coastal areas of the North Sea and the Baltic. Multielement analyses using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **37** : 927-943.
- KASTNER, M. 1981. Authigenic silicates in deep-sea sediments : formation and diagenesis. In : *The sea*, Vol. 7. EMILIANI, C. Ed. Wiley & sons, New-York. 939 pp.
- LANDE, E. 1977. Heavy metal pollution in Trondheimsfjorden, Norway, and the recorded effects on the fauna and flora. *Environ. Pollut.*, **6** : 187-197.
- LORING, D.H. 1979. Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St. Lawrence. *Can. J. Earth Sci.*, **16** : 1196-1209.
- LOUITT, M., BREMER, P. & AISLABIE, J. 1988. The significance of the interactions of chromium and bacteria in aquatic habitats. In : *Chromium in the Natural and Human Environments*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.
- McCLURG, T.P. 1984. Trace metals and chlorinated hydrocarbons in Ross seals from Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, **15** : 384.
- MARTIN, J.H. & KNAUER, G.A. 1973. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37** : 1639-1653.
- MARTIN, J.M. & MEYBECK, M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, **7** : 173-206.
- MAYER, L.M. & SCHICK, L.L. 1981. Removal of hexavalent chromium from estuarine waters by model substrates and natural sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **15** : 1482-1484.
- MAYER, L.M., SCHICK, L.L. & CHANG, C.A. 1984. Incorporation of trivalent chromium into riverine and estuarine colloidal material. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** : 1717-1722.
- MEEUS-VERDINNE, K., VAN CAUTER, R. & DE BORGER, R. 1983. Trace metal content in Belgian coastal mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, **14** (5) : 198-199.
- MEYBECK, M. 1977. Dissolved and suspended matter carried by rivers : composition, time and space variations, and world balance. In : *Interaction between sediments and fresh waters*. GOLTERMAN, H.L. Ed. Junk and Pudoc, Amsterdam, p. 25-32.

- MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. *Heavy Metals in Natural Waters. Applied and Monitoring Assessment*. De SANTO, R.S. Ed. Springer Verlag, New-York. 268 pp.
- MURRAY, A.J. & PORTMANN, J.E. 1984. Metals and organochlorine pesticide and PCB residues in fish and shellfish in England and Wales in 1976 and trends since 1970. *Aquat. Environ. Monit. Rep., MAFF Direct. Fish. Res.*, Lowestoft, 5.
- MURRAY, J.W., SPELL, B. & PAUL, B. 1983. The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific ocean. In : *Trace metals in seawater*. WONG, C.S. et al. Eds. NATO Conference Serie. Plenum Press, New-York. 920 pp.
- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S., TOKORO, H. & FUJINAGA, T. 1981 a. Chemical speciation of chromium in sea water. Part 1 - Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium (III). *Anal. Chim. Acta*, **130** : 289-294.
- NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S. & FUJINAGA, T. 1981 b. Chemical speciation of chromium in sea water. Part 2 - Effects of manganese oxides and reducible organic materials on the redox processes of chromium. *Anal. Chim. Acta*, **130** : 401-404.
- NAKAYAMA, E., TOKORO, H., KUWAMOTO, T. & FUJINAGA, T. 1981 c. Dissolved state of chromium in seawater. *Nature*, **290** : 768-770.
- NOAA 1988. A summary of selected data on chemical contaminants in sediments collected during 1984, 1985, 1986, and 1987. *NOAA Technical memorandum*, NOS OMA 44, Rockville, MD.
- NOAA 1989. Summary of data on tissue contamination from the first three years (1986-1988) of the mussel watch project. *NOAA Technical Memorandum*, NOS OMA 49, Rockville, MD.
- NRIAGU, J.O. 1988. Production and uses of chromium. In : *Chromium in the Natural and Human Environment*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.
- NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M., MILFORD, J.B. & DAVIDSON, C.I. 1988. Distribution and characteristic features of chromium in the atmosphere. In : *Chromium in the Natural and Human Environment*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley Interscience, N-Y. 571 pp.
- OSTERBERG, C., CUSTHALL, N. & CRONIN, J. 1965. Chromium-51 as a radioactive tracer of Columbia River water at sea. *Science*, **150** : 1585-1587.
- PACYNA, J.M. 1986. Emission factors of atmospheric elements. In : *Toxic Metals in the Atmosphere*. NRIAGU, J.O. & DAVIDSON, C. Eds. Wiley & sons, New-York. p 1-32.
- PACYNA, J.M. & NRIAGU, J.O. 1988. Atmospheric emissions of chromium from natural and anthropogenic sources. In : *Chromium in the Natural and human Environment*. NRIAGU, J.O. & NIEBOER, E. Eds. Wiley-Interscience, New-York. 571 pp.
- RUIZ-PINO, D.P., JEANDEL, C., BETHOUX, J.P. & MINSTER, J.F. 1990. Are the trace metal cycles balanced in the Mediterranean Sea ? *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology (Global and Planetary Change Section)*, **82** : 369-388.
- SCHROLL, E., KRACHSBERGER, H. & DOLEZEL, P. 1975. Hydrogeochemisches Untersuchungen des Donauwassers in Österreich in den Jahren 1971 und 1972. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, **44** : 492-514.

-
- SECRETARIAT D'ETAT A L'ENVIRONNEMENT 1990. *Cartographie de la pollution industrielle - Principaux rejets industriels*. Edité par le service de l'environnement industriel, Direction de l'eau et de la prévention des pollutions et des risques. Septembre 1990. 59 pp.
- SHERRELL, R.M. & BOYLE, E.A. 1988. Zinc, chromium, vanadium and iron in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, **35** (8) : 1319-1334.
- SMILLIE, R.H., HUNTER, K. & LOUTIT, M.W. 1981. Reduction of chromium (VI) by bacterially produced hydrogen sulphide in a marine environment. *Water Res.*, **15** : 1351-1354.
- THOMPSON, D.R. 1990. Metal levels in marine vertebrates. In : *Heavy Metals in the Marine Environment*. FURNESS, R.W. & RAINBOW, P.S. Eds. CRC Press, Boca Raton. 256 pp.
- TUREKIAN, K.K., KATZ, A. & CHAN, L. 1973. Trace element trapping in pteropod tests. *Limnol. Oceanogr.*, **18** : 240-249.
- VAN DER VEEN, C. & HUIZENGA, J. 1980. Combatting river pollution taking the Rhine as an example. *Progress in Water Technology*, **12** : 1035-1059.
- VOS, G. & HOVENS, J.P.C. 1986. Chromium, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, cadmium, mercury and lead in Dutch fishery products, 1977 - 1984. *Sci. Tot. Environ.*, **52** : 25-40.
- YAMAZAKI, H., GOHDA, S. & NISHIKAWA, Y. 1980. Chemical forms of chromium in natural waters - Interaction of chromium (III) and humic substances in natural waters. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **35** : 233-240.

Imprimé par INSTAPRINT S.A.
1-2-3, levée de la Loire - LA RICHE - B.P. 5927 - 37059 TOURS Cedex
Tél. 47 38 16 04

Dépôt légal 4^{ème} trimestre 1994

