

P 502/1

Découvrez plus de documents
accessibles gratuitement dans [Archimer](#)

2 NOV. 1976



Publications du
CENTRE NATIONAL POUR L'EXPLOITATION DES OCEANS
(C N E X O)
Série: Rapports scientifiques et techniques

N° 22 - 1976

POLLUTION CHIMIQUE DES ESTUAIRES :
ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES

par

J.M. MARTIN, M. MEYBECK,
F. SALVADORI, A. THOMAS



C N E X O

Rapport Scientifique et Technique N° 22

POLLUTION CHIMIQUE DES ESTUAIRES :
ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES
Revue bibliographique arrêtée en juin 1974

par

J.M. MARTIN, M. MEYBECK, F. SALVADORI,
A.J. THOMAS

Laboratoire de Géologie Dynamique
Université de Paris VI
Place Jussieu PARIS Ve

Nouvelle adresse :

Laboratoire de Géologie
Ecole Normale Supérieure
46, rue d'Ulm PARIS Ve

AVANT - PROPOS

La littérature scientifique traitant de la pollution chimique des estuaires est caractérisée par l'extrême diversité des organismes concernés et par la multiplicité de documents difficilement accessibles (rapports internes, publications régionales, etc...). Il nous a semblé utile de rassembler des éléments d'information épars, de synthétiser les connaissances déjà acquises et de mettre en évidence les principales lacunes. Faute d'une information suffisamment étendue sur les effets d'autres polluants, nous nous sommes limités à quelques grands groupes de composés chimiques susceptibles d'altérer la qualité du milieu estuarien : les oligoéléments métalliques et les radionuclides, les pesticides et les diphényles chlorés (PCB), enfin la matière organique et les composés nutritifs azotés et phosphorés. On trouvera néanmoins en annexe les quelques références que nous avons trouvées sur la pollution par certains composés organiques de synthèse, par les fluorures, par les rejets d'industries diverses, etc... Nous avons volontairement laissé de côté le problème de la prévention et de la lutte contre la pollution ainsi que leurs aspects socio-économiques.

Pour chaque type de polluant (chapitres II, III, IV, V) nous avons essayé de préciser les concentrations naturelles rencontrées dans le milieu estuarien, les origines de la pollution, les agents vecteurs du polluant et son comportement physico-chimique, enfin l'impact de la pollution sur les organismes estuariens. Le premier chapitre décrit le comportement schématique d'un polluant quelconque dans l'estuaire, ce qui servira de guide pour les études suivantes plus spécifiques, ainsi qu'une approche générale de la pollution en fonction du type d'estuaire considéré. Les essais de modélisation de la pollution seront examinés au chapitre VI. Enfin un dernier chapitre fait le point des principaux résultats acquis mais surtout des lacunes encore trop nombreuses qui subsistent, en particulier sur le comportement géochimique des polluants et leur impact sur les organismes estuariens.

Toute étude bibliographique est forcément limitée et nous n'avons pris en considération que les publications dont nous avons eu connaissance avant juin 1974.

Comme on le verra, une grande partie du matériel bibliographique dont nous nous sommes servis provient de pays où la recherche sur les estuaires est très avancée, en particulier des Etats-Unis et de la Grande-Bretagne. Nous avons en effet procédé à une enquête systématique auprès des principaux laboratoires et organismes susceptibles de travailler sur le sujet et les réponses sont surtout parvenues de ces deux pays. Faute de documents, on ne trouvera pas de résultats

d'études effectuées dans certains pays pourtant à large vocation océanographique comme l'U.R.S.S. Nous donnons en annexe la liste de ces laboratoires et organismes étrangers. Comme une enquête approfondie sur la recherche française dans le domaine estuarien est actuellement menée par le CNEXO et l'Union des Océanographes de France, nous n'avons pas jugé nécessaire de faire figurer les laboratoires français dans cette liste.

Comme il était indispensable d'illustrer ce rapport, nous avons sélectionné les figures les plus typiques des documents discutés. Toutes ces figures ont été redessinées, parfois après simplification, et il nous est un agréable devoir de remercier ici les auteurs et les éditeurs qui en ont autorisé l'emploi.

Enfin, nous tenons à remercier vivement tous les laboratoires et organismes qui nous ont fourni une aide essentielle en nous envoyant leurs documents souvent non publiés, ainsi que Messieurs Gatelier, de l'I.F.P., et Migniot du L.C.H.F., pour leurs utiles critiques de certaines parties de ce travail, et Madame J. Tessier du Centre de Recherches Géodynamiques de Thonon-les-Bains pour le dessin des figures.

Cette étude a été réalisée grâce au soutien financier du CNEXO envers lequel nous sommes particulièrement redevables, dans le cadre du Département Lutte contre la Pollution.

Chapitre I

L'ESTUAIRE ET LA POLLUTION

	Pages
SCHEMA GLOBAL DU COMPORTEMENT D'UN POLLUANT DANS LE SYSTEME ESTUARIEEN	
I.1 - Terminologie	4
I.2 - Entrée et sortie du polluant dans le système estuarien	9
I.3 - Comportement du polluant dans le système estuarien	10
 TYPES D'ESTUAIRES ET POLLUTION	
I.4 - Principaux types d'estuaires	19
I.5 - Structure de l'estuaire et pollution	30
I.6 - Influence des facteurs physiques sur la pollution estuarienne	36
I.7 - Importance des zones marginales de l'estuaire.	39

Chapitre I

L'ESTUAIRE ET LA POLLUTION

A - SCHEMA GLOBAL DU COMPORTEMENT D'UN POLLUANT DANS LE SYSTEME ESTUARIEN

Toute étude du comportement d'un polluant dans le système estuarien devrait pouvoir répondre aux questions suivantes :

- d'où proviennent les éléments ?
- sous quelle forme chimique ?
- quel est leur devenir dans le système ?
- l'estuaire est-il piège ou relais ?
- quels sont les mécanismes des réactions et interactions dans chaque phase ?
- quels sont les processus de transfert et d'accumulation et leur rôle respectif dans les différentes phases ?

La réponse à ces questions ne peut être donnée qu'en adoptant une approche du problème assez complexe. C'est cette méthodologie qui est présentée ici. Elle résulte de l'ensemble des études de pollutions que nous avons vues et des caractéristiques spécifiques du milieu estuarien. Cette approche doit être considérée comme un guide car pratiquement les études de pollutions estuariennes n'ont pas cette exhaustivité, les études étant toujours plus poussées dans certaines directions.

Avant d'aborder le schéma général du cheminement d'un polluant dans l'estuaire il est nécessaire de préciser les termes qui seront sans cesse employés par la suite : estuaire, pollution, polluant.

I.1 - TERMINOLOGIE

I.1.1 - Estuaire

Le terme est utilisé dans des acceptions variées, plus ou moins limitatives. L'interaction des fleuves et de l'océan présente des modalités très variées

que l'on peut qualifier d'estuariennes, au sens large. Dans son sens commun cependant, ce terme évoque l'aboutissement ultime d'un fleuve à l'océan (estuaire au sens strict). Si dans une optique hydrodynamique il est plus profitable d'opter pour une acception restrictive comme celle de W.M. CAMERON et D.W. PRITCHARD (1963), l'étude de la pollution estuarienne peut s'appliquer sans inconvénient à toutes les zones où l'on rencontre une large gamme de salinités ou/et une circulation à la fois influencée par les eaux douces et l'océan. Toutefois, bien qu'un grand nombre des processus que l'on va évoquer puisse être rencontrés dans les estuaires au sens large, les documents qui ont servi à établir cette étude traitent dans leur grande majorité des estuaires au sens strict.

Il nous faut maintenant délimiter l'estuaire vers l'aval et vers l'amont. L'estuaire peut être divisé en deux sous-ensembles : en aval l'estuaire s.s. affecté par les variations salines, et en amont la zone comprise entre la limite de la marée saline et celle de la marée dynamique, que certains qualifient de "rivière à marée" (D.W. PRITCHARD, 1969). Cette dernière zone, trop souvent oubliée dans de nombreuses études, présente pourtant un type de circulation propre qui la différencie nettement du fleuve proprement dit (la raison principale de cet oubli est le manque de ce traceur naturel et commode qu'est la salinité). On peut ajouter que beaucoup de villes importantes, établies en amont de l'estuaire, sont précisément situées dans cette zone. En fait, la détermination précise de la limite de la marée saline pose quelques problèmes délicats qui ne seront pas abordés en détail (voir entre autres P.C. MANGELSDORF Jr., 1967 et paragraphe I.3.5).

La délimitation aval de l'estuaire pose le problème de ces zones à circulation peu typiquement estuarienne mais où les salinités sont notablement diluées par les apports fluviaux. Dans la mesure où une ligne de côte semi-fermée restreint de façon importante leur communication avec la mer, nous les considérerons comme estuariennes. La limite aval sera donc la région des eaux franchement marines. Malgré ses particularités, la Baltique, par exemple, est bien une zone où les problèmes de pollution sont d'ordre estuarien.

Afin de pouvoir décrire les interactions entre l'estuaire et son milieu, on sera amené à parler fréquemment de "*système estuarien*". Les facteurs externes à ce système ne seront considérés que comme des conditions aux limites. On ne cherchera pas à étudier en détail ce qui s'y passe. Outre les eaux de l'estuaire et leur contenu inerte et vivant, le système estuarien comprendra l'atmosphère proche et les sédiments superficiels.

Le système estuarien sera subdivisé en plusieurs phases dont les éléments constitutifs auront un comportement commun. On cherchera à discerner les réactions qui auront lieu à l'intérieur d'une phase et les interactions entre les phases elles-mêmes. Elles seront :

- la phase aqueuse (incluant les éléments dissous)
- la phase en suspension (organique et minérale)
- la phase sédimentaire (déposée)
- la phase atmosphérique
- la phase biologique (êtres vivants, pélagiques et benthiques).

L'une des difficultés majeures des études estuariennes est la mise en évidence des interactions entre ces diverses phases. On constatera fréquemment dans

la suite qu'une modification apportée à l'une des phases a des retentissements dans une autre.

I.1.2 - Polluant et pollution

La notion de polluant, que l'on peut définir de plusieurs façons ne se superpose pas toujours à la notion de pollution. Un élément (ou un composé chimique) sera considéré ou non comme polluant selon sa concentration.

Notion de seuil dangereux

L'élément est jugé polluant si sa concentration dépasse un seuil. Une telle définition se heurte à plusieurs objections :

- Le seuil sera spécifique et il sera difficile de parler de seuil pour l'ensemble de la phase biologique.

- Cette notion de seuil sous-entend une toxicité. On sera donc amené à considérer comme non-polluant tout élément dont les effets toxiques sont inconnus. Dans l'état actuel de ces connaissances, on serait rassuré à bon compte sur les dangers de nombreux polluants.

- Pour une espèce et un élément donnés, en supposant les effets toxiques connus, le seuil sera parfois une fonction de paramètres indépendants de l'élément toxique lui-même : c'est le problème des synergies.

Notion de niveau naturel

Une autre possibilité est de considérer comme polluant tout élément qui présente une concentration supérieure à sa concentration naturelle dans un système non pollué.

- Un cas simple est celui des éléments étrangers au système. Quelle que soit leur concentration, ils sont polluants. (par exemple : radio-éléments artificiels, pesticides).

- Le cas des éléments familiers au système est plus délicat. En effet, l'estuaire est borné par deux ensembles naturels (fleuve et océan) où les concentrations de beaucoup d'éléments diffèrent. De plus, alors que les variations chimiques qui affectent l'océan ont des périodicités souvent longues, le milieu fluvial est rapidement variable. Il peut alors être difficile de déterminer un "niveau naturel moyen" caractéristique de l'estuaire.

Dans l'estuaire, tout processus accentuant l'immixtion du milieu marin dans le fleuve (ou réciproquement) constitue une forme de pollution. On limite généralement l'emploi de ce terme aux cas où ce processus est induit par l'action de l'homme bien que le même résultat puisse être dû à un phénomène naturel. C'est ainsi qu'une sécheresse exceptionnelle, en réduisant à l'excès le débit fluvial, pourra conduire à une invasion de l'estuaire par les eaux marines qui introduiront des prédateurs marins nuisibles à l'ostréiculture, (B.J. COPELAND, 1966). Des excès de pompage à des fins d'irrigation mettraient en jeu le même mécanisme, qui serait alors qualifié de pollution. De même, le rejet à l'amont de l'estuaire d'une quantité de chlorures aboutissant à une concentration de 19 g/l (qui serait naturelle en milieu marin) dans des eaux par ailleurs faiblement salines constituerait

manifestement une pollution.

On voit donc à l'aide de ces exemples qu'il peut y avoir pollution même quand la concentration de l'élément ne dépasse pas son niveau naturel dans l'un des ensembles limitant le système estuarien.

Cette notion de niveau naturel, particulièrement complexe dans le cas des estuaires est cependant plus sûre que celle de seuil dangereux. Pour l'appliquer, on pourra alors se référer aux conditions naturelles moyennes (c'est-à-dire concentration moyenne et gamme de variation) relatives à une section déterminée de l'estuaire. On obtiendra ainsi une série de valeurs critiques (seuils) tout au long du système ; toute concentration d'un élément localement supérieure permettra de le considérer comme polluant.

En pratique, on pourra se référer à la "*droite de dilution théorique*" de l'élément qui, à partir de ses teneurs dans le fleuve et en mer, permet de déterminer sa concentration pour une salinité moyenne donnée, dans la mesure où cet élément n'est pas susceptible d'être éliminé de la phase aqueuse par un processus autre que la dilution.

On voit que cette notion suppose une connaissance préalable des répartitions de chacun des éléments ou composés chimiques familiers au système estuarien en fonction des paramètres essentiels de l'estuaire (salinité, par exemple).

Pollution par défaut

Un grand nombre d'éléments naturels se retrouvent intégrés dans les organismes vivants. Non seulement leur excès peut être nuisible, mais aussi quelquefois leur défaut. On est ainsi conduit à introduire la notion d'optimum : il s'agit de la gamme des concentrations favorables à la vie. N. DEE et al. ont procédé à de telles évaluations quantifiées pour la vie aquatique. E.J. PERKINS (1974, chap. 14) a également développé cette idée qui l'a conduit à envisager de part et d'autre d'une gamme de concentrations souhaitables ("zone de tolérance" encadrant un optimum), une "zone de pénurie" et une "zone de pollution" qui toutes les deux correspondent à l'inhibition d'un système biologique.

Cette pollution par défaut concerne les éléments ou composés nécessaires à la vie : éléments nutritifs, certains éléments majeurs (par exemple, Ca, Mg...), certains oligoéléments (Cu, Co, Fe, Mo...).

L'oxygène est l'élément type de la pollution par défaut. Un grand nombre de pollutions aboutissent à un déficit d'oxygène ; cet élément sera considéré comme un indicateur privilégié de la pollution.

En conclusion, on considérera comme *pollution* dans cette étude *tout processus, direct ou indirect, qui aboutit à une modification de l'équilibre moyen du système estuarien.*

Remarquons que l'homme peut fréquemment influencer sur l'équilibre naturel du système estuarien. Un exemple courant est l'aménagement hydraulique des fleuves. Mais il ne faut jamais oublier qu'une telle action à objectif limité (par exemple rétention et pompage des eaux douces à des fins d'irrigation), concernant une phase du système (généralement la phase aqueuse), aura des répercussions dans les autres phases du système. L'homme devra choisir consciemment entre les bénéfices obtenus et les dégâts provoqués (voir à ce sujet H.B. SIMMONS et F.A. HERRMANN, Jr., 1972).

Rappelons que cette étude est focalisée sur le système estuarien et que ce qui est meilleur pour l'estuaire n'est pas obligatoirement le meilleur pour les eaux littorales ou océaniques. Au contraire s'il était possible de piéger toute la pollution au niveau de l'estuaire, l'océan serait beaucoup moins contaminé. Là encore, l'homme est confronté à un problème de choix qu'il devra faire en connaissance de cause.

I.1.3 - Pollution chimique

La pollution susceptible d'affecter le système estuarien revêt plusieurs aspects :

- pollution thermique
- pollution microbiologique (bactérienne)
- rejets solides : boues, sédiments
dragages (recyclages)
déchets solides (plastiques, etc...)
- pollution chimique.

Le terme "chimique" peut s'appliquer à une très grande variété de produits, à la limite à toute forme de matière. Nous nous sommes limités à l'étude des produits suivants :

- hydrocarbures
- pesticides
- oligoéléments métalliques
- éléments nutritifs et oxygène.

Un grand nombre de produits couramment rejetés dans les estuaires (NTA, agents tensio-actifs, rejets des industries du papier etc...) ne seront pas traités pour eux-mêmes étant donné le nombre restreint d'informations à leur sujet. Les quelques références concernant ces types de pollution sont données en annexe.

Le problème de la lutte contre les pollutions ne sera pas abordé en tant que tel. On trouvera cependant dans cette étude un grand nombre d'informations qui permettront d'évaluer quantitativement les risques d'une pollution. Ceci permettra de comparer les inconvénients dus à l'emploi dans le milieu estuarien d'un produit éventuellement dangereux, aux avantages qu'on pense en retirer. Compte tenu du résultat de cette comparaison, on pourra sélectionner les objectifs prioritaires de la lutte anti-pollution et le genre de méthode à envisager.

L'aspect socio-économique de la pollution des estuaires et les problèmes graves de compatibilité des usages ne seront pas traités. On trouvera cependant des indications utiles, présentées sous une forme compacte et synthétique, dans les publications de B.H. KETCHUM (1971) et J.P. MALDWIN DRUMMOND (1973).

A titre d'exemple, on pourra consulter N. DEE et al., qui pour les eaux continentales ont établi de façon *quantitative* (en termes d'"Unités d'Impact sur l'Environnement") l'importance de 78 paramètres extrêmement variés, envisagée dans une optique de pollution de l'environnement, d'esthétique, d'intérêt humain et d'écologie aquatique et terrestre. Une telle entreprise adaptée au cas des estuaires serait certainement très profitable.

I.2 - ENTREE ET SORTIE DU POLLUANT DANS LE SYSTEME ESTUARIEN

I.2.1 - Génération de la pollution

Le comportement ultérieur du polluant dans l'estuaire et son impact sur les organismes estuariens seront bien souvent déterminés par l'origine de celui-ci. Bien souvent l'origine est multiple (pollution polygénique) : rejets d'eaux usées, pluviales, ménagères ou industrielles, lessivages des terrains agricoles, précipitations, traitements directs de l'estuaire par les pesticides, accidents lors du transport et du stockage des hydrocarbures etc... On s'efforcera de déterminer ces différentes contributions. Le véhicule de la pollution vers le système n'est pas toujours unique non plus. Citons :

- le ou les fleuves tributaires
- les eaux littorales
- les aquifères (cas mal connu, voir par exemple R.B. BIGGS et al. 1972)
- l'atmosphère
- les organismes estuariens (necton).

Dans beaucoup de cas, l'introduction se fera directement dans le système estuarien lui-même.

Le mode d'apport de la pollution au système estuarien est très variable dans l'espace et dans le temps.

Dans le cas d'une introduction directe, on distinguera :

- la distribution topographique des sources : *ponctuelles* (émissaire, égouts,...) ou *diffuses*
- leur situation verticale par rapport à la tranche d'eau : en *surface* ou près du *fond*.

Les caractéristiques du milieu estuarien sont essentiellement variables dans le temps et ces variations couvrent une vaste gamme qui va de la minute au siècle. Parmi les échelles de temps les plus importantes citons :

- périodicité des cycles biologiques essentiels
- rythmes saisonniers
- temps de transit des éléments et des eaux dans l'estuaire
- cycles des marées.

Par rapport à ces unités (qu'on devra définir dans chaque cas précis), on précisera si la pollution est :

- *continue*
- *intermittente* (périodicité moyenne ?)
- *instantanée*.

Pour être fructueuse, cette notion doit être rapportée aux unités de temps citées plus haut. En effet, selon l'échelle de temps caractéristique du problème posé une même pollution pourra être considérée comme continue ou instantanée. On parviendra généralement à réduire le problème à cette alternative dans la plupart des modèles.

Il est capital de préciser sous quelle forme bio-physico-chimique le polluant entre dans le système. Pour un même élément son comportement, les processus à considérer, les temps de réponse et l'impact même sur le milieu pourront

varier considérablement. Il pourra s'agir :

- d'un élément chimique simple (ions Cu^{++} , Cr^{6+} ...)
- d'un composé chimique, organique ou minéral (ex : méthylmercure)
- d'un élément associé à un support inerte (ex : pesticide adsorbé sur une argile)
- d'un élément associé à un organisme vivant (ex : plancton)
- d'un composé associé à un autre polluant (ex : pesticide concentré dans un film d'hydrocarbures), etc...

Si l'on appelle "polluant" l'élément et ce avec quoi il est associé, il ne faudra pas oublier que cette forme spécifique peut n'être que transitoire.

1.2.2 - Sortie du système

Le polluant quitte le système estuarien, cadre de cette étude, et son histoire se poursuit dans un ensemble différent :

- zone marine : littoral, plateau continental ou océan
- aquifère
- atmosphère
- êtres vivants (necton, oiseaux, poissons...).

Cette sortie n'a pas nécessairement lieu si le polluant, piégé, est par exemple neutralisé dans les sédiments superficiels de l'estuaire, à l'intérieur du système. On prendra toutefois garde au caractère parfois provisoire d'une telle fixation qui peut être remise en cause par certains phénomènes. On assistera alors à un *recyclage* du polluant, qui peut être produit par :

- des interactions au niveau de l'interface eau-sédiment
- des processus biologiques (rôle des organismes fouisseurs)
- des dragages (les volumes intéressés sont très importants).

On verra plus loin comment les recyclages internes peuvent être considérés comme un piègeage relatif influant sur le temps de sortie du système.

I.3 - COMPORTEMENT DU POLLUANT DANS LE SYSTEME

1.3.1 - Notions fondamentales de conservativité et de réactivité

Conservativité et non-conservativité

Lors de l'étude dans un modèle physique (hydraulique), de la propagation d'un traceur, on doit s'assurer que l'éventuel défaut de matière constaté en aval du système n'est pas dû à l'intervention d'un phénomène non prévu par l'étude plutôt qu'aux phénomènes de diffusion envisagés.

D'où la notion de *non-conservativité* (traceur non-conservatif). Il peut s'agir de deux familles distinctes de phénomènes :

- la substance a tendance à se détruire de par sa nature intrinsèque (désintégration radioactive)
- la substance a tendance à se détruire sous l'action d'un facteur indépendant : biodégradation d'un composé organique.

Dans les deux cas, la non-conservativité se réfère à l'élément ou au composé lui-même. La notion complémentaire de *conservativité* se déduit alors de la précédente : ce sont tous les cas où il n'y a pas destruction de la substance (la notion fondamentale est donc celle de la non-conservativité).

Malheureusement on a aussi employé ces notions dans une optique différente. Un défaut de concentration en solution est constaté : s'agit-il d'un processus de dilution ou bien d'une disparition de la substance (sous-entendu, disparition de la phase aqueuse) ? Si la substance est réputée "conservative" on conclura à une dilution, sinon à l'intervention d'un autre phénomène comme, par exemple un entraînement par floculation. Ceci sous-entend la *conservativité dans une phase du système*, indépendamment de la pérennité caractéristique de l'élément lui-même, quelque soit son caractère réactif au sein d'une même phase.

Une solution consiste à définir deux concepts distincts s'appliquant à deux niveaux scalaires différents :

- le caractère *destructible* d'un élément ou composé, qui concerne sa tendance naturelle à se détruire (auto-destruction des radioéléments) ou à être détruit par réaction avec le milieu (bio- ou photodégradation). On parlera donc d'éléments ou composés *autodestructibles* ou *dégradables*. Dans le cas contraire ils seront dits *persistants* ;

- la *conservativité* d'un élément ou composé *dans un ensemble de référence dûment spécifié*, qui pourra être une phase du système ou à la limite le système dans son ensemble. Toutefois la référence à la phase aqueuse sera probablement la plus fructueuse. La destructibilité s'appliquera donc au niveau élémentaire, la conservativité au niveau global (bilans de matière).

Réactivité

La tendance plus ou moins marquée d'un élément ou d'un composé à réagir avec d'autres constituants de son milieu est un facteur important qui déterminera largement sa concentration dans les diverses phases du système et par là même son élimination sélective ou/et le danger qu'il présente pour l'environnement. La simple réactivité chimique du polluant ne constitue pas un paramètre suffisant en raison de la variété des interactions qui affectent le système. Le terme sera utilisé ici dans une acception plus large incluant, non seulement la tendance de l'élément ou du composé à participer à des réactions chimiques, mais aussi à des interactions de type physique (adsorption,...) et biologiques (concentration sélective dans les organismes,...). On pourra considérer la réactivité sous deux angles différents.

Si l'on ne s'intéresse qu'aux réactions ou interactions aboutissant à une élimination de l'élément de la phase aqueuse, cette notion (éléments réactifs au sens strict) équivaut à la conservativité en phase aqueuse. Si l'on ne spécifie pas le résultats des réactions envisagées, on considèrera aussi comme "réactifs" au sens large les éléments qui donnent lieu à des combinaisons solubles non adsorbables et non assimilables par la biota.

Faute d'un moyen simple de quantifier ce caractère propre à l'élément et à son milieu, cette réactivité sera estimée d'après l'étude détaillée de son comportement.

On cherchera à appliquer cette notion dans les chapitres ultérieurs. Un aspect particulier de cette réactivité est la tendance pour un élément relativement peu dangereux à s'associer à une autre substance pour former un composé plus assimilable donc nettement plus dangereux (par exemple méthylation du mercure).

Avant d'aller plus loin, il faut préciser quelles sont les relations entre les trois notions que nous venons de définir :

- conservativité (en phase aqueuse)
- destructibilité
- réactivité (au sens large).

Les rapports entre ces notions sont figurés dans un schéma topologique simplifié (Figure I.1). Les entrées verticales sont la réactivité, les entrées horizontales la conservativité, les zones hachurées ou pointillées les éléments destructibles, les autres les éléments persistants. 3 et 4 = éléments autodestructibles ; 5 = éléments dégradables.

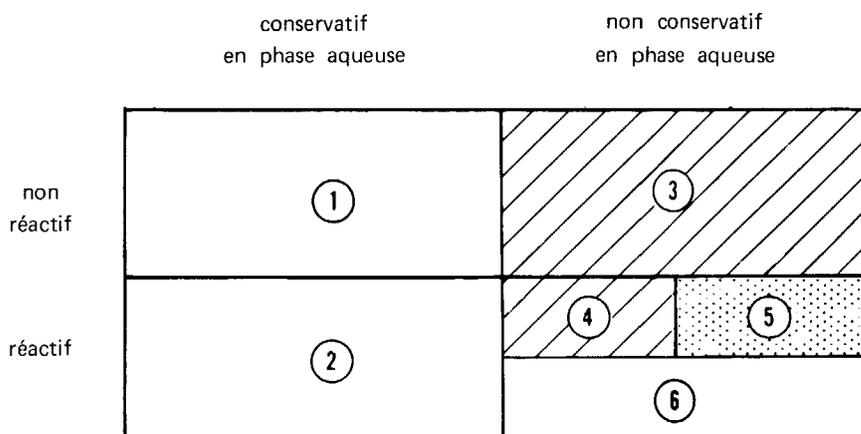


Figure I.1. Conservativité et réactivité des produits polluants dans l'estuaire. Exemples :

1. Cas de certains pesticides, Na, Cl, etc...
2. Composés azotés
3. Sodium-22
4. Fer-55
5. Hydrocarbures et pesticides dégradables
6. Silice

I.3.2 - Piègeage et destruction des polluants

Le piègeage d'un élément peut se manifester de deux façons :

- piègeage définitif. L'élément est fixé dans l'une des phases du système. La seule possibilité est probablement l'incorporation à un sédiment non remanié.

- piègeage provisoire dans les organismes estuariens, les sédiments, les zones marginales etc.... Dans ce cas au bout d'un certain laps de temps, on retrouve le polluant à nouveau libéré. Son transit n'a été que ralenti.

Ainsi que nous l'avons vu à propos de la façon d'envisager la périodicité des apports polluants, la plupart des phénomènes estuariens doivent être étroitement reliés aux principales échelles de temps qui caractérisent ce milieu.

Par exemple, bien que tous les radioéléments aient en commun la propriété de se désintégrer exponentiellement au cours du temps, leurs périodes sont extrêmement variées, allant (pour ceux qui sont susceptibles d'être trouvés dans des estuaires) de la journée à quelques dizaines d'années et plus (Anonyme, SCEP, 1970 et D.E. ROBERTSON, 1971). Ces valeurs couvrent précisément la gamme des périodicités naturelles des phénomènes estuariens. Par conséquent, la pérennité des isotopes radioactifs devra être considérée relativement à une certaine durée. Ainsi, un radioélément dont la période serait notablement supérieure au temps de renouvellement des eaux pourra être traité comme un isotope stable.

De la même façon un élément biodégradable pourra être traité comme un élément persistant si la durée nécessaire à sa destruction est supérieure à l'échelle de temps considérée.

En ce qui concerne les problèmes des interactions dans la phase aqueuse, la référence la plus utile sera bien sûr le temps de renouvellement des eaux.

I.3.3 - Temps de réaction global du milieu estuarien (pollution instantanée)

Du point de vue de l'impact sur l'environnement, il est intéressant de pouvoir apprécier le temps au bout duquel la pollution aura manifesté des effets et la durée durant laquelle le système sera concerné par cette pollution. Cette notion est essentiellement employée dans le cas de pollutions instantanées par opposition aux pollutions chroniques pour lesquelles on définit des temps de transit.

- Temps de réponse : dans le cas d'une pollution instantanée (par exemple accidentelle : hydrocarbures,...) on pourra évaluer dans un estuaire donné le temps au bout duquel telle espèce ou telle famille d'organismes présenteront des symptômes de contamination.

- Temps de retour à la normale : Ce sera de même le temps au bout duquel on ne constatera plus les effets de cette pollution (voir exemples au chapitre III).

Ces notions, grossières, ne font référence à aucun processus précis au niveau élémentaire et leur détermination est largement influencée par l'efficacité des moyens de détection utilisés. Bien qu'elles puissent permettre, par analogie ou extrapolation, de prévoir certaines conséquences d'une pollution accidentelle future, ces notions sont à manier avec prudence. En effet, une personne mal informée peut penser qu'au bout de ce temps de retour à la normale, une sorte d'auto-épuration a définitivement réglé le problème. En fait tout dépendra du soin avec lequel on aura cherché le polluant et des méthodes utilisées pour le mettre en évidence.

- Le temps de séjour est relatif à la propagation de la pollution.

Considérons le rejet aux limites amont du système d'une masse M_p de polluant au temps t_0 . A un point quelconque de l'estuaire on verra progressivement augmenter puis décroître la concentration (P) du polluant. Si le maximum de concentration a été observé au temps t , on pourra identifier un "temps de séjour"

noté T_s :

$$T_s = t - t_0$$

Au niveau global de tout l'estuaire la détermination du temps de séjour ne sera pas possible dans le cas où l'évacuation du polluant est suffisamment rapide et où on obtiendrait un temps de séjour se rapprochant du cycle de marée. Par ailleurs, le mouvement alternatif des eaux à l'embouchure rendra difficile la détermination d'un maximum ; une même masse d'eau polluée pourra sortir et entrer plusieurs fois. Un tel problème de réponse impulsionnelle se présente de façon plus simple dans un fleuve. (On pourra consulter à ce sujet J. GUIZERIX et al., 1971).

I.3.4 - Temps de transit dans le milieu estuarien (pollution chronique)

Nous allons maintenant nous efforcer de définir quelques paramètres caractérisant les vitesses apparentes de transit des éléments en phase aqueuse.

Dans le cas d'une pollution continue il est clair que le temps de transit d'un polluant ne représente pas le temps de contact avec les organismes estuariens puisque ceux-ci restent de toute façon soumis à un flux constant de polluant : un temps de transit très court ne protégera pas pour autant les organismes d'un contact prolongé avec les eaux polluées.

On supposera dans la suite qu'il est possible de déterminer dans la phase aqueuse la concentration moyenne (P), concentration qui devra être obtenue en moyennant des mesures étalées sur une durée au moins égale au cycle de marée. Dans la suite on ne considérera jamais les échelles de temps inférieures au cycle de marée. L'estuaire sera supposé "à l'équilibre".

Temps de transit absolu du polluant

Le système est supposé à l'équilibre, la concentration est constante et les sorties égales aux entrées : dans ce cas, il y a conservation du flux de polluant aux limites. Par analogie avec les phénomènes océaniques, on peut définir un "temps de résidence" T_r du polluant dans le système. Soit M la quantité totale de polluant en phase dissoute on aura :

$$T_r = \frac{(M)}{d(M)/dt}$$

Pour appliquer globalement cette notion à l'estuaire, le flux de polluant à l'entrée (dM/dt) étant supposé connu, il restera à déterminer (P), concentration moyenne du polluant dans les eaux et ce qui leur est associé (phase aqueuse, phase en suspension, organismes pélagiques).

Le même raisonnement peut d'ailleurs être appliqué de façon plus partielle entre différentes phases du système.

Dans la mesure où l'aspect cinétique de certaines réactions ou interactions intervenant dans le système est connu, on pourra en comparant les vitesses de réactions et les temps de résidence se faire une idée sur la probabilité de ces réactions.

A cette notion de temps de résidence, on pourrait associer celle de vitesse apparente de transit. Elle n'aurait évidemment une réalité physique que si le mouvement de l'élément polluant était rigoureusement le même que celui (supposé

linéaire) des masses d'eau qui l'emportent. Cette possibilité sera envisagée plus loin. Seul le temps de résidence a une existence concrète dans tous les cas : il représente la durée pendant laquelle le polluant est en contact avec le milieu estuarien.

Temps de transit relatif

La notion de temps de transit des eaux dans un estuaire est utilisée depuis longtemps : c'est le "*flushing time*" ou temps de renouvellement des eaux. On l'utilise généralement pour calculer le temps de transit d'un polluant dissous que l'on suppose se comporter comme la molécule d'eau douce dont on suit le déplacement.

Dans le cas d'un polluant réactif, il y aura à l'intérieur du système des pertes (par exemple fixation du polluant sur les suspensions puis sédimentation de celles-ci), ou des recyclages (fixation du polluant puis désorption ; dégradation de matière organique contaminée...). On peut mettre en évidence une telle réactivité en comparant le temps absolu de transit du polluant, tel que défini précédemment, avec le temps de transit des eaux. Une telle comparaison suppose le système à l'équilibre (concentration moyenne constante). On obtiendra ainsi un *temps de transit relatif* (W. STUMM et J.J. MORGAN, 1970) du polluant qui exprimera la tendance du système au recyclage ou à l'élimination interne, pour des conditions hydrodynamiques données. On appellera "temps de résidence relatif" le rapport du temps de résidence du polluant (simple ou résultant) au temps de résidence des eaux T_f :

$$T_r \text{ rel.} = \frac{T_r}{T_f}$$

Les méthodes de détermination de T_f ne seront pas abordées ici ; on pourra se référer à la littérature, (K.R. DYER, 1973, donne une revue de ces méthodes).

Le temps de résidence relatif servira à caractériser la tendance du polluant à se comporter d'une façon différente de son support, ou, ce qui revient au même, à déterminer dans quelle mesure le temps de flushing seul peut rendre compte de l'évacuation d'un polluant.

- T_r rel. est inférieur à l'unité, ce qui correspond à des pertes internes (par exemple par rapide floculation dès les faibles salinités). Ceci ne signifie évidemment pas que le polluant va plus vite que l'eau ; le temps de résidence n'a pas de réalité physique, il n'est qu'un indice du comportement du polluant.

- T_r rel. supérieur à l'unité : deux possibilités peuvent expliquer cette relation. Le polluant présente une diffusion longitudinale inférieure aux eaux douces (cette possibilité est rarement considérée, en raison des difficultés de déterminer le coefficient de diffusion), ou bien il existe des recyclages dans le système. On pourra ainsi, non seulement mettre en évidence l'existence d'un tel phénomène (sans considérer les flux sortants) mais encore le quantifier. Ces considérations peuvent s'appliquer au cas des éléments nutritifs, par exemple.

- T_r rel. égal à l'unité : le polluant ne présente aucune tendance réactive

(au sens large), et la notion de temps de flushing est alors suffisante et permet de décrire le transit du polluant dans le système.

Il faut remarquer que les interprétations précédentes n'ont voulu montrer qu'une *tendance* du système (pour un polluant donné) à l'élimination *ou* au recyclage. L'existence simultanée de ces deux processus qu'on a ici opposés peut aussi bien aboutir à l'intervention prédominante de l'un d'eux.

I.3.5 - Estimation du taux de mélange des eaux

Dans la plupart des cas on se réfère à la salinité pour déterminer le taux de mélange des eaux dans l'estuaire. Dans ce qui suit, nous allons montrer comment, dans une optique géochimique, on est amené à utiliser ce paramètre et quelles en sont les limitations dans le cas de la pollution en estuaire.

Rappelons que l'estuaire peut être subdivisé en :

- une *zone à variations de salinité* : c'est la zone classiquement étudiée, l'estuaire s.s.

- des *zones "à densité constante"* (salinité constante) qui se répartissent en une zone marine, à la limite aval et une zone amont entre les limites des marées dynamique et saline (D.R.F. HARLEMAN 1966).

Les processus hydromécaniques qui peuvent aboutir à une diminution de concentration d'un élément ou composé dissous de l'amont vers l'aval sont schématiquement :

- la dilution des eaux douces par les eaux salées.
- les phénomènes de dispersion. On parlera sans plus de détail de "diffusion", étant entendu que la "diffusion turbulente" processus qui semble encore mal compris, est bien supérieure dans ses effets à la simple diffusion moléculaire *) (PYATT, 1964, D.W. PRITCHARD, 1965)
- la destruction du produit
- sa réactivité (s.s.).

Les phénomènes hydromécaniques concernent la circulation estuarienne dans ses diverses modalités et sont des phénomènes conservatifs qu'on étudie au niveau global. Les phénomènes bio-physico-chimiques sont non-conservatifs par rapport à la phase aqueuse, puisqu'ils conduisent à l'élimination du produit de la solution, et sont caractéristiques du niveau élémentaire.

Plusieurs méthodes permettent de relier la diminution de la concentration à l'une ou plusieurs de ces quatre catégories de phénomènes.

*) : En fait, l'impossibilité de déterminer les variations instantanées des vitesses et concentrations, et surtout de définir à tout instant le champ de vitesses, ne permet pas d'utiliser la diffusion moléculaire (D.W. PRITCHARD, 1965) dans des calculs effectués à plus grande échelle de temps.

Bilans quantitatifs

Alors qu'un bilan de masse des apports peut en général être réalisé sans trop de difficultés, le bilan des sorties est moins aisé, car il nécessite la connaissance des modes de sortie du système, et suppose à la fois une bonne connaissance des échanges hydrauliques entre l'estuaire et l'océan et des campagnes d'échantillonnage coûteuses.

Ces bilans permettraient de tester la conservativité des phénomènes intervenant dans l'estuaire, ou au contraire d'évaluer les pertes d'éléments chimiques aux dépens de la phase aqueuse. Quelques bilans quantitatifs ont été réalisés pour l'Escaut et la Newport River à propos des oligoéléments métalliques (se reporter au chapitre suivant, paragraphe II.5.5).

Malgré leur intérêt certain l'extrême rareté de tels bilans dans la littérature témoigne de la difficulté de leur réalisation. On aura donc généralement recours à d'autres méthodes.

Comparaisons avec un traceur de mélange

On cherchera à comparer la concentration du produit avec celle d'un traceur qui permet d'évaluer de façon quantifiée le mélange des eaux douces et salées. Ce traceur peut être naturel ou artificiel, d'origine marine ou fluviale.

Le choix d'un traceur typiquement océanique et ubiquiste conduit naturellement à la salinité. Notons cependant que le terme "salinité" ne peut pas toujours être pris à propos des estuaires dans son acception océanographique classique et qu'il faudra lui substituer la "chlorinité" (Cl^-) dès les zones de faible salinité. Le rapport des concentrations dans l'eau de mer et dans les fleuves étant maximum pour les chlorures (19000/6.4) c'est par cet élément qu'on se rapprochera le plus de la détermination du vrai taux de mélange. (P.C. MANGELSDORF, Jr. 1967) (voir figure I.2).

Si l'on pose a priori que tout mélange dans une proportion x % donnée d'eau salée, caractérisé par la salinité correspondante, contient la proportion $(100 - x)$ d'un élément soluble d'origine fluviale, toute concentration différente sera interprétée comme due à l'intervention de phénomènes non-conservatifs par rapport à la phase aqueuse. C'est la comparaison classique de la concentration d'un élément avec sa *droite de dilution théorique*.

Il ne faut cependant pas oublier que les processus de dispersion ne s'intègrent pas à ce schéma. Cette comparaison n'est possible que si la dispersion de l'élément est réalisée, c'est-à-dire si l'on est suffisamment éloigné de la source, dans le temps et dans l'espace, pour pouvoir considérer que le système est à l'équilibre. (Il est possible que cette dernière condition soit plus rarement réalisée dans le cas de la pollution que dans le cas d'apports naturels fluviaux). Ceci pose le problème des apports directs dans l'estuaire lui-même et de savoir si, dans le cas d'apports fluviaux, on peut réellement considérer la répartition du polluant *uniforme* sur toute la tranche d'eau (par exemple : apports d'eaux usées à faible densité, rejets thermiques contaminés).

Par ailleurs si l'apport est essentiellement sous forme particulaire (ou lié aux particules), il faudra faire des réserves sur la régularité de sa répartition à l'entrée dans le système. L'inhomogénéité latérale dans les estuaires de

haute latitude, le mauvais mélange des eaux des berges et du chenal ont rarement été mis en évidence (M. MEYBECK et al., 1970) et doivent être plus fréquents qu'il ne paraît, d'où peut-être des effets de déséquilibre.

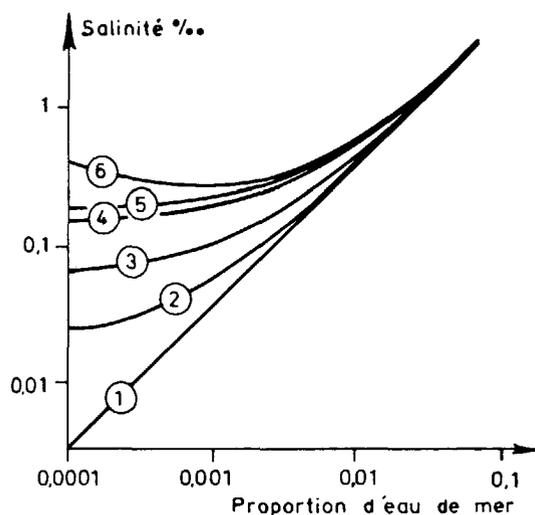


Figure 1.2. Indices de "salinité". 1. Teneur réelle en sels marins.
2. Ion chlorure. 3. Ion sodium. 4. Conductivité. 5. solides dissous totaux. 6. Densité globale (avec les matières en suspension).
D'après P.C. MANGELSDORF Jr. (1967), avec la permission de l'American Association for the Advancement of Sciences.

Cependant, dans les cas où l'on peut l'appliquer avec sécurité, la comparaison des concentrations avec la salinité reste une méthode extrêmement commode. Des paramètres caractéristiques de l'estuaire, la salinité est le plus simple et le plus rapide à mesurer, sa détermination ne nécessite pas la coûteuse précision nécessaire en domaine océanique et de plus on pourra souvent disposer de mesures de salinité rétrospectivement. Si dans un milieu estuarien donné, et des conditions données, une relation polluant-salinité peut être établie, la distribution de ce polluant pourra être déterminée sans qu'il y ait lieu de procéder à la détermination directe et coûteuse de ses concentrations dans l'eau. Cette possibilité est à la base de la plupart des modèles mathématiques de pollution.

On peut se demander si les mêmes résultats seraient obtenus par comparaison avec un traceur des eaux douces dans l'estuaire. Par ailleurs, le mélange incomplet des eaux dans la zone amont à densité constante ne peut s'étudier qu'à l'aide d'un traceur des eaux douces. Les meilleurs traceurs "naturels" sont certainement des isotopes comme : oxygène-18 et tritium. Ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent (M. MEYBECK et al., 1970, H.R. KROUSE, J.R. MACKAY, 1971). Ces derniers ont pu ainsi montrer qu'en aval d'un confluent, le non-mélange des eaux pouvait parfois être suivi sur plus de cent kilomètres. Il ne semble pas qu'à l'heure actuelle on ait essayé de comparer la concentration d'un élément à de tels traceurs.

B - TYPES D'ESTUAIRES ET POLLUTION

Les estuaires composent une gamme de systèmes hydrologiques, morphologiques, chimiques et biologiques largement diversifiée, sous des climats variés. Bien souvent, les préoccupations dominantes de ceux qui les ont étudiés ont conduit à restreindre l'usage du terme "estuaire" à des ensembles présentant des caractéristiques homogènes relativement à la discipline considérée. Si les classifications actuelles sont relativement bien adaptées aux cas des estuaires "de plaine littorale" ("coastal plain estuaries"), elles sont par contre peu sensibles aux différents types de circulation dans les fjords, peu adaptées aux milieux à circulations restreintes et larges variations de salinité (certains milieux lagunaires) et n'intègrent qu'assez mal certains processus d'échange en milieu deltaïque.

Cependant, les phénomènes liés à la circulation des masses d'eaux jouent un rôle essentiel dans les problèmes de pollution estuarienne. Nous rappellerons donc les classifications estuariennes fondées sur la stratification saline et la circulation des eaux tandis que les facteurs morphologiques, climatiques et météorologiques ne seront considérés par la suite que dans la mesure où ils apportent des modifications aux schémas classiques.

I.4 - PRINCIPAUX TYPES D'ESTUAIRES

I.4.1 - Classification selon la stratification saline

D.W. PRITCHARD (1955) puis W.M. CAMERON et D.W. PRITCHARD (1963) ont proposé une classification à laquelle on se réfère très fréquemment. Elle part de l'analyse de la distribution des salinités et, par l'identification des divers processus de mélange des eaux au travers des zones à fort gradient salin, met en évidence des circulations-type qui restaurent l'équilibre salin du système.

Estuaires très stratifiés (figures I.3 et I.4)

Les eaux douces coulent au-dessus d'une masse d'eau marine plus dense qui forme un "coïn salé" dont la stabilité dépend des conditions hydrodynamiques aux limites aval et amont. Le mélange des eaux, restreint à l'interface, s'effectue selon un processus à sens unique (entraînement) qui adjoint une faible proportion d'eau salée au niveau supérieur. Un léger courant de compensation vers l'amont le long du fond maintient l'équilibre salin du système. L'établissement de cette circulation est favorisé par de faibles marées et un fort débit fluvial d'une part, et un faible rapport largeur/profondeur d'autre part.

Ce type de circulation est illustré par certains grands fleuves (Mississippi, Orénoque, Rhône) et par beaucoup de fjords. Dans ce derniers cas la couche superficielle, très mince, présente un degré de mélange qui varie longitudinalement en s'accroissant vers l'aval ; elle surmonte une couche inférieure salée peu perturbée en raison de sa grande profondeur.

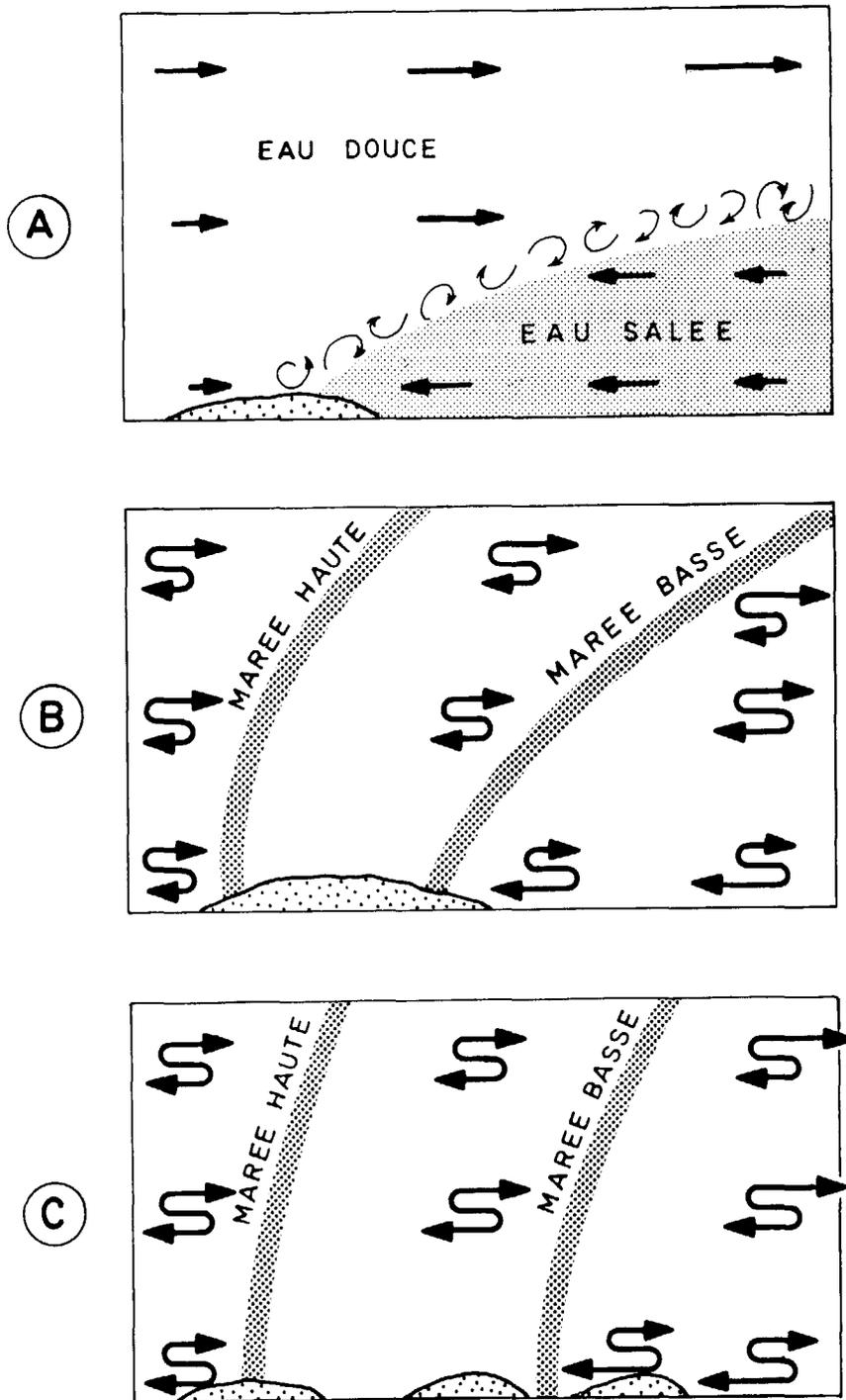


Figure 1.3. Schématisation du mouvement des eaux dans les estuaires.
A. Estuaires très stratifiés. B. estuaires partiellement mélangés.
C. Estuaires bien mélangés.
Les flèches en S représentent les vitesses résultantes. La position des hauts-fonds est marquée en pointillé.
D'après H.B. SIMMONS et F.A. HERRMANN Jr. (1972). Avec la permission de la Geological Society of America.

Estuaires moyennement stratifiés (partiellement mélangés)

Le processus de mélange est modifié : l'importance relative du volume oscillant par rapport à celui de l'estuaire (due à de fortes marées) engendre un échange vertical des eaux à double sens. Les eaux supérieures sont enrichies en sel (plus que précédemment, d'où un flux de compensation renforcé) tandis que les eaux inférieures sont cette fois diluées à leur tour. L'estuaire présente donc une circulation *résultante* étagée (figures I.3, I.4, I.7, I.8, I.16), vers l'aval dans la couche supérieure et vers l'amont près du fond. Cependant à tous les niveaux les salinités croissent longitudinalement vers l'embouchure. Un gradient de salinité plus ou moins marqué selon les sections se manifeste vers la mi-profondeur et la force de Coriolis tend à incliner l'interface eaux douces - eaux salées dans les estuaires des hautes latitudes (figures I.5 et I.6). Le volume des eaux douces, bien que plus important que pour les estuaires très stratifiés, reste faible par rapport au volume oscillant.

Estuaires homogènes (mélangés) verticalement : (figures I.3 et I.4)

Le rôle de la marée dans le mélange des eaux est essentiel. La composante verticale du gradient de salinité est négligeable et les composantes horizontales de la circulation deviennent prédominantes : une circulation d'allure cyclonique règle les échanges des masses d'eau en composant avec la force de Coriolis qui ne devrait plus être négligée. La circulation résultante n'est plus symétrique par rapport à l'axe de l'estuaire : on observe un flux résultant vers l'aval sur la rive droite et vers l'amont sur la rive gauche (ceci dans l'hémisphère Nord). Cette circulation n'est généralement décelée que dans les estuaires assez vastes. Tout se passe comme si l'on avait affaire à une circulation étagée, non selon des plans horizontaux mais obliques, voire verticaux (A.C. DUXBURY, 1971, chap. 13). Les courants de flot et de jusant empruntent ainsi souvent des chenaux différents (G.P. ALLEN, 1973). De plus, les effets dynamiques de l'écoulement dans les courbes peuvent à leur tour influencer sur la répartition des eaux de salinités différentes. Dans le cas d'un estuaire étroit et profond, on invoque la friction des eaux sur le lit de l'estuaire pour expliquer l'homogénéité latérale ; le flux résultant est alors aval en tous points et l'estuaire est totalement homogène. On peut schématiser à petite échelle de temps le rôle de la marée comme celui d'un piston qui imprimerait un mouvement de va-et-vient à une masse d'eau graduellement adoucie vers l'amont. Ce type extrême n'a peut-être pas d'existence réelle et pose le problème du maintien de son équilibre salin (voir les études sur la Mersey de K.F. BOWDEN, 1960, rapportées par D.W. PRITCHARD, 1967).

Cette classification basée sur la stratification saline appelle certaines remarques :

(i) - La *circulation étagée*, lorsqu'elle existe, est largement masquée par le mouvement oscillatoire des eaux et ne peut être mise en évidence que par la détermination du flux résultant, sur une période de temps au moins égale au cycle de marée. Elle ne se manifeste avec importance que pour des types d'estuaires intermédiaires, ni trop mélangés ni trop stratifiés. Lorsque l'on progresse vers l'amont on rencontre nécessairement une zone du fleuve où la circulation résultante est vers l'aval à toute profondeur. La surface de séparation où s'annulent les vitesses

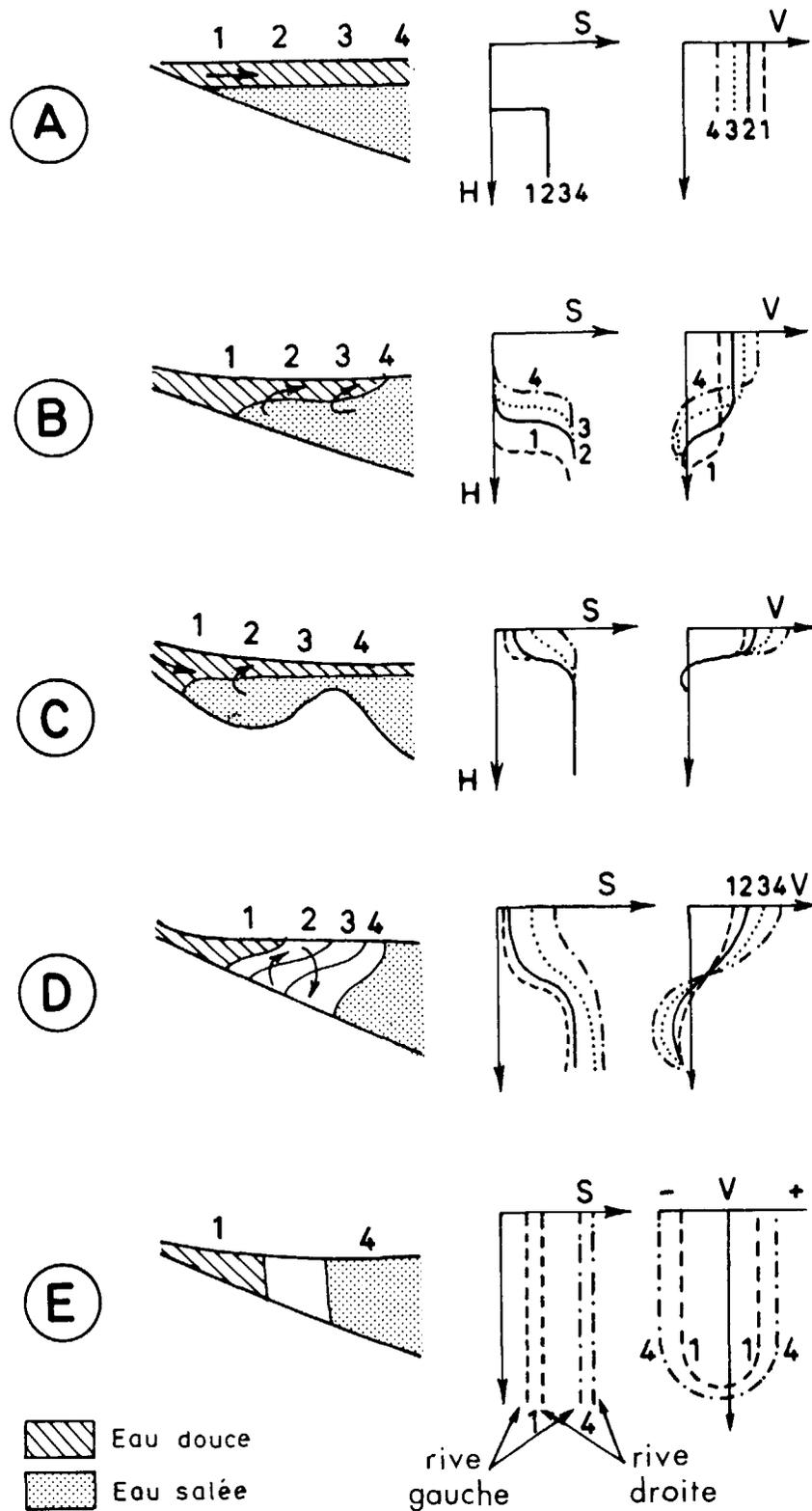


Figure 1.4. Structure schématique des principaux types d'estuaires.
 A. Estuaire totalement stratifié, sans mélange. B. Estuaire à coin salé. C. Fjord. D. Estuaire partiellement mélangé.
 E. Estuaire verticalement homogène, mais à variations latérales. 1, 2, 3, 4 position des profils, V vitesses, S salinités.
 D'après K.R. DYER (1973), avec la permission de John Wiley and Sons Ld copyright 1973.

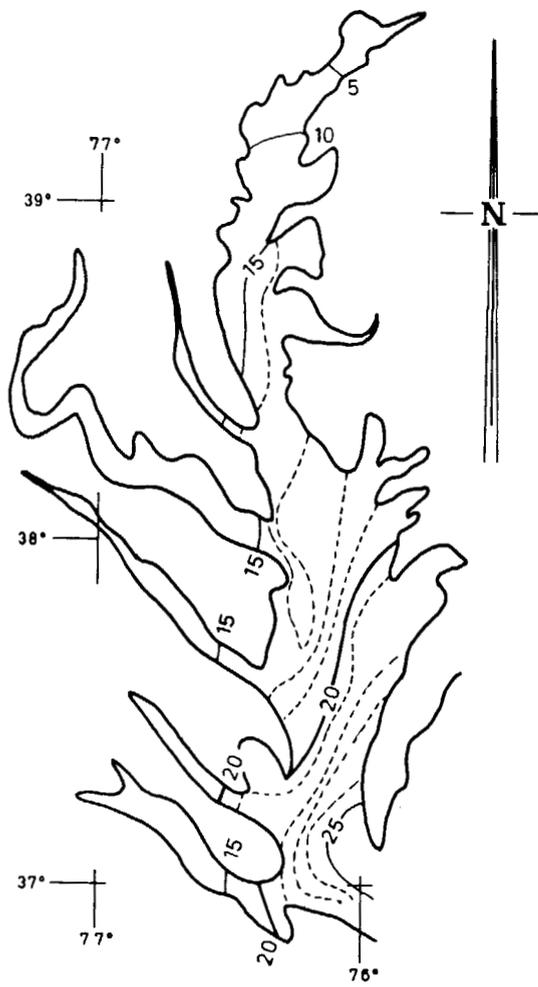


Figure 1.5. Influence de la force de Coriolis sur la répartition des masses d'eaux douces et salées, Baie de la Chesapeake (U.S.A.) D'après J.L. Mc HUGH (1967), avec la permission de l'American Association for the Advancement of Sciences.

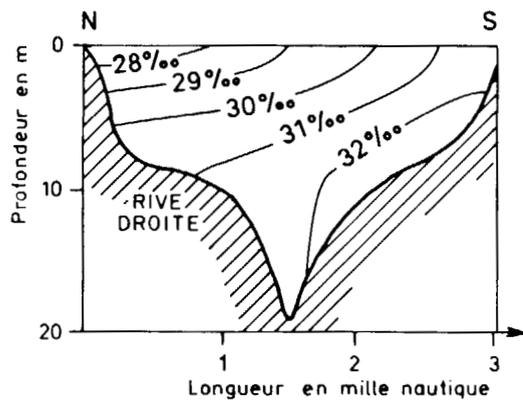


Figure 1.6. Coupe de l'estuaire de la Columbia. D'après V.T. NEAL (1972), avec la permission de University of Washington Press, copyright 1972.

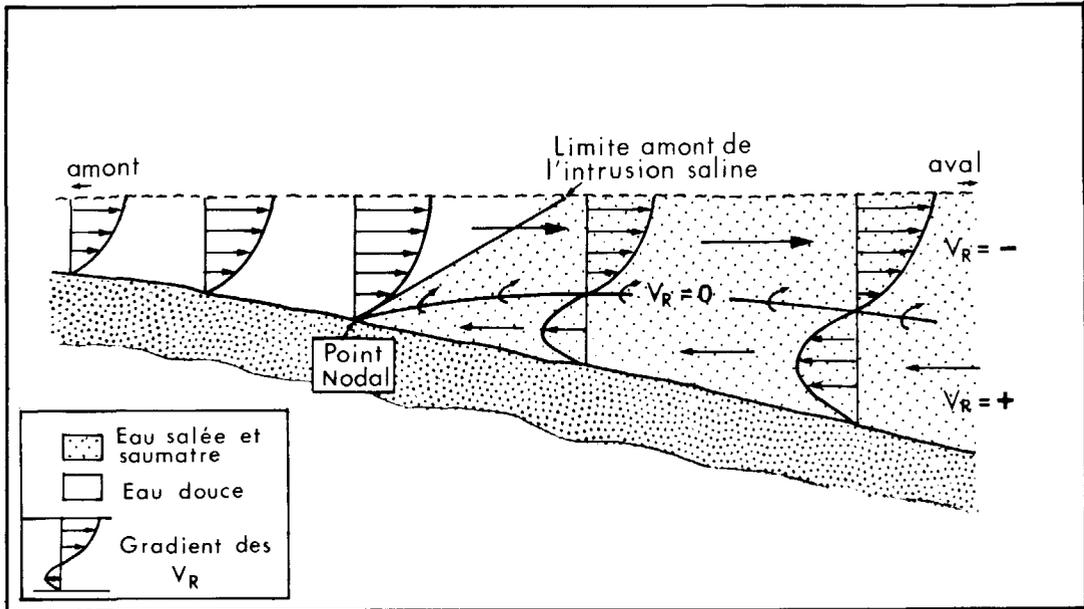


Figure 1.7 Répartition schématique des vitesses résultantes dans un estuaire idéal, V_R , vitesses "résiduelles" ou résultantes. $V_R = 0$ Surface délimitant les deux ensembles de la circulation résultante étagée (elle correspond au niveau de mouvement résultant nul de la figure 1.19)
D'après G-P. ALLEN (1973), avec la permission de l'auteur.

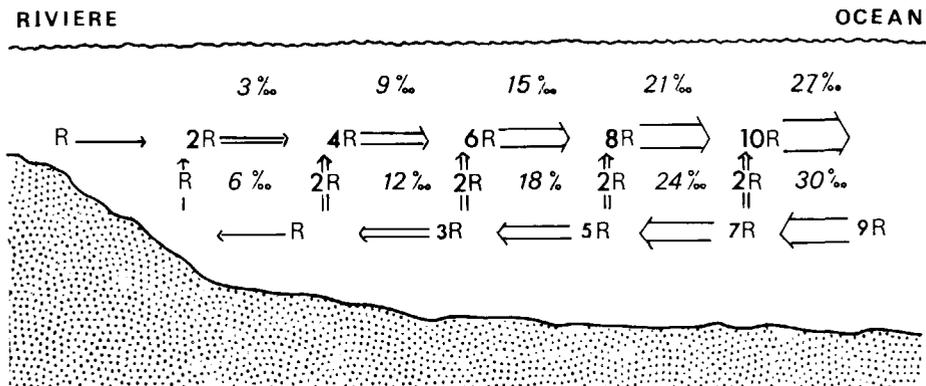


Figure 1.8. Accroissement de la quantité d'eau qui circule vers l'aval dans un estuaire partiellement mélangé, R, débit fluvial.
D'après D.W. PRITCHARD (1965), avec la permission de l'U.S. Corps of Engineers.

résiduelles vient donc recouper le fond quelque part : c'est le "point nodal" dont l'importance sédimentologique est reconnue (figures I.7 et I.19). Il n'est pas toujours unique et peut se déplacer selon le régime hydraulique (figure I.10). Par ailleurs, le volume des eaux mis en jeu par cette circulation est bien supérieur au simple débit fluvial. D.W. PRITCHARD (1965, chap. 8) (figure I.8) a publié à ce sujet une illustration simplifiée mais très explicite. C'est ce volume qui sera disponible pour la dilution et l'évacuation de la pollution ; en ce sens l'estuaire sera plus efficace pour diluer et entraîner un polluant que le fleuve tributaire (K.R. DYER, 1973, chap. 7).

(ii) - *Le milieu estuarien est foncièrement instable* et la classification précédente n'a qu'une valeur moyenne. En effet toute variation des conditions hydrodynamiques aux limites fait évoluer un estuaire plus ou moins mélangé entre l'homogénéité et la stratification totales : le type de l'estuaire peut varier dans le temps. C'est ainsi qu'une augmentation importante du débit fluvial déplace l'équilibre vers la stratification (avec réduction du "temps de flushing") (figure I.11), tandis qu'une augmentation du marnage améliore le mélange. Un estuaire peut donc généralement être classé dans l'une ou l'autre catégorie selon la période de l'année considérée.

(iii) - *La structure longitudinale* de l'estuaire varie d'un point à l'autre (figure I.9) et reflète l'importance relative des paramètres fluviaux et marins. C'est ainsi que dans un segment amont, l'influence de la marée s'efface devant celle du débit fluvial et l'estuaire est plus stratifié. De même dans un segment aval les turbulences dues aux forts courants de marée provoquent un meilleur mélange. (K.R. DYER, 1973, chap. 2). Cette question est toutefois controversée : D.W. PRITCHARD (1965) signale l'existence fréquente d'une région amont verticalement homogène dans des estuaires par ailleurs stratifiés en aval. En fait, l'influence de la morphologie est souvent déterminante. En supposant constantes les

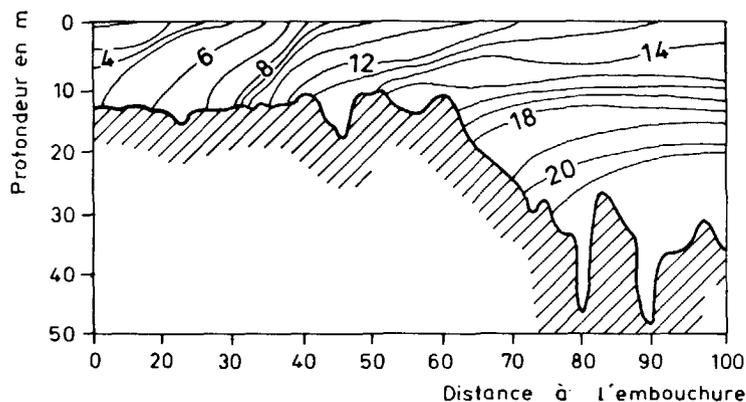


Figure I.9. Variation longitudinale de la structure saline dans la partie amont de la Baie de Chesapeake (3 Septembre 1968, débit fluvial moyen).
D'après J.R. SCHUBEL (1972), avec la permission de la Geological Society of America.

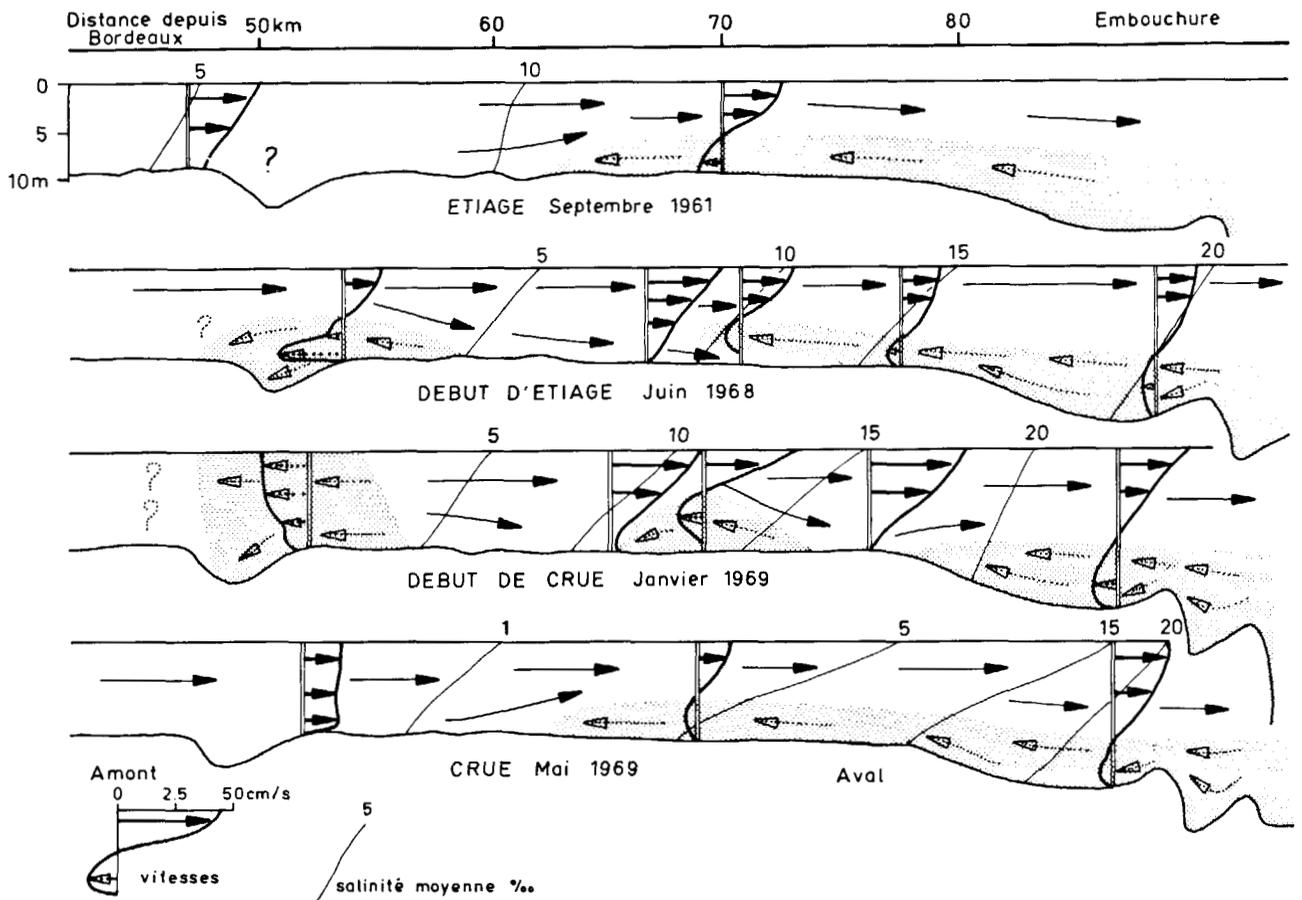


Figure I.10. Evolution des vitesses résiduelles, du point modal et des salinités dans la Gironde pour des périodes hydrologiques variées. D'après G.P. ALLEN (1973), avec la permission de l'auteur.

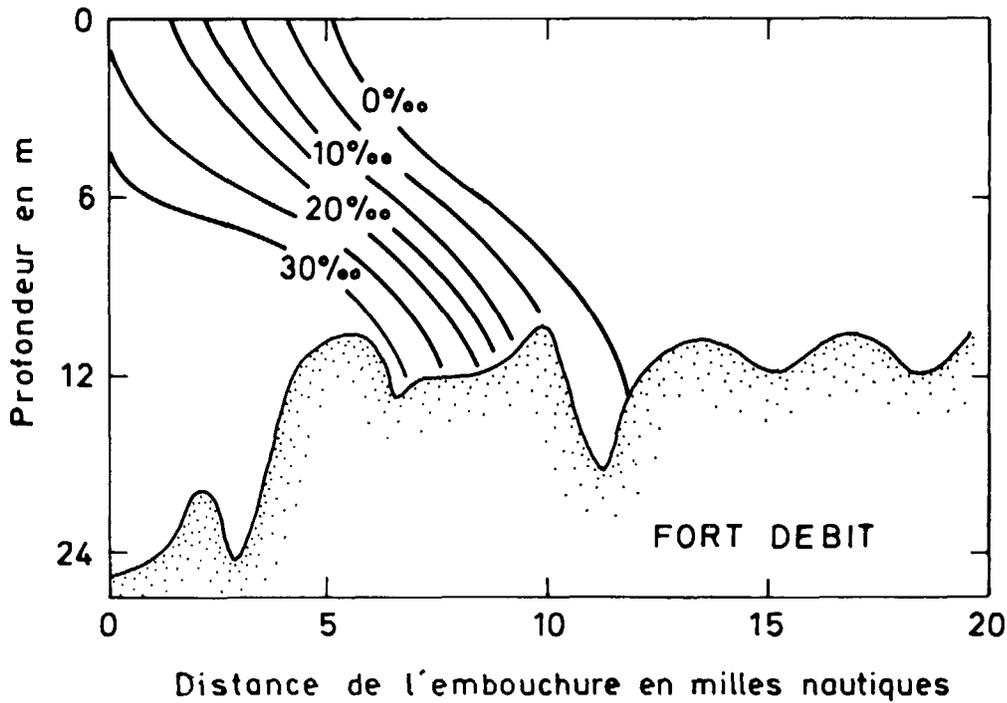
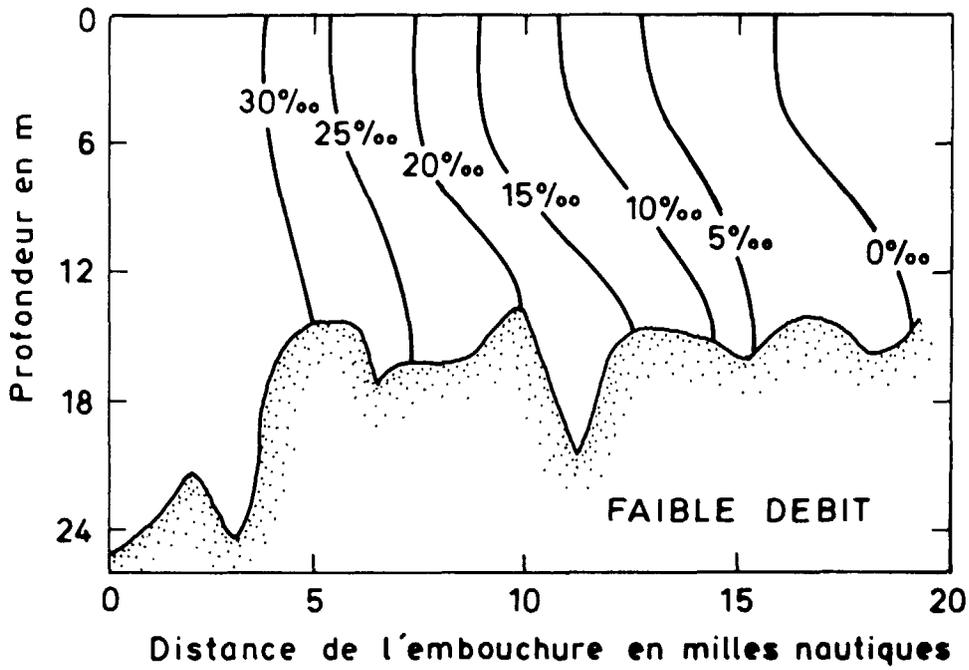


Figure I.11. Exemple d'influence du débit fluvial sur la structure saline de l'estuaire de la Columbia (U.S.A.)
D'après V.T. NEAL (1972), avec la permission de University of Washington Press, copyright 1972.

conditions hydrauliques, la structure de l'estuaire dépend des variations géométriques de section à section. Si le rapport largeur/profondeur croît, le mélange est meilleur et inversement.

En conclusion, cette classification désormais classique a des mérites indiscutables ainsi qu'en témoigne sa très large utilisation. Mais, outre le fait qu'elle ne s'applique qu'à un nombre limité de milieux estuariens, elle ne permet pas d'exprimer de manière quantitative les variations de la structure estuarienne dans le temps et dans l'espace, que l'on vient d'évoquer. Par ailleurs, si les phénomènes de diffusion et d'advection jouent un rôle certain dans l'équilibre salin et dynamique de l'estuaire, leur importance respective n'y figure pas explicitement.

I.4.2 - Classification en diagramme circulation-stratification (Figures I.12 et I.13)

D.V. HANSEN et M. RATTRAY Jr. (1965 et 1966) à partir d'une analyse de la signification des paramètres théoriques qui décrivent la remontée des flux salins vers l'amont, les phénomènes de convection par gravité et les modes de diffusion, sont parvenus à isoler deux paramètres majeurs et *indépendants* qui permettent une description mathématique des circulations estuariennes. Ces paramètres peuvent en pratique s'exprimer par :

- un paramètre de *stratification* (S) = rapport de la différence de salinité entre fond et surface à la salinité moyenne d'une section donnée.

- un paramètre de *circulation* (U) = rapport de la vitesse du courant superficiel (résultant), à la vitesse moyenne du courant sur cette section.

A partir de ces deux paramètres, on peut en utilisant les équations présentées, déterminer sur un graphique $S = f(U)$ (figure I.13) des courbes traduisant l'importance relative des phénomènes de diffusion et d'advection dans la propagation du flux salin vers l'amont d'un estuaire (rappelons que le terme "advection" suppose un flux de sel et d'eau, tandis que la "diffusion" se limite à un flux salin). Ces courbes sont représentées sous forme d'isoplèthes de diffusion. A un point donné du graphe on peut donc associer un certain pourcentage de diffusion par rapport à l'advection. Cette représentation a été complétée par la délimitation de certaines zones correspondant aux conditions aux limites des équations utilisées et par quelques frontières plus ou moins arbitraires délimitant des *domaines* où S, U et le pourcentage relatif de diffusion varient dans des limites déterminées.

De la sorte, à partir de deux paramètres : S, particulièrement facile à obtenir, et U, un peu plus difficile à mesurer in-situ, on peut placer sur le diagramme $S = f(U)$ le point qui correspond à *une section donnée* d'un estuaire pour *une période donnée*. Cette opération relativement simple permet de se faire une idée sur l'importance relative des processus qui conduisent à la répartition des vitesses et des salinités observées. De plus on a ainsi la possibilité de classer la section estuarienne étudiée dans une catégorie précise. Ces catégories rappellent d'ailleurs celles évoquées plus haut, et on distingue ainsi plusieurs types et sous-types d'estuaires qui correspondent assez bien à la classification de W.M. CAMERON et D.W. PRITCHARD. De plus, cette classification permet de tenir plus finement compte de certains systèmes estuariens au sens large, comme par exemple

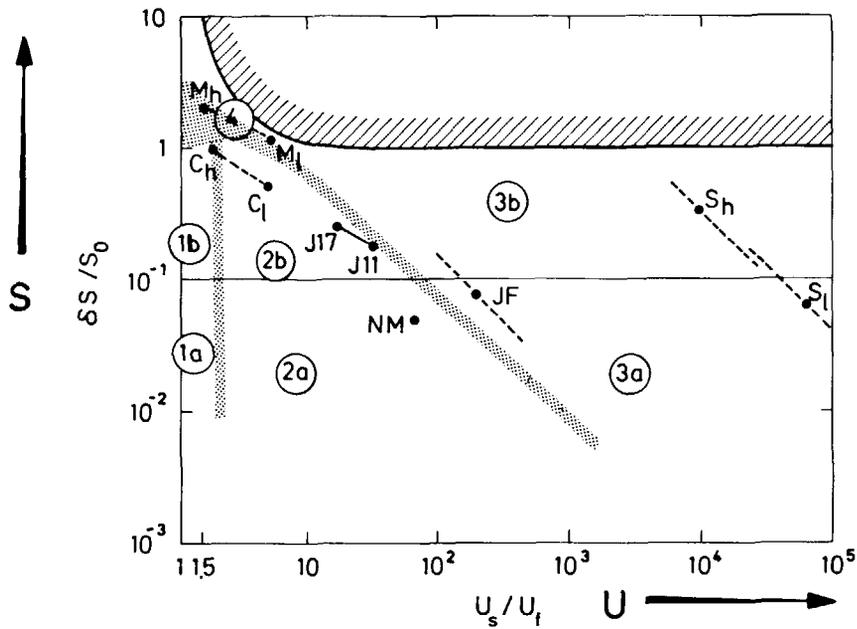


Figure 1.12. Classification des estuaires dans un diagramme stratification - circulation. S, degré de stratification ; U, degré de circulation. M, Mississipi ; C, Columbia ; J, rivière James ; N.M., Estuaire de la Mersey ; JF détroit de Juan de Fuca ; S, Silver Bay ; h, 1 ; hautes et basses eaux fluviales. 1 a estuaire totalement mélangé. 1 b estuaire légèrement stratifié. 2 estuaire partiellement mélangé ; 3 a Systèmes à advection prédominante. 3 b Fjords. 4. Estuaires à coin salé. D'après D.V. HANSEN, M. RATTRAY Jr (1966), avec la permission de l'American Society of Limnology and Oceanography.

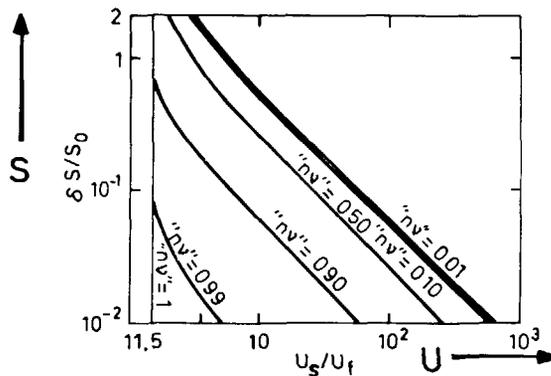


Figure 1.13. Isoplèthes de diffusion du flux salin amont dans le diagramme stratification S - circulation U. D'après D.V. HANSEN, M. RATTRAY Jr (1966), avec la permission de l'American Society of Limnology and Oceanography.

le détroit de Juan de Fuca ou certains fjords de l'Alaska ; des milieux purement advectifs ou à faible stratification saline peuvent être assez aisément différenciés.

Un gros avantage de cette classification est qu'elle permet d'intégrer la grande variabilité dans le temps et l'espace qui caractérise les estuaires. En effet, on peut représenter un système estuarien donné par une zone du diagramme et non seulement par un point unique. Les divers points ainsi obtenus s'alignent approximativement sur une même courbe d'iso-diffusion selon qu'ils sont relatifs à une section ou à une autre d'un estuaire donné (K.F. BOWDEN et R.M. GILLIGAN, 1971) ou à une même section prise sous différentes conditions hydrodynamiques (ce qui revient à exprimer le fait qu'un changement de débit fluvial équivaut globalement à un changement de position le long de l'estuaire. K.R. DYER, 1973, chap. 2).

Cette excellente classification comporte cependant des limites. Certains cas de circulation étagée complexe à trois niveaux comme le port de Baltimore (J.H. CARPENTER, 1960) ou certaines circulations complexes de fjords (G.L. PICKARD et K. RODGERS, 1959) s'y intègrent mal. Il doit être difficile de tenir compte de l'influence des vents sur les circulations. Cependant, G.P. ALLEN (1973) a pu appliquer avec succès ces conceptions au cas difficile de la Gironde, estuaire particulièrement diversifié.

Dans une autre optique, il devrait être possible d'adapter ces principes au cas de la pollution. Le paramètre de stratification ne se référerait plus au sel mais à un polluant dissous (conservatif en solution). On pourrait peut-être ainsi obtenir une meilleure information sur le caractère plus ou moins "diffusif" de telle ou telle classe de polluant, d'où une meilleure mise en modèle de sa propagation. Il est en effet possible qu'un estuaire présente des caractéristiques hydrologiques différentes selon les propriétés physiques des polluants considérés, leur mode d'introduction dans le système ou l'emplacement de la section étudiée par rapport au point de rejet. Certaines ambiguïtés liées à l'assimilation systématique du comportement d'un polluant à celui du sel pourraient alors être levées.

I.5 - STRUCTURE DE L'ESTUAIRE ET POLLUTION

I.5.1 - Influence de la circulation estuarienne

Zones "à densité constante"

Localisées essentiellement à chaque extrémité de l'estuaire, elles constituent des régions à caractère mixte et marquent la transition entre l'estuaire et le fleuve, l'estuaire et l'océan. Tandis que la zone aval à hautes salinités présente un caractère dynamique très variable dû aux eaux littorales qui l'influent, la zone amont d'eaux douces a des propriétés plus constantes et on se limitera à ce dernier cas dans la suite.

Cette zone amont aux limites fluctuantes n'est soumise qu'à la marée dynamique et peut s'étendre fort loin. L'exemple de l'Amazone est extrême : les marées s'y propagent sur 1500 km (F. OTTMANN, 1968). En Gironde, au niveau de Bordeaux, distante d'environ 90 km de la mer, les salinités moyennes sont inférieures à 1‰ mais le marnage peut dépasser 5 m. Dans cette zone, les courants de marée, souvent violents (parfois plus de 3 m/s) peuvent largement dominer les

effets du simple débit fluvial.

Plus vers l'amont (D.W. PRITCHARD, 1965), les courants de jusant dominant peu à peu les courants de flot, en intensité comme en durée. On parvient ainsi à un point où le courant est vers l'aval à tout instant du cycle de marée, excepté une brève période d'étale.

En amont de ce point il n'y a plus de renverse de courant, seule l'intensité du courant montre une variation périodique qui diminue progressivement. Encore au-delà, on arrive à un point où ont disparu toute variation de courant et toute oscillation du niveau des eaux dues à des phénomènes de marée. Ce dernier point correspond théoriquement à celui où le fond du fleuve s'élève au-dessus du niveau de la mer.

Finalement, toujours d'après PRITCHARD, tout se passe comme si la zone amont de l'estuaire présentait les caractéristiques d'un estuaire homogène à salinités uniformes sur toute la tranche d'eau. Ce volume est affecté d'un mouvement de va-et-vient, le mélange est rapide dans toutes les directions, la diffusion turbulente assure la dispersion du polluant et la circulation résultante emporte le tout en aval. Notons toutefois que l'absence du traceur qu'est la salinité marque une différence importante avec les zones plus en aval.

D'une façon générale, il semble que peu d'efforts aient été consentis pour l'étude des problèmes de pollution dans les zones à densité constante. D.R.F. HARLEMAN (1966) souligne pourtant que ces problèmes concernent fréquemment les zones limite de l'estuaire (à densité uniforme) où les processus de mélange doivent être absolument distingués de ceux qui interviennent dans l'estuaire à marée saline.

Du point de vue biologique, il faut remarquer que cette partie amont de l'estuaire sert de lieu de frai aux espèces de poissons anadromes, d'où l'incidence particulière d'une éventuelle pollution importante de cette zone sur les pêches plus en aval.

Zones de faible salinité

Elles constituent manifestement des zones *critiques*. En effet, malgré des données encore fragmentaires, il semble que beaucoup de processus estuariens organiques et inorganiques ne dépendent pas d'une façon régulière de la salinité. C'est-à-dire qu'il existerait des *seuils de salinité* jouant le rôle de frontières dans certains processus estuariens. Des exemples en sont donnés dans les autres chapitres. Signalons ici simplement la courbe de A. REMANE (1934) (figure IV.15) où le nombre des espèces aquatiques passe par un minimum vers 5‰ tandis que la limite entre les eaux saumâtres et marines est (arbitrairement) assignée à 18‰ au vu de la répartition des espèces d'eau saumâtre. Par ailleurs, M.R. CARRIKER (1967) retient la valeur approchée de 5‰ comme limite entre les espèces "limniques" et "oligohalines" et les espèces "véritablement estuariennes" et "euryhalines" (tableau I.1). L.E. CRONIN et A.J. MANSUETTI (1971) ainsi que W.L. DOVEL (1970) (figure I.14) et W.H. MASSMANN (1963, 1964) insistent également sur l'intérêt ichtyologique exceptionnel de la zone des faibles salinités dans de nombreux estuaires (figure I.15). Sans rentrer plus avant dans les détails, signalons que l'évolution de la matière en suspension est probablement largement conditionnée par son passage dans cette même zone. C. MIGNIOT (1968) et U.G. WHITEHOUSE et al.

(1960) signalent l'importante variation des vitesses de sédimentation des vases et des argiles dès les très faibles salinités.

Située à la transition entre deux milieux, la zone à faibles salinités est assez souvent la limite du trafic fluvial lourd et de nombreuses villes sont situées à proximité, d'où des contraintes accrues sur un environnement déjà sensible.

Tableau I.1 - Relations entre les diverses gammes de salinité et l'écologie des organismes estuariens, d'après CARRIKER M.R., 1967.

Système de Venise		Classification écologique	
salinités	zones	type d'organisme	
rivière	0.5	limnique	limnique
estuaire supérieur	0.5 - 5	oligohaline	oligohalin
estuaire moyen	5 - 18	mesohaline	mixohaline
	18 - 25	polyhaline	
embouchure	25 - 30	polyhaline	marin stenohalin
	30 - 35	euhaline	marin euryhalin
			migrateur

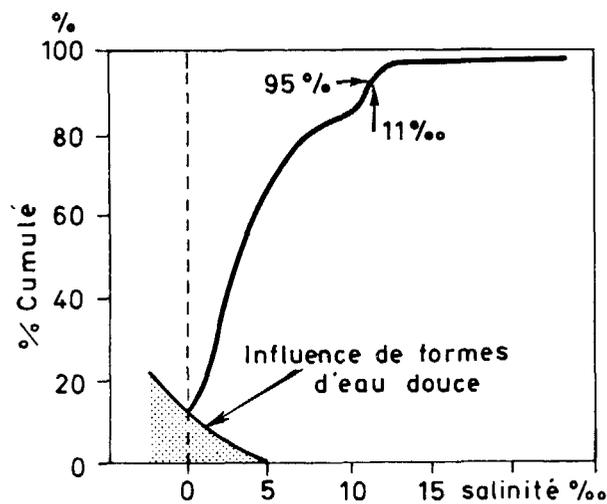


Figure I.14. Répartition des œufs et les larves de poisson en fonction de la salinité. Baie de la Chesapeake 1963-1968. D'après W.L. DOVEL (1970), avec la permission du Chesapeake Biological Laboratory.

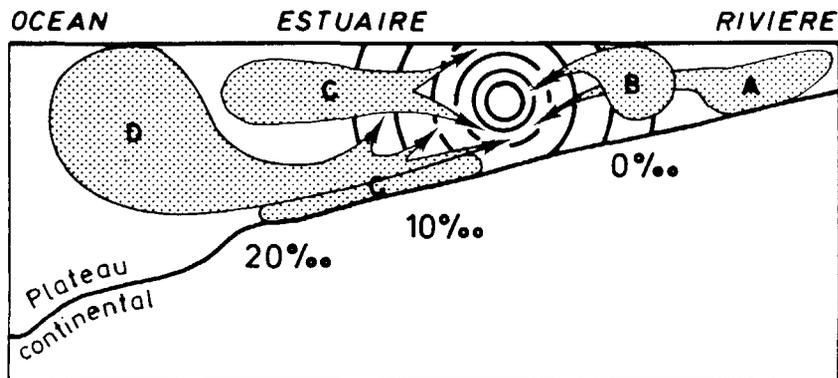


Figure I.15. Rôle de la zone à faible salinité dans la reproduction des espèces. A organismes anadromes. B. organismes semi-anadromes. C. Organismes estuariens. D. organismes catadromes. D'après L.E. CRONIN et A.J. MANSUETTI (1971), avec la permission des auteurs.

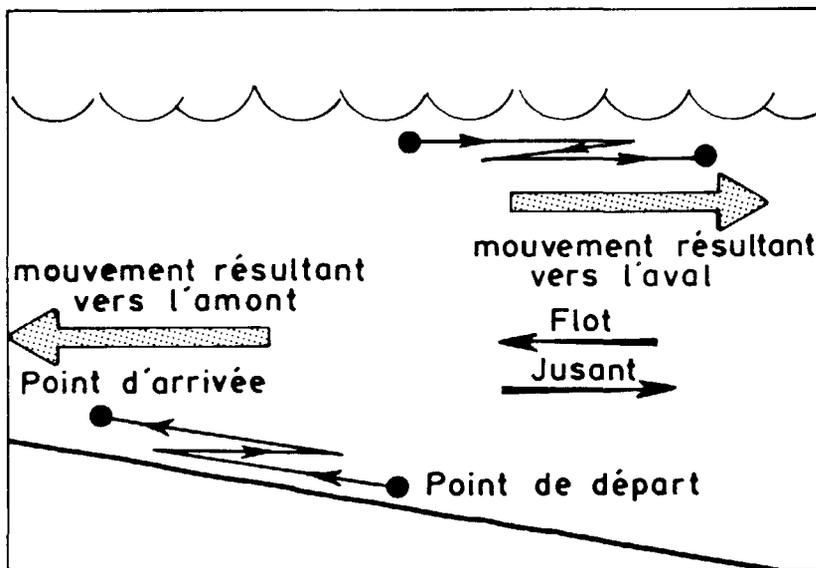


Figure I.16. Déplacement d'une particule en surface et au fond dans un estuaire à circulation étagée. D'après L.E. CRONIN et A.J. MANSUETTI(1971), avec la permission des auteurs.

Circulation résultante étagée

On a vu qu'elle se manifestait avec le plus d'intensité dans les estuaires de type mixte, partiellement mélangés, estuaires qui sont aussi les plus représentés et les plus étudiés. Alors que les types très stratifiés présentent une halocline marquée qui joue un rôle de barrière en confinant les mélanges verticaux à l'intérieur de chaque niveau (D.R.F. HARLEMAN, 1966), les estuaires partiellement mélangés où l'on peut individualiser une circulation résultante étagée, comportent d'importants échanges verticaux.

Le mouvement d'un élément soluble suit un trajet complexe plus ou moins cyclique et le temps de résidence de cet élément est donc plus long que dans le cas d'un estuaire très stratifié où les eaux douces glissent de plus en plus vite sur une couche inférieure quasi-immobile.

Une conséquence importante de cette circulation réside dans la possibilité d'alimentation de l'estuaire à partir des eaux marines qui vont pénétrer profondément dans la couche inférieure de l'estuaire. Il en résulte que toute masse d'eau littorale polluée peut contaminer l'estuaire "à contre courant". En outre, l'estuaire peut se trouver enrichi en éléments nutritifs d'origine marine (B.H. KETCHUM 1967). Si la pollution vient ainsi de l'aval, le benthos sera plus rapidement affecté que si elle provenait des eaux douces (M.R. CARRIKER, 1967).

Les exemples de pollution estuarienne d'origine marine sont peu fréquents, car il semble qu'on n'ait prêté que peu d'attention à ce phénomène. F. BOPP III et al. (1972) mentionnent une remontée de métaux toxiques à partir de la baie (estuarienne) de la Delaware. Cette possibilité de pollution par l'aval doit être gardée à l'esprit lorsque les eaux littorales sont contaminées et que les courants côtiers peuvent apporter les polluants jusqu'à l'embouchure d'un estuaire présentant ce type de circulation. C'est ainsi que, par exemple, les dépôts sédimentaires à l'embouchure de l'estuaire de la Ravenglass en Mer d'Irlande piègent des polluants radioactifs d'origine littorale proche (D.F. JEFFERIES, 1970).

I.5.2 - Introduction directe des effluents dans l'estuaire

On s'efforcera de distinguer trois processus hydrodynamiques superposés : la diffusion due aux turbulences qui étend et dilue le volume pollué initial, les mouvements oscillatoires de la nappe polluée dus aux courants de marée alternés, et le mouvement résultant de l'ensemble vers l'aval.

Le devenir de la pollution dans un estuaire est gouverné d'une part par les processus de transport (advection, dispersion et mélange des constituants des effluents) d'autre part par les processus de réaction qui conduisent à la libération du polluant et/ou son élimination. Les processus de transport sont assez peu sensibles aux caractéristiques des rejets, tandis que les processus de réaction dépendent de ceux-là et des phénomènes d'interaction (D.R.F. HARLEMAN et al., 1972). Cependant, si la nature de l'élément influe peu sur son transport, la densité de l'effluent qui le contient est un facteur qui détermine largement la distribution des polluants dans le système.

Une forte proportion des effluents rejetés en estuaire y parviennent sous une forme moins dense que les eaux réceptrices (THORNDIKE SAVILLE, 1966 ;

D.W. PRITCHARD, 1965, 1969). Cette différence est accrue dans le cas de rejets thermiques contaminés.

Le cas des *rejets à faible densité dans un estuaire à coin salé* attire l'attention sur une question essentielle. Si le rejet est effectué en surface, l'effluent est rapidement évacué, mais sera très peu dilué. Si au contraire on rejette les effluents près du fond, leur remontée assurera une dispersion primaire qui préludera à l'évacuation. Toutefois dans le cas de rejets vers l'embouchure, un rejet en surface reste la meilleure solution (C.R. PEARSON et L. CARTER, 1972). La question se pose donc ainsi : est-il préférable d'évacuer rapidement un polluant peu dilué qui ne contaminera qu'une partie réduite de l'estuaire ou faut-il impérativement assurer une dispersion primaire aussi étendue que possible qui mettra le polluant peu concentré au contact de l'estuaire tout entier (benthos notamment) et ralentira son transit dans le système ?

La solution de la dispersion maximale est généralement préconisée par la plupart des auteurs, mais on doit en fait se poser les questions suivantes :

- quelles seraient dans les deux cas les concentrations atteintes en différents points du système et les dangers résultants pour l'environnement (pour un polluant déterminé) ?

- est-il raisonnable d'épargner une partie des eaux de l'estuaire au détriment peut-être de l'environnement littoral ?

Le problème est particulièrement aigu dans le cas des fjords où, comme le soulignent T.A. WASTLER et L.C. DE GUERRERO (1970) dans la baie de Silver (Alaska) la pollution est confinée à une mince couche superficielle très peu sujette aux mélanges verticaux et processus de dilution. De ce fait des concentrations toxiques y sont rapidement atteintes. Malheureusement tout processus conduisant à l'élimination des polluants des eaux légères de surface aboutirait à leur accumulation plus ou moins définitive dans des eaux profondes très peu renouvelées et sous-oxygénées.

Examinons maintenant plus en détail le devenir d'un *effluent dans un estuaire à circulation étagée* (D.W. PRITCHARD, 1969) :

- Si le rejet est effectué dans la couche inférieure, le flux résultant le transporte vers l'amont tout en contribuant à sa dispersion horizontale ; puis les mélanges verticaux l'amènent dans la couche superficielle où il se propage vers l'aval ; en cours de trajet, une partie des rejets est réintroduite dans les eaux profondes et le circuit recommence.

- Si le rejet est effectué en surface, le flux résultant le transporte vers l'aval tout en contribuant à sa dispersion horizontale tandis que les mélanges verticaux en introduisent une partie vers le fond.

- Le résultat global au bout d'un certain temps est que les teneurs en polluant sont maximales près du fond en amont du point de rejet et en surface en aval de celui-ci. L'évacuation finale a lieu en surface. Dans une certaine mesure, le même schéma s'applique aux estuaires homogènes à différenciation latérale (D.W. PRITCHARD, 1965). On considère alors le *côté* d'introduction au lieu de raisonner dans un plan vertical.

Faisons maintenant intervenir la *densité des effluents*.

- Si elle est plus faible que celle des eaux réceptrices, l'effluent introduit au fond remonte en surface (en entraînant de l'eau du fond), tandis qu'une injection superficielle contrarie tout mélange vertical vers les eaux inférieures.

- Si la densité est plus forte, l'effluent introduit au fond tend à y demeurer tandis que les mélanges verticaux sont favorisés s'il est introduit près de la surface.

En conséquence, dans le cas le plus fréquent d'effluents à faible densité, la meilleure dispersion initiale sera obtenue par un rejet profond et aussi peu ponctuel que possible. Malheureusement l'intérêt de ces considérations théoriques est limité par la faible profondeur disponible pour la dilution primaire et le coût de dispositifs complexes pour la diffusion des rejets. De toute façon, réduire la différence de densité entre l'effluent et les eaux favorisera la dilution des polluants par mélange turbulent.

L'histoire de l'effluent dans le système se poursuit par les oscillations (généralement non superposables) d'une vaste tache de contaminant dilué, à l'intérieur de laquelle se meut une zone plus concentrée : la diffusion turbulente prend le relais de la dispersion initiale et la circulation résultante emporte le tout vers l'océan. Globalement, l'évacuation finale est d'autant plus lente que l'estuaire présente d'intenses échanges verticaux.

I.6 - INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LA POLLUTION DE L'ESTUAIRE.

Un certain nombre de facteurs physiques naturels peuvent modifier ou altérer profondément la structure de l'estuaire telle qu'on l'a évoquée précédemment. Toutefois l'intégration synthétique de ces perturbations dans le schéma de comportement d'un polluant estuarien a rarement été tentée ; aussi présenter nous plutôt des recommandations schématiques qu'un exposé détaillé.

I.6.1 - Influence du vent

Le frottement du vent sur la surface des eaux peut modifier de façon importante la circulation estuarienne. De plus les vents influenceront fortement sur le transit des déchets flottants, des films superficiels, et des éléments qui pourraient leur être associés.

L'influence du vent peut être envisagée de deux façons (K.F. BOWDEN, 1967). Tout d'abord s'établit en surface une circulation résultante induite dont la direction correspond ou non à l'écoulement naturel, d'où la création d'une circulation de compensation qui peut aller jusqu'à détruire la circulation normale (figure I.17). BOWDEN rapporte ainsi une étude de KETCHUM et al. (1951) en Baie de New York où la restauration de la circulation initiale après une tempête a demandé deux jours.

Ensuite, les vagues dues au vent modifient le milieu en profondeur en améliorant le mélange vertical des eaux.

Des calculs de la circulation résultant de l'influence d'un vent à contre-courant ont été effectués par divers auteurs (M. RATTRAY, Jr., et D.V. HANSEN, 1962 ; D.V. HANSEN, 1967) et montrent qu'une circulation étagée à trois niveaux peut s'instaurer. (figure I.18). Il n'est pas nécessaire de supposer pour cela des vents très puissants, s'il s'établit un régime assez constant. Des vents de

10 à 16 noeuds, ou 5 à 8 m/s, peuvent suffire. On a cité dans un fjord de la Colombie Britannique (G.L. PICKARD et K. RODGERS, 1959 in K.F. BOWDEN, 1967) un renversement du courant sur plusieurs mètres de profondeurs de 0,2 m/s aval à 0,5 m/s amont, dû à un vent de 20 noeuds (10 m/s). Enfin la libération des eaux stockées dans l'estuaire après la chute du vent amont peut détruire la circulation étagée qui présente alors une résultante aval à toutes les profondeurs.

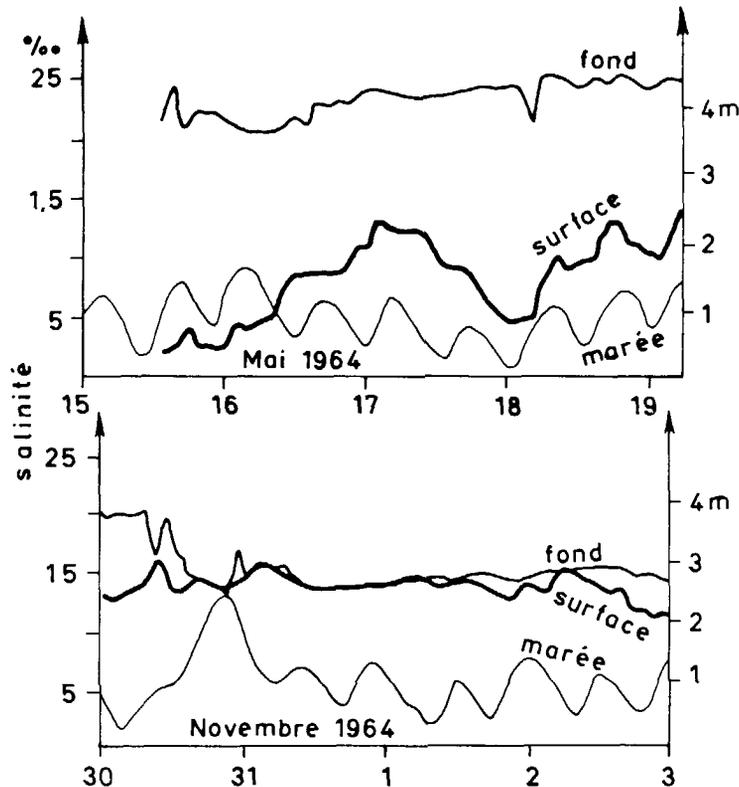


Figure 1.17. Homogénéisation verticale des eaux du Rio de la Plata. Mai 1964 stratification habituelle. Novembre 1964, après un coup de vent de 10 à 20 m/s pendant une journée. F. OTTMANN (1968), avec la permission de la Revue de Géographie physique et de Géologie Dynamique.

En conclusion, d'assez faibles valeurs du frottement dû au vent peuvent fortement influencer la circulation d'un estuaire et la distribution des salinités, et ceci plus qu'on ne le croît généralement (D.V. HANSEN, 1967). A la limite, dans le cas d'estuaires à barres peu profonds, n'ayant qu'une communication restreinte avec la mer, le régime salin et la circulation pourront être totalement contrôlés par le régime régional des vents (J.P. BARLOW, 1956 : observation sur un petit estuaire de Great Pond, Massachusetts, d'une profondeur de 2 mètres). Le caractère souvent provisoire de telles conditions complique l'interprétation des expériences de traceurs colorés détectés en surface et limite la validité des coefficients de diffusion déterminés par ces techniques.

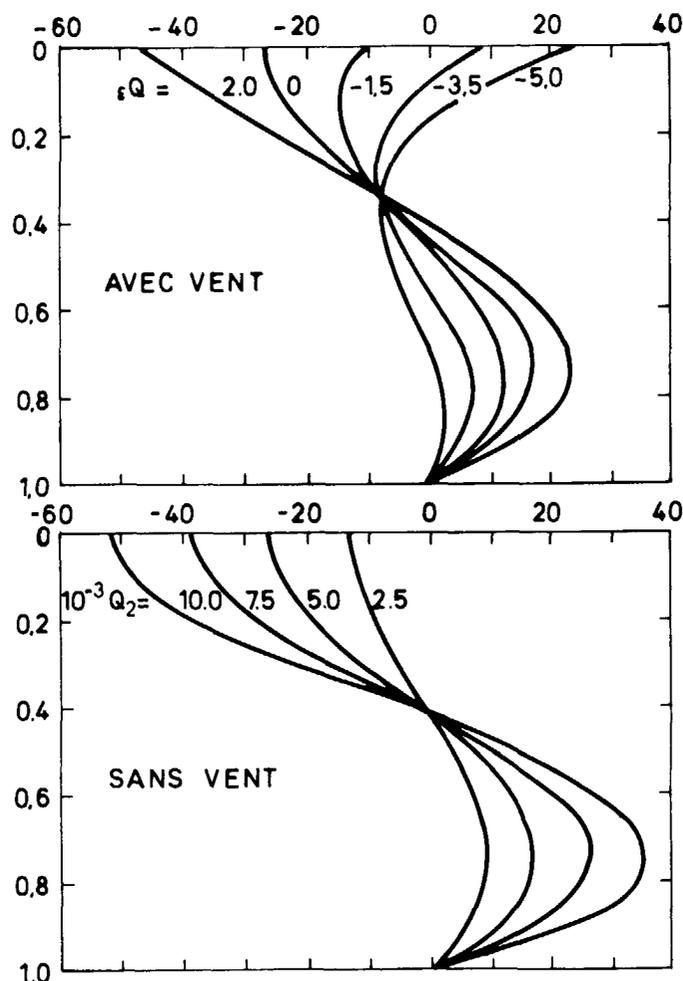


Figure 1.18. Répartition théorique des vitesses sur la tranche d'eau pour diverses valeurs des paramètres hydrauliques, avec et sans vents s'opposant à la circulation de surface. D'après D.W. HANSEN et M. RATTRAY Jr (1966), avec la permission de l'American Society of Limnology and Oceanography.

E.J. FERGUSON WOOD (1967, Chap. 7) en soulignant l'intervention dominante du régime saisonnier alterné des vents sur les estuaires de la côte australienne, insiste sur les changements profonds de la microbiologie à tendance alternativement limnique ou néritique. On trouvera dans la suite des exemples de l'intervention des micro-organismes dans les phénomènes de pollution.

1.6.2 - Influence de la température

Sans entrer dans l'étude de la pollution thermique, qui n'est pas l'objet de ce rapport, remarquons que, d'une façon générale, une élévation de température accroît le degré de stratification de l'estuaire, et donc l'intensité de la circulation résiduelle (M.R. CARRIKER, 1967), tandis que le mélange vertical est réduit. Cette élévation peut avoir une cause naturelle (l'estuaire sera plus stratifié en été, K.F. BOWDEN, 1967), ou artificielle (rejets thermiques). L'élévation de température des eaux de surface affecte plus particulièrement certains types d'estuaires. Les conséquences de rejets thermiques sont plus marquées dans le cas d'estuaires de pays froids et aggravent les problèmes de contamination des fjords (T.A. WASTLER, L.C. DE GUERRERO, 1970). Les variations naturelles de

température sont fortement ressenties dans les estuaires à barres, peu profonds, jusqu'à provoquer des sursalures provisoires ou durables. Par ailleurs si d'importantes variations thermiques affectent généralement la partie amont de l'estuaire, les températures à l'embouchure sont stabilisées en raison du rôle régulateur de l'océan (J.H. DAY, 1951 in M.R. CARRIKER, 1967).

Cependant la distribution des températures ne joue qu'un rôle secondaire dans les phénomènes estuariens, malgré d'importantes variations, par rapport aux variations de salinité (K.F. BOWDEN, 1967). A l'exception de la partie amont de l'estuaire ("rivière à marée"), la densité des eaux n'est guère fonction que de la salinité. Dans quelques cas cependant il faut tenir compte de la température : les eaux superficielles de certains estuaires tropicaux peuvent être surchauffées au point de créer entre l'estuaire et la mer plus froide une circulation de type gravitationnel souvent peu durable. Inversement le refroidissement superficiel intense des eaux des fjords en hiver tend à provoquer une circulation verticale de type convection thermohaline (K.R. DYER, 1973, Chap. 1).

Du point de vue de l'impact biologique de la pollution, les variations anormales de température pourront avoir une influence sur la résistance des organismes que des produits toxiques éprouveront alors davantage.

I.6.3 - Influence du débit fluvial

On a déjà mentionné l'influence décisive du débit fluvial dont l'augmentation accroît la stratification de l'estuaire. En même temps, le "flushing" est accéléré tandis que des quantités de sédiment en suspension plus importantes atteignent l'estuaire. L'élimination des polluants ayant tendance à s'adsorber est alors accélérée. Selon G.P. ALLEN (1973) les eaux de la Gironde sont renouvelées en 83 jours en étiage, et en 12 jours en crue. Le résultat d'un débit accru est donc largement bénéfique.

Inversement, les quantités d'oxygène dissous disponibles dans un estuaire diminuent sensiblement si le débit faiblit, l'estuaire est mieux mélangé et les tendances à l'eutrophisation se généralisent. Une élévation ultérieure du débit fluvial est dans un premier temps néfaste puisqu'elle contribue à répandre plus largement des eaux de qualité médiocre (L.E. CRONIN, 1967).

I.7 - ROLE DES ZONES MARGINALES

Dans la mesure où l'on envisage globalement la pollution de l'estuaire, on est tenté de ne considérer que ce qui se passe dans la masse principale des eaux et donc de négliger les zones de l'estuaire qui ne mettent en cause que des volumes d'eaux faibles par rapport au volume total du système. Ainsi sont souvent laissées pour compte les marges peu profondes et difficilement navigables de l'estuaire, les chenaux secondaires et les zones intertidales, au profit de la circulation principale (voire du seul chenal navigable).

On a pu dire (J.W. HEDGPETH, 1966) que la "vulnérabilité" d'un estuaire était d'autant plus grande que le rapport de la longueur des côtes à sa surface totale était petit. Ce critère approximatif met en cause la répartition et le développement des zones marginales de l'estuaire, qui dépendent du contexte

géologique régional. L'étude morphologique des rives estuariennes sortirait du cadre de ce travail, mais il est cependant clair que certains types de côtes sont plus ou moins propices au développement de zones marginales que des circulations spécifiques font communiquer avec la masse principale des eaux.

Un nombre assez faible d'estuaires sont bordés par une côte accore, indentée à grande échelle mais plutôt régulière dans le détail, où les apports d'eau douce significatifs sont essentiellement localisés à l'extrémité amont, au niveau du tributaire principal. Les fjords et certaines rias entrent dans cette catégorie. Ce type morphologique est celui qui se rapproche le plus des modèles géométriques simplifiés qu'on utilise pour la simulation mathématique de la pollution. Les circulations y sont relativement simples, et la stratification des eaux y est généralement conservée malgré les rétrécissements de certaines sections (K.F. BOWDEN, 1967) et même dans le cas de marées puissantes (D.V. HANSEN, 1967). Dans ces estuaires, le problème de l'identification des sources diffuses de pollution pourra souvent être négligé, tandis que la surface occupée par la zone intertidale et les marges peu profondes restera très limitée (par exemple, zones marécageuses restreintes confinées à l'extrémité amont du système).

Il n'en est pas de même lorsque l'estuaire coule dans une plaine côtière régulière et plate où le développement des zones marginales prend une certaine ampleur. On peut alors distinguer trois ensembles sédimentaires et écologiques étagés, transversalement à l'axe de l'estuaire :

- les zones latérales situées sous le niveau des plus basses mers et que ne recouvre qu'une tranche d'eau variable mais faible ;

- la partie inférieure de l'estran, que les auteurs anglo-saxons désignent par "mud-flat" et les hollandais par "slikke" (de slijk = limon), alternativement couverte et découverte par les eaux et qu'entaillent des chenaux de drainage ("creeks") ;

- la partie supérieure de l'estran, appelée "tidal marsh" par les anglo-saxons et "schorre" (= côte) par les hollandais, que les eaux n'atteignent que rarement et qui supporte sous nos latitudes une importante végétation halophile à joncs, spartines, etc....

Ces trois ensembles, qui constituent les "wadden" des géographes et ne sont d'ailleurs pas toujours aisés à délimiter (F. VERGER, 1968, p. 52-54) ont une réelle importance en matière de pollution.

- Circulation des eaux

L'étude hydrologique de ces zones pose de sérieux problèmes (non-mélange, découverture périodique,...) et c'est probablement l'une des raisons pour lesquelles l'influence des marais latéraux sur les eaux de l'estuaire, dont beaucoup d'auteurs soupçonnent l'importance [E.J. PERKINS, 1974, Chap. 14) est pratiquement inconnue de façon quantitative. Dans les estuaires à circulation étagée, ces zones marginales sont surtout baignées par des eaux assez douces (figure I.19) et si celles-ci véhiculent un contaminant peu dispersé, elles seront les plus touchées. De même M.M. NICHOLS et G. POOR (1967) font remarquer que lorsque le contre-courant résultant le long du fond transporte des sédiments en suspension,

ceux-ci repris par la circulation superficielle iront alors s'accumuler dans les parties latérales et peu profondes de l'estuaire. Donc ces zones marginales peuvent être touchées aussi bien par une contamination d'origine marine que fluviale.

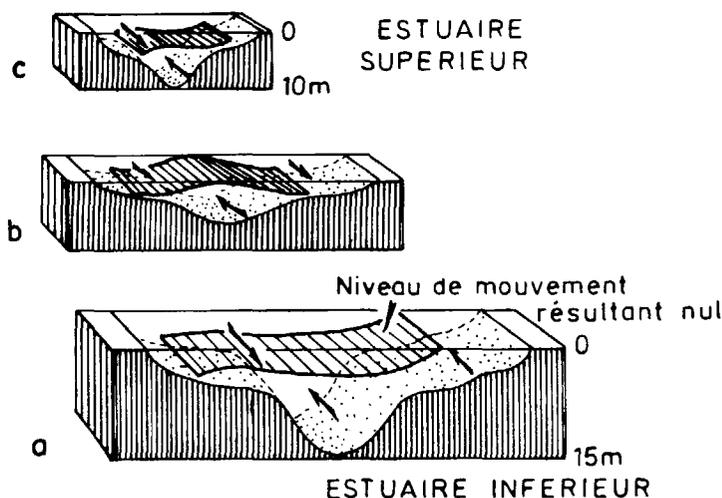


Figure 1.19. Surface de séparation des masses d'eau dans une circulation étagée. Cette surface est le lieu où les déplacements d'eau résiduels sont nuls. Son intersection avec le fond de l'estuaire détermine les zones de sédimentation importante. On note que les marges de l'estuaire inférieur ont des masses d'eau distinctes. D'après M.M. NICHOLS et G. POOR (1967) avec la permission des auteurs.

- Sédiments

Les marges fonctionnent fréquemment comme des filtres à sédiment (rôle important de leur végétation caractéristique) ; ce fait est reconnu mais rarement évalué quantitativement. L'origine de ce sédiment peut être fluviale ou marine, la question est encore débattue (MEADE, 1974) ; E.J. PERKINS (1974, Chap. 6) insiste sur le rôle de l'asymétrie de la marée estuarienne qui, en provoquant des courants plus forts en flot qu'en jusant, peut à elle seule expliquer l'origine marine de bien des sédiments estuariens sans faire appel à la notion de circulation résultante.

Comme on le verra aux chapitres II, III et IV puisque les sédiments fins sont à la fois véhicules et fixateurs de la pollution chimique, les zones marginales peuvent devenir des pièges à pollution. Les polluants seront alors concentrés par certains organismes et la flore. Les spartines, par exemple, concentrent de nombreux éléments chimiques (Fe, Mn, Ru-106, etc...).

- Rôle chimique

Les eaux de ces zones marginales sont particulièrement riches en métabolites externes, substances qui conditionnent la productivité biologique, comme les acides aminés produits par les algues bleu-vertes (E.J. PERKINS, 1974, Chap. 14). De même la production de vitamine B₁₂ est associée aux sédiments fins de ces marges, lesquels peuvent également adsorber du phosphore. Bien que l'on ne soit guère capable actuellement de dresser le bilan de cette activité chimique des zones marginales, on sait qu'elles constituent des zones de haute productivité biologique. En conséquence, leur contamination peut entraver la production de métabolites vitaux, d'où un déclin de la productivité qui affectera l'équilibre biologique des eaux adjacentes de l'estuaire.

R.E. BENDER et al. (1971), D.M. ALEXRAD et al. (1974) ont étudié le rôle possible des zones marginales estuariennes dans la prévention des phénomènes d'eutrophisation. I. VALIELA et al. (1973) ont essayé de quantifier le pouvoir de rétention des éléments nutritifs (notamment azote et phosphore) par les marais littoraux. Ils concluent que ces zones peuvent jouer un rôle important de traitement "naturel" des rejets polluants, à condition que l'on veuille bien préserver leur intégrité.

- Importance biologique

Il reste à rappeler enfin l'intérêt vital des zones marginales pour de nombreuses espèces de poissons et de crustacés qui s'y développent pendant un stade juvénile puis ne gagnent la mer qu'à l'état adulte. La productivité de l'ensemble de l'estuaire et même des eaux littorales est en partie conditionnée par le bon fonctionnement de ces zones marginales : leur altération, en supprimant leur rôle de "nurseries", peut porter un grave préjudice à toute la communauté biologique même jusque dans les zones littorales (R.L. JEFFERIES, 1972, p.80).

Ces quelques exemples des relations des zones marginales avec le système estuarien ne permettent évidemment pas d'évaluer toutes leurs implications dans les phénomènes de pollution chimique. Selon l'estuaire étudié, l'extension de ces zones sera plus ou moins significative et leur nature diversifiée. Il importait cependant de rappeler qu'elles étaient "une usine à matières organiques, un piège à sédiment, un réservoir à éléments nutritifs et chimiques et un habitat essentiel", (L.E. CRONIN et A.J. MANSUETI, 1971), et que leur rôle régulateur (hydrologique et chimique) ne devait pas être négligé. Rappelons donc ce qui a déjà été écrit maintes fois : *toute altération profonde de ces zones peut avoir de graves répercussions sur le système estuarien dans son ensemble.* Une étude globale de la pollution chimique devrait toujours les prendre en compte.

Trop souvent malheureusement, les études de pollution estuarienne ne considèrent que la répartition des éléments dans la masse d'eau principale, domaine d'action favori des hydrauliciens et modélistes, tandis que les problèmes des zones marginales ne sont guère abordés que par les biologistes et, à un moindre titre, par les sédimentologues. *Il en résulte que deux ensembles indissociables du système estuarien font fréquemment l'objet d'études indépendantes qui, de ce fait, se complètent et s'intègrent encore fort mal.*

BIBLIOGRAPHIE

- Anonyme (Study of critical environmental problems) 1972
Man's impact on the global environment. M.I.T. Press, 5 th Edition, 319 pp.
- ALEXRAD D.M., BENDER M.E., MOORE K.A., 1974
Function of marshes in reducing eutrophication of estuaries of the Middle Atlantic region.
Completion report, (OWRR-79), Office of Water Resources Research, Blacksburg, Virginia, 96 pp.
- ALLEN G.P., 1973
Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde.
Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I,
Mem. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine, n° 5, 346 pp.
- BARLOW J.P., 1956
Effect of wind on salinity distribution in an estuary.
J. Mar. Res., 15, 193-203.
- BENDER M.E., SLONE H.D., ALEXRAD D., 1972
Possible role of marshes in preventing eutrophication of estuaries.
(project abstract). Virginia Inst. Mar. Sci., Rept 66.
- BIGGS R.B., MILLER J.C., OTLEY M.J., 1972
Trace metals in several Delaware watersheds. Progress Report.
Univ. Delaware, Water Resources Center, 37 pp.
- BOPP III F., LEPPLE F.K., BIGGS R.B., 1972
Trace metal baseline studies on the Murderkill and St. Jones Rivers,
Delaware coastal plain.
College of Marine Studies, Univ. Delaware, Rept. n° DEL-SG-10-72, 31 pp.
- BOWDEN K.F., 1960
Circulation and mixing in the Mersey estuary
Int. Assoc. Sci. Hydrol. Publ., 51, 352-60.

BOWDEN K.F., 1967

Circulation and diffusion.

p. 15-36, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

BOWDEN K.F., GILLIGAN R.M., 1971

Characteristic features of estuarine circulation as represented in the Mersey estuary.

Limnol. Oceanogr., 16, 490-502.

CAMERON W.M., PRITCHARD D.W., 1963

Estuaries.

Chap. 15, p. 306-24, in : The Sea, Vol. 2, M.N. Hill Ed., John Wiley & Sons, 554 pp.

CARPENTER J.H., 1960

The Chesapeake Bay Institute study of the Baltimore Harbour.

Proc. 33rd. Ann. Conf. Maryland-Delaware Water and Sewage Association, p. 62-78.

CARRIKER M.R., 1967

Ecology of marine benthic invertebrate : a perspective.

p. 442-87, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83

COPELAND B.J., 1966

Effects of decreased river flow on estuarine ecology

Water Poll. Control Fed. J., 38(11), 1831-9.

COX D.C., 1970

Definition of "estuary" for the Hawaiian study.

p. 3-9, in : D.C. COX et L.C. GORDON Jr., Estuarine Pollution in the State of Hawaii, Vol. 1 : Statewide Study, Water Resources Research Center, Univ. of Hawaii, Techn. Rept. n° 31, 1970, 150 pp.

COX D.C., GORDON L.C. Jr., 1970

Estuarine pollution in the State of Hawaii, Vol. 1, Unit. of Hawai

Water Resources Res. Center, Techn. Rept. n° 31, 150 pp.

CRONIN L.E., 1967

The role of man in estuarine processes

p. 667-89, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83

CRONIN L.E., MANSUETI A.J., 1971

The biology of estuaries.

in : A Symposium on the Biological Significance of Estuaries, Conference on uses of estuaries, Houston, Texas, 13 février 1970, p. 11-39.

Douglas P.A., Stroud R.H., Ed., Sport Fishing Institute, Washington D.C., USA.

DAY J.H., 1951

The ecology of South African estuaries. Part. I : a review of estuarine conditions in general.

Trans. Roy. Soc. Sth. Africa, 33, 53-91.

DEE N., BAKER J.K., DROBNY N.L., DUKE K.M., FAHRINGER D.C.

Environmental evaluation system for water resources planning.

In : Explanation of the Environmental Evaluation System (ESS)

Battelle-Columbus Report, 108 pp.

DOVEL W.L., 1970

Gross Physical and Biological effects of overboard spoil disposal in Upper Chesapeake Bay, 42-9 :

Natural Resources Institute, Univ. Maryland, Special Report, N° 3, 66 pp.

DUXBURY A.C., 1971

The Earth and its oceans.

381 pp, Addison-Wesley Publ. Comp.

DYER K.R., 1973

Flushing and pollution distribution prediction .

Chap. 7, p. 109-21, in : Estuaries, a physical introduction, John Wiley & Sons, London, 1973, 140 pp.

DYER K.R., 1973

Classification of estuaries.

Chap. 2, p. 4-18, in : Estuaries, a physical introduction, John Wiley & Sons, London, 1973, 140 pp.

FERGUSON WOOD E.J., 1967

Microorganisms in estuaries.

Chap. 7, p. 182-205, in : Microbiology of Oceans and Estuaries, Elsevier Oceanographic Series, Vol. 3, 319 pp.

GUILCHER A., 1967

Origin of sediments in estuaries.

p. 149-57, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

GUIZERIX J. et al., 1971

Méthode de traceur pour la détermination a priori de la propagation de substances polluantes dans le réseau hydrographique et a posteriori pour la localisation d'un rejet inconnu.

Nuclear Techniques in Environmental Pollution, IAEA, Vienne, p. 583-602 (Réf. : SM-142a/38).

HANSEN D.V., 1967

Salt balance and circulation in partially mixed estuaries .

p. 45-51, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

HANSEN D.V., RATTRAY M., Jr., 1965

Gravitational circulation in straits and estuaries
J. Mar. Res., 23, 104-22.

HANSEN D.V., RATTRAY M. Jr., 1966

New dimensions in estuary classification
Limnol. Oceanog., 11(3), 319-26.

HARLEMAN D.R.F., 1966

Pollution in estuaries.

Chap. 14, 630-647, in : Estuary and Coastline Hydrodynamics,
A.T. Ippen. éd., Mc Graw Hill, New York, 744 p.

HARLEMAN D.R.F., THATCHER M.L., DAILEY J.E., 1972

Predictive models of salinity and water quality parameters in estuaries.
in : Tools for Coastal Zone Management, p. 185-95
Marine Technology Society, USA.

HAYES F.R., 1964

The Mud-water interface.

Oceanog. Mar. Biol. Ann. Rev., 2, 121-45

HEDGPETH J.W., 1966

Aspects of the estuarine ecosystem.

in : Symposium on Estuarine Fisheries, Am. Fisheries Soc., Spec. Publ. N° 3, p. 3-11.

JEFFERIES D.F., 1970

Exposure to radiation from gamma-emitting fission-product radionuclides in
estuarine sediments from the North-East Irish Sea.

Chap. 26, p. 205-16, in : Environmental Surveillance in the Vicinity of Nuclear
Facilities, W.C. Reinig Ed., Charles C. Thomas, Springfield, Illinois, 465 pp.

KETCHUM B.H., 1967

Phytoplankton nutrients in estuaries.

p. 329-35, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

KETCHUM B.H., 1971

Population, Natural Resources and Biological Effects of Pollution of Estuaries
and Coastal Waters.

p. 59-79, in : Man's Impact on Terrestrial and Oceanic Ecosystems, W.H. Matthews
et al. Ed., M.I.T. Press, 1971, 540 pp.

KETCHUM B.H., REDFIELD A.C., AYERS J.C., 1951

The oceanography of the New York Bight.

Papers Phys. Oceanog. Meteorol., 12(1), 1-46.

KROUSE H.R., MACKAY J.R., 1971

Application of H_2O^{18}/H_2O^{16} abundances to the problem of lateral mixing in the Liard - Mackenzie river system.

Can. J. Earth Sci., 8(9), 1107-9.

Mc HUGH J.L., 1967

Estuarine Nekton.

p. 581-620, in : Estuaries, G.H. Lauff, Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

MACKAY D.W., WADDINGTON J.I., 1971

Quality predictions in a polluted estuary.

in : Proceedings of the Fifth International Water Pollution Research Conference. Fifth International Water Pollution Research, San Francisco et Hawaii, Juillet-août 1970, n° 111-7

Pergamon Press, London, 1971.

MALDWIN DRUMMOND J.P., 1973

The Solent as a recreational resource.

Paper presented at the Conf. on Pollution Criteria for Estuaries, Univ.

Southampton, July 1973, 26 pp. (Proceedings to be published in 1974).

MANGELSDORF P.C. Jr., 1967

Salinity measurements in estuaries.

p. 71-9, in : Estuaries, G.H., Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

MASSMANN W.H., 1963

The "critical zone" in estuaries.

Sport Fish. Inst. Bull. N° 141, 1-2.

MASSMANN W.H., 1964

A positive approach to coastal sport fishery problems.

Proc. 18th. Ann. Conf., Southeastern Assoc. Game Fish Comm. 18-21/10/64, 1-4.

MEADE R.H., 1974

Net transport of sediment through the mouths of estuaries : seaward or landward ?

Int : Symp. Interrelationships of Estuarine and Continental Shelf Sedimentation, Bordeaux 9-14/07/1973.

Mem. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine, (7), 207-13.

MEYBECK M., HUBERT P., MARTIN J.M., OLIVE P., 1970

Etude par le tritium du mélange des eaux en milieu lacustre et estuarien.

p. 523-54, in : Isotope Hydrology 1970, IAEA, Vienne, 1970 (Réf. SM-129/32).

MIGNIOT C., 1968

Etude des propriétés physiques de différents sédiments très fins et de leur comportement sous des actions hydrodynamiques.

La Houille Blanche, (7), 591-620.

NEAL V.T., 1972

Physical aspects of the Columbia River and its estuary.
Chap. 2, p. 19-40, in : The Columbia River Estuary and Adjacent Ocean Waters,
A.T. Pruter & D.L. Alverson Editors, Univ. of Washington Press, 868 pp., 1972.

NICHOLS M.M., POOR G., 1967

Sediment transport in a coastal plain estuary.
Am. Soc. Civil Eng. Proc., J. Waterways and Harbour Div., 93, (WW4), p. 83-95.

OTTMANN F., 1968

L'étude des problèmes estuariens.
Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn., 2, 10(4), 329-53.

PEARSON C.R., CARTER L., 1972

The application of simple models for the prediction of effluent dispersal in
estuaries.
Effluent and Water Treatment journal, sept. 1972, p. 472-474.

PERKINS E.J., 1974

The biology of estuaries and coastal waters.
678 pp. Academic Press (London).

PICKARD G.L., RODGERS K., 1959

Current measurements in Knight Inlet, British Columbia
J. Fish. Res. Bd. Canada, 16, p. 635-84.

PRITCHARD D.W., 1955

Estuarine circulation patterns
Proc. Am. Soc. Civil Eng., 81, p. 717/1-717/11.

PRITCHARD D.W., 1965

Dispersion and flushing of pollutants.
Chap. 8, in : Evaluation of present state of knowledge of factors affecting
tidal hydraulics and related phenomena.
Report N° 3, Committee on tidal hydraulics, Corps of Engineers, May 1965.

PRITCHARD D.W., 1967

Observations of circulation in coastal plain estuaries
p. 37-44, in : Estuaries, G.H. Lauff Ed., A.A.A.S. Publ. 83.

PRITCHARD D.W., 1969

Dispersion and flushing of pollutants in estuaries
J. Hydraulics Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng., (HY 1), p. 115-24.

RATTRAY M., Jr., HANSEN D.V., 1962

A similarity solution for circulation in an estuary.
J. Mar. Res., 20(2), 121-33.

REMANE A., 1934

Die Brackwasser Fauna.

Zool. Anz., Supplementband 7, p. 34-74.

ROBERTSON D.E., 1971

Influence of the physical-chemical forms of radionuclides and stable trace elements in seawater in relation to uptake by the marine biosphere.

Battelle Northwest Laboratory Report BNWL-SA-4085, 41 p. + fig.

SCHUBEL J.R., 1972

Distribution and transportation of suspended sediments in upper Chesapeake Bay. p. 151-67, in : Environmental Framework of Coastal Plain Estuaries, Geol. Soc. Am. Memoir n° 133, B.W. Nelson Ed.

SIMMONS H.B., HERRMANN F.A. Jr., 1972

Effects of man-made works on the hydraulics, salinity and shoaling regimens of estuaries.

p. 555-70, in : Environmental Framework of Coastal Plain Estuaries, Geol. Soc. Am. Memoir n° 133, B.W. Nelson Ed., 619 pp.

STUMM W., MORGAN J.J., 1970

The regulation of the chemical composition of natural waters.

Chap. 8, p. 383-444, in : Aquatic Chemistry, Wiley Interscience, 1970, 583 pp.

THORNDIKE SAVILLE, 1966

A study of estuarine pollution problems on a small polluted estuary and a small unpolluted estuary in Florida.

Univ. Fla., Bull. Ser. N° 125, Vol. 20, n° 8.

VALIELA I., TEAL J.M., SASS W., 1973

Nutrient retention in salt marsh plots experimentally fertilized with sewage sludge.

Estuarine Coast. Mar. Sci., 1(3), 261-9.

VERGER F., 1968

Marais et wadden du littoral français.

541 pp. Impr. : Biscaye Frères, Bordeaux.

WASTLER T.A., DE GUERRERO L.C., 1970

Estuarine and coastal pollution in the United States

in : F.A.O. Technical Conference on Marine Pollution and its

Effects on Living Resources and Fishing, Rome, Italie, 9-18 décembre 1970,

(FIR : MP/70/R-11), 42 pp.

WHITEHOUSE U.G., JEFFREY L.M., DEBRECHT J.D., 1960

Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters

Proc. 7th. Nat. Conf. Clay & Clay Minerals (1958), p. 1-80.

Chapitre II

POLLUTION PAR LES OLIGO-ELEMENTS METALLIQUES ET LES RADIONUCLIDES ARTIFICIELS

	Pages
A - NOTIONS PRELIMINAIRES	
II.1 - Dosage des oligo-éléments métalliques	53
II.2 - Forme spécifique des éléments	56
II.3 - Réactions physico-chimiques de transfert solide-liquide.	60
B - ORIGINE, COMPORTEMENT ET EFFETS DES METAUX EN MILIEU ESTUARIEN	
II.4 - Origine des oligo-éléments métalliques	64
II.5 - Principaux types de comportement des métaux	72
II.6 - Impact des métaux sur l'environnement estuarien	84
II.7 - Conclusions	102

Chapitre II

POLLUTION PAR LES OLIGO-ELEMENTS METALLIQUES ET LES RADIONUCLIDES ARTIFICIELS

A - NOTIONS PRELIMINAIRES

Le développement de techniques analytiques permettant de doser des quantités de métaux de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ a ouvert un nouveau champ de recherche. En particulier il a permis d'aborder l'étude du rôle des oligo-éléments métalliques dans les processus biologiques et le métabolisme des organismes, et de l'impact sur l'écosystème des différents rejets métalliques anthropogéniques.

L'étude des métaux revêt une grande importance : certains d'entre eux essentiels à la vie, peuvent avoir des effets néfastes au-dessus et en-dessous de leur concentration "normale" ; d'autres peuvent être franchement toxiques pour des teneurs dans l'environnement extrêmement faibles et encore fort mal connues qu'il importe de déterminer. Les organismes sont, en effet, capables de concentrer plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de fois des métaux pris soit dans la phase soluble, soit dans la phase particulaire et le sédiment. C'est pourquoi il apparaît fondamental, si l'on veut comprendre l'impact des métaux sur l'environnement, d'étudier non seulement les organismes vivants, mais aussi l'eau et le sédiment. Il est en particulier indispensable de déterminer les concentrations et les temps de résidence des métaux dans chacune de ces phases. De même il est nécessaire d'évaluer les différents apports de métaux ainsi que leurs sorties du système estuarien. Enfin on cherchera à élucider les différents types de réactions permettant le transfert des métaux d'une phase à l'autre.

Notre ambition n'est pas de répondre à chacune des questions que l'on peut se poser, mais plutôt de discuter et de synthétiser les différentes catégories d'informations qu'il sera nécessaire de prendre en compte dans le cadre d'une approche globale de la pollution estuarienne et qui sont indispensables si l'on veut modéliser l'évolution physicochimique et l'impact sur les organismes d'un certain nombre de rejets métalliques potentiels.

Confrontés à la grande diversité des métaux, il serait souhaitable d'arriver à une certaine classification afin de réduire le nombre de paramètres à considérer. On peut, par exemple, utiliser la classification physicochimique : alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, terres rares, actinides, puisque le comportement est gouverné en partie par les propriétés de chacune de ces catégories.

Malheureusement le comportement toxicologique et physico-chimique des métaux est en grande partie lié à la forme chimique des éléments dans le milieu.

Notons également que si les métaux de transition peuvent être subdivisés en plusieurs classes selon leur configuration électronique on entend en général par *métaux lourds* ceux ayant un $Z > 20$. L'usage veut également que l'on assimile *métaux lourds et métaux toxiques*, ce qui en fait n'est pas évident. En effet certains éléments comme le cuivre, le cobalt etc... peuvent être indispensables à certains organismes ; par contre un métal toxique comme le béryllium a un $Z < 20$. Ces difficultés ont conduit D.A. WOLFE et T.R. RICE (1972) à proposer une classification "biologique" des métaux introduits dans un estuaire. Ils distinguent les éléments majeurs essentiels et les oligo-éléments essentiels, secondaires et toxiques (tableau II.1). Les oligo-éléments essentiels ne sont pas forcément indispensables à tous les organismes estuariens. Les oligo-éléments secondaires peuvent en général facilement se substituer aux essentiels, par exemple Rb, Cs pour K et Cr, Ni, Cd pour Zn, Mn, Cu... Les radionuclides qui, à l'exception du thorium, ne figurent pas sur cette liste sont en général des isotopes des précédents. Afin de lever ces différentes ambiguïtés, nous parlerons en général d'*oligo-éléments métalliques* plutôt que de métaux lourds ou toxiques.

II.1 - DOSAGE DES ELEMENTS METALLIQUES

Le tableau II.1 représente les teneurs moyennes habituellement rencontrées en solution dans les fleuves, l'océan ainsi que dans les sédiments marins, et les compare aux limites de détection de quelques méthodes de dosage des éléments métalliques. Ce tableau appelle un certain nombre de remarques :

i) - Les très faibles teneurs de la plupart des métaux dans la phase soluble sont souvent équivalentes ou même inférieures à de nombreux seuils de détection ; c'est pourquoi il s'avère fréquemment nécessaire d'effectuer une préconcentration de l'échantillon ou une extraction chimique quand on se propose de doser les métaux en solution. Cette phase préliminaire de l'analyse, comporte un risque supplémentaire de contamination qui vient s'ajouter à ceux inhérents au prélèvement et au stockage de l'échantillon. Il convient donc d'effectuer ces diverses opérations avec le maximum de précautions.

ii) - L'activation neutronique non destructive (instrumentale) pour doser simultanément de nombreux métaux toxiques ainsi que divers oligo-éléments indispensables à la vie aquatique présente un intérêt évident pour les sédiments et la matière en suspension. Cette méthode dont les possibilités ont été considérablement augmentées par les progrès des détecteurs GeLi, apparaît donc particulièrement intéressante, notamment parce qu'elle limite les risques de contaminations. En ce qui concerne la phase en solution, l'énorme excès dans les eaux marines de sodium, de potassium et aussi de chlore et de brome, qui ne figurent pas sur ce tableau, conduira lors de l'irradiation des eaux estuariennes (même très diluées) à la formation d'une quantité considérable de ^{24}Na , ^{42}K , ^{38}Cl et ^{82}Br . L'activité de ces radionuclides masquera alors les différents éléments induits de courte période. Seuls le fer, le zinc, le césium, le cobalt, le strontium et l'antimoine, éventuellement le chrome, le rubidium et le mercure, pourraient être détectés dans

Tableau II.1 - Teneurs en oligo-éléments métalliques dans l'hydrosphère et limites de détection de différentes méthodes analytiques.

ELEMENTS	TENUEURS MOYENNES			LIMITES DE DETECTION [1] [2] [3] [4]						AUTRES METHODES µg/l
	eau de mer µg/l (GOLDBERG E.D., 1963 BERTINE K. et al. 1972 ROBERTSON D.F., PERKINS R.W., 1972)	fleuves (TUREKIAN K.K., 1969) µg/l	Sédiments marins (Bertine K. et al. 1972) µg/g	ACTIVATION NEUTRONIQUE			ABSORPTION ATOMIQUE			
				EAU DOUCE	EAU DE MER	SEDIMENT	EAU DOUCE			
				Après séparation chimique µg/l	Directe µg/l	Après séparation chimique µg/l	Directe µg/g	Directe µg/l	Après extraction µg/l	
ELEMENTS MAJEURS INDISPENSABLES										
Ca	400.10 ³	16.10 ³						3		500 (Titration EDTA)
Mg	1550.10 ³	4.1.10 ³						0,5 - 1		60 colorimétrie
K	380.10 ³	2.0.10 ³	3.10 ³ -30.10 ³	10			5000	5		300 spectrométrie de flamme
Na	10500.10 ³	5,6.10 ³	2.10 ³ -40.10 ³	10			100	1		100 spectrométrie de flamme
OLIGO-ELEMENTS INDISPENSABLES										
Co	0,001-0,5	0,02-0,2	1 - 200	0,01	0,001		0,1	10	1	25 colorimétrie
Cu	0,3 - 3,0	0,7 - 10	10 - 700	0,1		0,002	1	5 - 10	1	20 colorimétrie
Fe	1 - 20	13	20.10 ³ - 60.10 ³	10	1		200	1 - 50		1-100 colorimétrie
Mn	0,5 - 2	2,8 - 7	100 - 10.10 ³	0,01			10	5 - 10	1	5 colorimétrie
Zn	0,5 - 10	7,5 - 20	5-4.10 ³	1	0,2	0,01	10	5 - 10	1	
Al	1 - 10	400	10.10 ³ -90.10 ³				10	100-1000	50	10-1500 colorimétrie
Mo	10	0,6 - 1						50	0,2	
Si	3000	15.10 ³								5 colorimétrie
V	1 - 2	0,9	10 - 500				10	50	0,5	
OLIGO-ELEMENTS SECONDAIRES										
Cs	0,3 - 0,5	0,02		0,01	0,003					
Cr	0,02-0,3	1 - 4	10 - 200	0,1	0,3	0,005	0,8	10	0,2	20 colorimétrie
Ni	2	0,3						10	1	
Rb	120	1 - 3,5	1 - 100	0,1	5		1			
Sr	8000	50	200 - 2000		100		100	10		100 spectrométrie de flamme
Sn	0,02 - 3		0,5 - 15			9	500			
OLIGO-ELEMENTS TOXIQUES										
Sb	0,2 - 0,5	0,24 - 1	0,5 - 15	0,01	0,005-0,02	0,00003	0,1			
As	2 - 5	2 - 2,5	2 - 20			0,001	1	50		20 colorimétrie
Ba	30	10	60 - 8100				100	100		
Be	0,0006 - 0,005							10	1	
Bi	0,07									
Cd	0,02 - 0,11		205	50	1600	0,001	10	1		70 colorimétrie
Pb	0,03	3	10 - 100					10 - 50	1	50 polarographie
Hg	0,001 - 0,1	0,07	0,05 - 3	0,1	0,05	0,001	0,5		0,05	
Se	0,08 - 4	0,2	0,1 - 1	0,1	0,2	0,02	2			1 colorimétrie
Ag	0,002 - 0,3	0,3 - 0,5	0,01 - 0,5	0,01	1,0	0,003	0,1	10	5	
Th	0,05	0,1	0,3 - 10				0,08			

[1] Marine Pollution Monitoring : Strategies for a National Program. NOAA, 1972.

[2] TRAVERSY W.J. (1971) Methods for Chemical Analysis of Waters and Wastewaters. Dept. of Fisheries and Forestry Ottawa, Canada, 1971.

[3] Environmental protection Agency (1971), Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati, Ohio 45268

[4] BREMOND P., VUICHARD R. (1973), Les paramètres de la qualité des eaux. La Documentation Française, Paris.

les eaux par cette méthode, notamment dans les estuaires pollués où leurs teneurs peuvent être notablement supérieures.

Plus généralement on effectue une séparation chimique après l'irradiation (ou une préconcentration) ce qui permet alors le dosage de nombreux métaux : Hg, As, Se, Cu, Cr, Cd, Ag... Notons toutefois que deux métaux toxiques d'importance majeure dans les problèmes d'environnement, l'étain et surtout le plomb ne peuvent être détectés par cette méthode.

iii) - En ce qui concerne l'absorption atomique, la comparaison des seuils de détection et des teneurs moyennes fleuve-océan, montre qu'en l'absence de rejets importants, pratiquement aucun élément métallique ne pourra être dosé directement sur les eaux estuariennes. Aussi procède-t-on généralement à une préconcentration sur résine échangeuse d'ions ou plus fréquemment à une extraction par un agent complexant comme par exemple l'A.P.D.C. (ammonium pyrolidine dithiocarbamate). Les autres méthodes utilisées pour le dosage des oligo-éléments métalliques (polarographie, spectrométrie de masse, fluorescence X...) sont décrites dans la littérature spécialisée à laquelle nous renvoyons le lecteur.

Quelques ouvrages récents consacrés au dosage des oligo-éléments métalliques

- Anonyme "Marine Pollution Monitoring : Strategies for a National Program"
Deliberation of a workshop held at Santa Catalina Marine Biological Laboratory
of the University of Southern California. Allan Hancock Foundation, Oct. 25-28,
1972.
N.O.A.A., U.S. Dept. of Commerce.
- Anonyme - Standard Method for the examination of water and wastewater including
bottom sediments and sludges
American Public Health Assoc., Inc., 1790 Broadway, New York, N.Y. 10019.
- Anonyme - Methods for Chemical analysis of Water and Wastes (1971)
Environmental Protection Agency. National Environmental Research Center.
Analytical Quality Control Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268.
- AFGHAN B.K. (1971)
Analysis of water contaminants with special reference to heavy metals.
Inland Water Branch, Dept. of the Environment, Ottawa, Canada.
- BREMOND P., VUICHARD R. (1973)
Paramètres de la qualité des eaux
Ministère de la Protection de la Nature et de l'Environnement S.P.E.P.E.,
67, Bd. Haussman, Paris 8ème.
La Documentation Française, Paris.
- CIACCIO L.L. (1973)
Water and water pollution handbook, Vol. 4
Marcel Dekker, Inc., New York, 1973

- MARTIN D.F. (1972)
Marine Chemistry, Vol. 1, Marcel Dekker, New York.
- PINTA M. (1969)
Recherche et dosage des éléments traces. Dunod, Paris.
- TRAVERSY W.J., (1971)
Methods for chemical Analysis of waters and wastewaters
Water Quality Division - Inland water Branch.
Dept. of Fisheries and Forestry - Ottawa, 1971.

II.2 - FORME SPECIFIQUE DES ELEMENTS

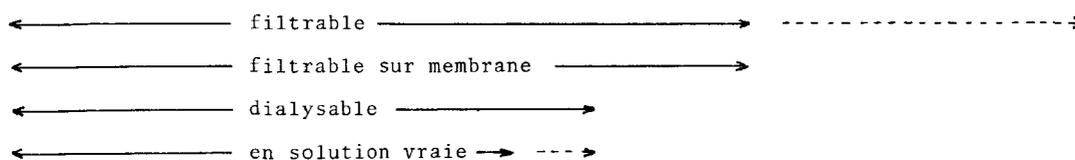
Il est primordial de connaître la forme spécifique sous laquelle les différents oligo-éléments métalliques vont être introduits dans la zone estuarienne si l'on veut, sinon prévoir, du moins tenter d'expliquer leur comportement géochimique dans l'estuaire, leur assimilation par les organismes, donc leur impact sur la communauté biologique.

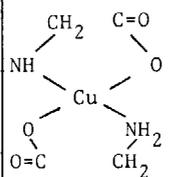
D'une façon générale, on parle de *phase soluble* et de *phase particulaire*, la phase soluble étant le plus souvent assimilée à celle passant à travers un filtre de $0,45 \mu$. Mais cette limite n'est pas tranchée : ainsi, si l'on considère les différentes formes chimiques sous lesquelles existent les métaux dans les eaux, données sur le tableau II.2 (W.STUMM, H. BILINSKI, 1972) le premier point qui mérite d'être souligné est l'absence de discontinuité marquée entre les deux phases. On remarque par exemple, qu'une partie de la phase particulaire peut exister sous forme d'hydroxyde et de colloïde de taille voisine ou inférieure à $0,1 \mu$ (1000 \AA), qui ne seraient théoriquement pas arrêtés par un filtre de $0,45 \mu$. Quand on sait l'importance que peuvent avoir ces deux formes dans le domaine estuarien il apparaît que l'emploi de tels filtres peut conduire à des interprétations erronées. Toutefois pour les particules en suspension marines R. CHESSELET (1974) admet que l'efficacité des filtres de $0,45 \mu$ pour les particules plus fines est importante par suite de leur sorption entre les pores du filtre. Il est permis de mettre en doute cette efficacité lorsque l'on s'intéresse aux eaux estuariennes. Par exemple, R. WOILLAST (communication personnelle) a montré qu'à l'embouchure du Rhin, la concentration en plomb dans la phase soluble était proportionnelle au diamètre des pores du filtre utilisé. On peut également citer les observations faites par J. D. FAUST et J.V. HUNTER (1971) dans le domaine lacustre où les "acides organiques jaunes", qui peuvent jouer un rôle notable dans la formation de complexes organo-métalliques dits solubles (car non arrêtés par des filtres de $0,45 \mu$), sont en fait retenus par un filtre de $0,1 \mu$.

Donc, même sur ces questions relativement simples l'unanimité est loin d'être faite. Or la prévision du comportement des oligo-éléments métalliques introduits dans l'estuaire dépendra en partie de leurs formes chimiques, auxquelles correspondent des comportements spécifiques. Il importe donc de déterminer ces formes chimiques, notamment les types de complexes minéraux et organiques, leur taux de formation, leur constante de stabilité. La formation de ces complexes peut parfois permettre de comprendre la sursaturation des eaux en éléments métalliques

mais elle n'est pas toujours suffisante pour expliquer la différence entre la théorie et l'observation (W. STUMM, H. BILINSKI, 1972).

Tableau II.2 - Formes spécifiques des métaux
Me = métal ; R = radical organique



ions métalliques libres	Complexes inorganiques	chelates, complexes organiques	complexes métalliques associés à des molécules organiques de hauts poids moléculaires	colloïdes métalliques hautement dispersés	métaux liés aux colloïdes	Précipités organiques, détritiques organiques
Taille		10 Å		100 Å		1000 Å
Exemples						
Cu ⁺⁺	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Me - Sr	Me - lipides	Fe OOH	Me _x (OH) _y	
Fe ⁺⁺⁺	PbCO ₃	Me - OOCR	Me - acides humiques	Fe (OH) ₃	Me CO ₃ , MeS	
Pb ⁺⁺	CuCO ₃			Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₇	sur argiles	
	AgSH		Me - polysaccharides	Ag ₂ S	Fe OOH ou	
	CdCl ⁺				Mn ⁴⁺ sur oxydes	
	Zn(OH) ₃ ⁻					
	Ag ₂ S ₃ H ₂ ²⁻					

L'étude de la phase particulaire est également fondamentale car elle joue un rôle majeur comme agent vecteur des éléments métalliques d'origine naturelle ou artificielle introduits dans un estuaire. Nous assimilerons la phase particulaire à la matière en suspension, négligeant volontairement le charriage sur le fond dont l'importance quantitative est en générale faible (inférieur à 10 % en général). La matière en suspension est constituée pour l'essentiel de deux fractions, l'une composée d'argile et de limon, l'autre de matière organique. De par son diamètre (médiane de l'ordre du μ à quelques μ) elle possède une grande surface spécifique qui favorisera les réactions d'interface solide-liquide et, en particulier, le transfert de métaux de la solution à la suspension. Ces différentes réactions de transfert seront explicitées plus loin (§ II.3). On peut néanmoins dès maintenant citer un certain nombre de résultats et d'observations qui justifient les études de la matière en suspension, comme celle des réactions qui gouvernent ses relations avec la solution.

Les propriétés d'interface sont à la fois fonction de la taille des particules et de leur nature. Si l'on considère par exemple la capacité d'échange cationique (C.E.C.) en meq/100 g, on aura les valeurs suivantes : (GRIM R.E., 1953).

Kaolinite	3 - 15	meq/100 g
Illite	10 - 40	meq/100 g
Montmorillonite	80 - 150	meq/100 g
Vermiculite	100 - 150	meq/100 g

Notons également que la capacité d'échange anionique (C.E.A.) négligeable pour la montmorillonite et la vermiculite, est du même ordre que la C.E.C. pour l'illite et la kaolinite.

Par ailleurs, la C.E.C. peut varier au sein d'une même espèce minérale. Ainsi pour la kaolinite et la vermiculite, la C.E.C. est inversement proportionnelle à la taille des particules (R.E. GRIM et R.H. BRAY, 1956; C.G. HARMAN ET F. FRAULINI, 1940). Cependant ce n'est pas le cas de la montmorillonite (E. HAUSER, C.E. REED, 1937) qui prédomine dans la fraction fine et dont la C.E.C. est très élevée. On peut donc conclure en soulignant la C.E.C. très élevée des particules fines transportées en suspension.

Par ailleurs, le rôle attribué à la matière organique particulaire dans les phénomènes de concentration d'éléments métalliques est bien connu et de nombreuses études sédimentologiques ont montré que la concentration de cette matière organique était en général inversement proportionnelle à la taille des particules (GROSS M.G., Mac MANUS D.A., LING H.Y., 1967). Ces observations permettent de tirer immédiatement deux conclusions :

- *La concentration en métaux augmente généralement quand la taille des particules sédimentaires diminue.* Ceci a notamment été montré dans la Garonne (J.M. MARTIN, 1971); il est toutefois difficile de faire la part de la fraction originellement incorporée dans le réseau du minéral de celle provenant d'un enrichissement secondaire (figure II.1).

- *La matière en suspension est dans de nombreux cas le principal agent vecteur des oligo-éléments métalliques.* Un exemple peut être donné pour les métaux introduits dans deux estuaires très pollués par les rejets industriels comme ceux de l'Escaut et du Rhin. Les pourcentages en suspension de plomb, de cuivre et de zinc, pondérés par les débits solides et liquides sont donnés dans le tableau II.3.

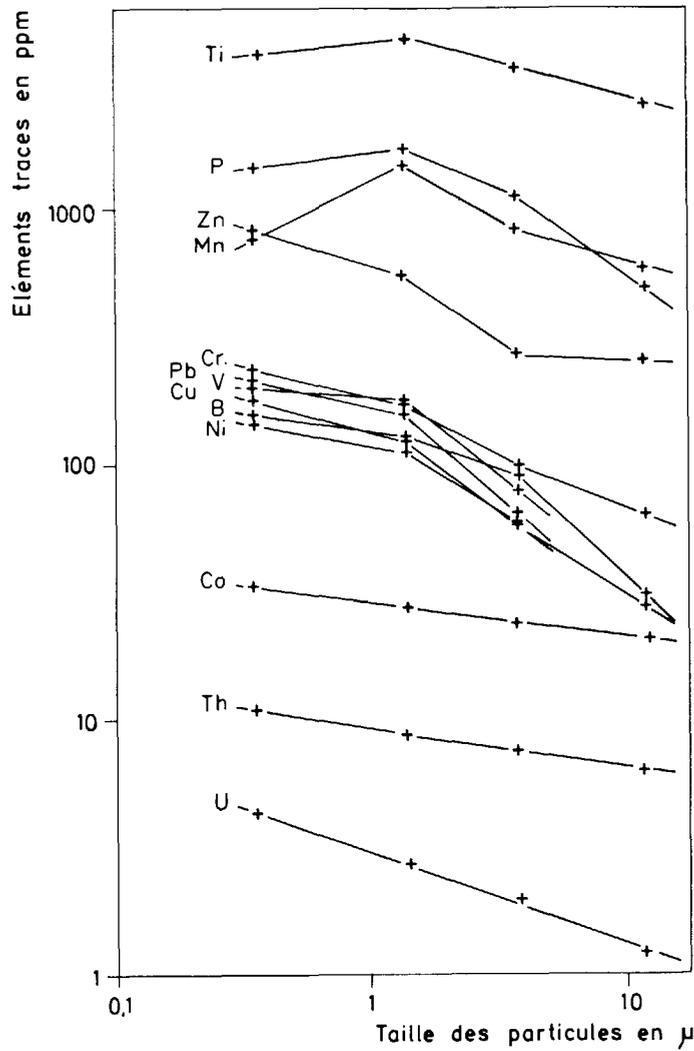


Figure II.1. Relation entre la teneur en oligo-éléments métalliques et la taille des particules en suspension dans la Garonne.

Tableau II.3 - Pourcentage de Pb, Cu, Zn, Mn, Fe introduits sous forme particulaire dans la zone de l'estuaire.

Élément \ Fleuve	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
ESCAUT (R. WOLLAST et al. 1973)	87	95	96	-	-
RHIN (A.J. DE GROOT et E. ALLERSMA, 1973)	71	64	37	-	-
Eaux marines côtières Grande Bretagne (A. PRESTON et al. 1972)	64	71-83	44-47	66-81	93-99

Les pourcentages plus faibles obtenus sur le Rhin par A.J. DE GROOT et E. ALLERSMA pourraient en partie s'expliquer par le fait que ces deux auteurs n'ont pas effectué leurs dosages sur de la matière en suspension véritable mais sur du sédiment fraîchement déposé pour lequel les teneurs ont été extrapolées à 100 % de fraction inférieure à 16 μ . Ils montrent néanmoins que le plomb, le cuivre, l'arsenic et le mercure sont surtout transportés sous forme particulaire, par contre le cadmium, le zinc et le nickel sont préférentiellement apportés sous forme soluble.

Dans la Tamise, SMITH J.D. et al. ont montré que 87 % du mercure introduit par le fleuve dans l'estuaire était sous forme particulaire. Dans les égoûts les auteurs trouvent un pourcentage légèrement inférieur (82 %) qu'ils expliquent par la présence de complexes organomercuriels solubles. Quant aux rejets de Cs¹³⁷ effectués par les centrales nucléaires de Marcoule et de Cadarache dans le Rhône, ils se fixent sur les particules en suspension (J.M. MARTIN, 1970) qui peuvent être transportées jusqu'à la mer.

Si l'on néglige pour l'instant les réactions de transfert solide-liquide, l'évolution de la matière en suspension dans les estuaires apparaît donc comme le principal agent de la répartition des métaux. Ceci souligne l'importance des études sédimentologiques dans la connaissance des problèmes de pollution. Si l'on considère l'Escaut, les études de R. WOLLAST et al. (1973) montrent que la zone du maximum d'envasement, qui résulte de la superposition de facteurs physico-chimiques et hydrodynamiques, correspond à une accumulation d'oligo-éléments métalliques puisque 70 à 85 % des apports s'y déposent. Dans le même ordre d'idée F. BOPP III et R.G. BIGGS (1973) suggèrent que la force de Coriolis n'est peut être pas étrangère à la dissymétrie des dépôts de métaux lourds qui a parfois été observé dans les estuaires (Gironde, Delaware).

Ces différentes remarques nous conduisent à porter une attention particulière à la phase particulaire et aux différentes réactions susceptibles d'affecter sa composition lorsqu'elle est introduite dans l'estuaire.

II.3 - PRINCIPALES REACTIONS DE TRANSFERT DES OLIGO-ELEMENTS METALLIQUES DANS LE MILIEU ESTUARIEN

II.3.1 - Phénomènes de sorption s.s. (P.C. KLINGEMAN, W.J. KAUFMAN, 1965)

Pour de nombreux auteurs les phénomènes de sorption seraient les phénomènes les plus importants régissant la distribution des oligo-éléments dans les estuaires. Nous entendons par sorption s.l. les phénomènes de sorption proprement dits (adsorption et absorption) qui peuvent être chimiques ou physiques, et l'échange ionique.

Sorption physique

Le métal est lié à la particule sédimentaire par des forces de nature électrostatique. La sorption physique est donc non spécifique, et se produit chaque fois qu'existe une interface solide-liquide, même si la surface du solide est chimiquement inactive. Elle est réversible en l'absence de diffusion interne.

Sorption chimique

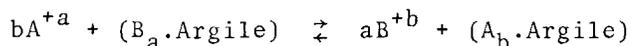
Le métal est lié à la particule par des forces de valence. Certains auteurs placent l'échange ionique dans cette catégorie ; toutefois HELFFERICH F. (1962) fait remarquer que l'échange ionique est stoechiométrique, c'est-à-dire que chaque ion enlevé de la solution est remplacé par une quantité d'ions équivalente et de même signe, ce qui n'est pas forcément le cas pour la sorption chimique. En fait les deux phénomènes se produisent simultanément et sont difficiles à distinguer. D'une façon générale l'adsorption dépend de la forme chimique des éléments métalliques et serait plus élevée pour certains ions et molécules complexes (STUMM W., BILINSKI H., 1973).

II.3.2 - Echange ionique

Il s'agit donc d'une réaction stoechiométrique et réversible. Son importance varie selon l'élément considéré.

Il serait par exemple important pour les métaux de transition et certains radionuclides rejetés par les centrales nucléaires (Cs¹³⁷, Zr - Nb⁸⁹...) mais limité pour les terres rares.

On peut schématiser la réaction générale entre un ion A de valence a et un ion B de valence b de la façon suivante :



II.3.3 - Formation de complexes

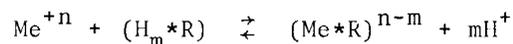
Ces réactions vont d'une façon générale concurrencer les phénomènes de sorption d'oligo-éléments par les particules sédimentaires. On distinguera des complexes organiques et inorganiques.

Complexes organiques

Ils sont de deux types :

- Des complexes simples dans lesquels chaque radical organique est relié à l'ion métallique central par une seule liaison de covalence.
- Des intra-complexes ou composés chélatés dans lesquels un radical organique est relié à l'ion métallique central par plusieurs liaisons de covalence.

Si l'on représente schématiquement la formation d'un complexe entre un ion métallique Me^{+n} et un radical organique $H_m * R$ on peut écrire :



Dans le cas le plus connu, comme celui du mercure on a par exemple formation de composés méthylés (ou alkylés) ioniques ou non ioniques (méthylmercure, diméthylmercure), de composés arylés (phényl- et diphénylmercure) et alkoxyalkylés (méthoxyméthylmercure et méthoxyéthylmercure).

Le radical R peut être plus complexe ; c'est ainsi que l'on attribue un rôle important aux acides fulviques et aux polysaccharides par exemple.

Outre le rôle important que peut avoir la formation de complexes organo-métalliques sur l'assimilation par les organismes, leur influence sur le maintien

ou la remise en solution des métaux liés à la phase sédimentaire est fondamentale. Ainsi l'introduction d'effluents "organiques" dans un estuaire peut entraîner la "solubilisation" d'éléments métalliques qui peuvent devenir nocifs pour certains organismes, mais aussi favoriser leur évacuation de l'estuaire sous forme soluble.

Complexes inorganiques

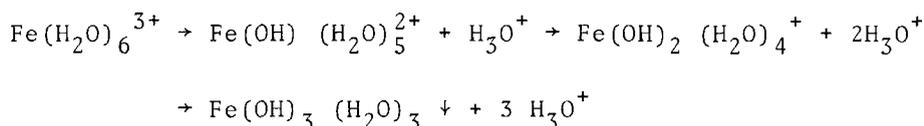
Certains de ces complexes sont très solubles et pourraient jouer un rôle important en milieu estuarien dans la mise en solution des oligo-éléments métalliques à partir de la phase particulaire ; on peut penser par exemple aux complexes chlorés comme PbCl^+ , MgCl_4^{2-} , CdCl^+ etc... Par contre des complexes neutres comme PbCO_3^0 ... pourraient être facilement adsorbés par les sédiments.

II.3.4 - Réactions d'insolubilisation

Réactions d'hydrolyse

Aux pH, Eh et activité ionique rencontrés dans les estuaires, le fer, l'aluminium, le manganèse... peuvent former des hydroxydes insolubles, soit sous forme de précipité neutre soit sous forme colloïdale, qui flocculent et peuvent par ailleurs jouer un rôle d'entraîneur important pour de nombreux oligo-éléments métalliques.

Nous prendrons l'exemple du fer dont les étapes successives de l'hydrolyse sont décrites par la réaction de Bronsted :



Cette précipitation s'effectue en partie sur les particules sédimentaires et se manifeste par une diminution de la charge électrique de ces particules qui peut même devenir positive.

Formation de sulfures

Elle est fréquente au niveau du sédiment estuarien, souvent anaérobie, où l'on peut assister par exemple à une réduction des sulfates par les bactéries avec formation de sulfure insoluble. Ce phénomène peut être important pour le plomb le mercure, le méthylmercure etc... Par exemple, la formation de $\text{CH}_3\text{-Hg-S-CH}_3$ (méthylsulfo-méthylmercure) ou de $(\text{CH}_3\text{-S})_2\text{Hg}$ (diméthylsulfure mercure) empêche la formation de méthylmercure. Par contre les estuaires étant en général bien aérés, on a peu de chances d'assister dans la tranche d'eau à ces réactions.

Réactions d'oxydoréduction

Les métaux pour lesquels existent plusieurs degrés d'oxydation (cas des métaux de transition) ont généralement une mobilité plus grande aux degrés d'oxydation élevés (+ 6 comme le $\text{CrO}_4^{=}$), très faible aux valeurs intermédiaires 4 et 3 (MnO_2 , Fe_2O_3), assez grande pour le degré 2 (Fe^{2+} , Mn^{2+}).

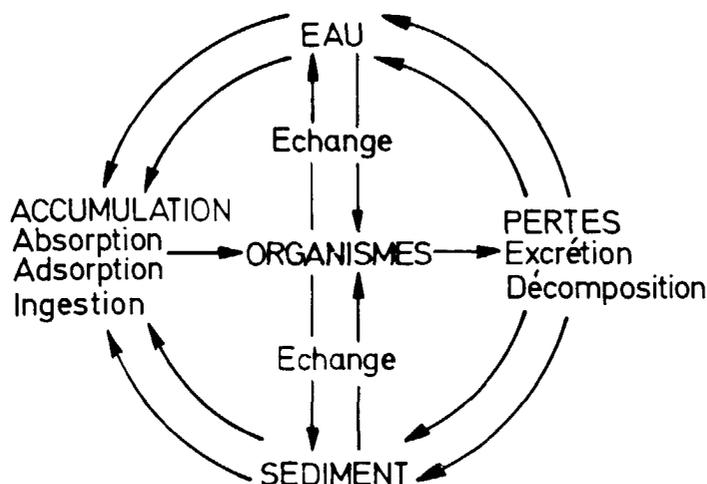
L'exemple du manganèse est significatif : dans la tranche d'eau bien aérée, il s'associe aux particules sédimentaires sous forme de MnO_2 inerte et insoluble.

Ultérieurement la sédimentation rapide et la forte productivité biologique caractéristiques des estuaires peuvent conduire à la formation d'un milieu benthique réducteur susceptible d'engendrer des sulfures de manganèse solubles.

II.3.5 - Principales réactions de transfert biologique

Le rôle des organismes estuariens dans le transfert des éléments métalliques, y compris entre les phases soluble et minérale, est fondamental. Toutefois leur influence sur le bilan global de matière dans l'estuaire est, sauf cas exceptionnel, faible dans la mesure, où seuls quelques % des éléments métalliques sont accumulés dans cette phase.

D'une façon générale on peut résumer le rôle des organismes dans les phénomènes de transfert sur le schéma ci-dessous :



Les organismes interviendront sur le cycle des éléments si l'accumulation et la rétention de ceux-ci y est importante. Cette accumulation peut se faire par les trois mécanismes cités sur le schéma ; inversement ils peuvent retransférer les éléments à l'eau et au sédiment par excrétion et décomposition, et sous une forme chimique modifiée.

Ces fonctions de transfert dépendent évidemment du type d'espèces considéré et d'un grand nombre de facteurs comme la forme chimique des éléments, la nature des ions majeurs en compétition, la saison, etc... dont un certain nombre sont discutés plus loin (§ II.6). La quantification du rôle des organismes dans le transfert et l'accumulation des éléments métalliques, malgré la simplicité relative des chaînes trophodynamiques estuariennes, est extrêmement complexe.

Une approche simplifiée proposée par D.A. WOLFE et T.R. RICE (1972) consiste à regrouper les espèces par niveau trophique et à quantifier le rôle de réservoir de chacun de ces niveaux. Toutefois, comme le soulignent ces auteurs, de nombreuses espèces sont omnivores, et il est difficile de leur attribuer un niveau déterminé dans la chaîne alimentaire. D'autres dont le rôle sur le bilan et le transfert des éléments est négligeable, pourront avoir une grande importance "gastonomique" et économique, de sorte qu'il sera nécessaire de les considérer.

Il faudra donc trouver un moyen terme en regroupant si possible les espèces ayant une influence sur le bilan et en considérant séparément celles présentant un intérêt économique particulier.

Après avoir effectué cette classification écologique, il importera d'évaluer la biomasse par niveau, les facteurs de concentration dans chacun de ces réservoirs, leurs relations y compris avec les éléments minéraux (solubles, particuliers, en suspension ou déposés). Ces relations sont généralement très complexes et encore souvent spéculatives ; il apparaît pourtant nécessaire de les formuler et d'arriver à une approximation de leur importance si l'on veut comprendre globalement le cycle biogéochimique des métaux dans un estuaire.

B - ORIGINE, COMPORTEMENT ET EFFETS DES METAUX DANS LE MILIEU ESTUARIEN

II.4 - ORIGINE DES OLIGO-ELEMENTS METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT ESTUARIEN

II.4.1 - Teneurs naturelles

Avant de dresser l'inventaire des principales sources de pollution dans l'estuaire, nous rappellerons les teneurs moyennes rencontrées dans l'eau et la matière en suspension fluviatile (J.M. MARTIN, 1971) tableau II.4, afin de comparer l'importance respective de ces deux phases. Nous admettrons pour effectuer ce calcul que la turbidité moyenne dans les fleuves européens est de 100 mg/l. Ce calcul montre que la majorité des éléments se trouve sous forme particulaire ; le même calcul effectué pour les terres rares conduit à une valeur encore plus élevée de l'ordre de 99 %. (J.M. MARTIN, O. HØGDAHL, J.C. PHILIPPOT, 1976).

Tableau II.4 - Teneurs moyennes de quelques oligo-éléments métalliques dans l'eau et la matière en suspension fluviatile.

	Ni	Co	Cu	Pb	Mo	V	Cr	Zn	Sr	Ba
Matière en suspension µg/g	80	37	229	183	5	193	163	315	204	639
Eau µg/l	0,3	0,02-02	0,7-10	3	0,6-1	0,9	1-4	7,5-20	50	10
% dans la matière en suspension pour une turbidité de 0,1 g/l	96	95-99	70-97	86	30-45	96	80-94	61-81	29	86

II.4.2 - Boues résiduaires et égouts

Il est intéressant de comparer ces teneurs "naturelles" avec celles rencontrées dans les boues d'égout de quelques zones urbaines (tableau II.5).

Il faut noter ici que la qualification de "naturelles" données aux valeurs moyennes dans la matière en suspension fluviatile ne permet évidemment pas d'exclure la contamination du fleuve. Toutefois notons que les fleuves ayant servi de référence dans le calcul du tableau II.4, sont ceux qui se situent dans des zones relativement éloignées des foyers de pollution importants.

Tableau II.5 - Teneurs moyennes de quelques oligo-éléments métalliques dans les boues d'égouts (ppm)

BOUES D'EGOUTS			
	Zone de New York [1]	Glasgow [2]	Valeur moyenne [3]
Cr	1150	1401	-
Cu	1312	996	643
Ni	348	66	-
Pb	712	631	-
Zn	2038	2198	2459

[1] PARARAS-CARAYANNIS G., (1973)

[2] HALCROW W., MACKAY D.W., THORNTON L. (1973)

[3] TRAIN R.E., CAHN R., MAC DONALD G.J., (1970)

Par ailleurs, il est nécessaire de considérer les égouts qui peuvent contenir de fortes concentrations en métaux lourds. Nous donnons à titre d'exemple le domaine de variations des concentrations en oligo-éléments métalliques mesurés dans les eaux usées de la région de Montréal au cours de l'été 1972 (tableau II.6).

Tableau II.6 - Teneurs en oligo-éléments métalliques dans les eaux usées de la région de Montréal (d'après A. CAILLE, P.G. CAMPBELL, M.MEYBECK, J.L. SASSEVILLE, 1973)

	Min (ppb)	Max (ppb)
Cd	0 - 20	47
Cr	5	20 800
Pb	5	460
Zn	90	1 430
Cu	5	2 050
Hg(1)	0,09	0,56
Hg(2)	0,025	0,675

SMITH J.D. et al. (1971) ont montré que dans les égouts de Londres 82 % de mercure était sous forme particulaire. Il faut remarquer ici que les fortes concentrations trouvées dans les boues résiduairees et les égouts ne peuvent être attribuées au seul usage domestique et qu'une partie est d'origine industrielle ce qui complique l'évaluation des sources respectives. Signalons le bilan effectué par D.W. MACKAY (1973) qui montre l'importance respective du fleuve, des boues résiduairees et des égouts comme sources de métaux dans l'estuaire de la Clyde. (tableau II.7).

Tableau II.7 - Apports de métaux lourds dans l'estuaire de la Clyde (tonne/an) d'après D.W. MACKAY (1973).

Eléments Source	Zn	Pb	Cu	Cr	Cd
Fleuve	160	80	25	10	1,0
Egouts	30	25	10	45	0,6
Boues résiduairees	60	25	25	40	0,5
Total	250	130	60	95	2,1

II.4.3 - Rejets industriels

La recherche des industries rejetant des métaux toxiques dans l'estuaire se heurte à un certain nombre de difficultés pratiques qu'un inventaire peut aider à résoudre. Le plus souvent on se limitera à une énumération des principales industries qui peuvent être responsables du rejet d'un élément métallique dans l'estuaire. Il n'y a guère que pour le mercure que nous disposons d'un bilan des quantités consommées selon le type d'industrie : (A. CHESTERIKOFF et al. 1973). C'est cet élément que nous avons choisi comme exemple.

MERCURE

En 1971, 370 tonnes de mercure ont été utilisées en France, dont 1,5 % pour l'agriculture (propriétés antifongiques des composés organomercuriels : alkyl-, alkoxy-, et aryl-mercure), le reste ayant été presque entièrement consommé dans l'industrie. Outre les usines éventuelles d'extraction et de traitement, il faut noter l'importance de l'utilisation par l'industrie chimique (66 % du total) dont voici le détail :

- fabrication de chlore et de soude par électrolyse : 50 % du total. Ce type d'industrie rejetterait au moins 50 t/an dans l'environnement en plus des rejets de soude et de chlore eux-mêmes pollués en mercure ;

- utilisation comme catalyseur dans l'industrie de l'acétylène (chlorure de vynile, acétaldéhyde, acétate de vynile).

Ces industries rejetteraient 15 t/an.

- fabrication d'antifongique - consommation inconnue (12 % du total aux USA) ;

- industrie électrique - 10 % du total ;

- industrie de la pâte à papier et du papier. Cette utilisation serait peu importante actuellement par suite du remplacement des antifongiques à base de mercure par des organo-soufrés et organo-bromés.

- fabrication d'explosifs : 4 % du mercure importé ;

- industrie pharmaceutique 10 - 15 % de la consommation totale ;

- énergie atomique 5 % ;

- instruments de mesure ;

- industries utilisant des matières premières riches en mercure. (pyrite, galène, blende). Elles rejetteraient plusieurs dizaines de tonnes par an. De plus, la combustion du charbon conduit à la libération de mercure dans l'atmosphère qui peut être ensuite réintroduit dans les rivières ; à titre de comparaison les U.S.A. qui consomment 550.10^6 t/an de charbon produisent ainsi 250 à 1800 t/an de mercure ;

- pollution secondaire, par tous les utilisateurs des produits fabriqués par les industries précédentes.

Pour les autres éléments, la *bibliographie spécialisée* que nous avons analysée ne nous a pas permis de dresser un inventaire aussi complet de leur origine potentielle. Aussi la liste des sources que nous donnons n'est pas limitative et ne comporte aucune évaluation des quantités de métaux traités, utilisés et rejetés dans l'environnement.

ARGENT

- photographie, argenterie, galvanoplastie, bijouterie ;

- alliage de brasage ;

- monnaie.

ARSENIC

- traitement de minerais (pyrite de fer arsenifère, mispickel, minerais sulfureux de cuivre, d'argent, de plomb, d'or etc...)

- métallurgie (alliages de plomb, antimoine et cuivre) ;

- fabrication de verre et de céramique.

- industrie chimique :

. fabrication de pesticides

. préservation du bois

. peinture anti-salissure

. colorants (vert de Schweinfurth)

. fabrication d'acétylène.

BERYLLIUM

- traitement des minerais ;
- réacteurs nucléaires (modérateur de flux de neutrons) ;
- alliages Cu-Be pour outils spéciaux.

CADMIUM

- traitement de minerais, y compris minerais de zinc auquel il est associé ;
- métallurgie (association avec alliage Pb, Cu, Ag, Ni, Al...) électro-dépôt (protection fer, cuivre, acier) ;
- raffineries de pétrole
- céramiques et verres ;
- cimenteries ;
- réacteurs nucléaires ;
- parfumerie ;
- industrie chimique :
 - . fabrication du soufre
 - . fabrication du charbon actif
 - . produits photographiques
 - . plastiques
 - . peinture anti-salissure
 - . produits de synthèse organique (solvants, corps gras, engrais, certains fongicides et insecticides).

La source principale dans les estuaires pourrait être les rejets des industries de placage.

CHROME

- métallurgie (aciers spéciaux)
- protection contre la corrosion, galvanoplastie et anodisation de l'aluminium ;
- industrie chimique et électrochimique (chromates et acides chromiques), peintures, teintures, explosifs ;
- tanneries (sels de Cr^{VI}) ;
- céramiques et verreries ;
- papeteries ;
- photographie.

COBALT

- traitement de minerais ;
- métallurgie (alliages résistants et non-magnétiques) ;
- pigments, émaux, glaçures ;

- verres.

CUIVRE

- *Cu métallique* : électricité, chauffage, alliages, métallurgie, catalyseur de réactions chimiques ;
- *sels de cuivre*
 - . bouillie bordelaise, insecticides ;
 - . industrie textile ;
 - . tanneries ;
 - . industries photographiques ;
 - . traitement de surface ;
 - . céramique ;
 - . papiers peints.

FER

- mines et traitement des minerais ;
- métallurgie ;
- fabrication de colorants (aniline, rouge de fer, bleu de prusse...).

MANGANESE

- usine de traitement de la pyrite à laquelle il est associé ;
- métallurgie (batteries sèches)
- industrie du verre et de la céramique ;
- peinture, vernis, encre, teinture ;
- allumettes.
- agriculture.

NICKEL

- aciers inoxydables ;
- électronique et électricité ;
- galvanoplastie - émaillage ;
- catalyseur.

PLOMB

- extraction et traitement du minerai ;
- plomb tétraéthyle et tétraméthyle utilisé comme produit antidétonant dans les carburants.
- imprimeries ;
- canalisations ;
- accumulateurs ;
- raffineries de pétrole ;
- céramique ;

- engrais ;
- poudre et explosifs ;
- colorants (ceruse, jaune de chrome...)
- minium.

SELENIUM

- métallurgie (alliages) ;
- fabrication de verre et céramique ;
- industrie du caoutchouc et des matières plastiques ;
- industrie chimique (peintures, colorants, insecticides) ;
- industrie électronique (semi-conducteurs, cellules photo-électriques) ;
- industrie pharmaceutique.

VANADIUM

- raffineries de pétrole ;
- combustion du charbon ;
- fabrication du charbon actif ;
- industrie chimique (produits organiques et engrais, colorants, encre, préparation d'acide sulfurique et d'anhydride phtalique.

ZINC

- traitement du minerai ;
- métallurgie : galvanoplastie, alliages (laiton), déplacement des métaux précieux ;
- imprimerie ;
- industrie chimique (teinture, pigment, peinture, produits luminescents, insecticides, décomposition des graisses, peinture anti-salissure, fibres artificielles.
- industrie du caoutchouc ;
- industrie pharmaceutique.

RADIONUCLIDES

Ce problème est très complexe et mériterait un développement détaillé. Nous négligerons les radio-éléments d'origine naturelle, et ceux issus des essais nucléaires atmosphériques dont une large part est retenue par les sols du bassin versant, (N.T. MITCHELL, G.E. EDEN, 1962 ; J.M. MARTIN, 1970 ; V.T. BOWEN, V.E. NOSKIN, 1970), pour ne considérer que les effluents des centrales et des usines de traitement de combustibles nucléaires qui constituent dans de nombreux cas le danger potentiel le plus important pour l'écosystème estuarien.

Toutefois, il convient de signaler que les radionuclides issus des retombées peuvent jouer un rôle notable dans les estuaires caractérisés par une large superficie et un temps de renouvellement faible. Ce problème peut devenir important pour des organismes capables d'accumuler sélectivement un ou plusieurs radionucli-

des comme la coquille St Jacques dont le rein peut concentrer jusqu'à 100 pCi/g de Mn⁵⁴ (C.L. SCHELSKE, 1966).

Nous donnons, à titre d'exemple, l'activité des radionuclides rejetés par une centrale nucléaire de 1000 mégawatts (réacteur à eau pressurisée), comparée aux doses maximales permmissibles (M.P.C.) aux U.S.A. (tableau II.8).

Tableau II.8 - Teneurs en radionuclides artificiels dans les effluents liquides d'une centrale nucléaire de 1000 mégawatts avec réacteur à eau pressurisée. D'après J.H. WRIGHT (1970)

Isotopes	Période	Activité dans les rejets $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$	Dose maximale permmissible (MPC) $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
H-3	12,3 ans	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Mn-54	300 j	$0,8 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Co-58	71 j	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Co-60	5,2 ans	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Sr-89	50,5 j	$9,8 \cdot 10^{-15}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Sr-90	27,7 ans	$3,0 \cdot 10^{-16}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Y-90	64,8 h	$3,4 \cdot 10^{-16}$	3,0
Y-91	57,5 j	$1,7 \cdot 10^{-14}$	0,2
Mo-99	67 h	$0,7 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-4}$
I-151	81 j	$0,6 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Cs-134	2,3 ans	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Te-152	78 h	$0,1 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-4}$
I-133	20,5 h	$0,7 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Cs-136	13 j	$0,9 \cdot 10^{-13}$	$9 \cdot 10^{-5}$
Cs-137	27 ans	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Ba-140	12,8 j	$2,3 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-4}$
La-140	40,5 h	$2,1 \cdot 10^{-15}$	2,0
Ce-144	290 j	$0,8 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-2}$

Il apparaît que les concentrations dans les rejets sont inférieures de 5 à 6 ordres de grandeurs en moyenne, (à l'exception du tritium) aux M.P.C.

Toutefois, compte tenu des différentes réserves émises au sujet de la notion de seuil, des facteurs de concentration extrêmement élevés trouvés pour la biota, de l'accumulation dans l'environnement des nuclides de longue période, et de notre ignorance des effets à moyen et long termes de l'exposition de l'écosystème estuarien à des doses faibles, il est évident que l'on ne peut négliger a priori ce type de pollution.

De plus le développement très rapide des programmes nucléaires et l'implantation des surgénérateurs augmentera les risques de pollution par les éléments actuellement étudiés et introduira dans l'environnement des quantités notables d'éléments encore mal connus comme le plutonium-239.

II.5 - PRINCIPAUX TYPES DE COMPORTEMENT DES METAUX EN MILIEU ESTUARIEN

Compte tenu des difficultés évoquées précédemment, nous nous limiterons à l'étude de l'évolution d'un élément métallique introduit à l'amont du système estuarien. Nous avons différencié des *éléments réactifs et non-réactifs*. Les éléments réactifs sont ceux qui peuvent donner lieu à un certain nombre de réactions chimiques ou biologiques qui affectent leur forme chimique ou leur concentration dans la phase considérée. Les éléments non-réactifs ont par contre des formes chimiques identiques dans tout l'estuaire et leur concentration n'évolue que par des phénomènes dynamiques de dilution-dispersion. Dans ce dernier cas, les concentrations de l'élément étudié seront situées sur la droite de dilution théorique obtenue par le mélange eau douce-eau de mer, déterminé par la mesure de la salinité.

II.5.1 - Eléments non réactifs en solution

C'est le cas le moins fréquent. On peut cependant citer la silice en solution qui lors des périodes de faibles activités biologiques (hiver) est presque répartie selon la droite de dilution théorique ; en été par contre on observe un déficit par rapport à la dilution théorique (voir schéma sur la figure II.1) (R. WOLLAST et al. 1973). Pour G.S. BIEN et al. (1958), il y a un simple phénomène de dilution de la silice fluviale dans l'eau de mer, si la turbidité n'est pas trop élevée. D'autre part, dans l'estuaire de la Columbia, l'activité en solution de Cr^{51} , Sb^{124} et Sc^{46} ne décroît que par des phénomènes de dilution de l'eau du fleuve dans l'eau de mer peu contaminée (D.W. EVANS, N.H. CUTSHALL, 1973).

Signalons également que dans la Gironde les teneurs en métaux alcalins et alcalinoterreux se répartissent sur la droite de dilution théorique en fonction de la chlorinité et qu'il ne semble pas y avoir dans cet estuaire de précipitation notable de Ca et Mg. Tel n'est pas le cas de l'Escaut où, par suite d'une intense pollution organique, l'oxygène est à peu près entièrement consommé et où l'eau se sursature en CO_2 , ce qui favorise la précipitation des carbonates. Dans cet estuaire le Ca^{++} en solution serait donc *réactif*. Il est permis de penser qu'un élément comme le Sr^{90} , qui existe presque entièrement sous forme soluble dans les rejets (MITCHELL N.T., EDEN G.E., 1962) et s'adsorbe très peu sur les particules, aura un comportement voisin.

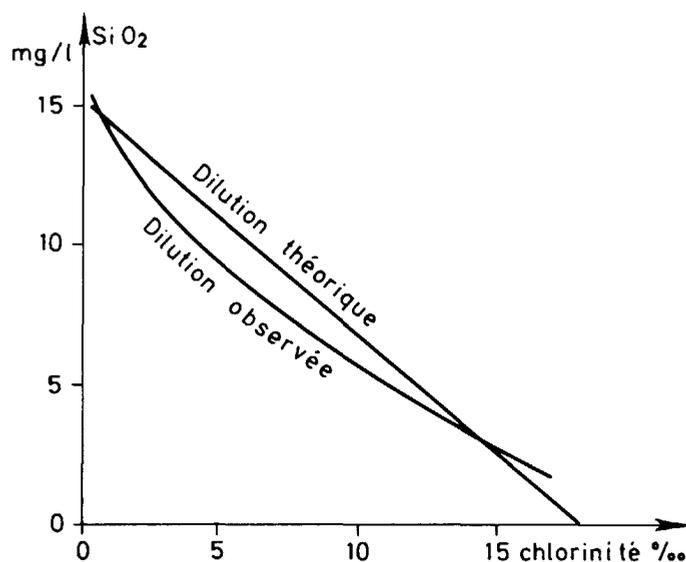


Figure II.2. Evolution de la silice dissoute en fonction de la salinité. Escaut Janvier - Février 1973. D'après R. WOLLAST et al. (1973), avec la permission des auteurs.

II.5.2 - Eléments non réactifs en suspension et réactifs en solution :
Exemple des Terres Rares (J.M. MARTIN, O. HØGDAHL, J.C. PHILIPPOT;
1976)

Cette étude a été effectuée dans le système Garonne-Dordogne et la Gironde. Il faut noter ici que ces éléments sont vraisemblablement d'origine naturelle, et que leur comportement pourrait être sensiblement différent en cas de rejet. Le premier point qui mérite d'être souligné est la prédominance de la phase particulaire comme agent vecteur des Terres Rares puisque 99 % environ de ces éléments sont transportés sous cette forme.

Dans la zone de l'estuaire les teneurs dans la phase en suspension diminuent sensiblement, (figure II.3) cette décroissance atteint 30 % à $S = 28 ‰$.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette décroissance :

- soit un mélange avec de la matière marine plus pauvre,
- soit une désorption à partir de la phase en suspension.

La première hypothèse semble confirmée par les analyses effectuées par C. DARICOURT-RIEG (1973) sur la matière en suspension dans l'océan Atlantique, elle est de plus en excellent accord avec les analyses de ^{13}C effectuées précédemment qui suggèrent une origine marine partielle de la matière organique dans les zones de forte salinité. La deuxième hypothèse, à savoir une désorption à partir de la phase en suspension, chimiquement peu probable, devrait se traduire par un accroissement en solution, ce qui n'est manifestement pas le cas (figure II.4). Ce déficit observé dans la solution pourrait s'expliquer par une hydrolyse des Terres Rares et par une assimilation par le plancton. Il est important de noter ici que le manganèse, le scandium, le thorium et le radium liés à la matière en suspension semblent suivre le même type de comportement (figure II.5).

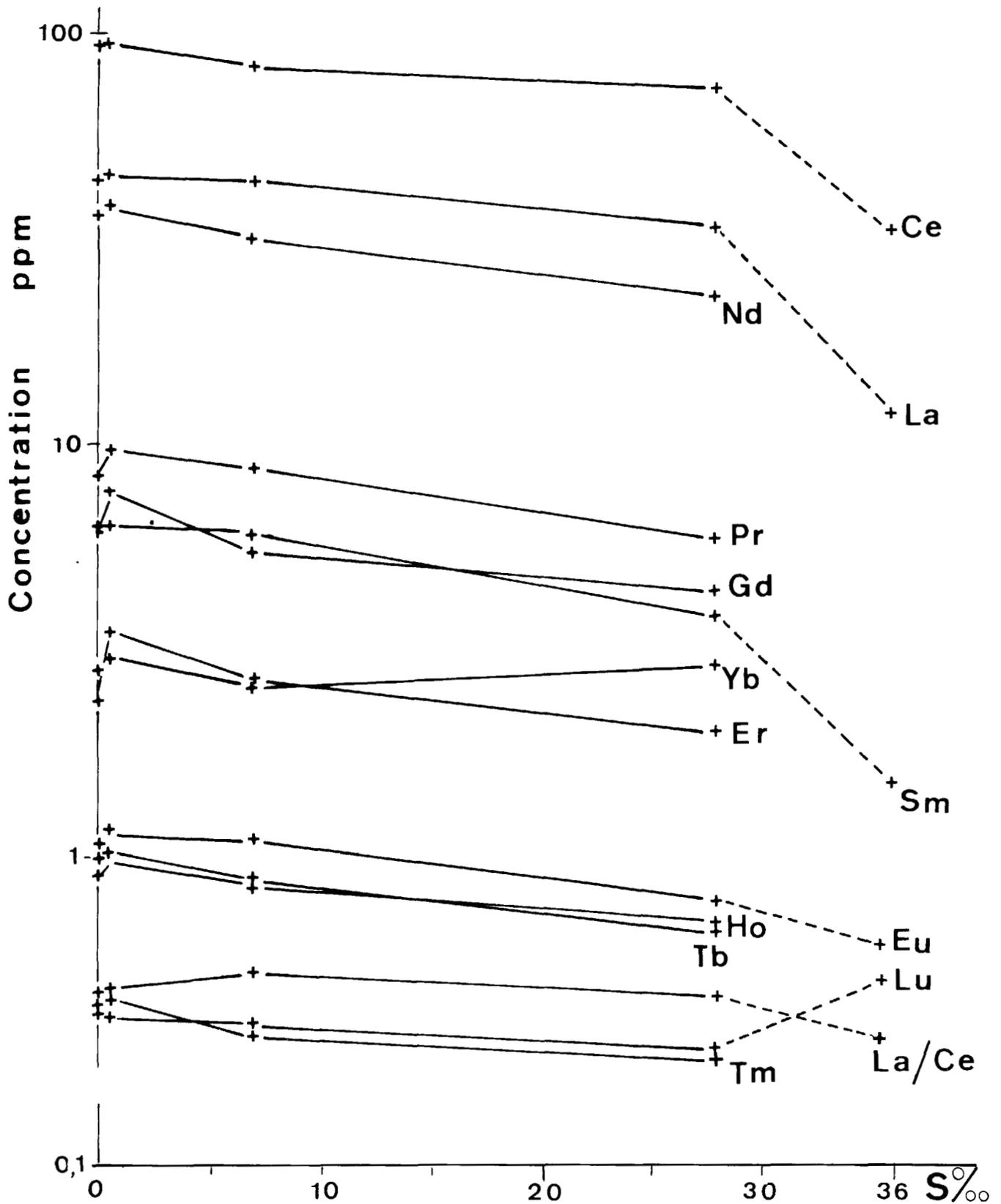


Figure II.3 Concentrations en Terres Rares dans la matière en suspension en fonction de la salinité dans la Gironde.
D'après J.M. MARTIN, O. HOGDAHL et J.C. PHILLIPPOT (1976).

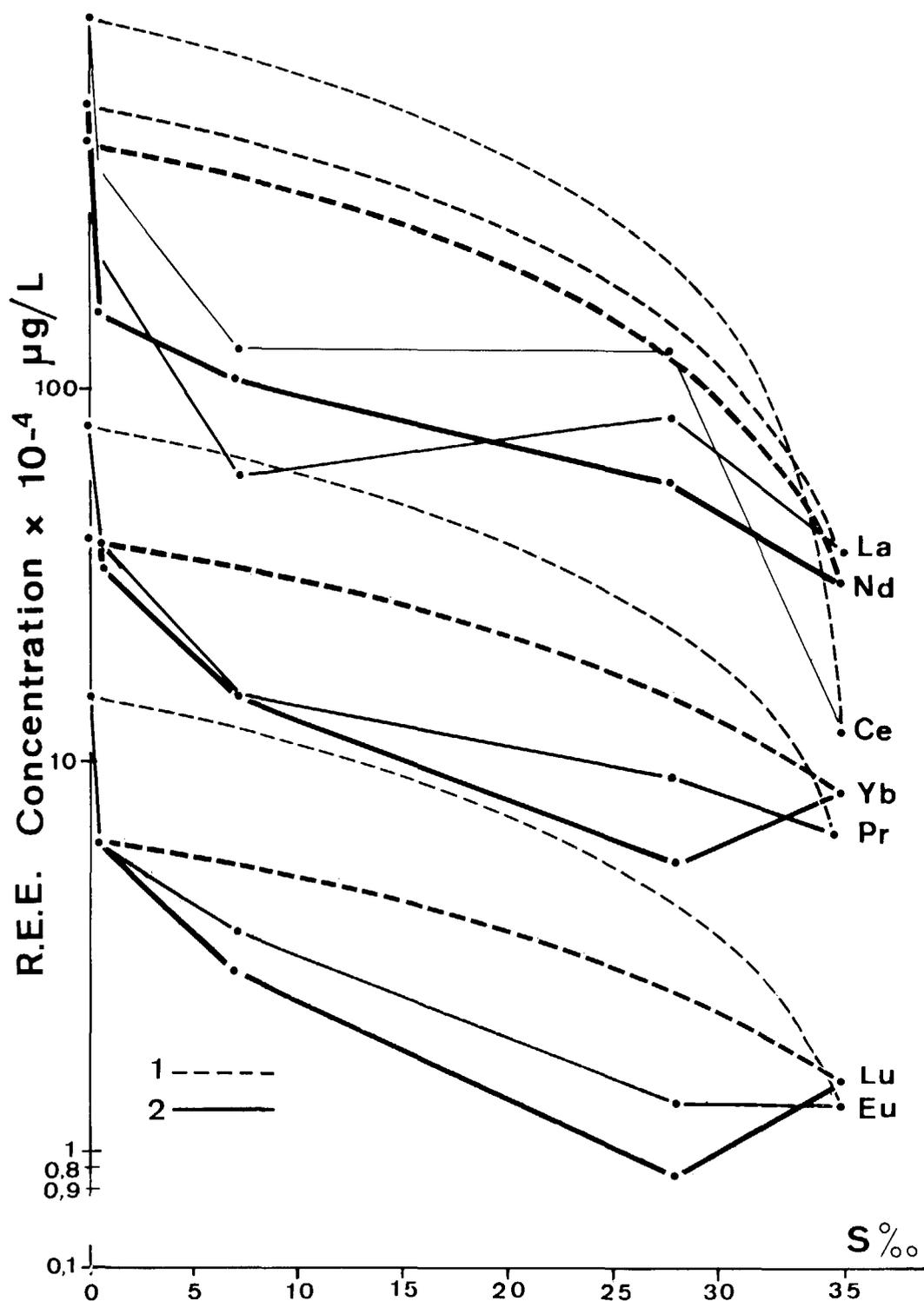


Figure II.4. Concentration en Terres Rares en solution en fonction de la salinité dans la Gironde. 1. Courbe de dilution théorique. 2. Courbe expérimentale. D'après J.M. MARTIN et O. HOGDAHL et J.C. PHILIPPOT, (1976).

II.5.3 - Eléments réactifs en solution et en suspension : Exemple des métaux de transition (à l'exception du manganèse)

- Zones de faibles salinités : désorption des oligo-éléments

Considérons l'étude du comportement de ces éléments dans les estuaires de l'Ems, de la Gironde et du Rhin (J.M. MARTIN, 1971). Dans les zones de faible salinité, le phénomène le plus frappant concerne la mise en solution des oligo-éléments à partir de la matière en suspension qui se produit dès qu'elle atteint la zone de la marée. Certains éléments voient leur concentration diminuer de plus de 50 % pour des salinités inférieures à 0,5 ‰. (Figure II.5).

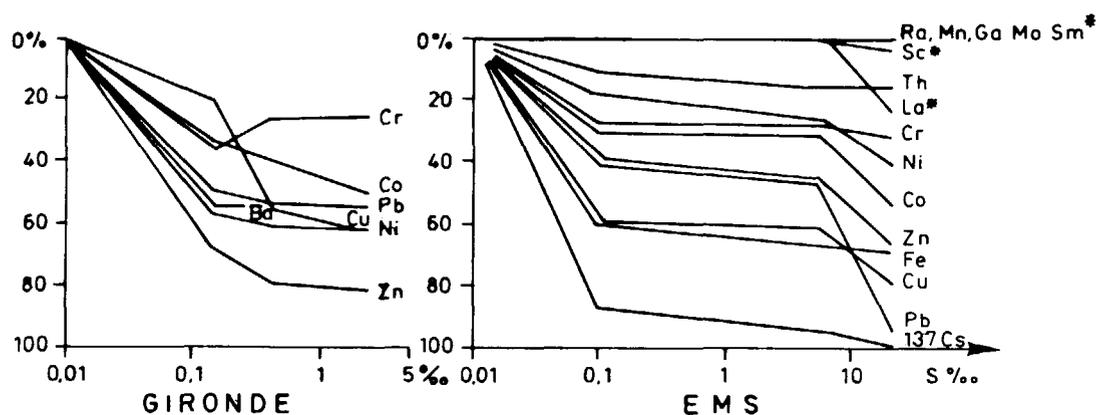


Figure II.5. Pourcentage d'oligo-éléments mis en solution dans les estuaires de l'Ems et de la Gironde en fonction de la salinité. Valeurs d'après A.J. De GROOT et al. D'après J.M. MARTIN et al, (1970 a).

Ce phénomène apparaît être très général dans les estuaires européens et est vraisemblablement caractéristique de la plupart des estuaires tempérés. Le tableau II.9 donne la proportion de métaux de transition et de plomb mis en solution dans les trois estuaires étudiés.

Tableau II.9 - Mise en solution des métaux (en %) dans trois estuaires européens.

Elément estuaire	Mn	Fe	Co	Zn	Cu	Ni	Pb
Rhin	4	46	61	85	90	45	90
Ems	5	65	55	68	81	39	95
Gironde	5	27	50	80	62	63	53

Des différents mécanismes que nous avons envisagés pour expliquer ce phénomène, celui faisant appel à la formation de complexes organo-métalliques semble le plus satisfaisant. De nombreuses études expérimentales ont été effectuées pour déterminer la stabilité des complexes organo-métalliques, particulièrement celle de la série des métaux de transition divalents. Dans cette série, le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre, il en résulte que la stabilité augmente progressivement et atteint un maximum pour cet élément. Bien connu des pédologues, ce phénomène aide à comprendre la migration préférentielle de divers éléments. Il était donc logique de penser que les complexes solubles libérés dans l'estuaire par la décomposition de la matière organique, ou ceux liés à la haute productivité biologique joueraient un rôle important dans la mobilisation des oligo-éléments.

Pour DE GROOT A.J. et al (1973) l'agent principal de complexation serait l'acide fulvique, de poids moléculaire compris entre 1000 et 10 000. Pour FOSTER P. et MORRIS A.W. (1971) qui ont travaillé dans le détroit de Menai, ce serait au contraire d'autres composés organiques très spécifiques liés à l'activité biologique qui complexeraient le cuivre. Quoiqu'il en soit il existe effectivement une bonne relation entre les constantes de stabilité E.D.T.A.-Métal et le pourcentage de métaux solubilisé (Figure II.6) (J.M. MARTIN, 1971).

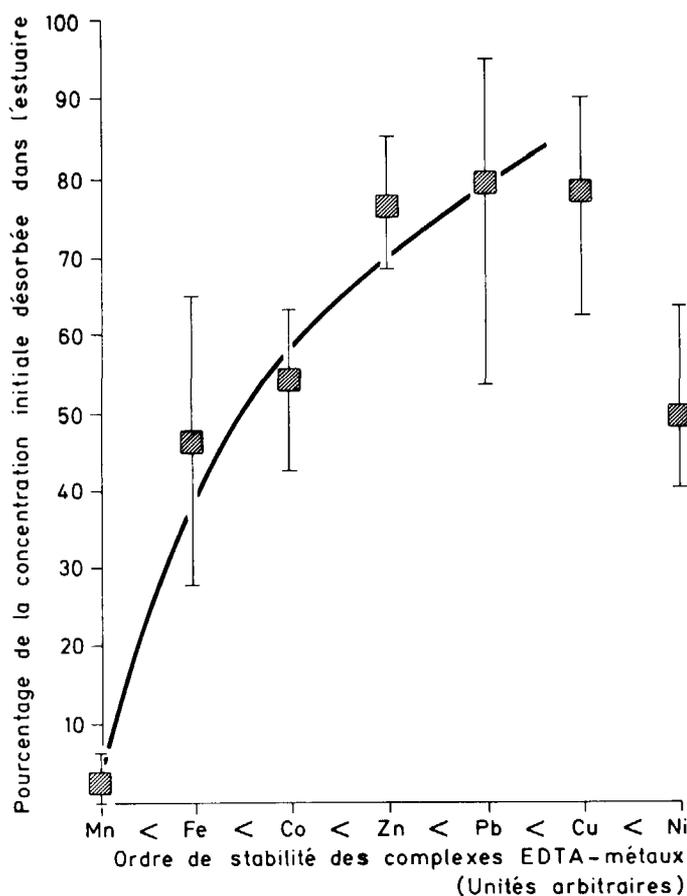


Figure II.6. Relation entre la désorption des oligo-éléments métalliques dans les estuaires européens et les constantes de stabilité des complexes EDTA-métal. D'après J.M. MARTIN et al (1970 a).

Un certain nombre d'objections peuvent toutefois être formulées :

- les complexes E.D.T.A.-Métal sont très différents des complexes naturels, cependant si la valeur absolue de la constante de stabilité diffère, l'ordre reste le même, défini par la série d'IRVING et WILLIAMS ;

- s'il y a désorption, on devrait trouver un excès en solution : or les quelques études effectuées montrent en fait un déficit. Cette objection est levée si l'on considère que les ions chélatés et complexés ne sont pas dosés par les méthodes chimiques traditionnelles.

Il faut noter ici que les travaux effectués par CORCORAN E.G. et ALEXANDER J.E. (1964) et LAEVATSU T. et THOMPSON J.G. (1958), ont montré qu'une quantité notable de fer, de cuivre et de plomb dans les eaux cotières, existait sous forme de complexe organique.

Une objection plus sérieuse formulée par STUMM W. et O'MELIA C.R. (1968) est que les groupes fonctionnels en solution (-COOH, -NH₂, -OH, -SH) possèdent une affinité relativement faible pour les ions métalliques et que l'abondance dans les eaux estuariennes d'ions Ca⁺⁺, Mg⁺⁺... serait suffisante pour satisfaire facilement la capacité de complexation des ligands mis en jeu. Des expériences en laboratoire montrent que 10⁻⁶ moles d'E.D.T.A. à pH 8 ne peuvent pas complexer 10⁻⁵ moles de Fe³⁺ en présence de seulement 10⁻³ moles de Ca⁺⁺.

De même si l'on ajoute de la leucine à l'eau de mer il faut atteindre des concentrations 10⁴ fois supérieures aux concentrations naturelles pour complexer Zn²⁺ et Co²⁺ (DUURSMA E.K., 1970). Pour ce dernier les complexes minéraux (Fe OH⁺⁺, Fe Cl⁺⁺, Zn OH⁺...) pourraient jouer un rôle important dans la mobilisation des oligo-éléments dans l'estuaire.

Il faut insister aussi sur le fait qu'une diminution des teneurs dans la phase en suspension peut aussi s'expliquer par une dilution avec des matériaux moins riches en métaux. C'est pourquoi une bonne connaissance de l'origine des sédiments estuariens est indispensable pour comprendre l'évolution d'un élément métallique.

- Zone des fortes salinités : précipitation des oligo-éléments

Si nous considérons maintenant les zones voisines de l'embouchure, elles sont en général caractérisées par une zone de dépôt de métaux de transition liée à la précipitation des hydroxydes. Cette zone coïncide dans la Gironde avec celle du maximum de turbidité (MARTIN J.M., 1971) (figure II.7).

Ainsi que l'ont montré ASTON S.R. et CHESTER R. (1973) l'existence de fortes concentrations de sédiment en suspension favorise la précipitation. Cette précipitation s'accompagne d'une diminution du potentiel électrocinétique qui peut même être neutralisé (MARTIN J.M., JEDNACAK J., PRAVDIC V., 1970) (Figure II.8).

Dans l'estuaire de la Newport river, CROSS F.A. et al. (1970) ont mis en évidence une précipitation d'hydroxyde de Fe, avec coprécipitation du Zn et du Mn à partir de l'eau environnante, mais selon eux cette précipitation commence dans les zones de faible salinité. L'ordre relatif d'enrichissement du sédiment par rapport à l'eau est Zn > Fe > Mn. Cet ordre peut en partie s'expliquer par la présence de sédiments réducteurs où se forment des sulfures de manganèse plus solubles que ceux de Zn et de Fe.

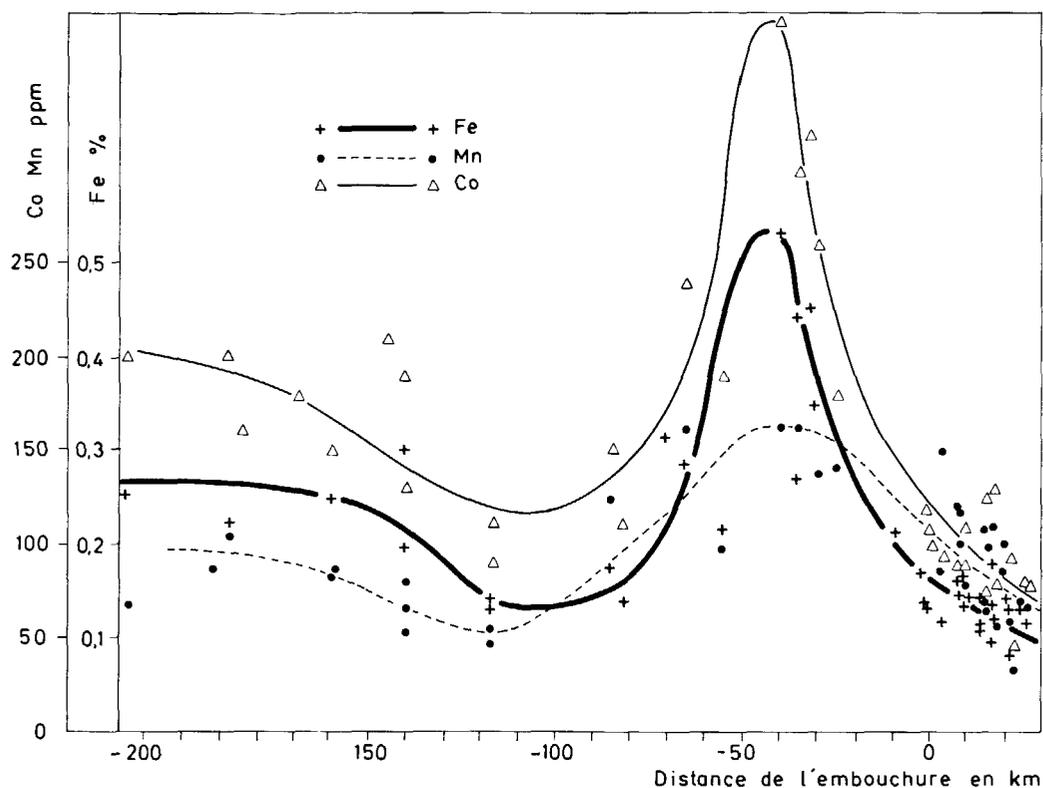


Figure II.7. Teneurs en Fe, Mn et Co dans le revêtement superficiel des sables de la Gironde (fraction légère de 250 à 315 microns).
D'après J.M. MARTIN et al (1970 a).

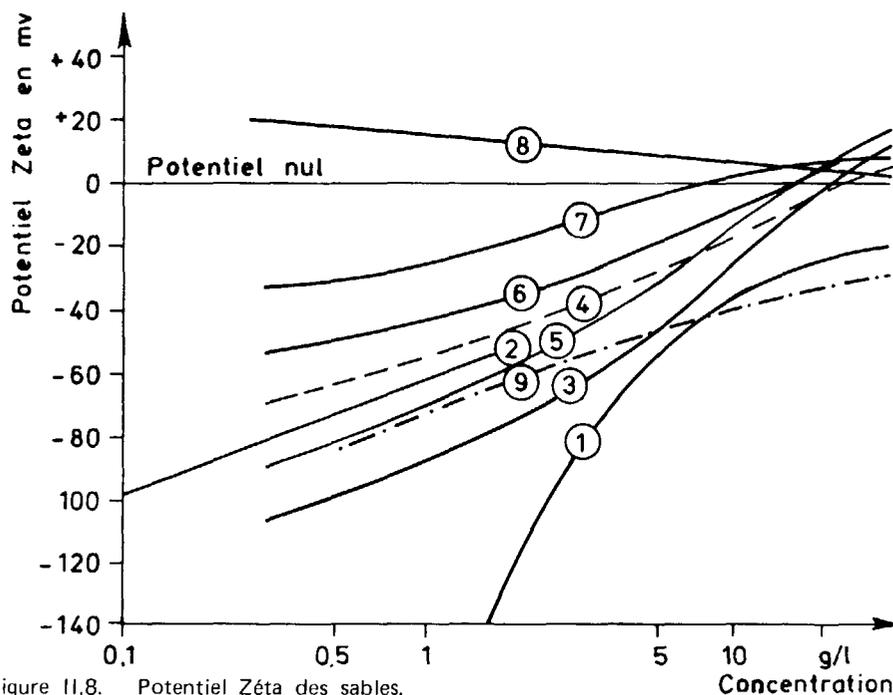


Figure II.8. Potentiel Zéta des sables.

1. NaCl, pH = 6.2 ± 0.2 ; 2. CaCl₂, pH = 6.0 ± 0.2 ; 3. Eau de mer (Adriatique), pH = 7.8 ± 0.5 , Oct. 1969 ; 4. Eau de mer (Adriatique), pH = 7.8 ± 0.5 Juin 1970 ; 5. Eau de mer artificielle, pH = 8.0 ± 1.0 ; 6. Eau de mer artificielle $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ mole/l C₁₄NH₂HNO₃, pH = 8.0 ± 0.4 ; 7. idem + $4 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; 8. idem + $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l ; 9. idem + $1.5 \cdot 10^{-5}$ mole/l.

D'après J.M. MARTIN et al. (1970 b).

En conclusion on peut résumer le comportement des métaux de transition dans la zone de l'estuaire sur le schéma récapitulatif suivant (Figure II.9). Une première zone serait caractérisée par une mise en solution de métaux à partir de la phase en suspension, alors que dans une deuxième zone on aurait précipitation des hydroxydes. Il ne faut voir là qu'un schéma qui peut varier d'un estuaire à l'autre et d'un élément à l'autre.

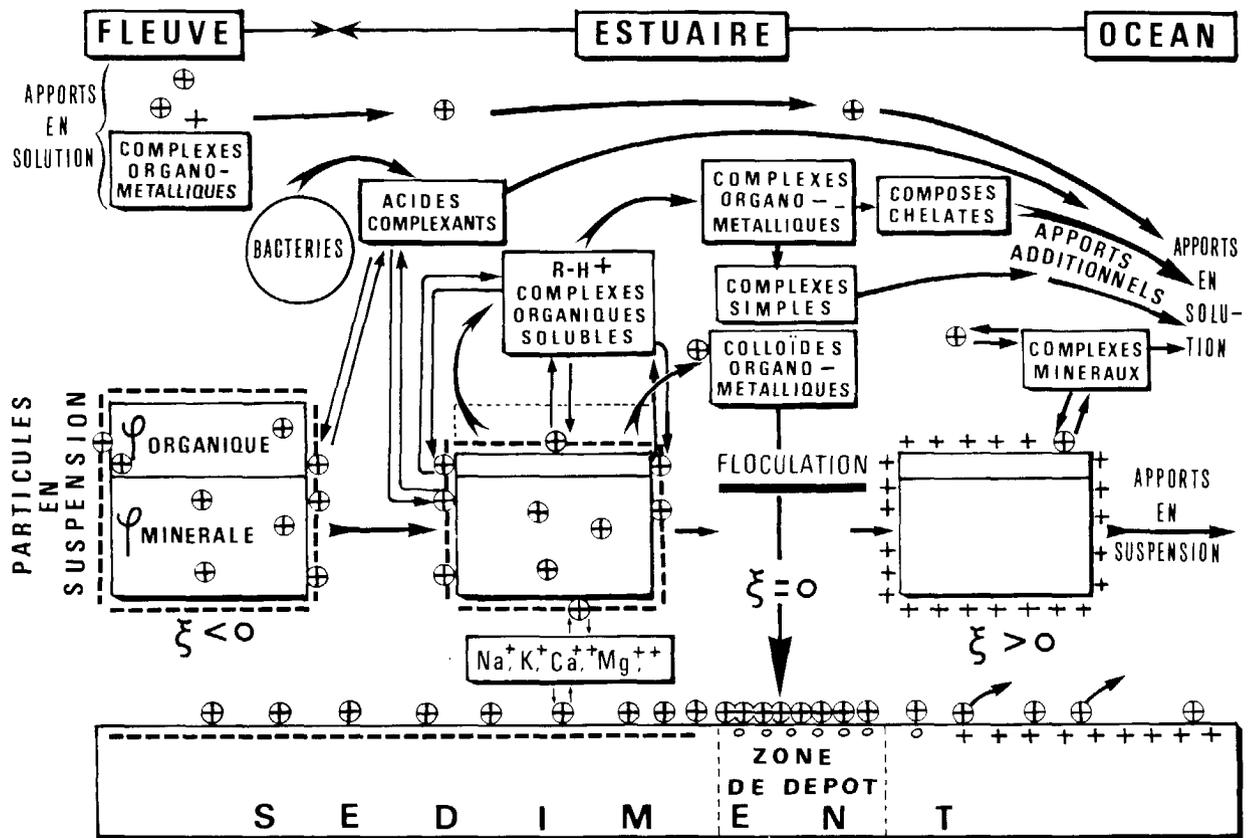


Figure II.9. Schéma des principaux mécanismes qui gouvernent le comportement géochimique des oligo-éléments dans un estuaire. D'après J.M. MARTIN, (1970).

II.5.4 - Cas des éléments radioactifs

Nous traiterons séparément le cas des éléments radioactifs artificiels car on est certain qu'ils n'existent pas naturellement dans l'estuaire, contrairement aux autres oligo-éléments métalliques dont une fraction importante peut être d'origine naturelle ; d'autre part leur comportement n'est pas toujours identique à celui de leurs isotopes stables. La période radioactive des différents éléments étudiés ci-dessous étant souvent relativement longue par rapport à leur temps de résidence dans l'estuaire, on pourra négliger la décroissance radioactive comme facteur d'élimination et les considérer comme conservatifs.

Différentes études ont été effectuées sur le Ru¹⁰⁶, le Cs¹³⁷ etc..., elles montrent dans l'ensemble une remise en solution importante dans la zone de l'estuaire. Ainsi dans l'Ems, MARTIN J.M. et al. (1971) ont trouvé que plus de 80 % du césium-137 lié aux particules était solubilisé. Dans l'estuaire de la Neuse, WOLFE D.A. (1971) a mis en évidence dans les zones de faibles salinités un excès de Cs¹³⁷ dissous par rapport à la droite de dilution théorique, qui correspondrait à sa remise en solution à partir du sédiment en suspension. Il invoque l'échange ionique du Cs¹³⁷ avec les cations majeurs de l'eau de mer pour expliquer cet accroissement. Dans la zone des fortes salinités la diminution de l'activité s'explique par la dilution des eaux fluviales avec des eaux de mer moins actives.

Dans la Columbia River EVANS D. et CUTCHALL N.H. (1973) ont montré que le Zn⁶⁵ et le Mn⁵⁴ se désorbaient dans l'estuaire dans les proportions respectives de 15 à 45 % et 30 à 60 %. Au contraire le Cr⁵¹, Sc⁴⁶ et Sb¹²⁴ ne sont pas désorbés. Les auteurs expliquent cette différence de comportement par le fait que les premiers éléments seraient sous forme cationique et les seconds sous forme anionique (Figure II.10).

Il est particulièrement intéressant de noter que le Mn⁵⁴ lié à la matière en suspension ne se comporte pas comme le Mn stable que nous avons étudié dans les estuaires européens.

D'une façon générale de nombreux éléments radioactifs sont désorbés dans la zone de l'estuaire à partir de la phase en suspension ; la plupart des auteurs expliquent cette désorption par des réactions d'échange ionique.

Ces différents travaux sont confirmés par ceux de FORSTER W.O. et al. (1973) qui ont montré que 95 à 97 % des radionuclides (Co⁶⁰, Zn⁶⁵, Mn⁵⁴, Fe⁵⁹, Eu¹⁵⁵, Sn¹¹³, Ag¹¹⁰) introduits sous forme ionique dans de l'eau de rivière non filtrée, s'associaient à la phase particulaire (suspension + sédiment). Puis, lors du mélange avec l'eau de mer, il se produit une désorption qui augmente dans des proportions variables la concentration en solution : + 84 % (Co⁶⁰), + 34 % (Zn⁶⁵), + 41 % (Mn⁵⁴), + 10 % (Fe⁵⁹), + 32 % (Eu¹⁵⁵), + 45 % (Ag¹¹⁰) et + 1 % (Sn¹¹³). Toutefois, l'adjonction d'antibiotiques, en détruisant l'épiphyton associé au sédiment et en provoquant la formation de complexes organiques augmente de façon notable la quantité de Fe⁵⁹, Mn⁵⁴, Co⁶⁰ et Zn⁶⁵ en solution. Cette adjonction est cependant sans influence aux fortes salinités. Cette expérience montre néanmoins que la désorption des radionuclides, surtout en milieu naturel, n'est peut être pas due uniquement à la seule action de l'échange ionique.

Dans le cas où les rejets sont effectués directement dans l'estuaire, le comportement des radionuclides peut être sensiblement différent. Nous citerons

l'exemple de l'estuaire Blackwater, étudié par PRESTON A., (1972), qui reçoit près de son embouchure les effluents de la Centrale Nucléaire de Bradwell. On constate alors que les éléments suivants : Zn^{65} , Fe^{55} , Mn^{54} , Co^{60} , Ru^{106} , Ce^{144} , Zr^{95} , et à un degré moindre le Cs^{137} , sont rapidement adsorbés par les sédiments estuariens. Au contraire Ag^{110} , Cr^{51} et Sb^{124} demeurent en solution.

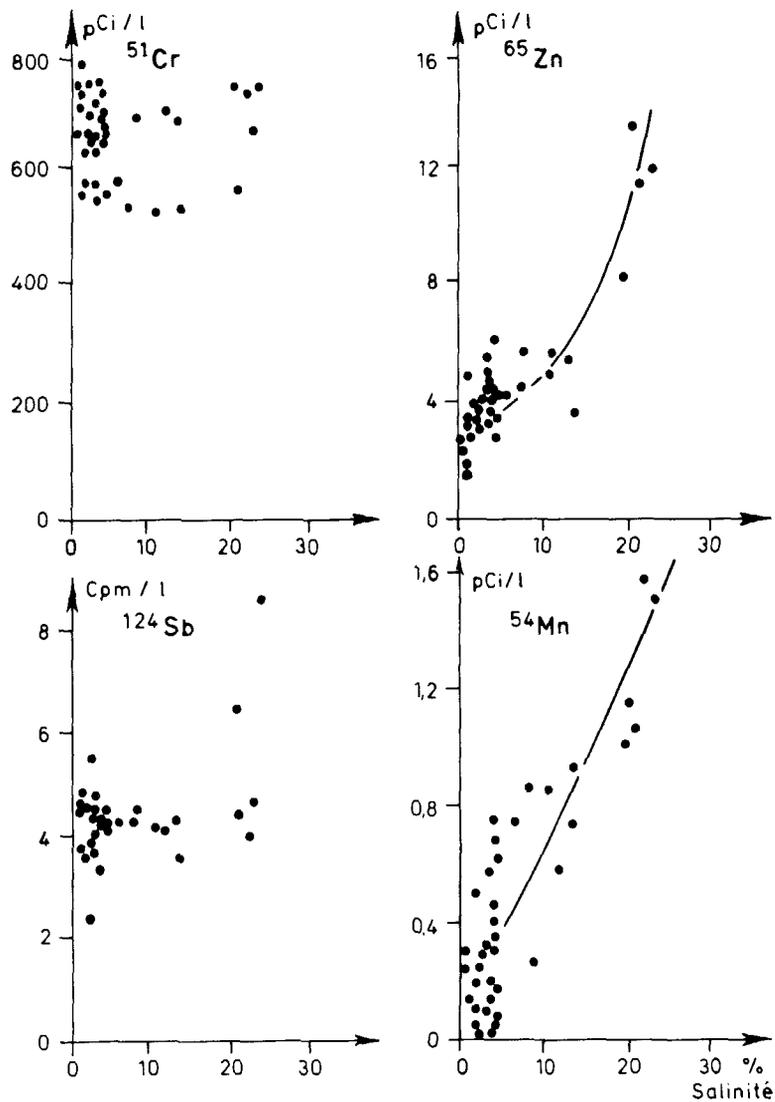


Figure II.10. Concentrations des radionuclides en solution dans l'estuaire de la Columbia (déduction faite des apports marins). D'après D.W. EVANS et D.H. CUTSHALL, (1973), avec la permission de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique, Vienne.

Citons ici l'étude effectuée par ASTON S.R. et DUURSMA E.K. (1973) qui ont montré que l'adsorption de Cs^{137} par des sédiments diminuait avec la salinité ceci étant uniquement une conséquence de la loi d'action de masse appliquée à l'échange ionique à l'équilibre. Quand la concentration des ions en compétition (Na^+ , K^+) pour les sites échangeables sur l'argile augmente, la rétention du Cs^{137} diminue. Il n'y a par contre pas d'effets sur le Zn^{65} car il n'existe pas d'ions en compétition. Ces résultats expérimentaux confirment ceux obtenus par WOLFE D.A. (1971) et JOHNSON V. et al. (1967) qui ont respectivement montré que le Cs^{137} était désorbé alors que le Zn^{65} était adsorbé de façon irréversible. Ce type d'étude devrait être généralisé pour les autres éléments stables et radioactifs pour aider à comprendre le comportement des rejets métalliques effectués directement dans un estuaire.

II.5.5 - Rôle de l'estuaire comme piège à métaux

Compte tenu de la complexité des phénomènes que nous venons de décrire, et notamment des différentes réactions permettant le transfert des éléments métalliques d'une phase à l'autre, il n'est pas facile de répondre à la question fondamentale : *l'estuaire est-il globalement un piège où s'accumulent les métaux ?*

Il est certain que chaque estuaire constitue un cas d'espèce et qu'il n'est pas possible de donner une réponse générale à cette question ; on se réfèrera au chapitre I, types d'estuaires et pollution. Toutefois, ainsi que le mettent en évidence de nombreuses études sédimentologiques, les estuaires sont caractérisés par deux phénomènes majeurs : le "*bouchon vaseux*" et la "*crème de vase*", qui favorisent le dépôt de grandes quantités de sédiments. La prédominance des réactions liquide→solide se traduira par un piègeage des oligo-éléments métalliques ; au contraire si les réactions solide→liquide sont quantitativement plus importantes, l'évacuation des éléments polluants se trouvera facilitée. De fait, peu d'études globales existent pour répondre à cette question. Nous citerons les résultats obtenus par WOLLAST R. et al. (1973) sur l'Escaut et ceux de WOLFE D.A. et JENNINGS D.C. (1973) sur l'estuaire de la Newport river.

Le bilan annuel effectué sur l'Escaut est limité aux zones de salinité inférieure à 5-7‰, ce que les auteurs justifient par le fait que 85 % des apports solides de l'Escaut et de la région d'Anvers s'y déposent. Ce bilan montre que 84 % des apports solubles et particuliers en cuivre, 80 % de ceux en plomb et 70 % de ceux en zinc sont accumulés dans la zone considérée.

Pour la Newport river, l'accumulation est moindre puisque 56 % des apports annuels en fer, et 53 % de ceux en manganèse se déposent dans l'estuaire, cependant le zinc n'est pas accumulé.

Outre l'accumulation des oligo-éléments dans l'Escaut, on remarque un enrichissement dans la phase soluble. En effet les rapports soluble/particulaire qui sont respectivement de 5, 4 et 13 % pour le cuivre, le zinc et le plomb dans les apports, deviennent à la sortie du système 80, 52 et 10 %. Il ressort donc une quantité dissoute de cuivre et de zinc bien supérieure à celle mesurée à l'entrée ; l'excès peut être dû à une mise en solution de ces éléments dans la zone considérée. Il est toutefois surprenant que le plomb, donc nous avons pourtant souligné la grande aptitude à former des complexes solubles, ne suive pas la même évolution.

Il serait cependant nécessaire pour confirmer cette hypothèse de déterminer de façon plus exacte la quantité des apports latéraux de la région portuaire d'Anvers.

Quoiqu'il en soit on peut conclure que, pour les 2 estuaires, existe à l'échelle annuelle un stockage de métaux (à l'exception du zinc dans la Newport river), dont il importerait de tenir le plus grand compte pour déterminer leur impact sur l'écosystème estuarien.

A une échelle de temps supérieure il est intéressant de rappeler ici l'étude de l'évolution des fonds effectuée par MIGNIOT en 1971 dans l'estuaire de la Gironde. Cet auteur montre, que depuis plusieurs siècles, il n'y a pas eu d'évolution du volume d'eau sous étiage, ce qui, en l'absence de subsidence, tendrait à démontrer qu'à une échelle de temps de cet ordre, les estuaires n'accumuleraient pas la pollution mais seraient une zone de transit vers le plateau continental et l'océan. Des datations absolues des sédiments estuariens par les méthodes radio-métriques (Pb-210 et Si-32) permettraient de confirmer ce comportement des estuaires.

II.6 - IMPACT DES METAUX SUR L'ENVIRONNEMENT ESTUARIEN

D'une façon générale, l'effet potentiel d'effluents contenant des métaux toxiques et la détermination de doses limites dans l'eau sont extrêmement difficiles à établir. D'une part la présence simultanée de plusieurs éléments peut causer des effets synergiques ou antagonistes. D'autre part, la notion de seuil tolérable par les organismes dépend des espèces considérées, de l'état de développement de ces espèces et de la durée d'exposition. Enfin on connaît mal l'influence de la faune et de la flore voisines de l'espèce considérée sur la toxicité d'un polluant pour cette espèce.

Dans le cas des estuaires, caractérisés par des variations physico-chimiques quasi permanentes, on connaît mal l'influence de la teneur en oxygène dissous, de la température et de la salinité, pour ne citer que les paramètres essentiels, sur la toxicité des métaux lourds.

De plus les formes physico-chimiques de l'élément gouverneront sa concentration par les organismes ; comme nous l'avons souligné, on les connaît mal et surtout on ignore presque tout de leur évolution dans le système estuarien. Enfin les facteurs de concentration aux différents niveaux d'une chaîne trophodynamique n'ont fait l'objet que de peu d'études en milieu estuarien.

Nous allons néanmoins tenter de dégager les quelques idées essentielles de la bibliographie consacrée au milieu estuarien dont les résultats décrivent soit l'évolution de l'écosystème liée à la détérioration de l'environnement, soit les essais biologiques effectués en laboratoire.

II.6.1 - Seuils, Synergies et Antagonismes

Nous n'entrerons pas dans la polémique sur la notion de seuil consistant à savoir s'il existe une dose maximale tolérable par les organismes, ou bien si toute introduction d'un élément étranger au milieu, ou l'augmentation même en faibles quantités d'un élément y existant naturellement, peuvent provoquer une altération de la vie dans ce milieu.

La première difficulté réside dans la détermination du niveau naturel d'un élément dans un estuaire où comme nous l'avons vu peu de métaux obéissent à une loi de dilution théorique de l'eau fluviale dans l'eau de mer.

La deuxième difficulté réside dans le fait que même pour une espèce déterminée, y compris pour l'homme, les effets toxiques dépendent de l'état de développement de l'individu et de sa santé. D'une façon générale les concentrations pouvant affecter les jeunes organismes sont très inférieures à celles préjudiciables aux adultes. Rappelons à titre d'exemple les résultats présentés par STEWART A. et KNAELE G.W. (1970) concernant l'exposition de l'homme aux radio-éléments : une exposition chez les foetus avant la 13^{ème} semaine de 0,33 Rad peut provoquer un doublement du taux de leucémie et de cancer au cours de l'enfance, cette dose est de 1,5 Rad plus tard dans la grossesse. Selon TAMPLIN R. et GOFMAN J.W. (1970) le taux de doublement du cancer spontané chez l'enfant nécessiterait une irradiation de 5 - 10 Rad, et chez l'adulte de 50 Rad. Toutes ces doses seraient très inférieures chez des individus en mauvaise santé et d'une façon générale les effets des radiations ionisantes seraient d'autant plus importants que l'on a affaire à des cellules se divisant rapidement.

Ces considérations trouvent une application immédiate en milieu estuarien. En effet :

i) De nombreux organismes estuariens vivent près de leur niveau de tolérance par suite des variations physico-chimiques importantes auxquelles ils sont naturellement soumis, et de la pauvreté des eaux en oxygène. Des organismes bien adaptés à la vie estuarienne peuvent présenter des mortalités "naturelles" importantes, par suite des variations physico-chimiques du milieu (SMITH H.M., 1896), même si l'estuaire est virtuellement impollué. Aussi tout apport même très faible de produits toxiques sera-t-il particulièrement ressenti par ces organismes. Par exemple, JONES M.B. (1973), a montré que des espèces de crustacés isopodes bien adaptées à l'environnement estuarien étaient beaucoup plus sensibles à un empoisonnement par le mercure que leurs homologues marines.

ii) Les estuaires constituent un piège à éléments nutritifs et par ailleurs ils forment des zones généralement bien protégées des vagues et des tempêtes. De ce fait ils constituent une véritable "nursérie" de la faune marine où viennent se développer les oeufs et les larves de nombreux poissons et crustacés. Ainsi dans les Everglades ODUM W.E. (1970) a trouvé que les larves d'amphipodes, d'isopodes, de gobies, de mysidés et de crevettes caridées, étaient 10 fois plus abondantes que dans les eaux côtières proches plus profondes et moins protégées.

D'une façon générale la productivité des zones estuarienne est plus élevée que dans la plupart des zones océaniques.

iii) Les chaînes biologiques estuariennes sont relativement simplifiées (ODUM W.E., 1970) et ne comportent qu'un petit nombre d'espèces (Figure II.11). La survie de chaque espèce dépend étroitement de l'existence de quelques autres et la disparition de l'une d'entre elles, liée à un polluant qui lui est spécifique, peut entraîner une destruction importante de l'écosystème dans son ensemble.

Ces diverses constatations conduisent à se poser une première question majeure : les maximums tolérables par les organismes marins et d'eau douce sont-ils

valables en milieu estuarien ou au contraire ne devrait-on pas définir un *seuil spécifique estuarien* moins élevé et compatible avec le maintien de l'écosystème dans ces zones ? Aucun des résultats rapportés ci-après n'évoque ce problème mais un grand nombre d'études en nature et en laboratoire seraient nécessaires pour définir de tels seuils estuariens de concentrations toxiques.

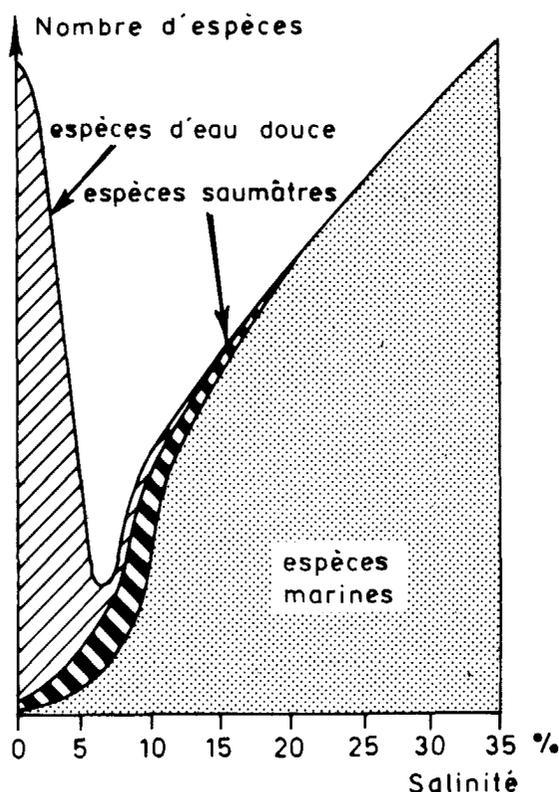


Figure II.11. Proportions des espèces d'eau douce, saumâtres et marines dans les estuaires.
D'après D.S. Mac LUSKY, (1971), avec la permission des éditions Heinemann Educational Books, Londres.

Notons enfin que nous avons envisagé la notion de seuil du seul point de vue de l'impact biologique des polluants, mais que dans une étude plus générale on devrait envisager les seuils maximums permmissibles pour les autres activités liées au domaine estuarien : irrigation, industrie, récupérations éventuelles de vases draguées pour l'agriculture etc...

On parle de *synergie* lorsqu'un élément, non toxique quand il est introduit seul dans l'environnement, le devient en présence d'autres composés ou dans le cas de deux métaux toxiques, lorsque la toxicité résultant de leur association est supérieure à la somme de leurs toxicités respectives. Dans le cas inverse on parle d'*antagonisme*.

Cet aspect de la pollution apparaît fondamental pour les métaux lourds introduits dans un estuaire, par suite de leur compétition ou de leur association avec les ions majeurs présents en grande quantité dans l'eau. Une première étude élémentaire consisterait donc à effectuer des essais de toxicité sur une chaîne trophique en faisant varier la salinité. Par ailleurs comme la présence de complexes organométalliques peut favoriser ou non la concentration des métaux par

les organismes estuariens, il serait intéressant d'étudier ces problèmes dans le cas de rejets simultanés de métaux et de matière organique, et de déterminer l'évolution des facteurs de concentration en fonction de la matière organique dissoute présente dans l'estuaire.

Enfin, compte tenu de l'importance attribuée aux particules sédimentaires on cherchera si l'adsorption des oligo-éléments métalliques par les particules peut modifier leur toxicité.

II.6.2 - Influence de la salinité sur la toxicité des métaux

Le rôle de la salinité n'a été étudié que pour un petit nombre d'éléments dont les radionuclides et pour quelques organismes.

L'effet des radiations ionisantes en fonction de la température et de la salinité a fait l'objet d'un certain nombre d'expériences.

Par exemple ANGELOVIC J.W. et al. (1969) ont montré que, si la température est inférieure à 20°C la mortalité du choquemort (*Fundulus heteroclitus*) augmente quand la salinité diminue, mais que si la température est supérieure à 20°C, il existe une relation inverse. La mortalité à 20°C est maximale quelle que soit la salinité.

Par ailleurs WOLFE D.A. et COBURN C.B. Jr. (1970) et WOLFE D.A. (1971) ont montré que le taux d'accumulation du Cs¹³⁷ par les clams d'estuaire *Rangia cuneata* décroît avec la salinité mais croît avec la température.

De même la salinité, la température, le pH, et la concentration en zinc stable gouvernent la concentration du Zn⁶⁵ par divers organismes estuariens. L'analyse statistique de ces différents paramètres a permis de chiffrer leur influence respective sur les facteurs de concentration en Zn⁶⁵ (DUKE T. et al. 1969) (Figure II.12). WOLFE D.A. et JENNINGS C.D. (1971) ont montré que chez les clams le Ru-103 et le Ru-106, et le Fe-55 sont au contraire plus concentrés aux fortes salinités (Figure II.13). Cette différence s'expliquerait par la présence d'une quantité notable d'acide humique aux salinités inférieures à 2-3 ‰ qui complexerait les divers radionuclides et qui aurait pour effet de diminuer leur assimilation par les clams. L'autre résultat intéressant de cette étude est que *les éléments stables ne se comportent pas comme leurs isotopes radioactifs*. Cette discrimination par les organismes suggère une différence des formes physico-chimiques des isotopes stables et radioactifs. Les isotopes radioactifs seraient dans ce cas sous forme particulaire, et facilement assimilables par les lamellibranches, selon le mécanisme de pycnocyte au niveau des cellules de l'épithélium du manteau (NAKAHARA J., BEVELANDER G., 1967).

Une étude intéressante de HERBERT D.W.M. et WAKEFORD A.C. (1964) de la toxicité du sulfate de zinc en fonction de la salinité a été effectuée sur la truite (*Salmo gairdnerii*) et le saumon (*Salmo solar*) (Figure II.14). Ces deux auteurs ont pu montrer, par des expériences de laboratoire, que la résistance de ces deux poissons est maximale pour des salinités comprises entre 10 et 15 ‰, qui correspondent à des concentrations d'eau de mer isotoniques avec le sang de ces poissons (PARRY G., 1960), (HARVEY H.W., 1955). De même la résistance au chlorure mercurique des vairons (*Phoxinus phoxinus*) est maximale pour une concentration en ClNa approximativement isotonique avec leur sang (JONES J.R.E., 1940).

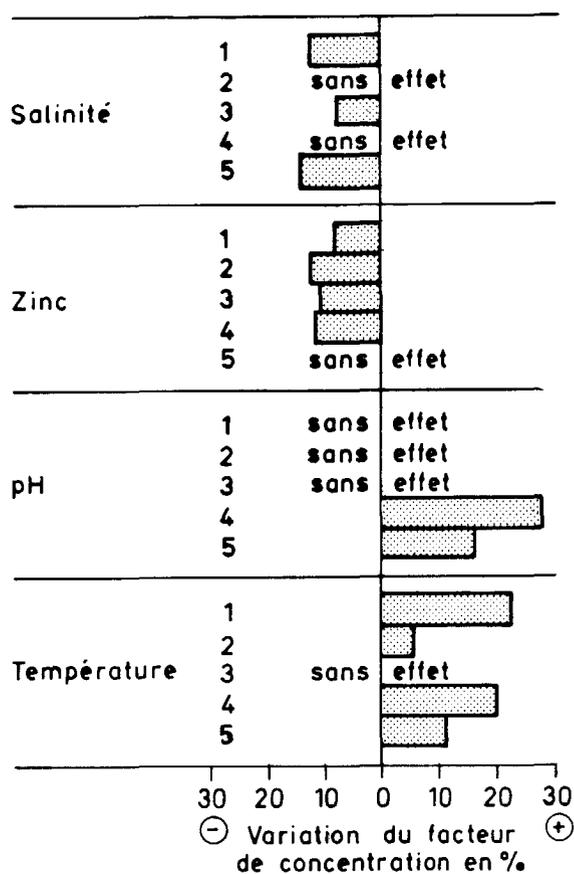


Figure 11.12. Effets relatifs des paramètres d'environnement sur la concentration en Zinc-65 par divers animaux et les sédiments. 1. Huitre. 2. Clam. 3. Coquille St Jacques. 4. Sédiment. 5. Crabe. D'après T. DUKE et al, (1969), avec la permission de la NOAA, National Marine Fisheries Service.

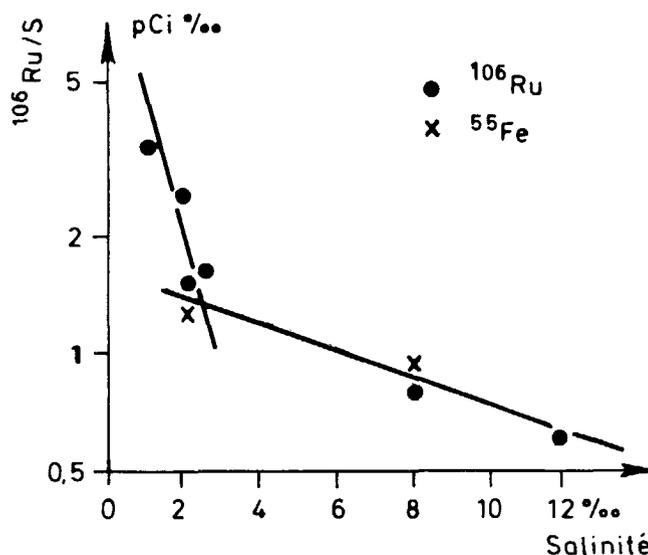


Figure 11.13. Distribution du ruthénium-106 et du fer-55 dans les clams d'estuaire en fonction de la salinité. D'après D.A. WOLFE et C.D. JENNINGS, (1973), avec la permission du National Fisheries Service, Beaufort, N.C.

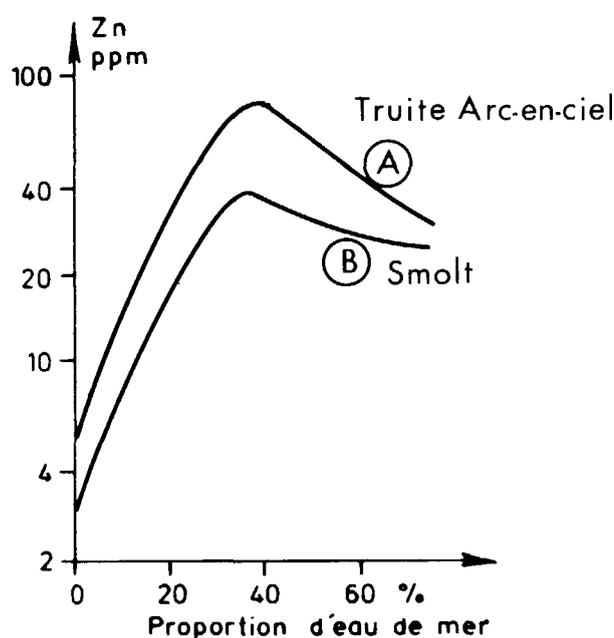


Figure II.14. Dose létale à 48 h en sulfate de zinc en fonction de la salinité chez la truite (A) d'un an et le jeune saumon (B).
D'après D.W.M. HERBERT et A.C. WAKEFORD, (1964), avec la permission du Water Research Center, Stevenage, G.B.

D'une façon générale, il est certain que les ions majeurs (Ca, Mg, Na etc...) peuvent entrer en compétition avec des oligo-éléments comme Cs, Sr... et modifier leur taux d'ingestion, leur assimilation et leur facteur de concentration par les organismes (PETER D.S., ANGELOVIC J.W., 1973).

II.6.3 - Compétition entre oligo-éléments métalliques

Ce type de synergie ou d'antagonisme n'étant pas spécifiquement estuarien ne sera pas développé ici. Nous nous limiterons à quelques exemples :

- Le *sélénium* contrebalance l'action toxique du *cadmium* (cité dans la discussion de l'article de KOBAYASHI J., 1970).

- Le *cadmium* joue un rôle compétitif vis-à-vis du *zinc*, et peut modifier l'activité enzymatique en se substituant à cet élément ; ainsi une augmentation de la teneur en zinc aura tendance à diminuer l'effet nocif du cadmium. De faibles concentrations de cadmium et de mercure ne changent pas les concentrations en zinc stable chez la perche soleil mais perturbent les vitesses d'absorption de cet élément (MERLINI M. et al. 1971).

II.6.4 - Influence des composés organiques

Les ions métalliques en solution dans l'eau peuvent être complexés par des composés organiques ou s'associer avec eux. Cette complexation pourra augmenter ou diminuer leur assimilation par les organismes et de ce fait leur toxicité.

Le cas le plus connu est celui du mercure qui peut former des *composés*

méthylés (ou alkylés) comme le méthylmercure et le diméthylmercure directement assimilables par les organismes, des *composés arylés* comme le phényl et le diphenylmercure, et des *composés alkoxyalkylés* tels le méthoxyméthylmercure et le méthoxyéthylmercure. Notons ici que l'aryl et l'alkoxyl-alkylmercure sont beaucoup moins stables que l'alkylmercure et peuvent être décomposés en mercure qui est reconverti en alkylmercure stable et très toxique.

Nous n'aborderons pas ici le cycle biochimique du mercure ; notons schématiquement que la transformation du mercure en méthylmercure se fait par l'intermédiaire de processus métaboliques mettant en jeu la vitamine B12, des bactéries méthanogéniques permettant le transfert du groupement méthyle de cette vitamine sur le mercure. Cette transformation se ferait dans la couche superficielle du sédiment aérobie (FUJIKI M., 1972), FUJIKI M., TAJIMA S., 1973).

Le mercure peut aussi interagir avec la méthylcobaltamine pour donner du méthylmercure (PRINCE R.H., STOTTER D.A., 1973). La formation du méthylmercure à partir du plombtétraéthyle a également été proposée par d'autres auteurs.

L'arsenic pourrait être méthylisé selon des processus assez semblables à ceux du mercure.

Notons également que l'introduction dans l'eau de N.T.A., qui remplace les phosphates dans les détergents peut avoir pour effet de solubiliser des quantités notables d'oligo-éléments métalliques liés au sédiment et les rendre assimilables par les organismes (GREGOR C.D., 1972). Les effets de ces complexes sur l'activité biologique et la concentration des éléments métalliques dans les organismes sont cependant controversés (STUMM W. et BILINSKI H., 1972). C'est ainsi que les expériences effectuées par AUBERT M. et al. (1972) montrent que l'E.D.T.A. ne modifie pas l'assimilation du chrome et du mercure par les organismes, mais diminue celle du plomb, du cuivre et du zinc. Par ailleurs, les acides humiques et l'eau d'égout diminuent l'accumulation du cuivre et du plomb mais augmentent celle du zinc et du chrome.

Pour RICE T.R. (1965) l'accumulation de Fe-59 chez le crabe et l'huître est très réduite par l'introduction d'E.D.T.A. dans l'eau. De même GOLDBERG E.D. (1952) a montré que les diatomées marines utilisent le fer particulaire et colloïdal, mais si on complexe le fer par du citrate, de l'ascorbate ou de l'humate artificiel, l'assimilation n'a pas lieu. Au contraire les donaces accumulent davantage le cobalt sous forme complexée (cobaltamine) que sous forme ionique (LOWMAN F.G., TING R.Y. cités par WOLFE D.A. et RICE T.R., 1972). Ces complexes peuvent augmenter la quantité d'ions en solution, et aussi augmenter ou diminuer la productivité :

- soit en réduisant la quantité des divers ions libres qui peuvent être des oligo-éléments nutritifs indispensables, ou au contraire en masquant un ou plusieurs éléments toxiques ;

- soit en augmentant la concentration totale d'éléments solubles, les organismes pouvant ou non utiliser ces complexes. On admet généralement que le

N.T.A. et l'E.D.T.A. ne traversent pas les parois cellulaires, et qu'ils peuvent influencer la productivité. D'autres complexes peuvent au contraire passer à travers les membranes cellulaires et changer le métabolisme intracellulaire.

Quoiqu'il en soit, ces quelques exemples soulignent que *les liens existant entre pollution minérale et pollution organique peuvent complètement modifier les effets sur les organismes*. Ils montrent que l'on ne peut se limiter à l'étude d'un métal toxique mais qu'il est souhaitable d'étudier la pollution dans son ensemble et dans le contexte écologique des sites de rejet (MARTIN J.M., 1971 ; BITTEL R., 1973). Ils mettent aussi en évidence la difficulté des études in-vitro qui ne peuvent pas toujours tenir compte des paramètres microbiologiques intervenant dans l'évolution des formes chimiques des éléments, et qui, réalisées dans des systèmes clos, ne permettent pas de modéliser les différentes interactions propres au milieu estuarien.

II.6.5 - Effets des interactions sédiment-métal

Le rôle des particules sédimentaires comme agent vecteur des oligo-éléments métalliques a été déjà étudié de façon détaillée (§ II.5.3 et II.5.5). Nous nous limitons ici à l'influence des sédiments (et des particules en suspension) sur la toxicité des éléments métalliques, stables et radioactifs. Les différentes études effectuées aboutissent en fait à des résultats contradictoires.

Dans une zone très polluée par des métaux toxiques comme la baie de New York, qui n'est pas un estuaire sensu stricto (salinité comprise entre 26 et 34 ‰) PARARAS-CARAYANNIS G. (1973) est arrivé aux conclusions suivantes : la vie benthique est très affectée, le nombre des organismes de la meiofaune a été très réduit ; par contre les effets sur le zooplancton et les poissons sont peu apparents. Toutefois de nombreux métaux comme le mercure, l'argent, l'arsenic, le chrome, le cadmium, le plomb, le nickel et le zinc ayant des *effets cumulatifs*, des concentrations élevées en métaux lourds dans les sédiments constituent peut être le danger le plus important pour les organismes estuariens et marins de cette baie. A l'exception du plomb les métaux resteraient liés au sédiment et ne repasseraient pas dans l'eau susjacent.

A l'inverse les études de GROSS H.G. et al. (1971) ne montrent pas d'enrichissement en Cr, Pb, Ag, Cu dans les dépôts provenant des rejets solides (qui contiennent pourtant de fortes concentrations) ce qui signifierait que ces éléments sont passés dans la phase liquide. On ne peut toutefois exclure une dilution ultérieure de ces dépôts pollués par d'autres sédiments aux concentrations moins élevées.

Dans l'estuaire de la Clyde, où sont effectués des rejets de boues polluées riches en métaux lourds, MACKAY D.W. et al., (1972) ont mis en évidence une modification importante de la faune dans les zones très polluées, et ont constaté l'implantation d'une population de polychètes à la place de l'association précédente mollusques-échinodermes. Ils ont par ailleurs collecté des buccins possédant une coquille perforée en de nombreux endroits mais n'ont pas pu établir de relation de cause à effet avec la pollution par les métaux.

En ce qui concerne le mercure FUJIKI F. (1972) montre que les très fortes concentrations de mercure existant dans les sédiments de la baie de Minamata ne provoquent plus de contamination des poissons vivants dans cette zone. Ceci est dû

au fait que le mercure n'est pas méthylisé dans ces sédiments et que les rejets industriels de méthylmercure, responsables de la maladie de Minamata, sont maintenant recyclés.

D'autre part dans la Tamise la majeure partie du mercure s'adsorbe sur les suspensions très fines qui ne peuvent se déposer dans l'estuaire et à son embouchure, et sont évacuées en mer (SMITH J.D., NICHOLSON R.A., MOORE P.J., 1973).

Les couches superficielles de sédiment, surtout celles riches en matière organique, peuvent être une source importante de contamination pour les organismes fouisseurs (CROSS F.A., DUKE T.W., WILLIS J.N., 1970) (LOWMAN F.G. et al., 1966). Toutefois dans le cas des vers polychètes étudiés par CROSS F.A. et al. (1970) les teneurs semblent assez constantes malgré des variations importantes de la concentration dans le sédiment. Ceci peut s'expliquer soit par une non-assimilation de la forme chimique des métaux (Fe, Zn, Mn), soit par un mécanisme de régulation par les vers analogue à celui mis en évidence chez les crustacés décapodes par BRYAN G.W. (1968). Il est intéressant de noter ici que l'enrichissement de ces vers polychètes en métaux par rapport à l'eau et au sédiment, dans l'ordre $Zn > Fe > Mn$, suit la loi d'Irwing et Williams, ainsi que cela avait déjà été signalé pour le plancton marin par GOLDBERG E.D., (1965). Ces sédiments, remis en suspension soit par dragages soit par les courants de marée, peuvent être ingérés par les organismes se nourrissant par filtration et les contaminer (bivalves, zooplancton...).

En fait le rôle du sédiment sur la disponibilité des éléments métalliques dépendra en grande partie des conditions physico-chimiques et biochimiques du milieu qui déterminent les quantités assimilables par les organismes.

On peut toutefois conclure que dans un grand nombre de cas, à l'exception des organismes filtrants, les sédiments auront plutôt tendance à jouer un effet antagoniste sur la toxicité des éléments métalliques. De ce point de vue les fortes turbidités du milieu estuarien sont sans doute bénéfiques.

II.6.6 - Concentration dans la chaîne trophique

Si l'on trouve un nombre relativement important de valeurs sur les teneurs en oligo-éléments métalliques dans différentes espèces considérées isolément, il n'existe qu'un nombre très restreint de données sur l'évolution de ces teneurs à travers une chaîne trophique estuarienne.

En ce qui concerne les *métaux lourds*, citons les travaux de BUTTERWORTH J. LESTER P. et NICKLESS G. (1972) qui mettent en évidence un enrichissement en Zn, Pb et Cd lorsqu'on s'élève dans la chaîne alimentaire (tableau II.10).

On obtiendrait les mêmes résultats pour le méthylmercure, qui se concentrerait au fur et à mesure que l'on s'élève dans les chaînes trophiques (BITTEL R., 1973). Toutefois la migration du mercure sous forme de méthylmercure est mise en doute par ANDREN A.W. et HARRISS (1973). Dans ce cas les organismes pourraient synthétiser du méthylmercure à partir de mercure inorganique par divers processus biochimiques, et l'augmentation au cours de la chaîne alimentaire ne correspondrait pas nécessairement à une concentration progressive.

Si l'on se réfère aux chaînes marines les résultats montrent, en général, une diminution des concentrations avec le niveau trophique. Le tableau II.11 reprend les études effectuées en laboratoire par AUBERT M. et al. (1972).

Tableau II.10 - Teneurs en métaux lourds (ppm) dans trois niveaux trophiques de l'estuaire de la Severn.

Niveau Elément	Niveau trophique I producteur <i>Fucus</i>	Niveau trophique II consommateur I <i>Littorina Patella</i>		Niveau trophique III consommateur II <i>Thais</i>
Zn	380	340	310	3100
Cd	50	140	200	420
Pb	0,9	0,6	9	27

Tableau II.11 - Evolution des teneurs en métaux à deux niveaux de la chaîne trophique estuarienne (contamination provoquée).

(AUBERT M. et al.; 1972)

	Cu	Pb	Zn	Cr ₂ O ₃	Hg
Plancton (durée de contamination : 15 jours)	100-1500	500	1000	10-20	700
Poissons (Cyprinidés) (durée de contamination : 17 semaines)	quelques unités	50-100	200	1-5	100

De même pour le plomb et le zinc, les résultats de l'I.D.O.E. montrent que la concentration diminue quand on s'élève dans la chaîne trophique. Les plus fortes concentrations se rencontreraient dans le phytoplancton, alors qu'elles seraient faibles dans les muscles de poisson. Les fortes concentrations en plomb rencontrées parfois dans les poissons seraient en fait le résultat d'une adsorption et d'une complexation par le mucus de la peau et des écailles (PATTERSON C.C., communication personnelle).

Pour ce qui est des *radionuclides artificiels*, les auteurs sont unanimes pour dire que l'activité spécifique décroît d'autant plus que l'on s'élève dans la chaîne alimentaire. Ceci s'explique par des phénomènes de dilution des éléments radioactifs par leurs isotopes stables, par la décroissance radioactive et par des taux de renouvellements plus lents des organismes supérieurs. L'exemple du Zinc-65 étudié par DUKE T.W. (1967) dans des conditions estuariennes semi-naturelles illustre bien ces phénomènes. Les facteurs de concentrations pour différents radionuclides artificiels à travers la chaîne alimentaire sont donnés tableau II.12

Tableau II.12 - Evaluation des facteurs de concentrations dans les organismes aquatiques, de quelques radionuclides artificiels. (d'après Report of the Study of Critical Environmental Problems, S.C.E.P. : "Man's Impact on the Global Environment", MIT, 1972).

Radionuclide	Site	Phytoplancton	Larves filamenteuses	Larves d'insectes	Poisson
Na ²⁴	Columbia river	500	500	100	100
Cu ⁶⁴	"	2000	500	500	50
Terres rares	"	1000	500	200	100
Fe ⁵⁹	"	200000	100000	100000	10000
p ³²	"	200000	100000	100000	100000
p ³²	White Oak lake	150000	850000	100000	30000 -70000
Sr ⁹⁰ - Y ⁹⁰	"	75000	500000	100000	20000 -30000

Enfin si l'on considère les *éléments radioactifs naturels*, il n'existe pas de données complètes permettant de dégager une conclusion générale. Nous avons extrait des compilations effectuées par WOODHEAD D.S. (1973), et CHERRY R.D. et SHANNON L.V. (1974) quelques valeurs significatives des activités et des facteurs de concentration des radio-éléments naturels dans les organismes marins (tableaux II.13 et II.14). Compte tenu du déséquilibre existant dans les familles du thorium 232 et de l'uranium-238 dans l'eau de mer, il est plus adéquat de considérer les facteurs de concentrations. On remarque aussi que les isotopes du thorium sont les plus concentrés par le phytoplancton suivis de près par le polonium-210 et qu'à l'exception de ce dernier isotope les valeurs du facteur de concentration décroissent avec le niveau trophique.

Il est prématuré de conclure à partir de ces quelques résultats fragmentaires et contradictoires. Il est toutefois permis de penser que l'augmentation de concentration avec le niveau trophique, mise en évidence pour les pesticides, ne se retrouve pas toujours dans le cas des métaux. Ceci est particulièrement vrai pour les radionuclides artificiels et peut-être pour les principaux radionuclides naturels. Dans le cas des oligo-éléments stables la littérature analysée fait apparaître soit une augmentation, soit une diminution à travers la chaîne alimentaire.

Tableau II.13 - Activité spécifique de quelques radionuclides naturels dans les organismes marins (pCi g⁻¹), d'après WOODHEAD D.S. (1973)

Radionuclides	Phytoplancton	Zooplancton	Mollusques	Crustacés	Poissons
U ²³⁸	4-5.10 ⁻²	1-2.10 ⁻²	-	-	-
Ra ²²⁶	2.10 ⁻²	2.10 ⁻²			2-51.10 ⁻⁴ (parties molles)
Pb ²¹⁰	1-7.10 ⁻¹	1-25.10 ⁻²	5-10.10 ⁻³	4-7.10 ⁻²	2-23.10 ⁻⁴ (chair)
Po ²¹⁰	4-17.10 ⁻¹	5-100.10 ⁻²	4-11.10 ⁻¹	4-16.10 ⁻¹	4-1400.10 ⁻⁴ (chair)
K ⁴⁰	2,5	2,5	2,9	2,5	2,5

Tableau II.14 - Facteurs de concentrations de quelques isotopes naturels dans les organismes marins.

	²³⁸ U	²³² Th	²³⁰ Th	²²⁸ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Po
Phytoplancton	10	2.10 ⁴	8.10 ³	2.10 ⁴	2.10 ³	4.10 ³
Zooplancton	5	2.10 ⁴	4.10 ³	6.10 ³	10 ²	2.10 ⁴
Poissons	6.10 ⁻²	-	-	6.10 ²	50	2.10 ³

II.6.7 - Impact des métaux toxiques sur la vie estuarienne

Les différentes observations rapportées précédemment mettent en évidence la difficulté de déterminer la relation entre la concentration d'un élément métallique et la détérioration de l'environnement estuarien.

En effet comme nous l'avons souligné les facteurs qui déterminent la toxicité d'un élément sont multiples, (salinité, oxygène dissous, pH, température, ensoleillement, forme physicochimique de l'élément, problèmes de synergie et d'antagonisme, action de la flore et de la faune environnante etc...) Par ailleurs les méthodes classiques utilisées pour décrire les effets des métaux toxiques sont aujourd'hui reconnues comme dépassées du fait qu'elles ne s'intéressaient qu'à de grandes caractéristiques morphologiques comme la lésion des tissus, et les troubles de fonctionnement des organes. Aujourd'hui on découvre des effets à l'intérieur même des cellules, comme l'inhibition de l'activité enzymatique et les effets tératogènes qui provoquent la rupture des équilibres biochimiques. L'impact des métaux toxiques sur l'environnement devrait donc davantage se référer à ces effets plutôt

qu'aux critères établis par le passé. (DYRSSEN D. et al., 1970). De plus il n'existe que peu de données sur le milieu estuarien s.s.. Si l'on considère les doses limites à ne pas dépasser, pour l'estuaire de la Delaware, SCHEIR A. et KIRY P. (1973) recommandent des concentrations qu'ils estiment "potentiellement sûres" (Tableau II.15).

Tableau II.15 - Concentrations limites dans les eaux proposées pour l'estuaire de la Delaware (SCHEIR A., KIRY P., 1973)

Elément	mg/l
ALUMINIUM	0,1
CADMIUM	0,004
CHROME	0,02
CUIVRE	0,018 à 0,11
FER	0,7
PLOMB	0,03
MANGANESE	40
MERCURE	0,05 à 0,2
NICKEL	0,1
ZINC	0,03

Par ailleurs il convient de revenir ici sur la différenciation entre une pollution continue, généralement introduite dans l'estuaire par la rivière, et une pollution de type accidentelle et ponctuelle. Dans ce dernier cas la teneur de l'élément tendra à décroître rapidement par dilution, dispersion et bioaccumulation alors que dans le premier on tend vers un niveau constant et un état d'équilibre.

DUKE T.W. (1967) souligne que les organismes qui seraient contaminés et potentiellement dangereux pour l'homme dans ces deux cas seraient vraisemblablement différents. Par exemple certains organismes peuvent lentement accumuler des quantités importantes d'un élément. Ces organismes montrent en général les facteurs de concentration les plus importants pour les métaux toxiques et radioactifs, sauf bien sûr si la période de ces derniers est courte par rapport au temps de contamination. Par contre ils seront nettement moins affectés par des rejets sporadiques ou une pollution accidentelle et seront donc moins dangereux pour l'homme que ceux qui sont rapidement contaminés comme les huîtres.

Nous allons examiner maintenant les effets de quelques éléments métalliques sur la faune estuarienne, effets soit effectivement observés, soit potentiels ; dans ce deuxième cas on se référera à des observations effectuées dans le milieu marin sur des organismes susceptibles de vivre dans les estuaires.

ARGENT

Des teneurs de 5 µg/l seraient toxiques pour les larves d'huîtres et les

poissons.

Chez l'homme, la consommation d'organismes pollués est sans doute assez peu nocive

ARSENIC

A l'état élémentaire, l'arsenic est virtuellement non toxique pour les organismes estuariens. La forme trivalente est plus toxique que la forme pentavalente. Les arsénites seraient toxiques à partir de concentrations de 1 à 10 µg/l dans l'eau. Des teneurs très élevées ont été observées dans les clams d'estuaire (*Mercenaria mercenaria*) et dans les crevettes (15-40 µg/g) (Rapport IDOE, 1972) BROWNING E. (1961) cite des facteurs de concentration de 3300.

BERYLLIUM

Il n'existe que peu de données sur la toxicité du béryllium. En eau douce la toxicité varie en fonction inverse de la dureté de l'eau. Les facteurs de concentration sont de l'ordre de 10^3 .

CADMIUM

Les effets les plus connus sont relatifs à la maladie d'itaï-itaï au Japon (KOBAYASHI J., 1971) qui se traduit par des troubles du métabolisme du calcium accompagné de décalcification, rhumatismes, névralgies, protéinuries, troubles cardiovasculaires. Les facteurs de concentrations seraient en moyenne de 10^2 à 10^3 dans les organismes marins. (Rapport IDOE, 1972). LOCKE (1957) cite un facteur de concentration de 4500.

Les effets sur l'écosystème estuarien ne sont pas connus. Les larves et les algues seraient particulièrement sensibles au cadmium. Bien que 5 à 10 % du cadmium ingéré par l'homme soit excrété, il faut souligner que sa période biologique est voisine de 25 ans, ce qui conduit à son accumulation progressive chez les individus se nourrissant d'organismes même peu contaminés.

COBALT

Ne semble pas toxique pour les organismes marins pour des concentrations dans l'eau <10 ppm selon l'I.D.O.E., les facteurs de concentrations seraient compris entre 10^2 et 10^4 . Des facteurs de concentrations supérieurs à 20000 chez certains organismes marins sont cités par HALSTEAD B.W. (1970).

Chez l'homme de fortes quantités de cobalt ingérées pendant de longues périodes peuvent provoquer des lésions du système nerveux, des affections cardiaques et une perturbation des activités thyroïdiennes et spinales.

Il semble improbable que les quantités qui pourraient être ingérées par l'homme à partir d'organismes estuariens puissent atteindre un niveau nocif pour celui-ci.

CHROME

On considère généralement que c'est la forme hexavalente du chrome qui est la plus toxique pour les organismes.

D'après PORTMANN J.E. (1970), la dose létale 50 % varierait de 20 à 200 ppm dans l'eau pour les crevettes et les poissons, selon la valence de l'élément.

Il provoquerait diverses lésions cancéreuses chez les poissons, lésions dont le nombre semble supérieur près des zones de rejets industriels aux U.S.A. (DVIZHKOV P.P., 1967). Chez les larves d'huîtres, la dose létale est comprise entre 5 et 10 mg/l. Des valeurs de l'ordre du mg/l peuvent réduire la photosynthèse de façon notable chez les *macrocystis*. Les facteurs de concentration sont compris entre 10^4 et 10^5 . Contrairement au cadmium, le chrome ne semble pas s'accumuler de façon importante dans le corps humain, ceci réduit considérablement les risques consécutifs à l'ingestion de poissons et de mollusques pollués.

Les effets sur l'écosystème estuarien ne sont pas connus.

CUIVRE

Il provoque une décoloration verdâtre du manteau chez les huîtres (PALMER H.D., 1972) qui sont très sensibles à cet élément, et les rend impropres à la consommation. En raison du goût de cuivre facilement détectable par le palais humain, il y a peu d'empoisonnement (l'homme pourrait détecter 5-7 ppm selon PORTMANN J.E., 1970) ; de plus le cuivre est rapidement excrété de sorte qu'il est peu probable qu'une lésion sérieuse se produise après ingestion de produits contaminés.

Chez le poisson PRESTON A.D. et al. (1972) n'ont pas constaté d'augmentation de la teneur en Cu bien qu'elle ait augmenté dans les eaux côtières britanniques. Des concentrations de l'ordre de 10^{-2} ppm seraient capables d'affecter la photosynthèse et la croissance des algues.

Les effets sur l'écosystème estuarien sont peu connus.

MANGANESE

Le manganèse est très concentré par les coquilles St.Jacques. La coprécipitation du manganèse avec les hydroxydes de fer peut accroître son accumulation par les algues et les éponges ; toutefois l'accroissement est plus important pour le Mn-54 que pour le manganèse stable (LOWMAN F.G. et al., 1967).

Les larves d'huîtres seraient tuées à partir de concentrations voisines de 15 µg/l; des concentrations encore plus basses seraient nocives pour les algues.

Chez l'homme la concentration dans les tissus est probablement régulée par des variations du taux d'excrétion. L'ingestion de produits pollués ne présente pas de risque majeur.

Les effets sur l'écosystème estuarien sont peu connus.

MERCURE ET METHYLMERCURE

Nous ne reviendrons pas sur la maladie de Minamata abondamment décrite dans la littérature (FUJIKI M., TAJIMA D., 1973, FUJIKI M., 1972). Elle se traduit par l'atrophie des cellules granuleuses du cervelet, la disparition des cellules nerveuses de part et d'autre de la scissure calcarine, une atteinte des tractus pyramidaux et extrapyramidaux. Les principaux symptômes sont la fatigue, les pertes de mémoires, les troubles de la vue et de l'ouïe, la disarthrie, etc... et dans les cas les plus graves la mort.

Au niveau du plancton le mercure et surtout les composés organo-mercuriels réduisent la photosynthèse du phytoplancton à partir de concentrations de 0,1 ppb, c'est-à-dire pour des concentrations bien inférieures à celles tolérées pour les

eaux potables (HARRISS R.C. et al., 1970). On n'a pas encore confirmé en nature cette observation de laboratoire.

Les concentrations moyennes dans les organismes marins seraient d'après KNAUER G.A. et MARTIN J.H. (1972) :

0,01 ppm	phytoplancton
0,01 ppm	zooplancton
0,04 ppm	anchois

Pour AUBERT M. et al. (1973) les concentrations de mercure et de méthylmercure dans des poissons de la baie des Anges varieraient selon les espèces de 0,3 à 2,6 $\mu\text{g/g}$ et de 0,06 à 0,9 $\mu\text{g/g}$ ce qui correspond à des valeurs supérieures au seuil toléré (0,5 à 0,7 $\mu\text{g/g}$) (valeurs exprimées par rapport au poids sec).

L'accumulation de composés organomercuriels par les organismes marins a déjà obligé certains pays à interdire la pêche et la vente de certains poissons et coquillages.

Les effets sur l'écosystème estuarien sont peu connus.

NICKEL

A faibles doses, le nickel n'apparaît pas être très toxique pour les animaux, mais peut être dangereux pour les plantes (PORTMANN J.E., 1970). Il aurait un effet cancérigène sur les animaux dans les expériences de laboratoire (HUEPER W.C., 1963). Les doses léthales seraient comprises entre 0,5 et 10 ppm pour les poissons d'eau douce, mais elles seraient voisines de 100 ppm en eau de mer.

La consommation de produits contaminés ne semble pas, jusqu'à maintenant avoir provoqué des intoxications ou des effets nocifs.

Les effets sur l'écosystème estuarien sont inconnus.

PLOMB

Il provoque une inhibition des enzymes et l'altération du métabolisme des cellules. D'après PRINGLE B.M. et al. (1968) l'huître peut prélever du plomb de façon cumulative. Pour une concentration de 0,2 ppm dans l'eau les huîtres assimileraient quelques mg/j/kg jusqu'à la concentration léthale. Les facteurs de concentrations atteindraient 1400.

La dose maximale chez l'huître serait de 2 ppm dans les tissus.

La dose maximale chez *Mercenaria mercenaria* de 4 ppm

La dose maximale chez *Mya arenaria* de 5 ppm.

Chez le poisson, une forte contamination peut provoquer une lésion des branchies et une inhibition des échanges oxygène-gaz carbonique.

Le plomb serait cancérigène chez l'homme, qui peut être atteint à 3 niveaux : nerveux, hématopoïétique et rénal (GOYER R.A., CHILSON J.J., (1972)). Cette maladie est connue sous le nom de saturnisme.

Les effets sur l'écosystème estuarien sont mal connus.

SELENIUM

Absorbé à fortes doses, il peut provoquer des troubles de la vision, des lésions du foie, de l'anémie et dans les cas extrêmes une paralysie pouvant être suivie de mort.

Indispensable à la vie de nombreuses espèces, il est peu probable qu'il puisse provoquer des troubles chez l'homme ayant absorbé des organismes estuariens même très contaminés.

Chez les phoques le sélénium présente une excellente corrélation avec le mercure, dont il pourrait contrebalancer les effets toxiques.

VANADIUM

Le vanadium est sans doute peu toxique pour les organismes estuariens. On a en effet montré que pour les organismes d'eau douce la toxicité varie en fonction inverse de la dureté de l'eau.

ZINC

Il peut être toxique pour les larves de mollusques à partir de 0,4 mg/l dans les estuaires (HALSTEAD B.W., 1970). Il ne semble pas se concentrer dans les fucus (PRESTON et al., 1972). Dans une étude en laboratoire BRERETON A. et al. (1973) ont montré que des concentrations dans l'eau supérieures à 100 ppb affectaient la croissance et le développement larvaire des huîtres, et qu'à partir de 200 ppb il n'y avait pas de croissance apparente. Ils fixent un seuil de tolérance de 50 ppb pour les larves de l'huître étudiée (*Crassostrea gigas*). Il faut noter que ces valeurs sont très proches de celles rencontrées dans la plupart des estuaires étudiés. WOLFE D.A. (1970) cite des facteurs de concentrations compris entre 2.10^5 et 4.10^5 selon le type de tissus considérés chez *Crassostrea virginica*. Ce facteur diminuerait quand augmente la teneur en zinc dans l'eau (PRESTON A., 1966). Aucune raison physiologique particulière ne semble responsable de ces fortes accumulations ; WOLFE D.A. formule l'hypothèse, qui serait d'ailleurs valable pour d'autres métaux lourds, qu'elles seraient liées à un manque de discrimination des cellules responsables de l'accumulation du calcium.

Chez l'homme, l'ingestion de sels de zinc solubles peut affecter le tube digestif. Toutefois, le caractère *non cumulatif* du zinc dans l'organisme humain, le rend peu nocif.

RADIONUCLIDES

Les effets biologiques des radiations ionisantes ont fait l'objet de nombreux travaux (POLIKARPOV G.G., 1966 et Symposium I.A.E.A. "Radioactive contamination of the Marine Environment" Vienne, 1973). Il serait donc laborieux de vouloir résumer l'ensemble des observations faites dans ce domaine. Il convient toutefois de rappeler un certain nombre de caractéristiques propres à l'impact des radio-éléments sur les organismes.

i) L'action des radiations au niveau cellulaire se traduit par des conséquences variées : mort de la cellule, modification du taux de croissance, réduction de la compétitivité de la cellule au sein de la communauté, mais surtout altération génétique ou chromosomique (mutation). Bien que ce phénomène doive être envisagé d'une façon statistique, il faut noter qu'il peut être causé par l'action d'un rayonnement unique, ce qui confirme dans ce cas l'ambiguïté de la notion de seuil dangereux. Mais surtout une mutation peut présenter un *caractère héréditaire*

et être transmise aux descendants de la cellule irradiée. Il est évident que si l'interaction des rayonnements et des systèmes biologiques se fait au niveau moléculaire, les effets de cette interaction peuvent se manifester à n'importe quel niveau : écosystème, organisme, organe, tissu, cellule. De plus, l'environnement peut contrôler ou influencer ces interactions à chacun de ces niveaux (RICE T.R., 1970).

ii) En raison des effets mutagènes des radiations, il serait sans doute encore plus important ici que pour les autres polluants de considérer le transfert des radionuclides à l'homme à travers la chaîne alimentaire, plutôt que les effets spécifiques sur l'écosystème estuarien comme nous l'avons fait généralement jusqu'à présent.

iii) Les dangers présentés pour l'homme sont de deux types : ils résultent soit d'une contamination par ingestion d'eau ou d'aliments pollués soit d'une irradiation d'origine externe. Ce deuxième cas s'est déjà présenté au niveau des marais côtiers pollués par les rejets d'une centrale nucléaire (JEFFERIES D.F., 1970).

iv) Les radionuclides issus des tests nucléaires atmosphériques ou provenant des effluents des centrales nucléaires et des usines de traitements de minerais radioactifs sont généralement davantage concentrés par les organismes que leurs isotopes stables ce qui s'explique par leur forme spécifique différente. Ceci a été observé pour le Fe-55, le Mn-54 et le Zn-65. Une revue de ces problèmes a été effectuée par ROBERTSON D.E., (1971).

Pour ces différentes raisons il est regrettable que le nombre d'études consacrées aux effets des radiations ionisantes sur les organismes estuariens ne soient pas plus nombreuses. Citons, par exemple, les travaux de RICE T.R. et al. (1970), qui montrent l'extrême diversité des doses nécessaires pour provoquer 50 % de mortalité dans une population de crabes et de crevettes d'estuaire. (exposition 40 jours, T = 20°C, S°/‰ = 30). (Tableau II.16).

Tableau II.16 - Dose létale d'irradiation chez quelques organismes estuariens.

Espèce	DL ₅₀ (Rad)
<i>Callinectes sapidus</i> (crabe bleu)	42 000
<i>Uca pugnax</i> , <i>U. pugilator</i> , <i>U. minax</i>	9600 - 1800
<i>Palaemonetes</i> sp. (crevette)	215

Par ailleurs, ainsi que nous l'avons déjà souligné les effets des radiations ionisantes dépendent des différents facteurs de l'environnement : température, salinité etc...

Si de telles études sont intéressantes, il importe de souligner le manque d'observations concernant l'effet des faibles concentrations pourtant les plus fréquentes. Il n'est d'ailleurs pas évident que l'action prolongée de faibles

quantités de radionuclides sur l'environnement puisse être considérée comme négligeable à long terme.

Il faut cependant noter ici qu'une communauté estuarienne exposée pendant un an à des doses comprises entre 0,04 et 3,3 Rad/h n'a pas manifesté de troubles apparents, en ce qui concerne les taux de croissance et de survie, de fécondité et de fertilité (WILLIAMS R.B., MURDOCH M.B., 1973a). Par contre les mêmes auteurs (1973b) ont montré dans d'autres expériences, que le développement de nouveaux tissus chez les éponges (*Hymenacidon heliophyla*) était très réduit par une irradiation de 0,85 Rad/h, et que des doses de 4,2 Rad/h endommageaient les coraux (*Astrangia danae*) et diminuaient la croissance et la survie des huîtres (*Crassostrea virginica*). De plus, il conviendrait de généraliser ces études à tous les niveaux de la chaîne alimentaire. L'urgence d'un tel programme apparaît d'autant plus qu'un grand nombre de centrales nucléaires déversent déjà leurs effluents dans les zones estuariennes et que l'implantation de nombreuses autres est prévue pour un proche avenir ; signalons notamment qu'un élément extrêmement toxique comme le ^{239}Pu , que l'on retrouve actuellement dans l'océan à des concentrations de 0,11 à 3.10^{-15} Ci/kg (MIYAKE Y., SUGIMURA Y., 1968) n'a pas encore été étudié en milieu estuarien. Son utilisation comme combustible nucléaire va pourtant conduire à une augmentation rapide de sa teneur dans l'environnement, dont les estuaires vont une nouvelle fois constituer l'un des maillons les plus sensibles.

II.7 - RESUME ET CONCLUSIONS

II.7.1 - Méthodes analytiques

Les très basses teneurs en oligo-éléments métalliques existant dans la phase liquide et généralement dans la phase solide en l'absence de pollution requièrent :

- l'élaboration de techniques de prélèvement et de stockage prévenant tout risque de contamination ;

- l'utilisation de techniques analytiques perfectionnées comme l'absorption atomique et l'activation neutronique, qui permettent la détermination d'un grand nombre d'éléments d'importance majeure dans les problèmes d'environnement, et qui semblent les plus appropriées quant au nombre d'échantillons analysés et à la qualité des résultats.

- la généralisation de l'emploi de standards de référence (eau-sédiment-organismes).

II.7.2 - Forme spécifique des éléments

D'une façon générale, la forme spécifique des métaux (notamment dans les apports à l'estuaire) apparaît comme un des paramètres principaux qu'il importe de déterminer pour comprendre et prévoir les principales réactions de transferts physico-chimiques et biologiques et leur impact sur l'environnement dans la zone de l'estuaire. L'un des résultats essentiels de cette étude est d'avoir permis de montrer l'importance majeure de la phase en suspension comme agent vecteur de très nombreux oligo-éléments métalliques, qu'ils soient d'origine naturelle ou

artificielle.

Cette importance dépend de nombreux paramètres (nature minéralogique, composition chimique, granulométrie etc...) propres à la particule, mais aussi des caractéristiques physico-chimiques de l'eau environnante. Toutefois, la frontière entre les phases soluble et particulaire, plus ou moins arbitrairement fixée à 0,45 μ , ne correspond peut être pas à un phénomène réel et il conviendrait d'approfondir ce problème qui apparaît par la nature même des eaux et des suspensions estuariennes, plus critique que dans l'océan.

Quoiqu'il en soit, on ne peut contrôler efficacement la pollution sans prendre en compte la phase particulaire comme c'est trop souvent le cas, ni surtout construire un modèle de diffusion - advection d'un polluant dans un estuaire en ignorant ses caractéristiques sédimentologiques.

II.7.3 - Principales réactions physico-chimiques de transfert solide \leftrightarrow liquide

Ces réactions aboutissent dans la zone de l'estuaire à des résultats opposés.

- *Mise en solution d'oligo-éléments* à partir de la phase particulaire : échange ionique, formation de complexes organiques et inorganiques...

- *Précipitation d'oligo-éléments* à partir de la phase en solution = précipitation d'hydroxydes de fer avec entraînement de nombreux autres métaux, réactions d'oxydo-réduction, phénomènes de sorption etc...

La prédiction de l'importance relative de ces diverses réactions est difficile en raison du nombre de paramètres mis en jeu ; c'est pourquoi, on devra entreprendre une étude expérimentale approfondie avant toute tentative de mise en modèle de la pollution.

II.7.4 - Réactions de transfert biologique

Elles n'ont pas été étudiées de façon détaillée. Si, en tant que réservoir d'oligo-éléments métalliques, la phase biologique ne joue en général qu'un rôle mineur, elle a par contre une influence notable sur leur transfert et leur recyclage (cas des bactéries et des produits d'excrétion de nombreux organismes qui peuvent conduire à la formation de complexes organiques etc...). Cette phase est particulièrement importante à l'interface eau-sédiment où son rôle dans la formation de sulfures ou dans la méthylation du mercure, par exemple, est bien connu.

II.7.5 - Différents types de comportement et essai de classification des oligo-éléments métalliques

Nous avons essentiellement considéré le cas d'éléments entièrement dispersés lors de leur introduction à l'amont du système estuarien.

Nous avons cherché à différencier les éléments qui traversaient l'estuaire sans subir de réactions de transfert importantes de ceux qui au contraire subissaient des réactions physico-chimiques ou biologiques permettant leur passage d'une phase à une autre. Bien qu'il soit hasardeux d'extrapoler ces résultats à la détermination du comportement d'un élément introduit à un niveau quelconque de l'estuaire, ils devraient permettre de spécifier la nature des recherches à entreprendre en pareil cas.

On peut *théoriquement* distinguer un certain nombre de types de comportement, schématisés sur le tableau II.17.

Tableau II.17 - Différents types de comportement des oligo-éléments métalliques dans un estuaire.

	Cas I	Cas II	Cas III	Cas IV	Cas V
Concentration dans la phase en solution	→	↘	↗	↗ ↘	↘ ↗
Concentration dans la phase particulaire	→	↗ ---→	↘ ---→	↘ ↗ ---→	↘ ---→
Exemples possibles	Cr ⁵¹ Mo Sb ¹²⁴ Silice (hiver)	Terres rares Manganèse Silice (été)	Cs ¹³⁷ Mn ⁵⁴ Zn ⁶⁵	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc...	?

Les concentrations dont il est fait état représentent des valeurs moyennes dans le temps et dans l'espace. De plus on ne considère que le cas d'éléments *persistant* en faisant notamment abstraction sur ce schéma des éléments radioactifs à courte période.

Les flèches horizontales (→) indiquent que la concentration de l'élément dans la phase soluble ou dans la phase particulaire (phase en suspension et sédiment) n'est pas affectée par des réactions de transfert dans une autre phase. Dans ce cas les concentrations mesurées en solution seront conformes à celles calculées à partir de la droite de dilution théorique eau douce-eau de mer, et les concentrations dans les suspensions seront constantes (éléments conservatifs en solution).

Les flèches obliques concernent le cas opposé ou la concentration dans l'une des phases augmente (↗) ou diminue (↘) par suite de telles réactions. Dans ce cas la diminution (ou l'augmentation) dans l'une des deux phases considérées devrait se traduire par une augmentation (ou une diminution) dans l'autre phase (éléments réactifs non conservatifs en solution).

En fait, lorsque le rapport des concentrations entre la phase soluble et la phase particulaire est faible, une diminution dans la phase en solution affectera peu les concentrations de la phase en suspension et inversement une désorption faible à partir de cette dernière pourra augmenter de façon notable la concentration en solution de l'élément considéré, ces deux derniers cas sont figurés par des flèches horizontales en pointillés (---→).

Il faut noter que tous les cas intermédiaires, y compris la succession de deux réactions opposées, peuvent se présenter, et que notre ignorance de la cinétique de tels processus nous empêche actuellement d'évaluer leur probabilité et de chiffrer leur importance respective.

Enfin et surtout, chaque rejet constituant un *cas d'espèce*, le comportement d'un élément donné pourra dépendre de son origine et de son mode de production.

Le tableau II.17 ne constitue donc qu'un résumé des quelques exemples trouvés dans la littérature.

Dans l'interprétation que nous avons donnée de ces différents types de comportement, deux points particulièrement importants méritent d'être rappelés ici :

i) Le phénomène que nous avons retenu pour interpréter la mise en solution d'éléments comme le fer, le nickel, le cobalt etc... dans les zones de faible salinité fait largement appel à la formation de complexes organo-métalliques. Nous avons d'autre part relié la précipitation de ces éléments dans les zones de forte salinité au changement de signe de la charge électrique des particules dans l'estuaire, qui peut être attribuée à la variation de la composition ionique de l'eau, mais aussi à la présence de composés organiques. Ces deux remarques soulignent *l'étroite relation existant entre pollution minérale et pollution organique* et montrent la nécessité d'une approche globale des phénomènes de pollution.

ii) Alors que l'on pouvait espérer tirer du comportement géochimique des radio-nuclides artificiels rejetés par les centrales nucléaires d'utiles renseignements sur celui de leurs isotopes stables, il s'avère qu'ils peuvent évoluer de façon différente. Cette différence de comportement est attribuée à la *forme spécifique distincte des isotopes stables et radioactifs*.

D'un strict point de vue chimique le stockage et le temps de résidence des métaux dans un estuaire dépendra largement de l'importance relative des différentes réactions que nous avons décrites. Toutefois dans bien des cas *la matière en suspension, agent vecteur des métaux*, est si abondante que le bilan des métaux dans l'estuaire sera, dans une large mesure, gouverné par son comportement dynamique et sédimentologique.

II.7.6 - Impact sur l'environnement

Il est difficile de définir un *seuil critique pour les organismes estuariens* à partir de ceux généralement adoptés pour les organismes marins et fluviaux. En effet les zones estuariennes sont caractérisées par :

- une grande proportion de formes juvéniles extrêmement sensibles à la pollution ;
- de nombreuses espèces vivant près de leur limite de tolérance en raison des variations physico-chimiques auxquelles elles sont soumises naturellement ;
- l'existence d'un écosystème relativement simplifié comprenant un petit nombre d'espèces différentes, la disparition de l'une d'entre elles pouvant conduire à des perturbations considérables.

Dans le cas des métaux il existe des problèmes de synergie ou d'antagonisme liés à la quantité variable d'ions majeurs en compétition, à la présence de complexes organiques et à l'abondance de sédiment en suspension beaucoup plus grande que dans les fleuves et l'océan. Ces caractères spécifiquement estuariens rendent particulièrement complexe l'instauration de seuils critiques adéquats. L'opportunité d'études consacrées au *niveau naturel* des métaux dans les différentes zones estuariennes s'en trouve confirmée.

Peu de données existent sur la concentration dans les chaînes alimentaires spécifiquement estuariennes. Les données fragmentaires que nous avons recueillies ne semblent pas indiquer de concentration progressive des polluants métalliques jusqu'aux niveaux trophiques supérieurs (ce phénomène n'est toutefois pas général) ainsi qu'on l'a clairement montré dans le cas des pesticides (voir chapitre III).

On a vu que les isotopes radioactifs étaient davantage concentrés par les organismes que leurs homologues stables. La raison invoquée fait appel ici encore à la différence des formes spécifiques des isotopes stables et radioactifs.

De nombreux organismes estuariens sont très vulnérables et l'effet des doses toxiques faibles subies pendant une longue durée devrait être systématiquement étudié, afin de combler le manque de données dans ce domaine.

Enfin, la réaction d'un écosystème estuarien à une pollution métallique accidentelle (temps de réponse, retour à la normale) n'a fait l'objet que d'un nombre de travaux trop limité.

BIBLIOGRAPHIE

ALHONEN P., MIETTINEN V., HASANEN E., 1973

Mercury in aquatic sediments of three polluted areas in Finland.
Publications of the Water Research Institute, 7, 1973.

ANDREN A.W., HARRIS R.C., 1973

Methylmercury in estuarine sediments.
Nature, 245, p. 257-7, 5 oct. 1973.

ANGELOVIC J.W. et al. (1969)

Interactions of ionizing radiation, salinity and temperature on the estuarine fish, *Fundulus heteroclitus*.
Proc. Second Nat. Symp. on Radioecology, Ed. D.J. Nelson et F.C. Evans,
Conf. 670503, USAEC, (TID - 4500), 1969.

ASTON S.R., CHESTER R., 1973

The influence of suspended particles on the precipitation of iron in natural waters.
Estuarine and Coastal Marine Science, 1, 225-31, 1973.

ASTON S.R., DUURSMA E.K., 1973

Concentration effects on Cs¹³⁷, Zn⁶⁵, Co⁶⁰ and Ru¹⁰⁶ sorption by marine sediments with geochemical implications.
Netherlands Journ. Sea. Research, 6 (1-2). 225-40.

AUBERT M. et al., 1972

Utilisation d'une chaîne trophodynamique de type pélagique pour l'étude des transferts de pollution métallique
Rev. Int. Océanogr. Méd., 28.

AUBERT M., PETIT L., DONNIER B., BARELLI M., 1973

Transfert de polluants métalliques au consommateur terrestre à partir du milieu marin.
Rev. Int. Océanogr. Méd., 30, 39-59.

AUBERT M., BITTEL R., LAUMOND F., ROMEO M., DONNIER B., BARELLI M., 1972
Utilisation d'une chaîne trophodynamique du type pélagique pour l'étude des transferts de pollutions métalliques.
Rev. Int. Océanogr. Méd., 28, 27-52.

BERTINE K. et al., 1972
Analytical techniques for selected inorganic species.
in : Marine Pollution Program : Strategies for a National Program, E.D. Goldberg éditeur, Un. Southern Calif. Allan Hancock foundation, pp. 41-52.

BIGGS R.B., MILLER J.C., OTLEY M.J., 1972
Trace Metals in several Delaware watersheds, juin 1972.
Progress Report 7/01/71 - 6/10/72. Water Res. Center, Univ. Del., Newark.

BITTEL R., 1973
Etude du comportement des métaux lourds en milieu marin en vue de l'évaluation de la capacité limite d'acceptation des écosystèmes océaniques pour la pollution chimique.
Rev. Int. Océanogr. Méd., 30, 3-37, 1973.

BOPP III.F., BIGGS R.B., 1973
Trace metal environments near shell banks in Delaware bay, Report Serie, 2.
Delaware Bay rep. stud. 3, Coll. Mar. Stud., Univ. Del., Newark.

BOPP III F., LEPPLE F.K., BIGGS R.B., 1972
Trace metal baseline studies on the Murderkill and St. Jones rivers, Delaware coastal plain, déc. 1972. DEL-SG-10-72, Coll. Mar. Stud., Univ. Del., Newark.

BOWEN V.T., NOSKI E., 1970
Can land run-off be a major vector of fall-out to the ocean ?
in Health and Safety Laboratory
Fall-out Programm, Quart. Summ Rept. U.S.A. E.C., N.Y.,
Operations Office, HASL 217, ppI.119 - I.129.

BRERETON A., LORD H., THORNTON I., WEBB J.J.
Effect of zinc on growth and development of larvae of the pacific oyster *Crassostrea gigas*.
Marine Biology, 19, 96-101, 1973.

BROWNING E., 1961
Toxicity of industrial metals
Butterworths, London.

BRYAN G.W., 1968
Concentrations of zinc and copper in the tissues of decapod crustaceans.
J. Mar. Biol. Ass. U.K., 48, 303-21.

BUCKLEY D.E., 1972

Geochemical interaction of suspended silicates with river and marine estuarine water.

24th. Int. Geological Congress, Section 10, 1972.

BUTTERWORTH J., LESTER P., NICKLESS G., 1972

Distribution of heavy metals in the Severn estuary

Marine Poll. Bull. 19, 3, (5), 72-4.

CAILLE A., CAMPBELL P.G., MEYBECK M., SASSEVILLE J.L., 1973

Etude du fleuve Saint-Laurent, effluents urbains.

Rapport technique n° 18, 203 p., INRS-Eau, Québec.

CHERRY R.D., SHANNON L.V., 1974

The alpha radioactivity of marine organisms.

Atomic Energy Review, 12(1), I.A.E.A., Vienne.

CHESELET R., 1974

Etude des relations des éléments traces de la matière en suspension dans les eaux océaniques profondes et les sédiments pélagiques. Communication au coll.

Union Océanographique de France. Montpellier, 3-4 Avril 1974.

CHESTERIKOFF A., CHESTERIKOFF C., CARRU A.M., GARBAN B., OLLIVON D., 1973

La pollution de la Basse-Seine par le mercure (du Pecq à Tancarville).

Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, pp. 355-356, juin-juillet 1973.

COONLEY Jr. L.S., BAKER E.B., HOLLAND H.D., 1971

Iron in the Mullica river and in Great Bay, New Jersey.

Chemical Geology, p. 51-63, juillet 1971.

CORCORAN E.F., ALEXANDER J.E., 1964

The distribution of certain trace elements in tropical sea water and their biological significance.

Bull. Mar. Sci. Gulf Caribbean, 14: pp. 495-602.

CRANSTON E., BUCKLEY D.E., 1972

Mercury pathways in a river and estuary.

Environmental Science and Technology, 6(3), 273-8, mars 1972.

CROSS F.A., WILLIS J.N., BAPTIST J.P., 1971

Distribution of radioactive and stable zinc in an experimental marine ecosystem.

J. Fish. Res. Bd. Can. 28(11) : pp. 1783-1788.

CROSS F.A., DUKE J.W., WILLIS J.N., 1970

Biogeochemistry of trace elements in a coastal plain estuary : Distribution of manganese, iron and zinc in sediment water and polychaetous worms.

Chesapeake Sci. n° 221-34.

DARCOURT-RIEG C., 1973

Etude des matières en suspension dans les eaux profondes atlantiques.
Thèse 3ème cycle, Université Paris-6, 1973.

DUKE T.W., IBERT E.R., RAE K.M., 1961

Availability of sediment-sorbed materials to marine biota.
Proceedings of the First National Symposium on Radioecology, 1961.
Schultz, V. and Klement W., Ed.

DUKE T.W., 1967

Possible routes of zinc 65 from an experimental estuarine environment to man.
Journal Water Pollution Control Federation, 39(4), p. 536-42, avril 1967.

DUKE T.W., WILLIS J., PRICE T., FISCHLER K., 1969

Influence of environmental factors on the concentrations of zinc-65 by an experimental community.
Second Nat. Symp. on Radioecology, Ed. D.J. Nelson et F.C. Evans. Conf. 670503 (TID-4500), 1969.

DUURSMA E.K., 1970

Organic chelation of ^{60}Co and ^{65}Zn by leucine in relation to sorption by sediments.
Dans "Organic matter in natural waters", Ed. Q.W. Wood, Inst. Mar. Sci., Univ. of Alaska, Publ. n° 1.

DVIZHKOV P.P., 1967

Glastomogenic effects of industrial metals and their compounds.
Arkh. Patol., 29, p. 3-11 (en russe).

DYRSSEN D., PATTERSON C., UI J., WEICHART G.F., 1971

Substances chimiques inorganiques.
FAO, Département des Pêches, Div. Ressources Halieutiques, Rapp. Pêches (99), suppl. 1, 123 pp. (Comm. n° 3).

EISMA D., DAS H.A., HOEDE D., VAN RAAPHORST J.G., ZONDERHUIS J., 1966

Iron and trace elements in dutch coastal sands.
Netherlands Journal of Sea Research, 3(1), p. 68-94,

EVANS D.W., CUTSHALL N.H., 1973

Effects of ocean water on the soluble-suspended distribution of Columbia river radionuclides.
Int. Atomic Energy Agency, SM 158/8,

FAUST S.D., HUNTER J.V., 1971

Organic compounds in aquatic environments, Marcel Dekker, New York.

FORSTER W.O., WOLFE D.A., LOWMAN G., Mc CLIN R., 1973

Trace element interactions between riverwater and seawater. Proc. 3rd Nat. Symp. on Radioecology, Oak Ridge, Tenn., May 10-12, 1971, D.J. Nelson Ed.

FUJIKI M., 1972

The transitional condition of Minamata bay and the neighbouring sea polluted by factory waste water containing mercury.

6 th. Int. Water Pollution Research, June 18-23, 1972

Proceedings Publiés par Pergamon Press.

FUJIKI M., TAJIMA S., 1973

The pollution of Minamata bay and the neighbouring sea by factory waste water containing mercury.

Int. Symp. on Ecological Chemistry, Susono, Nov., 1973.

Publié dans "New Methods in Environmental Chemistry and Toxicology"

Int. Academic Printing Co., Totsuka, Tokyo, 1973.

GIBBS R.J., 1973

Mechanism of trace metal transport in rivers

Science 180, p. 71-73.

GOLDBERG E.D., 1952

Iron assimilation by marine diatoms

Biol. Bull. (Woods Hole) 102 : p. 243-48.

GOLDBERG E.D., 1963

The oceans as a chemical system. in : "The Sea", vol.2, M.N. Hill Edr.,

Interscience Publ.; John Wiley & Sons, New-York.

GOLDBERG E.D., 1965

The chemical oceanography

J.P. Riley, G. Skirrow Ed., Academic Press NY.

GOYER R.A., CHILSOLM J.J., 1972

In : Metallic contaminants and human health.

Ed. D.H.K. Lee, Academic Press, New-York, London.

GREGOR C.D., 1972

Solubilisation of lead in lake and reservoir sediments by N.T.A.

Envir. Sci. Technol., 6(3), 278-79.

GRIM R.E., 1953

Clay mineralogy.

Mc Graw Hill, Book Co., New-York.

GRIM R.E., BRAY R.H., 1956

The mineral constitution of various ceramic clays.

J. Am. Ceram. Soc., 19, pp. 307-315.

GROOT A.J. De, 1966

Mud transport studies using manganese as an accompanying element under temperate and tropical climatic conditions (Western Europe, Amazon area and Chao-Phya river area in Thailand).

Proc. Dacca Symp. U.N.E.S.C.O., Sci. Probl. Humid. Trop. Zone Deltas.

GROOT A.J. De, 1966

Mobility of trace elements in deltas.

Int. Soc. Soil Science, Comm. II and IV Aberdeen, 1966.

GROOT A.J. De, ALLERSMA E., BRUIN N. De, HOUTMAN J.P. W., 1973

Use of activatable tracers.

"Tracer Techniques in Sediment Transport" Int. Atomic Energy Agency, Vienna 1973, Techn. Report 145.

GROOT A.J. De, ALLERSMA E., 1973

Field observation on the transport of heavy metals in sediment.

Conf. on Heavy Metals in the Aquatic Environment, Nashville (Tennessee), Dec. 4-7, 1973.

GROSS M.G. et al., 1971

Survey of marine waste deposits, New-York Metropolitan Region.

Marine Sciences Research Center, Techn. Rept n° 8

State Univ., New-York, Stony Brook, N-Y, 72 p.

HALCROW W., MACKAY D.W., THIRNTON I., 1973

The distribution of trace metals and fauna in the firth of Clyde in relation to the disposal of sewage sludge.

J. Mar. Biol. U.K. 53, p. 721-39.

HALSTEAD B.W., 1970

Toxicity of marine organisms caused by pollutants.

FAO Technical Conf. on Marine Pollution and its effects on living resources and fishing. Rome 9-18 déc. 1970.

HARMAN C.G., FRAULINI F., 1940

Properties of kaolinite as a function of its particle size.

J. Am. Ceram. Soc., 23, pp. 252-58.

HARRISS R.C., WHITE D.B., Mac FARLANE 1970

Mercury compounds reduce photosynthesis in plankton.

Science 170, p. 736-37.

HARVEY H.W., 1955

The chemistry and fertility of Seawaters.

Cambridge Univ. Press.

HAUSER E., REED C.E., 1957

Studies in thixotropy II, the thixotropic behavior and structure of bentonite.
J. Phys. Chem., 41, pp. 911-34.

HELFFERICH F., 1962

Ion exchange, Mc Graw - Hill Book Co., New York

HERBERT D.W.M., WAKEFORD A.C., 1964

The susceptibility of salmon fish to poisons under estuarine conditions.
I- Zinc Sulphate. Int. J. Air. Wat. Poll., 8, 251-6, 1964

HOLDEN A.V., 1971

Mercury in marine species from scottish waters.
Int. Council for the Exploration of the Sea.
Fisheries Improvement Committee, C.M. 1971/E : 30.

HOSS D.E., BAPTIST J.P., 1973

Accumulation of soluble and particulate radionuclides by estuarine fish.
Radionuclides in Ecosystems.
Proc. of 3rd Nat. Symp. on Radioecology, May 10-12, 1971 OakRidge, Tenn.
D.J. Nelson Ed.

HUEPER W.C., 1973

Environmental carcinogenesis in man and animals.
Ann. N.Y. Acad. Sci., 108, p. 961-1098.
I.A.E.A., 1973
Symposium : "Radioactive contamination of the marine environment", Vienne.

I.D.O.E., 1972

Base line studies of pollutants in the marine environment and research recommendations:
International Decade of Ocean Exploration (I.O.D.E.)
Baseline conference, May 24-26 1972, New York.

JEFFERIES D.F., 1970

Exposure to radiation from gamma-emitting fission-product radionuclides in estuarine sediments from the Northeast Irish Sea. Chap. 26, p. 205-16, in :
Environmental Surveillance in the Vicinity of Nuclear Facilities, W.C. Reinig Ed., Charles C. Thomas, Springfield, Illinois, 465 pp.

JOHNSON V., CUTSHALL N.H., OSTERBERG C.L., 1967

Retention of Zn⁶⁵ by Columbia river sediment.
Water Resource Res. 3, p. 99-102.

JONES J.R.E., 1940

The toxicity of the double chloride of mercury and sodium,

I. experiments with *Phoxinus phoxinus* L.

J. Exp. Biol. 17, 325.

JONES M.B., 1973

Influence of salinity and temperature on the toxicity of mercury to marine and brackish water isopods (crustacea)

Estuarine and Coastal Marine Science, I, p. 425-431.

KLINGEMAN P.C., KAUFMAN, 1965

Transport of radionuclides with suspended sediment in estuarine systems.

Rap. SERL n° 64-15, sept. 1965.

KNAUER G.A., MARTIN J.H., 1972

Mercury marine pelagic food chain.

Limn. Oceanogr. 17(6), p. 878-84.

KOBAYASHI J., 1970

Relation between the "Itai-Itai" disease and the pollution of river water by cadmium from a mine.

5th Int. Water Research Conf., San Francisco, July-August 1970.

LEAVATSU T., THOMPSON J.G., 1958

Soluble iron in coastal waters

J. Mar. Res., 16, p. 143-98.

LETOLLE R., MARTIN J.M., 1970

Carbon isotope composition of suspended organic matter in two european estuaries.

Modern geology, 4.

LEWIS J., PRINCE R.H., STOTTER D.A., 1973

Recent developments in the bio-inorganic chemistry of B₁₂

Non enzymatic trans-alkylation

J. Inorg. Nucl. Chem., 35, p. 341-51.

LOCKE H.S., 1957

Chemical Toxicity, H. Kempton, London.

LOWMAN F.G. et al., 1966

Interactions of the environmental and biological factors on the distribution of trace element on the marine environment.

Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters. IAEA Vienne.

LOWMAN F.R., TING R.Y., sous presse

Turnover of cobalamine Co-53 and ionic Co-58 in the clam *Donnax denticulatus* Linné

3rd Nat. Symp. on Radioecology, D.J. Nelson Ed. USAEC Oak Ridge, Tenn.

Mc LUSKY D.S., 1971

Ecology of estuaries

Heinemann Educational Books, London, 144 p.

MACKAY D.W., 1973

Techniques for pollution control in estuarial waters. Conf. pollution criteria for estuaries, Univ. of Southampton, July 10, 1973.

MACKAY D.W., HALCROW W., THORNTON I., 1972

Sludge dumping in the firth of Clyde.

Marine Pollution Bulletin, 3(1) 7-11.

MARTIN J.M., 1970

Variations saisonnières de la radioactivité de la matière en suspension dans les fleuves.

Comptes-Rendus Acad. Sci. (Paris), sér.D, 271, 1934-7 (30 Nov. 1970).

MARTIN J.M., KULBICKI G., GROOT A.J. De, 1970

Terrigenous supply of radioactive and trace elements to the ocean.

in : Proceedings Symp. on hydrogeochemistry and Biogeochemistry.

(Tokyo, Sept. 7-9, 1970), The Clarke Co., Washington D.C., Vol. 1, 1973.

MARTIN J.M., JEDNACAK J., PRAVDIC V., 1971

The physicochemical aspects of trace element behavior in estuarine environments.

Int. Symp. Chemistry of the Mediterranean.

Thalassia Jugoslavica, 7(2) 619-637 (1971).

MARTIN J.M., 1971

Contribution à l'étude des apports terrigènes d'oligo-éléments stables et radioactifs à l'océan.

Thèse Doc. d'état. Paris, juin 1971.

MARTIN J.M., SALVADORI F., 1973

Comportement géochimique de la matière en suspension dans les estuaires.

Symp. Int. sur les relations entre les estuaires et des plateaux continentaux.

Bordeaux juillet 1973.

MARTIN J.M., HØGDAHL O., PHILIPPOT J.C., 1976

Rare Earth element supply to the ocean (à paraître J. Geophys. Res.)

MERLINI M. et al., 1971

The effects of sublethal amounts of cadmium and mercury on the metabolism of Zn⁶⁵ by fresh water fish.

Comm. des Communautés Européennes Symp. Int.

La Radioscopie appliquée à la protection de l'homme et de son environnement.

Rome 7-10 Sept. 1971, Communication n° 72, p. 1327-37.

MIGNIOT C., 1971

L'évolution de la Gironde au cours des temps.

Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, 11(2), p. 221-79, 1971.

MITCHELL N.T., EDEN G.E., 1962

Radioactive strontium in the river Thames.

Journ. of the Institution of Water Engineers

Vol. 16, n° 2, March, 1962.

MIYAKE Y., SUGIMURA Y., 1968

Plutonium content in the Western North Pacific waters

Papers in Meteorology and Geophys., 19, p. 481-85.

NAKAHARA H., BEVELANDER G., 1967

Ingestion of particulate matter by the outer surface cells of the mollusc mantle.

J. Morphol. 122, p. 139-46.

ODUM W.E., 1970

Insidious alteration of the estuarine environment

Trans. Am. Fish. Soc. 99, 4, p. 836-847.

OGURA N., 1970

On the presence of 0,1-0,5 μ . dissolved organic matter in seawater.

Limnol. Oceanogr., 15(3), p. 476-79.

PALMER H.D., 1972

Trace metal investigations. p. 47-59 in : Chester river study, vol. II, State Maryland Dept. Nat. Resources & Westinghouse Electr. Corp., W.D. Clarke and H.D. Palmer Edrs., Nov. 1972, 251 pp.

PARARAS-CARAYANNIS G., 1973

Ocean dumping in the New-York Bight : an assessment of environmental studies. Tech. memorandum n° 39, May 1973.

U.S. Army, Corps of Engineers, Coastal Engineering Research Center.

PARRY G., 1960

The development of salinity tolerance in the salmon, *Salmo solar* L. and in some related species.

J. Exp. Biol. 37, 425.

PEETERS E., MERTENS M., 1970

Les polluants radioactifs, métalliques et bactériens dans l'estuaire de l'Escaut et sur la côte belge.

F.A.O. Technical Conf. on Marine Pollution and its Effects on Living Resources and Fishing, Rome 9-18 déc. 1970.

PETERS D.S., ANGELOVIC J.W., 1973

The effect of temperature, salinity and food availability on growth and energy utilization of juvenile summer flounder, *Paralichthys dentatus*. 3rd Nat. Symp. on Radioecology.

May 10-12, 1971, USAEC, OakRidge, Tenn., D.J. Nelson Ed.

POLIKARPOV R.R., 1966

Radioecology of aquatic organisms

Reinhold, New-York, 314 p.

POMEROY L.R., 1959

Algal productivity in salt marshes of Georgia.

Limn. and Oceanog., 4, p. 386-97.

PORTMANN J.E., 1970

Marine pollution by mining operation with particular reference to possible metal-ore mining. IMCO/UNESCO/WNO/IAEA point group of experts on the scientific aspects of marine pollution.

UNESCO, Paris, 26 mars 1970;

PRESTON A., 1966

Concentration of Zn^{65} in the flesh of oysters related to the discharge of cooling pond effluent from the C.E.G.B. Nuclear Power Station at Bradwell on Sea, Essex in "Radioecological concentration processes".

Aberg et F.P. Hungate Ed., Pergamon Press.

PRESTON A., 1972

Artificial radioactivity in fresh water and estuarine systems

Proc. Roy. Soc. London, B., 180, p. 421-86.

PRESTON A.D. et al. 1972

British Isles coastal waters : The concentration of selected heavy metals in seawater, suspended matter and biological indicators. A pilot study.

Environ. Poll. 3, p. 69-82.

PRINCE R.H., STOTTER D.A., 1973

Recent developments in the bioinorganic chemistry of B_{12}

Enzymatic reactions mediated by B_{12}

J. Inorg. Nucl. Chem., 35, p. 321-39.

PRINGLE B.H. et al., 1968

Trace metal accumulation by estuarine mollusks

J. Sanitary Eng. Division, 94, p. 455-475.

RICE T.R., 1965

Annual report of the Bureau of Commercial Fisheries Radiological Laboratory, for the fiscal year ending June 30, 1963

US Fish Wildl. Serv., Circ. 204, 44 p.

RICE T.R., 1965

The role of plants and animals in the cycling of radionuclides in the marine environment

Health Physics, Vol. 11, pp. 953-64.

RICE T.R., BAPTIST J.B., CROSS F.A., DUKE T.W., 1970

Potential hazards from radioactive pollution of the estuary

F.A.O. Tech. Conf. on Marine Pollution and its Effects on Living Resources and Fishing, Rome, Dec. 9-18, 1970.

RISSANEN K., ARKAMA J., MIETTINEN J.K., 1970

Experiments on microbiological methylation of mercury (2+) ion by mud and sludge in anaerobic conditions.

F.A.O. Techn. Conf. on Marine Poll. and its Effects on Living Resources and Fishing, Rome, 9-18 dec. 1970.

ROBERTSON D.E., 1971

Influence of the physicochemical forms of radionuclides and stable trace elements in sea water in relation to uptake by the marine biosphere.

in : "Marine Radioecology", Proc. 2nd ENEA Seminar, Hamburg, 20-24 sept. 1971.

The O.C.D.E. European Nuclear Energy Agency.

ROBERTSON D.E., PERKINS R.W., 1972

Cités dans "Baseline studies of pollutants in the marine environment and research recommendations" : (Voir I.D.O.E., 1972).

SCHEIER A., KIRY P., 1973

A discussion of the effects of certain potential toxicants on fish and shellfish in the upper Delaware estuary.

A Report to Nat. Sci. Foundation (U.S.A.), RANN Programm. Dec. 1973.

SCHEIER A., KIRY P., 1973

The Delaware estuary system, environmental impacts and socioeconomic effects.

A Report to Nat. Sci. Foundation (U.S.A.), RANN Programm. Dec. 1973.

SCHELSKE C.L., 1966

The fate of fallout radioactivity in an estuary.

The American Biology Teacher, Vol. 28, n° 5, May 1966.

SCHELSKE C.L., WOLFE D.A., HOSS D.E., 1971

Ecological implications of fallout radioactivity accumulated by estuarine fishes and mollusks.

Third Nat. Symp. on Radioecology, May 10-12, 1971, OakRidge, Tenn.

T.J. Nelson editeur.

SMITH M.M., 1896

Notes on Biscayne Bay, Florida, with reference to its adaptability as the site of a marine hatching and experiment station.

Report U.S. Fish Commissioner for 1895-96, p. 169-86.

SMITH J.D., NICHOLSON R.A., MOORE P.J., 1971

Mercury in water of the tidal Thames.

Nature, 232(5310), p. 393-94.

SMITH J.D., NICHOLSON R.A., MOORE P.J., 1973

Mercury in sediments from the Thames estuary.

Environ. Pollut., 4, p. 153-57.

STEWART A., KNEALE G.W., 1970

Radiations dose effects in relation to obstetric X-Rays and childhood cancer.

Lancet 1, n° 7658, p. 1185-88.

STUMM W., BILINSKI H., 1972

Trace metals in natural waters ; difficulties of interpretation arising from our ignorance on their speciation.

Sixth int. Conf., Jerusalem, June 8-23, 1972.

Publié dans "Advances in Water Pollution Research" 1972, p. 39-49.

STUMM W., O'MELIA C.R., 1968

J. Amer. Wat. Works Assoc., 60 (514).

SZEKIELDA K.H., KUPFERMAN S.L., KLEMAS V., POLIS D.F., 1972

Element enrichment in aquatic films and foam associated with aquatic frontal systems.

J. Geophys. Res., 77(27).

TAMPLIN A.R., GOFMAN J.W., 1970

Population control through nuclear pollution

Nelson Hall Co., Chicago.

TRAIN R.E., CAHN R., Mac DONALD G.J., 1970

Ocean dumping, Council on environmental quality

U.S. Government Printing Office, Washington D.C.

TUREKIAN K.K., 1969

The ocean, streams and atmosphere

dans "Handbook of Geochemistry" Ed. K.H. Wedepohl, Springer Verlag, Heidelberg, New-York, 1969.

WILLIAMS E.B., MURDOCH M.B., 1973a

The effects of continuous low-level gamma radiation on estuarine microcosms. Radionuclides in Ecosystems. 3rd Nat. Symp. on Radioecology, May 10-12 1971, OakRidge, Tenn., D.J. Nelson Ed.

WILLIAMS R.B., MURDOCH M.B., 1973b

Effects of continuous low level gamma radiation on sessile marine invertebrates. Symp. I.A.E.A. "Radioactive Contamination of the Marine Environment", Vienne.

WOLFE D.A., 1970

Levels of stable Zn and 65 Zn in *Crassostrea virginica* from North Carolina. Journ. Fish. Res. Board of Canada, 27(1), p. 47-57.

WOLFE D.A., 1971

Fallout cesium-137 in clams (*Rangia cuneata*) from the Neuse River Estuary, North Carolina. Limn. Oceanogr. 16, p. 797-805.

WOLFE D.A., COBURN C.B. Jr., 1970

Influence of salinity and temperature on the accumulation of cesium-137 by an estuarine clam under laboratory conditions. Health Physics, 18, p. 499-505.

WOLFE D.A., JENNINGS D.C., 1973

Iron-55 and ruthenium-103 and-106 in the brackish water clam *Rangia cuneata* Third Nat. Symp. on Radioecology, May 10-12 1971, Vol. 2, D.J. Nelson Ed., 1973.

WOLFE D.A., RICE T.R., 1972

Cycling of elements in estuaries. Fishery Bulletin, 70(3) p. 959-72.

WOLLAST R. et al., 1973

Origine et mécanismes de l'envasement de l'estuaire de l'Escaut. Rapport de synthèse, Ministère des Travaux Publics, Bruxelles, Déc. 1973.

WOODHEAD D.S., 1973

Levels of radioactivity in the marine environment and the dose commitment to marine organisms. Symp. I.A.E.A. : "Radioactive contamination of the marine Environment", Vienna.

WRIGHT J.H., 1970

Power and the environment. American Power Conf., Chicago, Illinois, April 21-23

ZITKO V., FINLAYSON B.J., WILDISH D.J., ANDERSON J.M., KOHLER A.C., 1971

Methylmercury in freshwater and marine fishes in New Brunswick, in the bay of Fundy, and on the Nova Scotia banks. Journal Fisheries Research Board of Canada, 28(9), p. 1285-91.

Chapitre III

POLLUTION PAR LES PESTICIDES ET LES CHLORODIPHENYLES (PCB)

	Pages
III.1 - L'estuaire et les polluants chimiques organiques	122
III.2 - Origine et comportement physico-chimique des polluants dans l'estuaire	127
III.3 - Cheminement des polluants organiques dans la chaîne trophique estuarienne	133
III.4 - Effets sur les organismes estuariens	143
III.5 - Conclusions.	155

Chapitre III

POLLUTION PAR LES PESTICIDES ET LES CHLORODIPHENYLES (PCB)

III.1 - L'ESTUAIRE ET LES POLLUANTS ORGANIQUES

III.1.1 - Généralités

Depuis quelques années la présence de produits organiques artificiels et particulièrement des *hydrocarbures halogénés* ayant des effets néfastes sur certains organismes et présentant une *grande persistance dans l'environnement* alarme les écologistes. Le *DDT* en est de loin l'élément le plus connu et le plus étudié, à la fois parce que sa toxicité relativement élevée a déjà conduit à la mortalité massive de certains animaux comme les oiseaux et les poissons, mais aussi parce que la contamination de l'environnement par ce polluant est globale puisqu'on le trouve dans les organismes vivants du monde entier jusqu'à l'Antarctique, (RISEBROUGH R.W., 1969 ; RISEBROUGH R.W. et al., 1967 ; WURSTER C.F., WINGATE D.B., 1968 ; PETERLE T.J., 1969). La reconnaissance de l'importance de ce problème a d'ailleurs conduit les Etats-Unis et certains pays européens à contrôler l'utilisation de ce type de produits. Les deux principales classes de ces polluants sont les *pesticides* et les *chlorodiphényles*, plus généralement appelés *PCB* (polychlorinated biphenyls). Les premiers sont des produits introduits volontairement par l'homme dans l'écosystème pour réduire ou éliminer certaines espèces jugées indésirables; ils sont utilisés principalement en agriculture mais également dans les habitations. Les deuxièmes sont des produits utilisés presque exclusivement dans l'industrie comme solvants, réfrigérants, fluides thermiques, fluides hydrauliques etc... Tous deux ont en commun une *très faible solubilité dans l'eau*, une *forte solubilité dans les graisses* et une *dégradation chimique ou biochimique lente*.

La production continue de ces produits constitue un danger grandissant pour l'environnement. Si celle de DDT semble se stabiliser ($8,13 \cdot 10^{10}$ g/an en 1963 et $6,0 \cdot 10^{10}$ g/an en 1969 aux Etats Unis, dont 70 % exportés), on invente sans cesse de nouveaux produits aux toxicités mal connues, que les chercheurs retrouvent dans l'environnement au fur et à mesure de leurs investigations, citons les phtalates (ZITKO, 1972), les paraffines chlorées (ZITKO, 1973), les chloroterphényles (ZITKO, HUTZINGER, JAMIESON, 1972) etc...

Les estuaires constituent des zones particulièrement vulnérables à la pollution par ces produits. Ils constituent le réceptacle final des eaux polluées du drainage continental, ou sont même quelquefois directement traités par certains pesticides pour éliminer des insectes nuisibles (moustique, fourmi). De plus ils

constituent des écosystèmes aux chaînes trophiques relativement simples et servent de lieu de ponte et de reproduction à grand nombre d'espèces marines. Les estuaires sont donc très sensibles et on a pu invoquer la pollution par les pesticides pour rendre compte de la diminution de certaines espèces commerciales de mollusques ou de crustacés aux Etats-Unis.

L'étude de la pollution des estuaires ne fait que commencer et nous en verrons toutes les lacunes mais en se basant sur les observations sur le terrain ainsi que sur les essais de toxicité - conduits essentiellement aux Etats Unis au laboratoire de Gulf Breeze par l'Environmental Protection Agency - on peut arriver à déterminer les grandes lignes du comportement et de l'effet des hydrocarbures halogénés dans ce milieu.

III.1.2 - Produits les plus souvent rencontrés dans les estuaires

Pesticides

On doit pouvoir retrouver dans les estuaires tous les pesticides employés. WALSH (1972) en dénombre 390 et chaque année de nouveaux produits, utilisés comme insecticides, herbicides, fongicides, défoliants, molluscides, etc..., sont identifiés. Nous nous limiterons ici aux produits les plus couramment rencontrés. La liste des pesticides et leur formulation figure au tableau III.1. Nous les avons différenciés suivant leur utilisation -herbicides, insecticides- et suivant leur classification chimique (composés chlorés, phosphatés, carbamates) mais nous verrons par la suite que la toxicité de ces polluants est tellement variable qu'il est pratiquement impossible de les regrouper par catégories suivant leur utilisation ou leur forme chimique. La plupart de ces produits proviennent de l'extérieur du système estuarien, nous verrons comment, mais quelques pesticides peuvent être répandus directement dans les marais littoraux : traitement de la mouche *Stomoxys calcitrans* à Escambia Bay, Floride (HANSEN et WILSON, 1970) ; contrôle des moustiques vecteurs de maladie par le malathion en Floride (COPPAGE, DUKE, 1971), desherbage direct de *Myriophyllum spicatum* par le dichlobenil (WALSH et al., 1971) ; éradication de la fourmi *Solenopsis saevissima richteri* par un appât contaminé au mirex. Les pesticides les plus rencontrés sont le DDT, la dieldrine et certains herbicides auxquels on ajoute quelquefois les produits de dégradation du DDT, le DDE et le DDD, présents surtout dans les organismes supérieurs. En l'absence de précision contraire c'est la somme des trois produits qui est généralement mentionnée.

PCB

Les PCB ont une structure très analogue à celle des hydrocarbures chlorés comme le DDT, ils sont produits par la chloration du biphenyle et sont fournis pour l'industrie sous la forme de liquides plus ou moins visqueux suivant la degré de chloration. Pour HOLDEN (1970) 200 combinaisons différentes sont possibles. *Les PCB fournis par l'industrie sont souvent des mélanges* ce qui rend la détermination exacte de leur composition chimique délicate. Les PCB les plus connus sont les produits fabriqués par la compagnie Monsanto aux Etats Unis et appelés *Aroclor*. Monsanto commercialise 8 formules différentes Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262, 1268. Les deux derniers chiffres correspondent à leur teneur en Cl

Tableau III.1 - Principaux pesticides rencontrés dans les estuaires.

I - INSECTICIDES

Hydrocarbures chlorés

DDT 1,1,1 trichloro 2,2 bis (p chlorophényl) éthane
DDE 1,1 dichloro 2,2 bis (p chlorophényl) éthylène (métabolite du DDT)
DDD 1,1 dichloro 2,2 bis (p chlorophényl) éthane (métabolite du DDT)
dieldrin:hexachloro, epoxy, octahydro diméthanaphtalène
heptachlor:heptachloro, tetrahydro, méthanoindène
aldrin:hexachloro, hexahydro, diméthanonaphtalène
chlordane:octachloro, tetrahydro, méthanonaphtalène
endrin:hexachloro, epoxy, octahydro, diméthanonaphtalène
toxaphène : C₁₀ H₁₀ Cl₈
mirex : dodecachloro octahydro 1,3,4 - méthano 2H - cyclobuta [cd]pentalène

Composés phosphatés

guthion
Baytex
phorate:diéthyl (ethylthio) méthyl phosphoro dithionate
parathion : 0-0 diéthyl O-P nitrophényl phosphorothionate
malathion:diméthyl (dicarbethoxyethyl) phosphorodithionate
dursban:diéthyl trichloro pydiryl phosphorodithionate
méthyl parathion:diméthyl nitrophénylphosphorothionate

Carbamates

sevin:(carbaryl) naphtnyl N - méthylcarbamate
baygon:isopropoxyphényl N - méthylcarbamate.

II-HERBICIDES

Acides phénoxy aliphatiques

2,4,D : Acide (dichloro - 2,4, phénoxy) acétique
silvex : Acide (trichloro - 2,4,5 phénoxy) 2 propionique

Acides benzoïques

dicamba : Acide méthoxy - 2 dichloro - 3,6 benzoïque
chlorambène: Acide amino-3 dichloro - 2,5 benzoïque

Dérivés de benzonitrile

dichlobenil: dichloro - 2,6 benzonitrile

Dérivés d'urée

monuron : N'- (chloro - 4 phényl) N,N diméthyl urée
diuron : N'- (dichloro - 3,4 phényl) N,N diméthyl urée
néburon : N' - butyl N' (dichloro - 3,4 phényl) N - méthyl urée
fénuron : 1,1 diméthyl 3 phényl urée.

Triazines

atrazine : chloro - 2 éthylamino - 4 isopropylamino-6 - triazine - 1,3,5
amétrine :éthylamino - 2 isopropylamino - 4 methylthio - 6 - triazine - 1,3,5.

(% poids). En Europe ces produits sont nommés Phenochlor et Pyralène (France) Clophen (Allemagne), Fenclor (Italie). On exprime très souvent les résultats d'analyses en Aroclor 1254 qui sert alors d'étalon. Les PCB ont une tension de vapeur faible, une solubilité dans l'eau peu élevée, et une constante diélectrique élevée. Ils sont inertes, stables aux hautes températures, résistant à la dégradation microbienne. Ils seront donc des produits très persistants dans l'environnement et susceptibles de s'accumuler dans les graisses animales, leur comportement général sera proche de celui du DDT.

La grande toxicité des PCB a été mise en évidence en 1968 au Japon, où 644 personnes et 400 000 poulets sont morts par ingestion d'huile comestible contaminée pendant le raffinage par des PCB provenant de l'échangeur de chaleur (ZITKO, CHOI, 1971). Les premiers PCB ont été signalés dans l'environnement en 1966 par JENSEN en Suède (1966), depuis ils ont été repérés partout (RISEBROUGH, 1968). En 1969 la mort de dizaine de milliers d'oiseaux en mer d'Irlande a pu être attribuée au moins en partie aux PCB (WADDINGTON et al., 1973).

III.1.3 - Echantillonnage et analyse

Echantillonnage

L'eau est évidemment toujours analysée mais comme bien souvent les teneurs rencontrées sont de l'ordre des limites de détection, (tableau III.3) *on met plus facilement en évidence une contamination de l'environnement par l'analyse des sédiments et des organismes vivants.*

Nous verrons dans les recommandations quels organismes il convient de choisir ainsi que la fréquence d'échantillonnage. On étudie généralement des organismes benthiques comme les mollusques ou situés en bout de chaîne alimentaire comme les poissons carnivores et les oiseaux, parce qu'ils concentrent beaucoup les résidus. On prélève souvent des échantillons composites. Le nombre de spécimens pris à chaque fois est important et dépend de la précision des mesures et de la variabilité des concentrations d'un spécimen à un autre. En général une dizaine d'organismes est suffisante.

On peut utilement citer en exemple le *programme national de détection de résidus de pesticides et de PCB dans les estuaires des Etats Unis* réalisé à Gulf Breeze (BUTLER, 1973). On a choisi l'huître (*Crassostrea virginica* et *C. gigas*), la moule (*Mytilus edulis*) et à défaut la mye (*Mya arenaria*) et la venus (*Mercenaria mercenaria*). Ces espèces concentrent particulièrement les résidus et sont en plus des espèces commerciales à surveiller. Quinze spécimens adultes sont prélevés chaque mois. Sur place les parties molles sont enlevées et broyées avec un déshydratant (25 g tissus pour 75 g déshydratant : sulfate de sodium + silice fine). Les poudres résultantes sont enveloppées dans des feuilles d'aluminium et expédiées au laboratoire. Elles peuvent être gardées 15 jours sans réfrigération sans perte ou dégradation des résidus. Les organismes non traités sur place peuvent être gardés quelques jours au réfrigérateur ou carrément gelés en attendant le traitement.

Il est important de relever pour chaque spécimen, le lieu, la profondeur de capture, le poids total de l'organisme et sa teneur en lipides ainsi que l'état de maturité.

On doit prendre certaines précautions afin d'éviter des contaminations secondaires qui pourraient produire des interférences lors de l'analyse, les feuilles d'aluminium semblent être l'emballage le plus approprié pour autant qu'elles ne contiennent pas de PCB. Pour l'analyse de ces derniers il faut proscrire tout récipient en plastique, même les bouchons.

Analyse

Nous ne donnerons ici que le schéma général du processus analytique ; pour plus de précision on se rapportera à CHAU (1972) à BUTLER (1973) et à HOLDEN (1970 et 1973). Voici les principales phases :

- *extraction* des graisses par divers solvants (chloroforme, hexane-éther etc..) dans un appareil de Soxhlet pendant quelques heures.

- *nettoyage* pour éliminer les lipides de l'échantillon afin que le reste contenant les hydrocarbures chlorés puisse être introduit dans le chromatographe en phase gazeuse. Les procédés sont variés : chromatographie sur colonne ou sur couche mince ; à Gulf Breeze on utilise l'acétonitrine sur colonne de Florisil pour traiter l'extrait à l'hexane-éther.

- *passage au chromatographe en phase gazeuse et liquide* (GLC). Chaque produit est identifié par ses différents pics.

- *confirmation* de la détermination par d'autres GLC, chromatographie sur couche mince, méthodes chimiques, spectroscopies variées etc... Les PCB sont analysés de la même façon, on les sépare avant la G.L.C. par chromatographie sur couche mince ou sur colonne de silice, le procédé permet également d'éliminer les interférences produites par les PCB dans l'analyse des pesticides seuls.

Le rendement de l'analyse est en général bon, BUTLER cite 80 à 85 % pour le DDE, 92 à 95 % pour le DDD et 91 à 95 % pour le DDT. Les limites de détections varient suivant les études. Pour les analyses très fines des pluies TARRANT et TATTON (1968) descendent à 2 ppb pour le DDT et 1 ppb pour le dieldrin ; dans le programme d'étude comparée de l'OCDE, (HOLDEN, 1970 et 1973) les limites sont 1 ppb pour le dieldrin et 10 ppb pour le DDT et les PCB. Dans le cadre de ce programme il a été procédé à une comparaison interlaboratoire pour le DDT, voici les coefficients de variation :

1 analyste, solution standard, analyses répétées : 2 à 3 %

1 analyste, échantillon naturel, analyses répétées : 15 - 30 %

Comparaison interlaboratoire, solution standard : 7 - 10 %

Comparaison interlaboratoire, échantillon naturel, préparation simple : 25 - 30 %

Comparaison interlaboratoire, échantillon naturel, préparation longue : 30 - 60 %.

Pour l'analyse des PCB cette comparaison donne les résultats suivants :

Comparaison interlaboratoire, solution standard : 10 %

Comparaison interlaboratoire, tissus de cormorans : 14 à 22 %.

Il est donc illusoire de considérer les analyses de résidus naturels avec une précision supérieure à 20 ou 30 %. HOLDEN conclue qu'il faut un échantillon de 50 individus de poissons ou d'oiseaux pour qu'une différence de 25 % dans la

concentration moyenne soit significative ; pour une différence de 75 % un échantillon de 10 individus est suffisant.

III.2 - ORIGINE ET COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES POLLUANTS PRESENTS DANS L'ESTUAIRE

Il nous faut bien distinguer l'origine du polluant dans l'environnement naturel (épandage agricole, traitement de marais, rejets industriels etc...) et la façon dont il arrive dans le système estuarien. Les deux sont importants pour la compréhension du comportement du polluant dans l'estuaire, le traitement ou la prévention de la pollution.

III.2.1 - Les origines diverses des polluants trouvés dans les estuaires

Pesticides

Les pesticides proviennent de trois sources d'importance inégale :

- Épandage agricole sur le bassin versant : c'est la source principale des pesticides apportés aux estuaires. Les résidus sont fixés très facilement par les sédiments et l'érosion transporte les particules contaminées des rivières jusqu'aux estuaires. De plus une partie du pesticide n'atteint pas le sol mais contamine l'atmosphère puis retombe avec les précipitations. Cette forme d'apport à l'estuaire ne constitue qu'une faible part des apports globaux.

L'origine agricole des résidus de pesticides dans les estuaires est bien révélée par l'étude globale effectuée aux USA (BUTLER, 1973). Le maximum de résidus a été trouvé dans les états aux plus fortes pratiques agricoles : Texas, Alabama, Californie. Dans certains cas les teneurs rencontrées dans l'estuaire présentent des pics saisonniers correspondant exactement aux traitements sur le bassin. Dans l'Arroyo Colorado, Texas, on a remarqué trois pics annuels correspondants à des épandages de 2000 kg DDT/km². La figure III.1 illustre très bien ces variations.

- Traitement direct de l'estuaire: il peut être important dans certains cas. BUTLER (1968) cite des traitements directs dans l'estuaire par du lindane, du DDT et des carbamates pour contrôler les organismes perceurs des huîtres, sans grands résultats d'ailleurs. Nous avons déjà cité les traitements des marais littoraux et des zones peu profondes des estuaires pour contrôler les fourmis (mirex) les moustiques (baytex et malathion), ou les mouches (DDT). Le mirex, par exemple, est incorporé à un appât de composition suivante : 84,7 % de grains de maïs écrasés, 15 % d'huile de soja, 0,3 % mirex (BOOKHOUT et al., 1972).

- Fuites d'usines productrices arrivant aux zones côtières généralement par les égouts. Ce rare cas a été signalé à Los Angeles (WALSH, 1972).

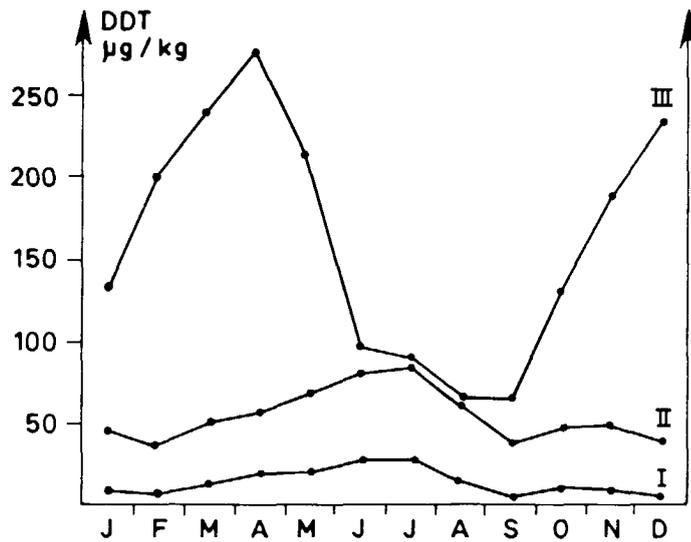


Figure III.1. Variation saisonnière de la concentration en DDT dans l'huître. Estuaires américains. I. Bassin faiblement agricole. II. Bassin faiblement agricole soumis à des rejets industriels. III. Bassin très agricole à deux récoltes annuelles.

D'après P.A. BUTLER, (1969), avec la permission des éditions Charles C. Thomas, Springfield III.

Chlorodiphényles (PCB)

Les PCB sont des produits essentiellement utilisés par les industries. Ils sont rejetés dans les égouts volontairement ou proviennent de fuites. ZITKO et CHOI (1971) signalent des rejets de 0,06 à 0,7 t/an dans les égouts de Californie. Les fumées industrielles en contiennent également, elles contaminent l'estuaire par les précipitations. A Escambia Bay, Floride, le PCB provenait d'une fuite dans le système d'échange de chaleur d'une industrie (DUKE et al., 1970). Dans l'estuaire de la Clyde il provenait surtout de rejets industriels (HOLDEN, 1971). Puis quand ceux-ci ont été réduits par les industries on s'est aperçu qu'une quantité appréciable de PCB provenait encore de fuites d'un dépôt des chemins de fer stockant des fluides hydrauliques (WADDINGTON et al., 1973).

Une partie importante des PCB est rejetée directement dans l'estuaire par les décharges de débris, HOLDEN (1971) estime la quantité introduite ainsi dans l'estuaire de la Clyde à 1 t/an (Concentrations de 1 à 185 ppm PCB dans les débris secs). ZITKO et CHOI (1971) estiment cet apport de 0,6 à 36 t/an pour la Californie.

III.2.2 - Interactions pesticides-sédiments et formes de transport à l'estuaire

Qu'il s'agisse des pesticides ou des PCB, ces polluants parviennent essentiellement à l'estuaire par les suspensions minérales et organiques auxquelles ils sont liés. On estime généralement que dans les rivières les suspensions sont de 10^4 à 10^5 fois plus riches en DDT que l'eau (KEITH et HUNT, 1966). Une étude sur le Rhin citée par ZITKO et CHOI (1971) estime la teneur des suspensions en PCB à

66 mg/kg sec. Cette particularité, liée à la faible solubilité de ces produits dans l'eau et à la forte capacité d'adsorption des argiles et des particules organiques se retrouve dans tous les milieux. KEITH et HUNT signalent les teneurs en DDT suivantes en milieu lacustre : eau 0,00062 mg/l, suspension 14,7 mg/l, sédiment 4,44 mg/l. DUKE et al. (1970) signalent les mêmes proportions pour les PCB à Escambia Bay.

Cette concentration dans les suspensions et les sédiments s'explique très bien par deux expériences (tableau III.2). JU-CHANG et CHENG SUN (1970) ont étudié l'adsorption et la désorption de trois pesticides (DDT, heptachlor et dieldrin) par trois argiles (illite, kaolinite et montmorillonite) en eau douce. Quelles que soient les concentrations d'argile de l'expérience, l'adsorption des pesticides est presque instantanée et atteint un maximum au bout d'une heure. Le pourcentage adsorbé d'une solution de 0,1 mg/l de pesticide augmente avec la turbidité et varie suivant l'argile et le pesticide considérés: le DDT est le plus adsorbé puis l'heptachlor, enfin le dieldrin. Les liaisons entre l'argile et le pesticide sont en général des liaisons hydrogènes assez fortes, il n'y a alors pratiquement pas de désorption. Mais pour la montmorillonite ce sont des liaisons de Van der Waals, plus faibles ; une certaine désorption de 15 à 20 % est alors possible. Les capacités d'adsorption ne sont pas reliées aux capacités d'échanges ioniques ni aux surfaces spécifiques des argiles.

ROWE, CANTER et MASON (1970) ont utilisé des sédiments naturels d'une baie de Louisiane et ont examiné l'effet du pH, de la salinité et de la concentration en matière organique dans le sédiment, sur l'adsorption de l'endrin et du dieldrin. Ils concluent que le pH n'influe pas, que le maximum d'adsorption est atteint au bout du troisième jour pour le dieldrin (après quoi il y a désorption partielle) et seulement au bout du septième jour pour l'endrin. Le maximum d'adsorption se produit vers les salinités de 17‰. Les sédiments organiques retiennent beaucoup plus les pesticides que les sédiments traités à H₂O₂. Certaines conclusions de ces auteurs, en particulier sur la désorption, sont en contradiction avec les résultats de JU-CHANG et CHENG-SUN, peut-être à cause de différences dans les pesticides considérés.

Il est encore difficile de dire si la teneur en polluant dans les sédiments est liée à la granulométrie. NIMMO et al. (1971b) ne trouvent pas de relation pour le PCB dans l'Escambia Bay mais dans la rivière Chester les résidus de chlordane, PCB et DDT sont nettement liés aux particules les plus fines (40 microns).

Il résulte de ces considérations que les polluants, pesticides et PCB, parviennent à l'estuaire avec les suspensions dans lesquelles les teneurs sont particulièrement élevées, et ce d'autant plus que les suspensions sont riches en débris organiques.

III.2.3 - Rétention et dégradation du polluant

La rétention du polluant dans le milieu estuarien peut s'effectuer de trois façons : sédimentation de particules en suspension polluées (y compris les détritiques organiques), adsorption du polluant par les sédiments en place, et stockage et recyclage dans la chaîne alimentaire. Plus les recyclages (par exemple organismes + détritiques organiques + sédiment + organisme benthique) seront importants plus le

Tableau III.2

ADSORPTION DES PESTICIDES PAR LES ARGILES

A - EXPERIENCES DE JU-CHANG H. ET CHENG SUN L. (1970)

Pourcentages restants en solution pour 100 µg/l au départ, après 7 heures d'agitation.

		0,1 g/l	1 g/l	10 g/l	100 g/l
DDT	illite	42,4	19,1	10,0	-
	kaolinite	41,4	24,3	21,6	-
	montmorillonite	17,3	12,7	4,5	-
Heptachlor	illite	69,8	59,8	55,2	35,2
	kaolinite	49,6	40,0	27,8	15,8
	montmorillonite	56,0	40,0	22,4	18,1
Dieldrin	illite	88,6	73,6	70,0	52,0
	kaolinite	85,0	75,0	66,0	54,0
	montmorillonite	82,0	75,0	71,6	45,0

B - EXPERIENCES DE ROWE D.R., CANTER L.W., ET MASON J.W. (1970)

Pourcentages restants en solution après un contact prolongé avec les sédiments sans agitation.

Temps de contact		1 heure	1 jour	3 jours	7 jours
Dieldrin	sédiment organique	73	55	43	77
	sédiment inorganique	78	68	44	95
Endrin	sédiment organique	20	78	85	100
	sédiment inorganique	100	83	100	93

Sédiment organique : 14 à 18 % matière organique

Sédiment inorganique : traitement du précédent à H₂O₂.

stockage du polluant dans la biomasse sera long. Il y a alors compétition entre la dégradation du polluant et sa rétention. En général les pesticides et les PCB sont difficilement dégradables et persistent dans les sols pendant longtemps. Cette dégradation est lente et si les sédiments superficiels et les suspensions pollués restent longtemps dans l'estuaire, ce qui est souvent le cas en particulier dans les zones marginales (marais, chenaux) de celui-ci, le polluant restera longtemps dans le milieu estuarien. Les sédiments formeront alors un réservoir important dans lequel les pesticides seront plus ou moins disponibles suivant l'activité du benthos et son aptitude à assimiler et concentrer le polluant. On considèrera que seuls les sédiments contaminés suffisamment enfouis pour échapper à l'action du benthos, et non remis en suspension par les courants estuariens, seront sortis du système estuarien.

Nous n'avons pas trouvé d'études de dégradation des pesticides ou du PCB en milieu estuarien, en particulier sur la dégradation microbienne. BOURQUIN (1973) dans une courte revue du problème fait état de l'absence quasi-totale de travaux sur la question : on ne sait pas quels sont les micro-organismes susceptibles de dégrader ces polluants, s'il y a des phénomènes de cométabolisme, ni quels sont les effets des produits dégradés sur les organismes estuariens.

La désorption à partir des sédiments est en général faible. Nous avons vu lors du transport des polluants à l'estuaire que les pesticides, en particulier le DDT, se désorbaient très peu à partir des argiles.

Dans les sols terrestres de nombreuses études ont été faites sur la dégradation des pesticides. NASH et WOOLSON (1967) ont étudié la dégradation sur des parcelles expérimentales qui avaient été contaminées quinze ans auparavant. Les parcelles ont été laissées telles quelles et les auteurs considèrent que la dégradation observée dans ces conditions est maximale. Les teneurs en pesticides présentaient des décroissances exponentielles de période : heptachlor 2 à 4 ans, dieldrin 7 ans, chlordane 8 ans, aldrin 9 ans, toxaphène 11 ans, DDT 2,5 à 35 ans (moyenne 10,5 ans). Ces valeurs sont plus élevées que celles citées par EDWARDS et ADAMS (1970) : 4 ans au maximum. WOODWELL et al. (1971) ont également déterminé une période de 5,3 ans dans les sols, en effectuant un bilan pour les Etats Unis mais ils incluent alors le labourage, l'érosion, etc... qui favorisent la dégradation ou les pertes multiples du DDT. Il est en tout cas certain que les pesticides fixés dans les sédiments estuariens y resteront longtemps ainsi qu'en témoignent les fortes valeurs de résidus qu'on y trouve parfois.

III.2.4 - Niveau actuel des polluants dans l'environnement estuarien et marin

Les niveaux de concentrations de PCB et des principaux pesticides (DDT, dieldrin, heptachlor, BHC) dans l'environnement sont présentés au tableau III.3. Nous avons séparé les milieux pollués des milieux réputés non pollués. Il s'agit pour ces derniers de régions où, à la connaissance des auteurs, il n'y a pas de contamination directe par des rejets diffus ou ponctuels. On voit que même dans ces régions on trouve dans les eaux et surtout dans les organismes vivants des quantités appréciables de résidus apportés le plus souvent par les précipitations; on y remarque également un processus de concentration dans la chaîne alimentaire. Ces valeurs ne sont qu'indicatives, nous verrons plus loin des exemples de

pollutions aigües où les teneurs sont encore beaucoup plus élevées. Il faut également considérer certaines déterminations avec prudence, particulièrement pour les oiseaux et les mammifères pour lesquels les teneurs peuvent varier considérablement suivant le type de tissus analysé, le maximum des teneurs étant atteint dans les graisses. Certains auteurs spécifient les tissus analysés, d'autres broyent entièrement le spécimen pour donner une valeur moyenne.

Tableau III.3 - Exemples de niveaux de pesticides et de PCB dans les estuaires^(*) et dans l'environnement.

A - REGIONS REPUTEES NON POLLUEES

	Réf.	PCB	DDT et métabolites	Dieldrin	Divers	Localisation
Pluies	[1]	traces	30-115 ng/l	2-11 ng/l	5-35 ng/l BHC	G.B.
	[2]	20-40 ng/l	5-20 ng/l			Ecosse
Eaux douces	[5]		8,2 ng/l	6,9 ng/l	6,3 ng/l Heptachlor	USA grandes rivières
	[3]		1,6 ng/l	3,3 ng/l		G.B.
	[2]	2-20 ng/l	0,8-17 ng/l	0,1-5,1 ng/l		Ecosse
	[2]	0,35-0,5 ng/l				Suède
Zooplancton	[4]	0,04 mg/kg	0,006 mg/kg	0,015 mg/kg		Atl. Nord
Poissons	[5]	0,5 mg/kg	0,35 mg/kg	<0,020 mg/kg		Chedabucto. Can.*
Oiseaux et Mammifères marins	[2]	0,1-1 mg/kg 1-250 mg/kg				Atl. Nord

B - REGIONS POLLUEES

Eaux douces	[2]	100-1000 ng/l				Lac Biwa, Japon
	[2]	80-2000 ng/l				Milwanka river
Océan	[2]	5-20 ng/l				Clyde, Ecosse*
Zooplancton	[4]	0,5 mg/kg	0,051 mg/kg	0,072 mg/kg		Clyde, Ecosse*
Mollusques	[6]	0,100 mg/kg				
	[5]	0,500 mg/kg	0,080 mg/kg	0,060 mg/kg		Clyde, Ecosse*
Crustacés	[3]		0,0072 mg/kg			USA*
Poissons	[5]	0,8 mg/kg	0,130 mg/kg	0,100 mg/kg		Clyde, Ecosse*
Oiseaux	[5]	74 mg/kg	7,4 mg/kg	1,9 mg/kg		Amsterdam
	[3]		3,5 mg/kg	1,5 mg/kg	1,6 mg/kg Heptachlor	G.B.*
Egouts	[3]		56-130 ng/l	200 ng/l	92 ng/l BHC	G.B.*

Références [1] TARRANT K.R., TATTON J. O.G., 1968 ; [4] HOLDEN A.V., 1973 a ;
 [2] HOLDEN A.V., 1973 a ; [5] HOLDEN A.V., 1973 b ;
 [3] EDWARDS C.A., ADAMS R.S., 1970 ; [6] BUTLER P.A., 1973.

Voici deux exemples des gammes de teneurs rencontrées pendant des campagnes étendues de surveillance de la contamination.

HOLDEN (1973) cite les gammes suivantes pour la pollution par le PCB en Europe et en Amérique du Nord (organismes littoraux et estuariens principalement)

plancton, organisme total	< 0,01 - 10 mg/kg
mollusques, tissus	< 0,01 - 2 mg/kg
poissons, muscles	< 0,01 - 20 mg/kg
oiseaux, muscles	< 0,1 - 10 000 mg/kg
phoques, lipides	< 1,0 - 3 000 mg/kg

BUTLER (1973) rend compte du programme américain de surveillance des estuaires de 15 états pendant 7 ans sur 8000 échantillons de mollusques. Le DDT a été trouvé dans 63 % des cas ; le dieldrin est très fréquent, on a parfois trouvé des résidus d'endrin, mirex, toxaphène et de PCB. L'heptachlor, l'epoxyde-heptachlor, le lindane et le méthoxychlor sont beaucoup plus rares. Certains états comme l'Alabama sont entièrement contaminés (100 % DDT), d'autres presque pas comme l'état de Washington (11 % DDT) (tableau II.4).

Tableau III.4 - Fréquence des teneurs en DDT (en %) rencontrées aux Etats-Unis dans les estuaires.

Période d'étude	< 0,01 mg/kg		0,01-0,1 mg/kg		0,1 - 1 mg/kg		> 1,0 mg/kg	
	1966-70	1971	1966-70	1971	1966-70	1971	1966-70	1971
Moyenne des 15 Etats	39	56	49	39	11	5	0,5	-
Caroline du Nord	25	76	62	22	13	2		

Il est évident que dans certains estuaires on pourra avoir présence et même dominance d'autres polluants suivant les conditions locales (rejets industriels, application directe de pesticides sur l'estuaire etc...). Ainsi le mirex est le pesticide le plus fréquent en Californie après le DDT; les crabes bleus (*Callinectes sapidus*) en ont une teneur moyenne de 0,076 mg/kg (BOOKHOUT et al., 1972). Par contre BORTHWICK et al. (1973) n'en ont pas détecté ni dans les sédiments, ni dans les organismes vivants d'un estuaire de Caroline du Sud. Seul un tiers des oiseaux contenait des résidus de mirex provenant vraisemblablement de régions voisines contaminées.

III.3 - CHEMINEMENT DES POLLUANTS ORGANIQUES DANS LA CHAÎNE TROPHIQUE ESTUARIENNE

III.3.1 - Incorporation des polluants dans la chaîne alimentaire

L'incorporation des polluants dans la chaîne alimentaire s'effectue essentiellement soit par les organismes pélagiques qui peuvent concentrer directement les polluants dissous dans l'eau, soit par les organismes benthiques

se nourrissant à partir du sédiment. Cette entrée peut se faire aux niveaux trophiques inférieurs (phytoplancton, ciliés vivants dans le sédiment) mais aussi à des niveaux plus élevés (huître) où certaines espèces peuvent acquérir directement les polluants. Nous citerons quelques exemples de ces processus.

Les protozoaires ciliés, organismes les plus nombreux du benthos estuarien peuvent assimiler directement certains polluants. COOLEY et al. (1972) et (1973) ont montré que le cilié *Tetrahymena pyriformis* pouvait concentrer les pesticides et les PCB. Au bout de sept jours les facteurs de concentration étaient de 193 pour le mirex, 40 pour l'Aroclor 1248, 60 pour l'Aroclor 1254 et 79 pour l'Aroclor 1260.

CROKER et WILSON (1965) ont traité un chenal estuarien avec du DDT (20 kg/km²) : les résidus dans les plantes (*Cladophora* sp. et *Ruppia* sp.) ont augmenté très vite, atteignant un maximum vers la quatrième semaine avec une teneur de 75 mg/kg. Au bout de la septième semaine après le traitement ils n'étaient plus que de 9,1 mg/kg. A la mort des macrophytes les polluants entrent facilement dans la chaîne alimentaire.

Les lamellibranches concentrent particulièrement les pesticides et PCB par filtration à travers leurs branchies. Des huîtres (*Crassostrea virginica*) placées dans de l'eau contaminée par l'Aroclor 1254 à 0,005 mg/l présentent des teneurs de plus de 400 mg/kg au bout de 24 semaines, soit un facteur de concentration de 80 000 (LOWE et al., 1972) (Figure III.2). BUTLER (1966) cite des facteurs de concentrations analogues (25 000 au bout de 96 heures) pour la même espèce, dans une eau contenant 0,001 mg/l de DDT.

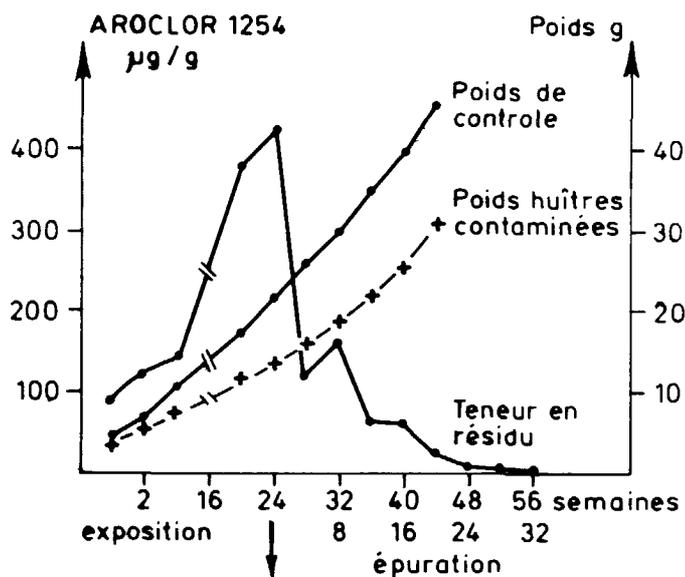


Figure III.2. Effet de l'Aroclor sur la croissance de l'huître et évolution de sa teneur dans l'organisme.
D'après J.I. LOWE et al, (1972), avec la permission des éditions Springer Verlag.

La plupart des pesticides sont également concentrés par les lamellibranches, BUTLER (1971), voir tableau III.5.

Tableau III.5 - Facteurs de concentration des pesticides pour deux lamellibranches au bout de cinq jours.

	Conc. (ppb)	<i>Mya arenaria</i>	<i>Mercenaria mercenaria</i>
Aldrin	0,5	4600	380
DDT	0,1	8800	1260
Dieldrin	0,5	1740	760
Endrin	0,5	1240	480
Heptachlor	0,5	2600	220
Lindane	5	40	12
Metoxychlor	1	1500	470

Un autre exemple typique de concentration par l'huître peut être vu au tableau III.7.

On voit bien que les facteurs de concentration varient largement suivant les espèces, ceci est sans doute dû à leur mode de vie. Les espèces enfouies, particulièrement celles qui n'ont pas de siphon, seront moins contaminées. Pour BUTLER les facteurs de concentrations les plus élevés sont observés dans les huîtres, puis dans les moules, les myes et enfin dans les clams (*Mercenaria mercenaria*). On remarque également dans tous les cas une forte variation du facteur de concentration suivant le polluant : pour les mollusques cités par BUTLER (1971) celui du DDT étant 200 fois plus élevé que celui du lindane, ce dernier pénètre donc beaucoup moins vite dans la chaîne alimentaire. L'expérience de LOWE et al. (1971) (tableau III.5) confirme ces différences : alors que le DDT est concentré 100 000 fois par l'huître, le parathion, insecticide phosphoré ne l'est que 300 fois.

Dans un essai biologique qui a duré 11 jours, ODUM et al., (1969) ont nourri des crabes de marais littoraux (*Uca pugnax*) avec des détritux organiques contaminés par le DDT trouvés dans la région de Long Island. Après 5 jours la teneur en DDT dans la grosse pince est passée de 0,235 mg/kg à 0,885 mg/kg, les crabes ont alors perdu la coordination de leurs mouvements. Sur place les résidus de DDT étaient associés aux détritux organiques, provenant de la décomposition des plantes, d'une taille de 250 à 1000 microns. Ces auteurs attribuent la disparition constatée de ces crabes aux teneurs trop élevées dans ces détritux constituant leur diète habituelle.

NIMMO et al. (1971) ont effectué une expérience similaire pendant 30 jours avec des sédiments pollués par le PCB Aroclor 1254 de l'Escambia Bay sur des crevettes (*Penaeus duorarum*) et des crabes (*Uca pugilator*). Les deux espèces ont accumulé le PCB dans leurs tissus soit par ingestion directe du sédiment, soit par absorption du polluant dissous dans l'eau contaminée par le sédiment. Dans la plupart des cas la teneur en Aroclor trouvée dans les organismes était proportionnelle à celle des sédiments. La teneur en PCB du sédiment en place n'était pas liée à sa granulométrie, par contre l'eau de l'aquarium contenant du limon sableux à

61 mg PCB/kg était plus contaminée (0,0035 mg/l) que celle de l'aquarium contenant du limon à 30 mg PCB/kg (0,0005 mg/l).

Même aux niveaux trophiques supérieurs il peut y avoir contamination directe sans passage dans la chaîne alimentaire. HANSEN et al. (1971) ont maintenu l'épinoche (*Lagodon rhomboides*) et le "spot" (*Leiostomus xanthurus*) dans des eaux contenant du PCB Aroclor 1254 : comme le montre le tableau ci-dessous, les deux poissons ont concentré le polluant de 10 000 à 20 000 fois.

	Conc. en Aroclor 1254 (10 ⁻⁶ g/l)	Durée exposition (jours)	Teneur en résidus (mg/kg)
Leiostomus	1	23	77
	5	26	120
Lagodon	5	35	109

La teneur du résidu était directement liée à la durée d'exposition, pour autant que la dose létale ne soit pas atteinte avant. Dans une expérience précédente (HANSEN et al., 1970) ces auteurs ont trouvé un palier de contamination des poissons par le DDT (Figure III.3). Au bout de la deuxième semaine d'exposition les organismes avaient atteint un maximum qui n'a pas été dépassé durant les 3 à 5 semaines de contamination ultérieure. Ce phénomène avait été remarqué pour les huîtres (tableau III.7) par LOWE et al. qui l'expliquent alors par une perte de substance des organismes lors du frai.

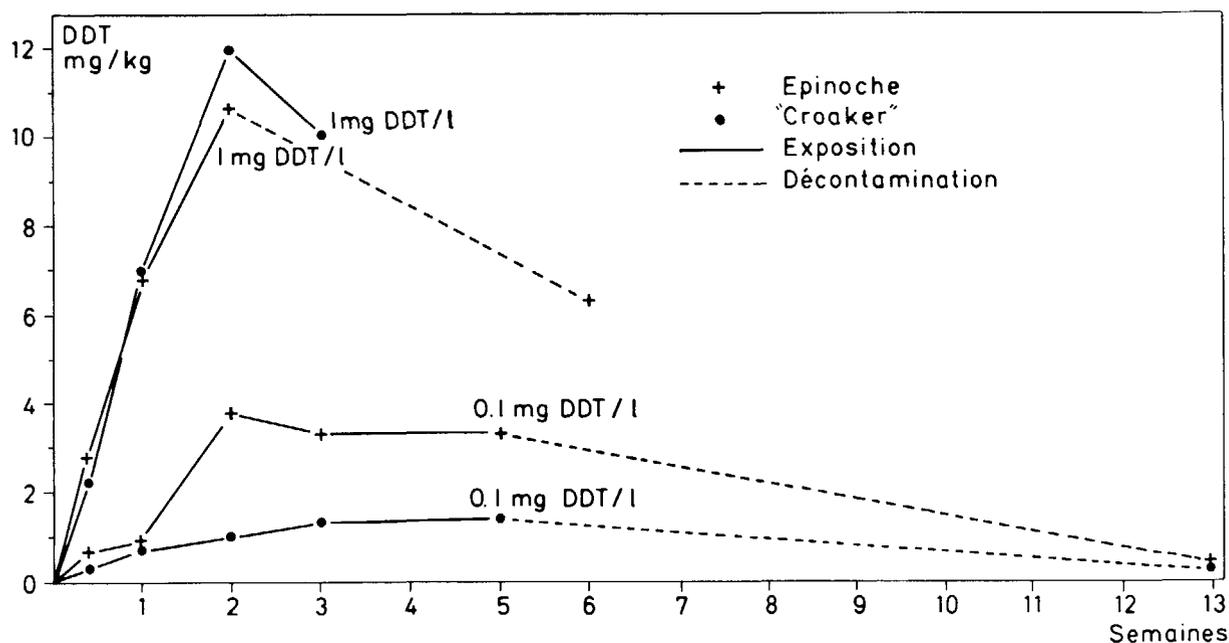


Figure III.3. Contamination et décontamination de poissons par le DDT.
D'après les données chiffrées de D.J. HANSEN et A.J. WILSON, (1970).

III.3.2 - Amplification des teneurs en résidus dans la chaîne alimentaire

A cause de leur solubilité beaucoup plus grande dans les lipides que dans l'eau, les résidus de pesticides et de PCB vont se concentrer dans les graisses des organismes. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la chaîne alimentaire les concentrations rencontrées seront de plus en plus fortes. En principe les teneurs élevées dans les niveaux trophiques supérieurs peuvent être acquises par ingestion d'organismes inférieurs ou directement, par filtration de l'eau au travers des ouies par exemple, mais ce dernier mode d'acquisition est sans doute secondaire. On a pu reconstituer, lors d'essais biologiques, des chaînes trophiques simples et prouver le passage de polluants d'un niveau à un autre*. LOWE et al (1971) ont déterminé des doses léthales aiguës de mirex aux crevettes estuariennes (*Palaemonetes pugio* et *P. vulgaris*). Les spécimens morts furent ensuite donnés à des jeunes crabes (*Callinectes sapidus*), tous les crabes moururent en 14 jours. Les résidus étaient de 0,16 mg/kg dans les crabes morts et de 1,1 mg/kg dans les crevettes.

Nous présentons au tableau III.6 quatre exemples de facteurs de concentrations dans les chaînes alimentaires en milieu estuarien pour divers pesticides DDT, dieldrin, mirex, ainsi que pour les PCB. L'étude de JENSEN et al. (1969) sur l'archipel de Stockholm permet de comparer le DDT et les PCB pour les mêmes organismes : il semble que le DDT soit généralement deux fois plus concentré dans la chaîne alimentaire. On remarquera également la grande différence entre le facteur de concentration dans les graisses et dans les tissus : généralement 100 fois plus fort dans les graisses. Les aigles à queue blanche arrivent à avoir des concentrations fantastiques de 25 g/kg en DDT.

La côte du Northumberland (ROBINSON et al., 1967) est moins contaminée et les concentrations de DDE dans le hareng et la moule sont plus faibles que celles décrites par JENSEN et cela est encore plus vrai pour les phoques. Du premier niveau trophique (algue) au cinquième (phoque) les teneurs en résidus sont mille fois concentrées. La concentration dans la chaîne alimentaire est un peu plus rapide pour le DDE que pour le dieldrin.

L'expérience menée par NORTHWICK et al. (1973) sur un estuaire de Caroline du Sud est très intéressante; il s'agit là d'une contamination provoquée et contrôlée par le mirex dans les conditions générales de traitement (135 kg d'appât contaminé/km² soit environ 0,4 kg mirex/km²). Le milieu était vierge de mirex avant l'expérience, à part quelques oiseaux migrateurs déjà contaminés. Les résidus ont été trouvés dans tout l'environnement et un phénomène de concentration dans la chaîne alimentaire s'est établi en quelques semaines. Remarquons que l'eau n'était pas contaminée (teneurs inférieures à la limite de détection), les sédiments par contre présentaient quelquefois des teneurs appréciables. Les espèces les plus souvent atteintes furent les crabes, se nourrissant principalement sur les sédiments, les mammifères (raton laveur) et surtout les oiseaux (78 % de contamination). La communauté biologique réagit donc très rapidement à une pollution instantanée, par contre - du fait sans doute de la contamination antérieure nulle - aucune mortalité de masse ne fut observée dans cette étude.

*Plusieurs types de chaînes-pélagiques, benthiques et néritiques- sont en cours d'utilisation dans les bioessais du CERBOM (AUBERT et al., 1969, AUBERT, 1972).

Tableau III.6 - Facteurs de concentration des pesticides dans la chaîne alimentaire
Exemples. Teneurs en résidus en mg/kg et mg/l.

A - JENSEN et al., 1969, Archipel de Stockholm (Milieu très pollué)

	Tissus		Graisses		% graisses
	DDT	PCB	DDT	PCB	
Moule (<i>Mytilus edulis</i>)	0,04	0,037	3	5,2	1,1
hareng (<i>Clupea harengus</i>)	0,23	0,17	7,7	5,1	2,6
Phoque (<i>Halichoerus grypus</i>)	36	6,1	170	30	27,1
Aigle (<i>Haliaeetus albicilla</i>)	330	190	25000	14000	1,5

B - ROBINSON et al., 1967, Côte du Northumberland

	Dieldrin	DDE	Remarque
Algue (<i>Fucus serratus</i>)	0,001	0,002	
Microzooplancton	0,020	0,030	
Moule (<i>Mytilus edulis</i>)	0,023	0,024	
Macrozooplancton	0,16	0,16	
Crabe (<i>Carcinus moenas</i>)	0,025	0,037	
hareng (<i>Clupea harengus</i>)	0,057	0,080	
Langon (<i>Ammodytes lanceolatus</i>)	0,016	0,026	
Morue (<i>Gadus morrhua</i>)	0,009	0,012	
Eider (<i>Somateria molissima</i>)	0,16	0,14	foie
Cormoran (<i>Phalacrocorax carbo</i>)	0,19	4,14	foie
Phoque (<i>Halichoerus grypus</i>)	0,64	1,28	graisse
	0,04	0,13	foie

C - BORTHWICK et al., 1973, Contamination provoquée (mirex), Caroline du Sud

	Mirex	% échantillons contenant un résidu
Eau	< 0,00001	0
Sédiment	0 - 0,07	3
Crabes	0 - 0,6	31
Poissons	0 - 0,82	15
Crevettes	0 - 1,3	10
Mammifères	0 - 4,4	54
Oiseaux	0 - 17,0	78

D - WOODWELL et al., 1967, Marais salé à Long Island

	Concentration globale	Pourcentages		
		DDT	DDE	DDD
Eau	0,00005			
Plancton	0,04	25	75	
Crevette	0,16	16	58	26
Anguille (<i>Anguilla rostrata</i>)	0,28	29	43	28
Insectes diptères	0,30	16	44	40
Sédiment superficiel	0,5	-	-	-
Choquemort (<i>Fundulus heteroclitus</i>)	1,24	58	18	24
Poisson (<i>Strongylura marina</i>)	2,07	21	28	51
Racines de spartines	2,80	31	57	12
Oeufs d'oiseau (<i>Sterna hirundo</i>)	5,17	17	55	28
Mouettes (<i>Larus delawarensis</i>)	75,5	15	71	14

WOODWELL et al. (1967) ont analysé à fond les résidus d'un marais littoral traité depuis longtemps au DDT à Long Island, New York. La teneur générale dans la matre de *spartina* est encore de 1400 kg DDT/km² (13 livres/acre) et les sédiments du fond de la baie contiennent 310 kg DDD/km² ! A ce stade de pollution certaines espèces comme le crabe *Uca pugnax* ont disparu. De nouveau dans ce milieu la teneur de l'eau en DDT est très faible (50 ng/l). De l'eau au niveau trophique le plus élevé, il y a un facteur 10⁶ entre les teneurs en résidus mais seulement un facteur 150 si on considère les sédiments. Du premier niveau trophique (plancton) au quatrième (mouette) il y a une différence d'un facteur 200 dans les teneurs en résidus. Les sédiments constituent de toute évidence un réservoir malheureusement énorme de pesticides sans cesse disponible à la communauté biologique par le biais des organismes benthiques. Seule la dégradation du DDT dans les sédiments permettra de décontaminer cet estuaire.

Il est intéressant de regarder le comportement des métabolites du DDT, le DDD et le DDE, dans la chaîne alimentaire. BUTLER (1973) cite pour les lamellibranches analysés dans le réseau de contrôle des Etats Unis les proportions suivantes : DDT 24 % ; DDD 39 % et DDE 37 %. Cette dominance des produits de dégradation est plus généralement trouvée dans les niveaux trophiques supérieurs - chez les carnivores - et on ne s'attendait pas à trouver dans les lamellibranches cet indice de recyclage des résidus persistants. Seuls les échantillons du Washington présentaient des teneurs élevées en DDT (80 %), ce qui résulte sans doute d'une contamination directe des milieux estuariens, peut-être liée au contrôle des insectes. HANSEN et al. (1970) remarquent que lors des bioessais sur des poissons le DDT était stocké rapidement sans augmentation de DDD et de DDE par rapport à la nourriture contaminée. Dans les poissons d'Escambia Bay par contre les proportions des trois composés sont égales. Dans l'estuaire les pesticides parviennent aux poissons après avoir été métabolisés par les organismes. L'étude de WOODWELL et al. (1967) montre bien les mêmes tendances ; les proportions des métabolites augmentent dans les niveaux trophiques supérieurs, particulièrement le DDE (voir tableau III.6) JENSEN et al. (1964) font la même observation en Suède où les oiseaux ont jusqu'à 100 % de DDE, le DDD ayant complètement disparu, peut-être parce qu'il est lui-même dégradé en DDA, produit plus facilement excrétable.

III.3.3 - Temps de réponse, et temps de rétablissement des conditions antérieures après une pollution

Temps de réponse

Si on définit le temps de réponse comme le laps de temps écoulé entre une pollution et son impact sur les organismes de l'estuaire, il sera fonction de la propagation du polluant dans l'estuaire, de l'aptitude des organismes à acquérir le polluant, de la vitesse de concentration dans la chaîne alimentaire, enfin de la sensibilité plus ou moins grande des organismes. Deux cas se présentent : pollution aiguë (rejet accidentel, épandage de pesticides) ou pollution chronique (apports continus par la rivière ou les précipitations). Si le temps de réponse peut être bien défini et étudié dans le premier cas, il est beaucoup plus difficile à établir dans le deuxième cas, surtout si on n'a pas pu étudier les conditions initiales du milieu, ce qui est généralement fréquent. On ne peut alors qu'étudier

le rétablissement de l'estuaire pour autant que cette pollution chronique cesse. Plusieurs expériences déjà citées de traitement contrôlé du milieu estuarien par les pesticides ont déjà été réalisées et fournissent des indications précieuses sur la réponse du milieu. A notre connaissance aucune expérience similaire n'a été conduite avec du PCB.

CROKER et WILSON (1965) ont traité un chenal estuarien avec du DDT à un taux recommandé pour la lutte contre les moustiques, (25 kg/km^2). Une semaine après ils ont enregistré une mortalité massive (90 %) des poissons (*Mugil*, *Menidia*, *Gobinoellus*). Les plantes ont réagi moins rapidement avec un maximum d'assimilation du DDT vers la quatrième semaine. Il y a donc là un effet de retard qui peut expliquer le décalage de la réponse de certaines espèces de crabes se nourrissant de détritiques organiques.

Dans l'expérience de BORTHWICK et al. (1973) concernant le mirex, il n'y a pas de telles mortalités mais les auteurs insistent sur le fait que, chez les crustacés par exemple, les animaux perdent le contrôle de leurs mouvements bien avant la dose létale; ils sont alors sujets à la prédation par les plus gros carnivores, et peuvent être évacués du milieu estuarien par les marées. Par contre des résidus furent remarqués dans la chaîne alimentaire dès la deuxième semaine après le traitement et pendant les dix premières semaines (tableau III.7). Il faut observer que le traitement était effectué sur le bord de l'estuaire et non pas directement dans l'eau puisqu'il s'agissait de lutte contre les fourmis.

WALSH, MILLER et HEITMULLER (1971) ont par contre procédé à un traitement direct d'une petite mare littorale par le dichlobenil, un herbicide utilisé contre les *Chara*. Le maximum de plantes tuées fut atteint un mois après la contamination, à la dose de 1 mg de dichlobenil/l (tableau III.7). Aucune mortalité massive d'organismes ne fut détectée. La plupart des organismes étudiés, nymphe de libellule (*Orthenius*), plancton ou poisson (*Gambusia affinis*), assimilèrent l'herbicide dès le premier jour au maximum. La seule exception remarquée fut un amphipode (*Hiallella azteca*) qui concentra le polluant surtout les deuxième et troisième jours. Ces chercheurs ont gardé une mare voisine très semblable comme témoin, ils ont pu ainsi comparer l'évolution du plancton avec et sans adjonction d'herbicide. Pendant le premier mois de l'expérience, où la mortalité des charas fut maximale, on nota un pic de phytoplancton et de zooplancton qui n'existait pas dans le témoin. WALSH et al. l'attribuent à la décomposition des plantes mortes qui fournissent au milieu des éléments nutritifs disponibles. A ce moment 94 % de la production d'oxygène dans la mare contaminée était due au phytoplancton contre 25 % au plus dans le témoin. Dès que les charas ont recommencé à pousser, le deuxième mois, les pics de plancton ont disparus. On a là un exemple-type d'effets secondaires d'un traitement sur la communauté biologique dans son ensemble : il ne s'agit pas ici de toxicité mais d'une rupture de l'équilibre naturel. Le temps de réponse est donc un paramètre mesurable mais en général très spécifique, relatif à un organisme donné, pour un polluant donné.

Les effets d'une pollution chronique et la réponse de l'estuaire sont mal connus, nous discuterons plus loin ce point à propos des doses létales chroniques beaucoup plus faibles que les doses aiguës sur quelques jours.

Tableau III.7 - Contamination et décontamination, exemples :

A - LOWE et al., 1971, Exposition de *Crassostrea virginica* au mélange DDT + toxaphène + parathion, et à chaque pesticide individuellement. Accumulation dans l'huître en mg/kg.

Temps écoulé depuis le début de la contamination	Type de pesticide	Contamination			Décontamination	
		12 semaines	24 semaines	36 semaines*	40 semaines	48 semaines
mélange 0,001 mg/l DDT + 0,001 mg/l toxaphène + 0,001 mg/l parathion	DDT toxaphène parathion	24 1,0 0,12	90 30 0,36	42 9,0 0,07	17,4 3,0 ND	0,017 ND ND
0,0006 mg/l DDT	DDT	75	86	53	-	0,16
0,0007 mg/l toxaphène	toxaphène	20	23	8	-	-
0,0008 mg/ parathion	parathion	0,24	0,24	0,082	-	-

* Arrêt contamination et début décontamination dans de l'eau sans pesticide.

B - WALSH et al., 1971, Contamination provoquée (dichlobénil), Floride. Accumulation dans la mare en mg/kg et mg/l.

Temps écoulé après application	1 jour	7 jours	14 jours	28. jours	64 jours
eau*	0,836	0,221	0,046	0,012	0,001
sédiment	0,526	0,212	0,162	0,022	0,004
<i>chara</i> sp.	1,16	0,670	0,191	0,080	ND
<i>orthemis</i> sp.	1,36	0,53	0,05	ND	ND
Plancton	7,2	1,25	0,88	0,31	ND
Gambusie (<i>Gambusia affinis</i>)	10,9	3,0	0,82	0,34	ND
<i>Hialella azteca</i>	0,210	0,223	0,060	ND	ND

*Concentration initiale après traitement : 0,001 mg/l. ND : non détecté.

C - BORTHWICK et al., 1973, Contamination provoquée (mirex) Caroline du Sud. Pourcentage de mirex trouvé dans les organismes estuariens après trois applications espacées du pesticide.

Temps écoulé après application	0 - 10 semaines	10 - 20 semaines	20 - 30 semaines
1ère application	37	36	18
2ème application	22	9	-
3ème application	28	12	2
Moyenne	28	17	8

Tableau III.7 (Suite) :

D - BUTLER, 1971, Contamination pendant 5 jours et décontamination de deux lammellibranches par plusieurs pesticides (a) *Mya arenaria* (b) *Mercenaria mercenaria*
Teneurs en résidus en 10^{-6} g/kg.

Temps écoulé depuis le début de la contamination	Contamination		Décontamination			
	5 jours		12 jours		20 jours	
Concentrations lors de la contamination en 10^{-6} g/l	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Aldrin 0,5	2300	190	290	120	22	70
DDT 0,1	880	126	200	36	47	18
Dieldrin 0,5	870	380	20	40	10	12
Endrin 0,5	620	240	10	42	ND	25
Heptachlor 0,5	1300	110	90	26	10	ND
Lindane 5	200	63	10	ND	ND	ND
Metoxychlor	1500	470	ND	43	ND	ND

Rétablissement de l'estuaire

Parallèlement au temps de réponse on peut définir un temps de rétablissement après lequel l'estuaire retrouve ses conditions initiales. Bien que ce concept soit important on a peu l'occasion de l'employer, faute d'études du niveau de base antérieur à la pollution. De plus le temps de rétablissement sera comme le temps de réponse, différent suivant les espèces. Nous verrons plus loin les temps de réponse et les temps de rétablissement déterminés par les essais biologiques. La décontamination de l'estuaire peut s'effectuer de plusieurs façons : dégradation naturelle ; sortie de l'estuaire des différents vecteurs du polluants (eau, organismes, suspensions et sédiments pollués) ; enfin enfouissement du sédiment pollué assez profondément pour que le polluant ne soit pas recyclé ni par le benthos ni par l'action des courants.

Dans le cas d'une pollution ponctuelle dans le temps, la décroissance de la contamination sera souvent fonction de la persistance du polluant et de son mode d'application dans le milieu estuarien. Ainsi BORTHWICK et al. (1973) (tableau III.7) ont-ils remarqué une décontamination relativement lente de l'estuaire, encore 17 % des organismes estuariens contenaient des résidus de mirex 10 à 20 semaines après l'application (tableau III.7). Ceci est peut être dû au fait que le mirex était appliqué sous forme d'appât contaminé répandu sur les bords de l'estuaire. Il est ainsi très résistant au lessivage, en effet seulement 50 % du pesticide disparaît après un séjour de l'appât pendant 6 mois dans un courant d'eau de mer (LOWE et al., 1971). Dans l'expérience de WALSH et al. (tableau III.7) la

décontamination après le traitement à l'herbicide est plus rapide puisqu'au bout de 64 jours il n'y a pratiquement plus de résidu mesurable.

Le temps de rétablissement après un traitement au DDT a été de quelques mois pour les poissons (CROKER et WILSON, 1965) après une mortalité massive.

Le temps de rétablissement à la suite de pollutions chroniques est beaucoup plus long. Cependant aux Etats-Unis, après les restrictions d'emploi des pesticides, on peut observer une amélioration : BUTLER (1973) note une nette diminution générale des résidus de DDT entre les années 1966-1967 et l'année 1971 (voir tableau III.4). L'exemple de la Caroline du Nord est net : la proportion d'huîtres ayant une teneur en DDT supérieure à 0,01 mg/kg a décru régulièrement de 90 % en 1967 à 30 % en 1971. BUTLER attribue cette amélioration à la diminution d'une ou plusieurs sources de DDT dans les estuaires mais sans déterminer laquelle.

Un exemple de l'effet salulaire des crues sur un estuaire soumis à une pollution chronique est cité par BUTLER (1971). A la suite d'une grosse pluie tropicale une crue violente a envahi l'estuaire de Tres Palacios au Texas, évacuant le stock de DDT accumulé; la teneur dans les huîtres a considérablement diminué et n'a repris sa valeur initiale qu'après un an, les apports provenant des terres agricoles de cette région n'ayant pas cessé.

III.4 - EFFET SUR LES ORGANISMES ESTUARIENS

III.4.1 - Généralités

Les effets sur les organismes estuariens sont généralement étudiés de trois façons :

Prélèvement in-situ des espèces ayant subis des effets toxiques (en général la mort) suivis d'analyses de résidus dans ces organismes. Ce type d'étude ne permet pas de différencier les effets de pollutions simultanées. C'est le cas de certaines mortalités massives signalées en mer d'Irlande. Par ailleurs, les organismes morts sur lesquels on se base quelquefois pour déterminer des teneurs léthales en résidus ne sont souvent pas représentatifs de l'ensemble des organismes atteints par le polluant. En effet celui-ci peut agir à des doses subléthales entraînant des changements de comportements des organismes, des pertes d'équilibre, paralysie etc... qu'on perçoit plus difficilement qu'une mortalité massive. Ces spécimens affaiblis deviennent alors une proie facile pour les organismes des niveaux trophiques supérieurs.

Les essais biologiques sont universellement adoptés pour juger des effets toxiques des polluants. On peut ainsi changer les concentrations des polluants, les durées d'exposition, certaines conditions d'environnement comme la température et la salinité. On peut également effectuer des études précises et très utiles sur les effets pathologiques ainsi que sur la décontamination des espèces placées dans un milieu à nouveau sain.

Ces essais sont très maniables mais en général ils ne correspondent que de très loin aux conditions naturelles (variation de salinité, courants, compétition etc...). Particulièrement, il est difficile de reconstituer au laboratoire une chaîne trophique complète, ou des recyclages du type: organisme A + détritus + sédiment + organisme B, etc... Les valeurs de toxicité trouvées lors des bioessais sont

donc seulement indicatives de la vulnérabilité de chaque espèce envers les différents polluants. Une catégorie de bioessais tend de plus en plus à étudier le comportement des organismes soumis à la pollution, par exemple la capacité d'éviter le polluant ou de choisir entre deux concentrations, le choix de conditions d'environnement nouvelles (température, salinité) sous l'effet de la pollution etc...

La contamination provoquée et surveillée du milieu. Nous avons déjà vu ce type d'expérience qui permet d'étudier in-situ la réponse du milieu estuarien à une pollution donnée, en général analogue à celle existant déjà dans les estuaires. Bien sûr, afin de ne pas introduire sans raison un polluant dangereux on a limité ces contaminations volontaires aux traitements des estuaires par les pesticides, mais on peut penser qu'il ne serait pas inutile d'effectuer des essais analogues avec des PCB par exemple.

La totalité des essais et des expériences de contamination que nous avons trouvés dans la littérature scientifique a été effectuée aux Etats-Unis, particulièrement au Laboratoire de l'Environmental Protection Agency à Gulf Breeze, Floride, spécialisé depuis plus de 10 ans dans l'étude des effets des polluants chimiques organiques sur les estuaires. Si les exemples de comportement des polluants dans l'estuaire, de concentrations dans la chaîne alimentaire etc..., que nous avons donnés précédemment sont largement extrapolables aux estuaires tempérés français et européens, les espèces choisies par les Américains sont en général différentes des espèces européennes. Néanmoins les familles seront les mêmes sinon les genres et compte tenu des restrictions que nous avons faites sur les valeurs absolues de toxicité observées, les conclusions des essais et les toxicités relatives sont sans doute extrapolables à l'Europe.

En France, depuis quelques années, le CERBOM de Nice poursuit un programme d'essais de toxicités aiguës de divers polluants (détergents, hydrocarbures, pesticides, etc...) sur des organismes marins et des chaînes trophodynamiques repères. Bien que ces recherches ne soient pas spécifiquement estuariennes elles sont d'un grand intérêt pour les études de pollution en Europe (AUBERT et al. 1969 ; AUBERT, 1968 et 1972 ; DONNIER, 1972).

Etant donné que les pesticides sont spécialement conçus pour agir sur les herbes, les insectes etc..., il est évident qu'ils pourront avoir des effets nocifs sur les espèces analogues vivant dans l'estuaire comme le phytoplancton, les arthropodes etc... On a donc d'abord étudié ces espèces, mais dans la mesure où d'autres organismes non visés par les traitements étaient pourtant touchés, comme les poissons, on les a également inclus dans les essais. Enfin certaines espèces d'intérêt économique important comme les huîtres, les myes, les clams, et les crevettes ont fait l'objet d'études poussées. Nous ne traiterons pas ici en détail de la pathologie des organismes contaminés souvent étudiée lors des essais. Nous ne garderons que la notion de dose subléthale pour laquelle il y a des lésions de certains tissus ou une baisse des défenses de l'organisme. On trouvera une bonne discussion de la validité des bioessais dans les travaux de BUTLER.

III.4.2 - Tests de toxicité aiguë

Les résultats sont généralement donnés en teneur léthale à laquelle 50 % des spécimens soumis au test meurent en un temps donné, souvent 48 h ; on note alors

LC₅₀ 48 h. On trouve parfois LC₁₀₀ 96 h, signifiant 100 % de mortalité en 96 h. Pour les espèces où l'effet du polluant n'est pas la mort mais une certaine réponse, par exemple réduction significative de la croissance (cas des huîtres et des ciliés), on note alors EC₁₀ 48 h. Les résultats de ces tests sont donnés aux tableaux III.8 et III.9

Tableau III.8 - Tests de toxicité aiguë de pesticides et de PCB en 10⁻⁶ g/l sur quelques organismes estuariens.

(1) insecticides	Crevettes LC ₅₀ 48 h.	Poissons LC ₅₀ 48 h	Huîtres LC ₅₀ 96 h	Cilié [6] LC ₅₀ 96 h	Zooplancton[7] LC ₁₀₀ 24 h		
					(7a)	(7b)	(7c)
<u>Phosphorés</u>							
Durban	0,2 [1] 3,2 [8]	3,2 [1] 4000 [8]	270 [1]				
Parathion	0,2 [1]	15 [1]	≈ 1000 [1]				
Méthyl parathion	2-7 [5]						
Malathion	33-285 [5]	2000 [8]					
Baytex	0,03 [2]				8	2000	1,3
<u>Chlorés</u>							
DDT	1-6 [2] 0,7 [8]	2,8 [1] 42 [8]	10 [1]		250	1000	0,2
Toxaphène	1-6 [2]	28 [1]	38 [1]				
Landrin	4,2 [1]	3200 [1]	> 1000 [1]				
Endrin	1,7-12 [5]	7 [8]			60	2,6	26
Heptachlor	8-440 [5]						
Mirex	100 [9]			1,0			
<u>Carbamate</u>							
Sevin	380 [8]	> 10 000 [8]					
(2) Herbicides							
	Crevettes EC ₅₀ 48 h	Poissons EC ₅₀ 48 h	Huîtres EC ₅₀ 96 h	Cilié (6) EC ₅₀ 96 h			
Igran	> 1000 [1]	≈ 1000 [1]	1000 [1]				
2,4,D	>10000 [8]	7000 [8]	3750 [3]				
Weed-B-gon	> 1000 [1]	>100000 [1]	190 [1]				
(3) Fongicide							
Delan	150 [1]	10 [1]	8,6 [1]				
(4) PCB							
Aroclor 1254	10-100 [4]	100 [3]	10 [4]	1			
Aroclor 1248				1000			
Aroclor 1260				1000			

(tableau III.8, suite) Références :

- [1] LOWE, 1969, cité par DUKE, 1969 - Les espèces choisies sont *Penaeus* sp., *Fundulus similis*, *Crassostrea virginica*.
- [2] BUTLER et SPRINGER, 1966, cité par WALSH, 1972, sur *Penaeus aztecus* et *Penaeus duorarum*.
- [3] BUTLER, 1964 in WALSH, 1972 sur *Crassostrea virginica*.
- [4] DUKE, LOWE et WILSON, 1970 sur *Penaeus duorarum*, *Lagodon rhomboïdes* et *Crassostrea virginica*.
- [5] EISLER, 1969 et WALSH, 1972, sur *Crangon septemspinosa* (EC₅₀ 96 h) et *Palaemonetes vulgaris*.
- [6] COOLEY, KETNER, FORESTER, 1972 et 1973 sur *Tetrahymena pyriformis*.
- [7] RUBER, 1963 et WALSH, 1972,(a) *Microcyclops bicolor*, (b) *Ostracoda vidua* (c) *Ceriodaphnia quadrangula*.
- [8] HANSEN et al., 1972 et 1973 sur *Palaemonetes pugio* et *Gambusia affinis*.
- [9] LOWE J.I., WILSON P.D., DAVISON R.B., 1970.

La vulnérabilité observée des espèces est très variée d'un type d'organisme à un autre et d'un pesticide à un autre. Il est pratiquement impossible d'extrapoler les toxicités de certains pesticides ou PCB à l'ensemble de leur groupe. Parmi les insecticides phosphorés le Baytex est 1000 à 10 000 fois plus toxique envers les crevettes que le malathion et pour les insecticides chlorés, le DDT est 10 à 400 fois plus toxique que l'heptachlor. L'étalement des doses toxiques peut être dû au rôle de la plus ou moins grande maturité des organismes. En règle générale les spécimens jeunes seront beaucoup plus sensibles que les adultes. Les herbicides essayés au tableau III.8 sont beaucoup moins toxiques que les autres pesticides quelle que soit la catégorie des animaux. Il faut noter la grande toxicité des PCB - Aroclor 1248 - 1254 et 1260 - pratiquement aussi grande que celle du DDT. Le mirex est sans doute très toxique mais la dose létale correspondante est difficile à définir car durant les tests ce produit n'est pas en solution : ce sont les grains de maïs broyés contaminés qu'on donne comme nourriture ; LOWE et al. (1971) rapportent qu'une particule contaminée suffit pour tuer une crevette.

*Les crevettes sont parmi les organismes les plus sensibles aux pesticides et aux PCB dans l'estuaire; viennent ensuite les poissons puis les huîtres. Ces dernières ont un comportement très particulier : elles réagissent très vite à la pollution et concentrent aussitôt le polluant jusqu'à 100 000 fois par rapport à la teneur initiale de l'eau. LOWE et al. (1972) citent les facteurs de concentrations suivants pour l'huître *Crassostrea virginica* : 76 000 pour 1 ppb de DDT, 85 000 pour 5 ppb Aroclor 1254, 100 000 pour 1 ppb Aroclor 1260, pendant 24 semaines. Par contre elles peuvent supporter ces grandes concentrations de résidus relativement facilement. Cette propriété de l'huître de concentrer énormément les polluants, beaucoup plus que les autres organismes (voir § III.3.1) fait d'elle une espèce particulièrement utile pour la détection des traces de pollution estuarienne par les polluants organiques. Sa réponse est très rapide, d'une grande amplitude et*

généralement linéaire en fonction du temps. La figure III.2 donne un bon exemple de ce comportement.

Tableau III.9 - Toxicité aiguë de 240 pesticides sur la faune estuarienne (BUTLER, 1971)

	Pesticides sans effets à des concentrations supérieures à 1,0 mg/l	Pesticides toxiques pour 20 % de la population testée		
		1,0-0,1 mg/l	0,1-0,01 mg/l	0,01-0,001 mg/l
Poissons	46 %	16 %	28 %	10 %
Crevettes	33 %	14 %	33 %	20 %
Huîtres	41 %	21 %	33 %	5 %

D'autres organismes concentrent beaucoup les polluants lors des essais. HANSEN et al. (1971) citent un facteur de concentration de 37 000 pour les poissons (*Leiostromus xanthurus* et *Lagodon rhomboides*), contaminés à l'Aroclor 1254; des valeurs analogues ont été notées pour le DDT. Les organismes les plus simples concentrent généralement moins les polluants : X 100 à X 1000 pour le DDT dans le phytoplancton, (WALSH, 1972).

La réponse du zooplancton aux doses massives de polluants est intéressante car la sensibilité des espèces testées, *Microcyclops*, *Ostracoda* et *Ceriodaphnia*, est très différente et en plus varie avec l'insecticide. Ainsi *Ostracoda vidua* est 1000 fois plus sensible à l'endrin que les deux autres, et *Ceriodaphnia* est la plus sensible envers le DDT (tableau III.8). Même au sein d'un même groupe d'organismes on a donc des réponses très variées ce qui interdit a priori les généralisations et conduit à multiplier les tests.

Les tests, sur les algues unicellulaires sont plus rares. Nous donnons au tableau III.10 les concentrations d'herbicides réduisant la croissance de quelques espèces caractéristiques de phytoplancton (d'après HOLLISTER et WALSH, 1973, et WALSH, 1972). Les rhodophycées et les chrysophycées sont généralement plus sensibles que les chlorophycées et les bacillariophycées, mais on note encore une fois des différences importantes de sensibilité d'une espèce à l'autre. Parmi les herbicides utilisés le 2,4 D et le dichlobenil sont les moins toxiques puis le chlorambène. Les dérivés d'urée ou de triazine sont extrêmement toxiques (10 à 100 ppb) envers les algues unicellulaires. Ces auteurs ont également remarqué de grandes différences de toxicité suivant la forme chimique de l'herbicide : par exemple le chlorambène est beaucoup plus toxique sous la forme méthyl-ester ($EC_{50} = 2,5$ ppm pour *Chlorococum* sp.) que l'acide technique ($EC_{50} = 50$ ppm) et que le sel d'ammonium ($EC_{50} = 4000$ ppm).

Les herbicides ne sont pas les seuls polluants à réduire la photosynthèse des algues unicellulaires, WURSTER (1968) a bien mis en évidence une diminution de celle de la diatomée estuarienne *Skeletonema costatum* pour une teneur de 10 ppb de DDT.

Tableau III.10 - Effet des herbicides sur les algues unicellulaires
(HOLLISTER T.A., WALSH G.E., 1973 ; WALSH G.E., 1972).

Concentration efficace réduisant l'évolution de l'oxygène dans 50 % des cultures algales, en 10^{-6} g/l.

	Composés urée		Triazine		2,4 D		Chlorambène		dichlobenil
	neburon (acide)	diuron (acide)	atrazine (acide)	ametrine (acide)	acide	(B.E.E.)	sel NH ₄	méthyl- ester	
<u>Chlorophycées</u> *	23	22	104	31					
<i>chlorococum</i>	20	20	80	10	60000	100000	5,5.10 ⁶	3000	300 000
<i>chlorella</i>	22	19	143	32					
<i>d. tertiolecta</i> [1]	20	10	159	40	50000	100000	1,5.10 ⁶	2500	300 000
<u>Bacillariophytes</u> *	77	67	265	65					
<i>cyclotella nana</i>	11	39	84	55					
<i>n. inserta</i> [2]	124	93	460	97					
<u>Chrysophycées</u> *	24	13	92	11					
<i>isoch. galbana</i> [3]	20	10	100	10	60000	100000	5,5.10 ⁶	5000	250 000
<i>monoch.lutheri</i> [4]	12	18	77	14					
<i>ph. tricornutum</i> [5]	40	10	100	10	60000	20000	1,5.10 ⁶	3700	300 000
<u>Rhodophycées</u> *	24	24	79	35					
<i>par. orventum</i> [6]	24	24	79	35					

- [1] *Dunatiella tertiolecta* [2] *Navicula inserta* [3] *Isochrysis galbana*
 [4] *Monochrysis lutheri* [5] *Phaeodactylum tricornutum* [6] *Porphyridium cruentum*
 [7] *Eutoxyethanol ester*

* Valeurs moyennes

III.4.3 - Tests de toxicité chronique

La contamination chronique dans les estuaires est beaucoup plus importante que la contamination aiguë : en général l'estuaire est situé assez loin des sources directes de polluants qui arrivent sous forme diluée. Si ce n'est pas le cas la masse de l'estuaire dilue généralement le polluant.

De plus nous avons vu l'effet de rétention de l'estuaire vis-à-vis du polluant, particulièrement par adsorption sur les sédiments et par recyclage dans la chaîne alimentaire. Les pollutions chroniques - plusieurs semaines à quelques années - seront donc les plus courantes. Bien que les niveaux de teneurs en polluants soient en général faibles, les effets sur les organismes peuvent être à long terme aussi néfastes que ceux des pollutions aiguës.

Le tableau III.11 rend compte de quelques doses léthales à des périodes allant de 12 jours à 252 jours. La comparaison avec le tableau III.8 pour les mêmes polluants est édifiante. Ainsi, si une crevette adulte meurt après 2 jours d'exposition à 100 ppb d'Aroclor 1254, une concentration de 3,5 ppb, pendant 35 jours produira le même effet. La croissance de l'huître est réduite par une exposition à 10 ppb de DDT pendant 2 jours ou à 1 ppb pendant 252 jours. L'exemple de l'isobenzan est frappant : la dose léthale chronique pour une exposition de 284 heures est 100 fois plus faible que celle à 24 h. pour le même poisson.

Tableau III.11 - Tests de toxicité chronique de pesticides et de PCB sur quelques organismes estuariens (concentration en 10^{-6} g/l)

Réf.	produit	organisme	conc. test	Durée	effets
[1]	sevin	poisson (<i>Leiostomus xanthurus</i>)	100	5 mois	néant
[2]	isobenzan	poisson (<i>Leiostomus xanthurus</i>)	3 0,3 0,03	24 h 48 h 284 h	50 % mortalité de la population
[3]	carbaryl	Poisson (<i>Leiostomus xanthurus</i>)	0,1 1	5 mois 48 h	parasitose mortel
[4]	aroclor 1254	jeune crevette (<i>Penaeus duorarum</i>) jeune crabe (<i>Callinectes sapidus</i>)	5 5	20 j 20 j	72 % mortalité 5 % mortalité
[5]	aroclor 1254	jeune crevette (<i>Penaeus duorarum</i>) crevette adulte	1 3,5	15 j 35 j	50 % mortalité 50 % mortalité
[6]	aroclor 1254	huitre (<i>Crassostrea virginica</i>)	5 1	24 j 30 j	réduction 10 % croissance ; atrophie tissus sans effet
[7]	aroclor 1254	poisson (<i>Leiostomus xanthurus</i>) poisson (<i>Lagodon rhomboides</i>)	1 5 5	33-66 j 18-38 j 12-40 j	non toxique 50 % mortalité 50 % mortalité
[8]	mélange (DDT, toxaphène, parathion)	huître (<i>Crassostrea virginica</i>)	1+1+1	252 j	réduction, croissance, changement tissus, parasitose.
[8]	DDT	huître (<i>Crassostrea virginica</i>)	1	252 j	pas réduction croissance,
[8]	toxaphène	huître (<i>Crassostrea virginica</i>)	1	252 j	changement dans les tissus surtout pour le parathion
[8]	parathion	huître (<i>Crassostrea virginica</i>)	1	252 j	

[1] LOWE, 1967 et WALSH, 1971 ; [2] LOWE, 1966 et BUTLER, 1971 ; [3] LOWE, 1967 et BUTLER, 1971 ; [4] DUKE, LOWE, WILSON, 1970 ; [5] NIMMO et al., 1971 ; [6] LOWE, et al., 1972 ; [7] HANSEN et al., 1971 ; [8] LOWE et al., 1971.

Ces teneurs léthales se rapprochent déjà des niveaux de contamination de certaines régions polluées (grandes régions industrielles pour les PCB, régions très agricoles pour le DDT). De plus les tests de toxicité chronique ne prennent pas en ligne de compte la concentration du polluant dans la chaîne alimentaire et des animaux comme les oiseaux peuvent ainsi être atteints sans qu'il y ait des

effets dans les organismes des premiers niveaux. (RISEBROUGH et al., 1968). Vraisemblablement certains estuaires sont déjà assez contaminés pour qu'il y ait déjà des effets subléthaux ou même léthaux sur les espèces les plus sensibles.

III.4.4 - Effets des facteurs physico-chimiques

Il n'y a eu jusqu'ici que très peu d'études sur la toxicité en milieu estuarien, c'est-à-dire qui tiennent compte des variations périodiques de courant et de salinité et d'une façon générale des conditions d'environnement spécifiques aux estuaires. En particulier *il serait intéressant de voir si la toxicité est plus ou moins grande suivant la salinité, le pH ou l'oxygène dissous*. Les essais biologiques se pratiquent en général dans des conditions expérimentales de température et de salinité constantes (de l'ordre de 20 ‰ généralement) et seules quelques expériences ont été menées jusqu'ici en faisant varier ces paramètres.

WALSH (1971) a étudié l'effet de la salinité sur l'inhibition par divers herbicides du développement de l'algue unicellulaire *Chlorococcum* et sur la teneur en hydrates de carbone de cette espèce (tableau III.12). La salinité n'a pas d'effet sur l'inhibition du développement, les variations observées n'étant pas significatives. Par contre la réduction des teneurs en hydrates de carbone augmente avec les fortes salinités particulièrement dans les chrysohycées. Remarquons qu'une fois de plus les pesticides d'un même groupe chimique ont des toxicités variées (de 1 à 100 entre le diuron et le fenuron).

EISLER (1969, cité par WALSH, 1972) a montré que la salinité et la température avaient un effet très important sur la résistance des crevettes aux polluants (phosdrin et DDVP), celle-ci était plus élevée aux faibles salinités (< 18 ‰) qu'aux fortes salinités (> 24 ‰). Mais pour le DDT, endrin et heptachlor la relation était inverse, la résistance étant maximale à 36 ‰ et faible en-dessous de 12 ‰ ! Dans la même expérience EISLER montre qu'aux températures élevées (30°C) la mortalité est beaucoup plus élevée qu'aux faibles températures (10°C).

HANSEN et ses collaborateurs (voir HANSEN, 1972 ; HANSEN et al., 1973 ; HANSEN et al., 1972) ont effectué une série d'essais pour voir d'une part si certains organismes, crevettes et poissons, pouvaient faire la distinction entre deux eaux de contamination différente, d'autre part s'ils étaient affectés par le polluant dans leur choix de salinité. Les gambusies (*Gambusia affinis*) évitent pour 70 % des individus tous les pesticides présentés (DDT, dursban, malathion, Sevin et 2,4 D), sauf l'endrin, à une ou plusieurs concentrations inférieures à la dose létale LC_{50} 24 h. La capacité du poisson à chercher de l'eau non contaminée est donc certaine. Entre deux concentrations le poisson a dans la plupart des cas sélectionné la plus faible concentration en 2,4 D et en dursban mais la plus forte en DDT. Il n'est donc pas certain qu'en milieu naturel le poisson puisse éviter le pesticide. La crevette (*Palaemonetes pugio*) n'a presque pas évité l'eau contaminée, par contre elle était beaucoup plus sensible aux polluants. Ces deux particularités en font un des organismes les plus sensibles à la pollution par les pesticides. Dans une deuxième expérience, le gambusie placé dans de l'eau contaminée par le DDT se meut d'abord vers des salinités légèrement plus faibles que celles choisies en l'absence de pollution (7,8 ‰ contre 9,3 ‰) pour les faibles teneurs en DDT (0,1 ppb) ; aux plus fortes teneurs, 20 ppb, le poisson se déplace vers les

Tableau III.12 - Effet des herbicides sur les algues unicellulaires en fonction de la salinité, (WALSH G.E., GROW T.E., 1971).

A - Inhibition du développement de *Chlorococcum* sp.

herbicide	concentration efficace 10 ⁻⁶ g/l	salinités			
		5 ‰	10 ‰	20 ‰	30 ‰
diuron	1	12	10	13	11
	5	29	27	24	28
	10	62	66	59	61
neburon	7,5	9	9	12	10
	15	26	25	25	23
	30	71	65	60	68
monuron	10	11	11	10	12
	50	25	22	25	24
	100	52	57	62	54
fenuron	100	10	10	11	11
	500	26	28	29	24
	1000	71	74	69	68

B - Changements de la teneur en hydrates de carbone en % par rapport aux cultures sans herbicides, à diverses teneurs en herbicides réduisant la croissance de 10, 25 et 75 %.

salinités	chlorophytes (<i>Chlorococcum</i>)				chrysophytes (<i>Isochrysis galbana</i>)			
	5 ‰	10 ‰	20 ‰	30 ‰	5 ‰	10 ‰	20 ‰	30 ‰
% réduction croissante								
10	+ 1,6	+ 1,0	+ 1,9	+ 1,8	+ 7,3	+11,4	+ 9,9	+ 4,3
25	-20,2	-23,6	-27,7	-29,9	-11,6	-14,7	-14,9	-15,1
75	-49,1	-55,8	-58,1	-65,6	-25,1	-26,8	-36,6	-37,4

salinités moyennes (17,9 ‰). Le malathion ne provoque pas ces déplacements. HANSEN attribue ce comportement soit à une affection de la sensibilité nerveuse au stimulus, soit à un déplacement pour compenser un changement de la régulation osmotique dû au DDT.

Ces quelques données montrent bien toute l'importance des conditions de l'environnement sur la sensibilité et le comportement des organismes envers le polluant.

Les synergies n'ont fait l'objet que de quelques études. LOWE et al. (1971),

voir tableau III.7, n'ont pas trouvé un effet synergique de plusieurs pesticides sur l'huître. FERGUSON et BINGHAM (1966) cités par WALSH (1972) trouvent que lorsqu'on expose un gambusie à une combinaison de plusieurs pesticides, les mortalités provoquées sont supérieures à celles de chaque insecticide seul. Mais il s'agit là plus d'un effet additif que d'une synergie, la somme des effets de chaque insecticide excédant l'effet de la combinaison. Par contre un effet de synergie est sans doute provoqué par les hydrocarbures qui concentrent très facilement le DDT, réalisant une sorte d'extraction. (Le facteur de concentration est de l'ordre de 10^6 , (voir chapitre VI). Il est possible que cela favorise l'absorption du pesticide par certains organismes, particulièrement le plancton. Enfin FRIEND et TRAINER (1970) ont montré que des canetons exposés à des doses subléthales de PCB ont une résistance envers le virus de l'hépatite bien plus faible que celle des spécimens non contaminés. Cette forme de synergie est peut-être aussi présente dans le milieu estuarien. EHRLICH (1967, voir chapitre II) cite le cas du malathion sans danger pour l'homme car détruit par un enzyme spécifique, la carboxyesterase, mais qui peut devenir dangereux si cet enzyme est détruit par un autre pesticide organophosphaté.

III.4.5 - Rétablissement spécifique des organismes

Les essais biologiques sont généralement prolongés par une phase de décontamination pendant laquelle l'organisme est placé dans un milieu non pollué. On suit alors la diminution des teneurs en résidus et quelquefois le rétablissement physiologique de l'organisme.

Le meilleur exemple est celui des huîtres (LOVE et al., 1972) qui perdent leur résidu presque aussi vite qu'elles l'acquièrent. Dans l'exemple cité à la figure III.2 le rétablissement après 24 semaines de contamination a été de 28 semaines environ. Dans une autre expérience LOWE et al. (1971) ont exposé l'huître *Crassostrea virginica* à un mélange de trois pesticides pendant 36 semaines (tableau III.7). Le parathion ne s'étant presque pas concentré dans l'huître, la décontamination pour ce polluant a duré moins d'un mois. Pour le DDT, beaucoup plus concentré le retour aux conditions initiales tant pour la teneur en résidus que pour l'état des tissus affectés s'est effectué en 12 semaines. Dans l'expérience de BUTLER (voir tableau III.5) sur deux autres lamellibranches, *Mercenaria mercenaria* et *Mya arenaria* après un test de toxicité de 5 jours, la décontamination était complète après 15 jours pour l'endrin, l'heptachlor, le lindane et le metoxychlor, et réalisée à 90 % pour l'aldrin, le DDT et le dieldrin.

Les poissons ont des temps de rétablissement du même ordre. HANSEN et WILSON (1970), après une décontamination de 8 semaines suivant une contamination de 5 semaines, ne trouvaient plus que 13 % et 22 % de résidus de DDT dans *Lagodon rhomboides* et *Micropogon undulatus* par rapport aux maximums observés. Les mêmes observations ont été faites par HANSEN et al. (1971) pour la contamination par l'Aroclor 1254. Mais dans cette expérience un certain nombre de poissons ayant survécu à une dose de 5 ppb d'Aroclor 1254 pendant 14 jours sont morts pendant la décontamination. C'est un exemple des effets toxiques retardés quelquefois observés lors des essais biologiques.

Lors de la contamination provoquée d'une mare côtière par le dichlobenil (voir tableau III.7) WALSH a analysé les résidus dans un certain nombre d'organismes-

mes; au bout de 28 jours la plupart des espèces avaient perdu 95 % des résidus fixés dès le premier jour après le traitement de la mare.

Les organismes contaminés par des doses subléthales peuvent donc généralement retrouver leur niveau antérieur lorsqu'ils sont placés dans un milieu non pollué. *Le temps de rétablissement est en général proportionnel au temps de contamination et lui est légèrement supérieur.* Ce phénomène peut expliquer une certaine résistance du milieu à la pollution par les pesticides et PCB particulièrement dans le cas de pollutions aiguës comme celles provoquées par BORTHWICK et al., CROKER et WILSON etc...

III.5 - CONCLUSIONS

Elles sont de deux types, d'une part des conclusions spécifiques sur les effets constatés des pesticides et des PCB sur les estuaires, d'autre part des conclusions méthodologiques sur la façon d'aborder le problème, et les lacunes des connaissances. Ces dernières seront principalement traitées au chapitre VII. Voici les principaux points que nous avons pu mettre en évidence.

III.5.1 - Origine et transport des polluants à l'estuaire (figure III.4)

- La principale origine des pesticides, surtout du DDT, est le traitement des zones agricoles : le lessivage des terrains entraîne les polluants jusqu'à l'estuaire, soit directement, soit par l'intermédiaire des rivières. Certains pesticides particuliers proviennent du traitement direct des estuaires où de leurs zones marginales par des herbicides ou des insecticides. Les PCB par contre proviennent essentiellement des rejets ou des fuites industrielles dans les rivières via les égouts ou dans l'estuaire lui-même lors du déversement de déchets solides.

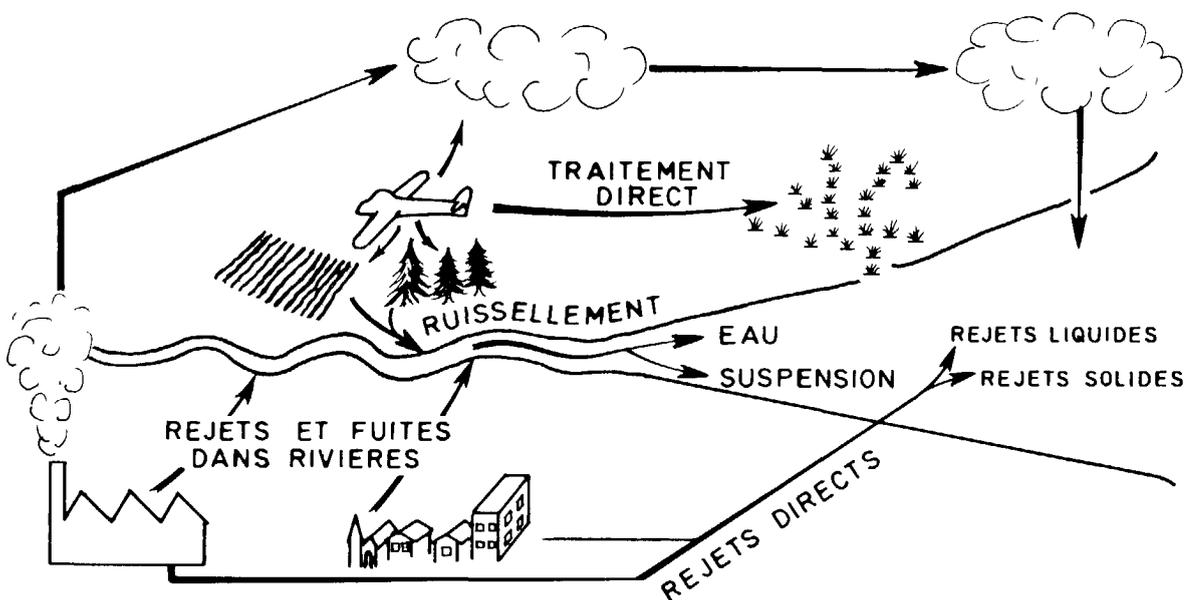


Figure III.4. Schéma des apports de pesticides et hydrocarbures halogénés à l'estuaire.

- Le transport à l'estuaire se fait par la phase soluble, par la phase en suspension qui contient généralement 10^4 fois plus de résidus que l'eau, et par les hydrocarbures dans lesquels le DDT est 10^6 fois plus soluble. Ces phénomènes sont importants en ce qui concerne le bilan des apports puisque, si on considère une turbidité moyenne analogue à celle des fleuves en milieu tempéré (100 mg/l); la moitié du polluant peut être apportée à l'estuaire par les suspensions. Mais cette concentration dans la phase solide est surtout importante pour l'impact sur l'estuaire : du fait de leurs fortes teneurs en polluants, les suspensions pourront contaminer très facilement certains organismes ; de plus elles séjournent beaucoup plus longtemps dans l'estuaire que les eaux. Ces fortes teneurs sont dues à la grande adsorption des polluants organiques surtout du DDT, sur les argiles et les particules organiques, alors que la désorption est très faible.

III.5.2 - Comportement dans l'estuaire (voir figure III.5)

Le polluant arrivant dans l'estuaire peut se comporter de trois façons :

- transit direct sans interaction avec le sédiment ou les organismes. Il est faible en raison de la réactivité du polluant en solution avec ces deux ensembles et du fait de la sédimentation des particules en suspension.

- entrée dans la chaîne alimentaire. Elle peut se faire aux niveaux trophiques inférieurs et moyens, soit par filtration de l'eau contaminée, soit par ingestion des particules en suspension ou sédimentées. *Le benthos joue un rôle important car il peut recycler des résidus fixés dans les sédiments sans que l'eau soit très contaminée. Certains mollusques peuvent concentrer de grandes quantités de résidus à partir de l'eau même si les teneurs n'y sont pas détectables. Les facteurs de concentrations du DDT par rapport à l'eau atteignent 100 000 pour les huîtres et 10 000 pour certains poissons.*

Pour les espèces benthiques se nourrissant sur le sédiment, les facteurs de concentrations par rapport à l'eau n'ont donc pas de signification. *Les facteurs de concentrations varient avec chaque espèce mais aussi avec chaque polluant. Les restes des organismes contaminés sont repris dans la chaîne alimentaire ou rejoignent le sédiment.*

- incorporation aux sédiments de l'estuaire. La particule en suspension contaminée, organique ou non, peut sédimenter. Comme la dégradation chimique et microbienne des pesticides et PCB est lente (4 à 5 ans de demi-vie pour le DDT) le polluant présent dans les sédiments sera longtemps disponible à moins d'être enfoui assez profondément pour échapper à l'action du benthos - particulièrement des organismes fouisseurs - ou à une remise en suspension naturelle ou artificielle (dragage).

Une fois dans la chaîne alimentaire estuarienne les résidus vont se transmettre d'un niveau trophique à un autre. Comme les pesticides, surtout les hydrocarbures chlorés, et les PCB sont beaucoup plus solubles dans les lipides que dans l'eau, ils vont s'accumuler dans les graisses et aux niveaux suivants les organismes auront une teneur plus élevée en résidu. Les teneurs croissent souvent d'un facteur 10 d'un niveau trophique au suivant. Cette amplification des teneurs peut donner lieu à des effets toxiques dans les niveaux trophiques supérieurs, par

exemple les oiseaux, sans qu'il y ait d'effets graves aux niveaux inférieurs.

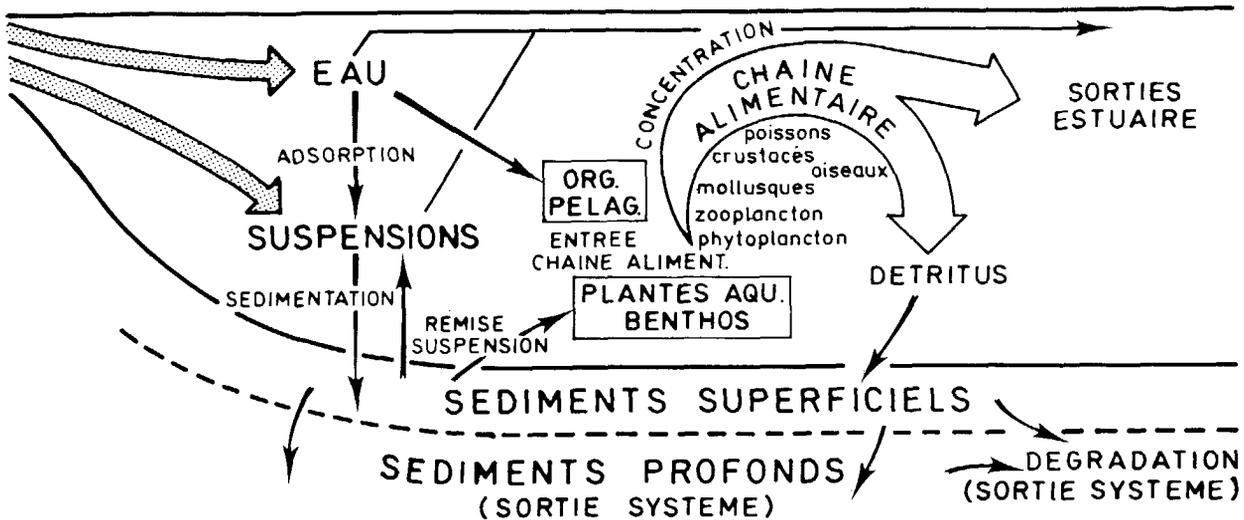


Figure III.5. Schéma du comportement des pesticides et des hydrocarbures halogénés dans un estuaire.

III.5.3 - Effets sur les organismes estuariens

Les pesticides et les PCB ont des effets nocifs sur tous les organismes de l'estuaire : ciliés, phytoplancton, zooplancton, mollusques, crustacés, poissons et également sur les plantes vasculaires. Ces effets sont extrêmement variés et dépendent de trois facteurs : organisme considéré et son état de maturité ; type de pesticide ; temps d'exposition. De plus la notion même de concentration létale et efficace est très subjective : certains organismes soumis à des teneurs sublétales présentent des modifications importantes du comportement (perte d'équilibre, paralysie, nouveau choix de conditions d'environnement etc...) qui peuvent les affaiblir face aux prédateurs. C'est le cas généralement des crustacés. Les doses sublétales peuvent aussi amoindrir la résistance des organismes face aux virus ou aux parasites. On estime généralement les concentrations létales par des essais de toxicité mais ceux-ci reproduisent mal les conditions estuariennes, aussi ces concentrations ne sont-elles qu'indicatives et relatives. Il ressort néanmoins quelques points importants.

Les crevettes sont les organismes estuariens les plus sensibles aux polluants particulièrement les individus jeunes. Cette constatation est importante car un grand nombre d'espèces de crevettes se reproduisent dans les estuaires. Viennent ensuite les poissons et les huîtres, souvent 10 à 100 fois moins sensibles que les crevettes. Cependant il est difficile de généraliser : les sensibilités d'organismes d'un même groupe taxonomique sont souvent très différentes, et seules les espèces de même famille ont des sensibilités semblables.

Les produits les plus toxiques envers les crevettes sont le DDT, le dursban, le parathion, l'Aroclor 1254, le toxaphène, l'endrin ; puis le mirex, le delban, le malathion ; enfin le 2,4 D et l'igan. Cet ordre est général mais peut différer

légèrement pour un autre groupe. Les toxicités d'un polluant à un autre peuvent différer d'un facteur 10 000. Un grand nombre de pesticides sont cependant peu nocifs même à des concentrations de 1 mg/l (voir tableau III.9).

Les doses léthales chroniques - exposition de plusieurs semaines ou plusieurs mois - sont souvent de 10 à 100 fois plus faibles que les doses léthales aiguës observées lors d'une contamination de 2 à 4 jours. Il serait intéressant d'étudier les effets à long terme sur plusieurs années, certains estuaires étant faiblement pollués depuis longtemps.

Les herbicides affectent très nettement le développement du phytoplancton et sa teneur en hydrate de carbone. Les plus toxiques sont les dérivés d'urée et de triazine, les moins toxiques sont le 2,4 d et le dichlobenil. Ces toxicités dépendent beaucoup de la forme chimique sous laquelle le polluant est introduit dans le milieu estuarien.

On ne connaît presque pas l'effet des conditions estuariennes - particulièrement de la salinité - sur la toxicité des polluants. Certains pesticides comme le DDT sont mieux tolérés par les poissons aux fortes salinités, d'autres aux faibles salinités et la réduction des teneurs en hydrate de carbone du phytoplancton est plus importante aux fortes salinités. Il est difficile sur ces quelques études de déterminer un comportement général des pesticides et des PCB. Quelques exemples de synergies ont été cités - par exemple avec les solvants comme les hydrocarbures - mais ce problème n'a pas fait non plus l'objet d'études approfondies.

III.5.4 - Rétablissement du milieu estuarien après une pollution

Après arrêt de la contamination la plupart des organismes estuariens reperdent leurs résidus en pesticides ou en PCB. D'après les essais biologiques deux types de comportement se dégagent :

- les huîtres assimilent le polluant de façon linéaire, proportionnelle au temps d'exposition. La décontamination est complète au bout d'un temps légèrement supérieur au temps d'exposition ;

- les poissons atteignent un palier de contamination dépendant généralement de la teneur en polluant, la décontamination est plus lente que celle des huîtres. Quelquefois, il peut même y avoir mortalité retardée plusieurs jours après l'arrêt de la contamination.

Si l'on considère l'estuaire dans son ensemble le temps de rétablissement après une pollution ponctuelle ou après arrêt d'une pollution chronique, dépendra à la fois de la décontamination spécifique de chaque organisme et de la rétention plus ou moins grande du polluant dans l'estuaire. Cette rétention peut s'effectuer dans les sédiments et dans les organismes vivants. Vu la faible dégradation des polluants considérés, elle sera fonction de l'évacuation naturelle des sédiments et des organismes contaminés hors de l'estuaire, ou de la sédimentation "définitive" des particules, c'est-à-dire en l'absence de tout remaniement ultérieur.

- Cas d'une pollution aiguë. Il y a peu de contamination des sédiments et le recyclage biologique est limité. Le rétablissement des conditions initiales de la communauté biologique est de quelques semaines à plusieurs mois et dépend particulièrement du mode de contamination de l'estuaire (le rétablissement sera plus

rapide dans le cas d'une contamination de l'eau que dans le cas d'un traitement des marges de l'estuaire).

- Cas d'une pollution chronique. Les sédiments sont contaminés, et accumulent une quantité importante de polluant surtout dans les zones de l'estuaire où la remise en suspension est faible. Le rétablissement est beaucoup plus lent et prend plusieurs années à moins qu'une chasse d'eau et de sédiments contaminés élimine une partie du stock de polluant, par exemple lors d'une crue violente.

BIBLIOGRAPHIE

AUBERT M., 1968

Etude des effets des pollutions chimiques sur le phytoplancton
Rev. Intern. Océanogr. Méd., X, p. 81-91.

AUBERT M., 1972

Pollutions chimiques et chaînes trophodynamiques marines
Rev. Intern. Océanogr. Méd., XXVIII, p. 9-25.

AUBERT M., CHARRA R., MALARA G., 1969

Etude de la toxicité de produits chimiques vis-à-vis de la chaîne biologique marine.

Rev. Intern. Océanogr. Méd., XIII-XIV, p. 45-71.

BOOKHOUT C.G., WILSON A.J., DUKE T.W., LOWE J.I., 1972

Effect of mirex on the larval development of two crabs.
Water, Air, Soil Pollution 1, p. 165-180.

BORTHWICK P.W., DUKE T.W., WILSON P.D., LOWE J.I., PATRICK J., OBERTHEN J.C., 1973
Accumulation and movement of mirex in selected estuaries of South Carolina, 1969-1971.

Pesticides Monitoring Journal, 7(1), p. 6-26.

BOURQUIN A.W., 1973

Estuarine microbes and organochlorine pesticides, a brief review.
Gulf Breeze Environmental Research Laboratory
Contrib. n° 165, U.S. E.P.A. Gulf Breeze, Florida.

BRISOU J., 1968

Action de quelques pesticides phosphorés sur des levures et une chlorelle.
Bordeaux Médical, 10, p. 1948-49.

BRISOU J., 1970

Contamination du littoral maritime et des fruits de mer par les pesticides.
Mededelingen faculteit Langbow Wetenschappen, 35, 2, p. 739-43.

BRISOU J., 1973

Recherches des pesticides chlorés dans les mammifères marins.

Ann. Soc. Sci. Nat. Charente Maritime, La Rochelle, V, 5-9, 385-6.

BRODTMANN N.V. Jr, 1970

Studies on the assimilation of 1, 1, 1, Trichloro 2, 2 bis (p-chlorophényl) éthane (DDT) by *Crassostrea virginica* Gmelin, Bull. Env. Contam. Toxicol., 5, 5, p. 455-62.

BUTLER P.A., 1965

Effects of herbicides on estuarine fauna.

in : 18ème Rencontre Annuelle, Southern Weed Conference
Janvier 1965, Dallas, Texas.

BUTLER P.A., 1966

The problem of pesticides in estuaries.

American Fisheries Society. Special Publication, 3, p. 110-15.

BUTLER P.A., 1966

Pesticides in the marine environment

J. Applied Ecology, 3 (suppl.) p. 253-59.

BUTLER P.A., 1967

Pesticides in the estuary.

in : Proceedings of the Marsh and Estuary Management Symposium.

Marsh and Estuary Management Symposium, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiane, juillet 1967, 252 p.

BUTLER P.A., 1969

The significance of DDT residues in estuarine fauna.

in : Chemical Fallout-Current Research on Persistent Pesticides. Chap. 9, p.205-20
Miller M.W., Berg G.G., Ed., 1969, Charles Thomas-Springfield, Illinois.

BUTLER P.A., 1971

Influence of pesticides on marine ecosystems.

Proceeding Royal Society London, Serie B, 177, p. 321-29.

BUTLER P.A., 1973

Organochlorine residues in estuarine mollusks, 1965-72

National pesticide monitoring program.

Pesticides Monitoring Journal, 6(4), p. 238-362.

CHAU A.S.Y., 1972

Analysis of chlorinated hydrocarbon pesticides in water and wastewaters

in : Methods used in water quality laboratories, Water Quality Division,
Inland Water Branch, Dept. of the Environment, Ottawa.

COOLEY N.R., KELTNER J.M., FORESTER J., 1972

Mirex and aroclor 1254 : Effect on and accumulation by *Tetrahymena pyriformis* strain W.

Journal of Protozoology, 19(4), p. 636-38.

COOLEY N.R., KELTNER J.M., FORESTER J., 1973

The polychlorinated biphenyls aroclor 1248 and 1260 : Effect on and accumulation by *Tetrahymena pyriformis* strain W.

Journal of Protozoology, 20(3), p. 443-45.

COPPAGE D.L., DUKE T.W., 1971

Effects of pesticides in estuaries along the Gulf and Southeast Atlantic coast

Proc. 2nd Gulf Coast Conf. mosquito suppression and wildlife management.

20-22 octobre 1971. New Orleans, Louisiane.

CROKER R.A., WILSON A.J. Jr., 1965

Kinetics and effects of DDT in a tidal ditch.

Trans. Am. Fish. Soc., 94, p. 152-59

DUKE T.W., LOWE J.L., WILSON A.J., 1970

A polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) in water sediment and biota of Escambia bay, Florida.

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 5(2), p. 171-80.

EDWARDS C.A., ADAMS R.S., 1970

Persistent pesticides in the environment

in : Critical Review in Environmental Control, 1, p. 7-67.

Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio.

EISLER R., 1969

Acute toxicity of insecticides to marine decapod crustaceans.

Crustaceana 16, p. 302-10.

EISLER R., GARDNER G.R., HENNEKEY R.J., LA ROCHE G., WALSH D.F., YEVICH P.P., 1972

Acute toxicology of sodium nitriloacetic acid (NTA) and NTA- containing detergents to marine organisms

Water Research, 6, p. 1009-27.

FOEHRENBACH J., 1972

Chlorinated pesticides in estuarine organisms.

Journal of Water Pollution Control Federation, 44(4), p. 619-24.

FRIEND M., TRAINER D.O., 1970

Polychlorinated biphenyl : Interaction with duck hepatitis virus.

Science, 170, p. 1314-16.

GEORGE J.L., DAISIE R.F., SPRINGER P.F., 1957

Effects on wildlife of aerial applications of strobane, DDT and BHC to tidal marshes in Delaware.

J. Wildlife Management 21, 1, p. 42-53.

HANSEN D.J., 1972

DDT and malathion : Effect on salinity selection by mosquitofish.

Transactions American Fisheries Society, 101(2), p. 346-50.

HANSEN D.J., MATHEWS E., NALL S.L., DUMAS D.P., 1972

Avoidance of pesticides by untrained mosquitofish, *Gambusia affinis*.

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 8(1), p. 46-51.

HANSEN D.J., PARRISH P.R., LOWE J.I., WILSON A.J., WILSON P.D., 1971

Chronic toxicity, uptake and retention of aroclor 1254 by two estuarine fishes.

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 6(2), p. 113-19.

HANSEN D.J., SCHIMMEL S.C., KELTNER J.M., 1973

Avoidance of pesticides by grass shrimp (*Palaemonetes pugio*)

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 9(3), p. 129-33.

HANSEN D.J., WILSON A.J., 1970

Significance of DDT residues from the estuary near Pensacola, Florida,

Pesticides Monitoring Journal, 4(2), p. 51-56.

HOLDEN A.V., 1970 a

Source of polychlorinated biphenyl contamination in the marine environment

Nature, 228, p. 1220-21.

HOLDEN A.V., 1970 b

International cooperative study of organochlorine pesticide residues in terrestrial and aquatic wildlife, 1967/1968

Pesticide Monitoring Journal, 4(3), p. 117-35.

HOLDEN A.V., 1972

Monitoring organochlorine contamination of the marine environment by analysis of residues in seals.

in : Marine Pollution and Sea Life

Fishing News Ed., West Buxton, Surrey.

HOLDEN A.V., 1973 a

Monitoring PCB in water and wildlife

in : PCB Conference II

Nat. Swedish Envir. Protection Bd Publ. 4ème PCB Conf. p. 13-23.

HOLDEN A.V., 1973 b

International cooperative study of organochlorine and mercury residues in wild life, 1969-1971

Pesticide Monitoring Journal, 7(1), p. 37-52.

HOLDEN A.V., TOPPING G., 1971-1972

Occurrence of specific pollutants in fish in the Forth and Tay estuaries.

Proceedings Royal Society England - Serie B, 71(14), p. 189-94.

HOLLISTER T.A., WALSH G.E., 1973

Differential responses of marine phytoplankton to herbicides : Oxygen evolution.

Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 9(5), p. 291-95.

JENSEN S., 1966

Report on a new chemical hazard.

New Scientist 32, 612.

JENSEN S., JOHNELS A.G., OLLSON M., GOTTERLIND G., 1969

DDT and PCB in marine animals from swedish waters.

Nature, 224, p. 247-50.

JU-CHANG H., CHENG-SUN L., 1970

Adsorption of pesticides by clay minerals.

Proc. American Society of Civil Engineers. Journal of the Sanitary Engineering Division, 7603, p. 1957-78.

KEITH J.O., HUNT E.G., 1966

Levels of insecticides residues in fish and wildlife in California.

Trans. North American Wildlife Resources. Conf. 31ème réunion, 14-16 mars 1966, p. 150-77.

KOEMAN J.H., TEN NOEVER DE BRAUW M.C., DEVOS R.H., 1969

Chlorinated biphenyls in fish, mussels, and birds from the river Rhine and the Netherlands coastal area.

Nature, 221, p. 1126-28.

LOWE J.I., PARRISH P.R., WILSON A.J., DUKE T.W., 1971

Effects of mirex on selected estuarine organisms.

In : Trans. 36 th North American Wildlife and Natural Resources Conference, mars 1971

Wildlife Management Institute, Wire Building, Washington DC 20 005.

LOWE J.I., PARRISH P.R., PATRICK J.M., FORESTER J., 1972

Effects of the polychlorinated biphenyl aroclor 1254 on the american oyster *Crassostrea virginica*.

Marine Biology, 17, p. 209-14.

- LOWE J.I., WILSON P.D., DAVISON R.B., 1970
Effects of mirex on crabs, shrimp and fish.
In : Progress Report Commercial Fisheries. Center for estuarine research Gulf Breeze, Florida. Fiscal Year 1969.
U.S. Department of Interior Circular 335, p. 22-23.
- LOWE J.I., WILSON P.D., RICK A.J., WILSON A.J., 1971
Chronic exposure of oysters to DDT, toxaphene and parathion.
Proceedings National Shellfisheries Association, 61, p. 71-9, juin 1971.
- MENZEL D.W., ANDERSON J., RANDTKE A., 1970
Marine phytoplankton vary in their response to chlorinated hydrocarbons
Science, 167, p. 1724-26.
- NASH R.G., WOOLSON E.A., 1967
Persistence of chlorinated hydrocarbons in soils.
Science, 157, p. 924-7.
- NIMMO D.R., BLACKMAN R.R., WILSON A.J., FORESTIER J., 1971 a
Toxicity and distribution of aroclor 1254 in the pink shrimp *Penaeus duorarum*
Marine Biology, 11(3), p. 191-7.
- NIMMO D.R., WILSON P.D., BLACKMAN R.R., WILSON A.J., 1971 b
Polychlorinated biphenyls absorbed from sediments by fiddler crabs and pink shrimp
Nature, 23(5297), p. 50-2.
- ODUM W.E., WOODWELL G.M., WURSTER C.F., 1969
DDT residues absorbed from organic detritus by fiddler crabs.
Science, 164, p. 576-7.
- PETERLE T.J., 1969
DDT in antarctic snow.
Nature, 224, p. 620.
- RAWLS C.K., 1965
Field tests of herbicide toxicity to certain estuarine animals
Chesapeake Sci. 6, p. 150-161.
- RISEBROUGH R.W., 1969
In Chemical fallout, M.W. Miller, G.G. Berg Ed. Thomas, Springfield, III.
- RISEBROUGH R.W. et al., 1967
Nature, 216, 589.
- RISEBROUGH P.W., RIECHE P., PEAKALL D.B., HERMAN S.G., KIRVEN M.N., 1968
Polychlorinated Biphenyls in the Global Ecosystem.
Nature, 220, p. 1098-1102.

ROBINSON J., RICHARDSON A., CRABTREE A.N., COULSON J.C., POTTS G.R., 1967
Organochlorine residues in marine organisms.
Nature, 214, p. 1307-11.

ROWE D.R., CANTER L.W., MASON J.W., 1970
Contamination of oysters by pesticides
Proc. American Society of Civil Engineers. Journal of the Satinary Engineering
Division, 7619, p. 1221-34.

SANDERS H.O., 1970
Toxicities of some herbicides to six species of freshwater crustaneans.
Journal of Water Pollution Control Federation, 42(8), p. 1544-50.

TARRANT K.R., TATTON J. O'G, 1968
Organochlorine pesticides in rainwater in the British Isles.
Nature, 219, p. 725-27.

UKELES R., 1962
Growth of pure cultures of marine phytoplankton in the presence of toxicants.
Appl. Microbiology 10, p. 532-37.

WADDINTON J.Y., BEST G.A., DAWSON J.P., LITHGOW T., 1973
PCB in the firth of Clyde
Marine Pollution Bulletin, 4(2), p. 26-28.

WALSH G.E., 1972
Insecticides, herbicides and polychlorinated biphenyls in estuaries.
Journal Washington Academy of Science, 62(2), p. 122-39.

WALSH G.E., 1972
Effects of herbicides on photosynthesis and growth of marine unicellular algae.
Hyacinth Control Journal, 10 mai 1972, p. 45-8.

WALSH G.E., GROW T.E., 1971
Depression of carbohydrates in marine algae by urea herbicides.
Weed Science, 19(5), p. 568-70.

WALSH G.E., MILLER C.W., HEITMULLER P.T., 1971
Uptake and effects of dichlobenil on a small pond.
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 6(3), p. 279-88.

WOODWELL G.M., CRAIG P.P., JOHNSON H.A., 1971
DDT in the biosphere : Where does it go ?
Science, 174, 11 dec., 1971, p. 1101-07.

WOODWELL G.M., WURSTER C.F., ISAACSON P.A., 1967

DDT Residues in an east coast estuary : A case of biological concentration of a persistent insecticide.

Science, 16, p. 821-3.

WURSTER C.F., 1968

DDT reduces photosynthesis by marine phytoplankton

Science, 159, p. 1474-75.

WURSTER C.F., WINGATE D.B., 1968

Science, 159, 979.

ZITKO V., 1972

Determination, toxicity and environmental levels of phtalate plasticizers.

Fisheries Research Board Canada Technical Report, 344, p. 1-37.

ZITKO V., CHOI P.M.K., 1971

PCB and other industrial halogenated hydrocarbons in the environment Fisheries

Research Board of Canada Technical Report, 272, p. 1-55.

ZITKO V., HUTZINGER O., JAMIESON W.D., CHOI P.M.K., 1972

Bull. Env. Contamination Toxicology, 7, 4, p. 200-1.

Chapitre IV

POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

	Pages
IV.1 - Pollution marine et pollution estuarienne	168
IV.2 - Comportement des hydrocarbures dans l'estuaire	169
IV.3 - Effets des hydrocarbures sur les organismes estuariens	172
IV.4 - Conclusions.	176

Chapitre IV

POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES

IV.1 - POLLUTION MARINE ET POLLUTION ESTUARIEENNE

IV.1.1 - La pollution par les hydrocarbures en milieu marin

Les hydrocarbures, très répandus dans la nature, proviennent, dans le milieu marin, soit de sources naturelles, organismes animaux et végétaux (GERARDE H.W. et GERARDE D.F. ; MALLET et al., 1967) ou suintements sous-marins (sur les côtes de Californie ou du Texas), soit de pollution résultant des combustibles fossiles. Les hydrocarbures pétroliers couvrent une large gamme de poids moléculaire de 16 à plus de 20 000 ; leur structure est très variable (chaîne droite ou ramifiée, ouverte ou fermée) et ils peuvent posséder des doubles liaisons C = C (aromatiques par exemple). Chaque fraction pétrolière se compose de milliers de constituants différents. L'identification exacte des hydrocarbures fait appel à des techniques très fines, (BOULET et GUICHARD-LOUDET, 1968 et OUDIN, 1970). Une bonne revue des méthodes analytiques employées dans les études de pollution par les hydrocarbures a été faite par BLUMER pour la FAO (voir ANONYME, FAO, 1972). Nous nous limiterons ici aux hydrocarbures seuls et non pas aux produits d'oxydation.

La pollution des océans par les hydrocarbures a fait l'objet de très nombreuses études et de quelques revues de synthèse (HEPPLE 1970, CARTHY et ARTHUR 1968, MACKIN 1973, NELSON-SMITH 1972). Ces dernières années des accidents divers ont produit de nombreuses catastrophes près des côtes, citons la fuite de Santa Barbara en Californie, les naufrages du Tampico Maru en Basse Californie en 1957, du Torrey Canyon en 1967 en Cornouaille, du Florida à West Falmouth, Massachusetts en 1969. Les effets de ces déversements accidentels d'hydrocarbures ont été très étudiés (BELLAMY et al., 1967, BLUMER et SAAS 1972, O'SULLIVAN et RICHARDSON 1967, STRAUGHAN 1971 et 1972, etc...). Les conclusions des auteurs sont dans une gamme de point de vue très large allant d'alarmiste (BLUMER, AUBERT et DONNIER, 1973) à modérée (MACKIN), et rassurante (SAINT-AMANT, 1972). Il est donc très difficile d'établir une synthèse des effets polluants des hydrocarbures sur la base de ces articles. Une très bonne critique du problème effectuée par MACKIN (1973) passe en revue chaque grande catastrophe et ses conséquences.

Jusqu'ici il y a eu très peu de travaux sur la pollution par les hydrocarbures en milieu estuarien. Les chercheurs comme le public semblent plus sensibilisés par les pollutions aiguës accidentelles que par les pollutions chroniques, or seule la catastrophe de West Falmouth a concerné en partie le milieu estuarien.

Les publications traitant spécifiquement des estuaires sont très rares, la plus complète est de NELSON-SMITH (1972), il faut également citer DUDLEY (1968, 1971) et SAINT-AMANT (1972). Nous ne présenterons ici qu'une vue générale des problèmes spécifiques de pollution des estuaires renvoyant le lecteur aux articles et ouvrages cités pour l'étude de la pollution en milieu marin.

IV.1.2 - Origine de la pollution par les hydrocarbures dans les estuaires

On peut distinguer trois modes d'apports principaux des hydrocarbures dans les estuaires :

- Apports par les rivières : rejets et fuites de raffineries et de diverses industries, huiles de vidange etc... Cette dernière forme de pollution peut être importante, un rapport de l'Agence de Bassin Seine-Normandie cité par TISSIER (1974) estime à 10 000 t d'huiles usagées de moteurs et à 30 000 t d'huiles usagées diverses la quantité annuelle arrivant par la Seine à son estuaire.

- Apports directs à l'estuaire : outre les égoûts urbains et industriels se déchargeant directement dans l'estuaire il s'agit surtout de pertes dues aux opérations de transfert des hydrocarbures apportés par bateaux aux installations de raffinage. En général le transfert s'effectue à des terminaux situés dans la partie inférieure de l'estuaire proche des raffineries puis par pipe-line de celles-ci aux unités pétrochimiques. Malgré les précautions prises pendant le transfert, et l'épuration des effluents des raffineries et des usines, une certaine quantité d'hydrocarbures est continuellement déversée dans l'estuaire. A Milford Haven G.B. les fuites provenant du déchargement des pétroliers sont estimées à 0,0001 % du tonnage d'hydrocarbure déchargé au port (NELSON-SMITH 1972). Cette très faible proportion due aux précautions multiples correspond toutefois à 50 t/an. Ce chiffre paraît bien faible au regard des apports arrivant par les égoûts ou les rivières polluées. Un accident important dans l'estuaire même est toujours à envisager mais à notre connaissance un tel événement ne s'est pas produit.

- Apports par la mer : C'est un des rares cas où la pollution d'un estuaire provient de l'aval. Il s'agit essentiellement des déversements accidentels tels que les naufrages et les déballastages. Dans certaines régions non industrialisées situées sur le parcours de grands pétroliers il est vraisemblable que les hydrocarbures présents dans les milieux estuariens proviennent de cette pollution marine chronique et globale.

L'origine et le mode d'apport des hydrocarbures à l'estuaire sont des données fondamentales car les propriétés physiques et toxiques des hydrocarbures sont largement fonction du degré de dégradation du polluant, du raffinage du produit, de sa nature aromatique, etc... Il importe donc avant tout de bien identifier le polluant.

IV.2 - COMPORTEMENT DES HYDROCARBURES DANS L'ESTUAIRE

IV.2.1 - Comportement physique

Quand une fraction pétrolière est déversée dans l'eau, une partie se dissout, l'autre réagit avec l'eau pour former une émulsion pelliculaire qui perd

rapidement ses composés les plus volatiles ; il demeure donc dans l'estuaire d'une part les composés les plus solubles, d'autre part les moins volatiles formant une couche superficielle qui va progressivement s'altérer.

Les caractéristiques hydrodynamiques, particulièrement les courants superficiels, vont influencer largement l'étalement de la pellicule d'hydrocarbures, sa dispersion et sa trajectoire dans l'estuaire. En général l'influence du vent, prépondérante en mer, sera négligeable en milieu estuarien à moins de vents supérieurs à 6-8 m/s (NELSON-SMITH, 1972). *Les zones de fortes turbidités, et les zones de dépôts des sédiments peuvent jouer un grand rôle en entraînant les hydrocarbures. L'aboutissement final du film sera les zones marginales de l'estuaire* particulièrement les marais où les huiles se colleront à la végétation abondante. La pollution de côtes rocheuses dans un estuaire sera beaucoup plus rare sauf dans les fjords. Une partie du polluant pourra également être évacuée par les courants estuariens, cette évacuation sera alors fonction de la direction et de la vitesse des vents dans l'estuaire inférieur. Dans les cas extrêmes on peut penser que le polluant pourra s'accumuler à la limite de la zone d'influence estuarienne et de la zone d'influence des vents.

Parallèlement à ces divers transports, il se produira en même temps des changements physiques propres aux différentes fractions d'hydrocarbures : évaporation (25 % dans les 2 ou 3 jours), vaporisation en aérosols, émulsion du type huile-dans-eau et eau-dans-huile (PARKER et al., 1971). L'émulsion du type eau-dans-huile appelée communément "mousse au chocolat" contient 70 à 80 % d'eau et apparaît au bout d'un certain temps après les grands déversements d'hydrocarbures. Les réactions chimiques et biologiques de dégradation sont alors réduites du fait de la faible surface de contact. Arrivée au rivage la "mousse au chocolat" s'amalgame avec le sable ou les débris de toutes sortes et l'eau s'évapore laissant une motte compacte dont la dégradation sera encore plus réduite.

L'émulsion du type huile-dans-eau peut être formée par la présence d'agents émulsionnants naturels ou de détergents répandus pour combattre le sinistre. En l'absence de traitement artificiel l'agitation des vagues ou des courants va séparer le film en grandes flaques, qui se rejoindront dans les zones calmes pour reformer une pellicule unie. La dégradation photochimique sera beaucoup plus élevée dans ce cas d'émulsion, par contre l'effet sur les organismes sera plus net. En effet les organismes marins en particulier le plancton sont d'autant plus sensibles aux hydrocarbures que ceux-ci sont plus dispersés (TARZWELL, 1971).

Ces deux évolutions d'une nappe d'hydrocarbures sont à l'origine de deux attitudes de traitement des accidents en milieu marin : soit on laisse se former l'émulsion type mousse au chocolat qui parviendra ultérieurement à la côte et pourra avoir des dommages importants - surtout d'origine mécanique - sur les oiseaux et certains organismes fixés, soit on disperse au maximum la nappe par un traitement aux agents tensio-actifs en augmentant les processus de dégradation mais en risquant des effets néfastes, par la toxicité propre du dispersant, ou par l'augmentation de l'aire interfaciale hydrocarbure-eau.

Dès la formation de la nappe il peut y avoir dégradation chimique de certains hydrocarbures par oxydation, accélérée par la photodégradation. A ce phénomène purement chimique s'ajoute la dégradation microbienne d'autant plus grande que la pellicule d'hydrocarbure sera fine. En ce sens le traitement par des produits

tensio-actifs est bénéfique puisqu'il favorise la dispersion de l'hydrocarbure (GATELLIER, 1971). Un effet secondaire des films d'hydrocarbures est la réduction des échanges eau-atmosphère dès que la pellicule devient épaisse de quelques dixièmes de millimètre (début de l'émulsion du type eau-dans-huile). Il peut alors y avoir barrière nette de transfert d'oxygène.

Il est délicat de parler de solubilité des hydrocarbures dans l'eau car rapidement la solubilité vraie est masquée par la solubilité miscellaire : à partir de 10 carbones on n'observe plus qu'une solubilité apparente qui atteint un palier vers 10^7 moles/l.

L'importance relative de chacun de ces processus est donc essentiellement fonction du type d'hydrocarbure et surtout de son état de dégradation, c'est-à-dire du temps écoulé depuis le moment du déversement. *Au niveau de l'estuaire le comportement des hydrocarbures sera donc largement fonction de l'origine proche ou lointaine de la pollution.*

IV.2.2 - Interaction des hydrocarbures avec les organismes estuariens

Les hydrocarbures peuvent s'accumuler dans les organismes. La moule *Mytilus edulis* absorbe rapidement des hydrocarbures contenus dans les pétroles : heptadécane, toluène, naphthalène et 3-4 benzopyrène (LEE et al., 1972). La métabolisation de ces composés est très faible et lors de la décontamination en eau non polluée la moule relache la plupart de ces hydrocarbures, toutefois il en reste des quantités appréciables (1 à 400 microgrammes par moule). Les hydrocarbures non toxiques du type paraffine et heptadécane sont absorbés beaucoup plus (10 mg/moule) que les composés aromatiques réputés plus toxiques (2 à 20 microgrammes/moule). D'après ces auteurs il y a bien *absorption* dans les tissus de la moule, des hydrocarbures marqués au ^{14}C . Cette observation très importante n'a guère été faite ailleurs : dans l'expérience suivante il s'agit d'*ingestion* et non pas d'absorption.

PARKER et BARSON (1970) signalent que des petites particules d'hydrocarbures peuvent adhérer au zooplancton mais aussi peuvent être directement utilisées par ces organismes. Cela est mis en évidence par la présence d'hydrocarbures dans les voies digestives et dans les excréments, ceux-ci sédimentent et une certaine partie de l'huile peut être immobilisée et déposée par cette voie. Ces auteurs calculent qu'une population de *Calanus finmarchicus* de 2000 individus/m³ sur 1 km² et 10 m de profondeur pourrait ingérer et immobiliser 3 tonnes d'hydrocarbures par jour.

D'après BLUMER, cité par TARZWELL (1971) les hydrocarbures, une fois entrés dans la chaîne alimentaire sont relativement stables et peu dégradés lors du passage d'un niveau trophique à un autre. Une certaine concentration dans la chaîne alimentaire a été observée par BLUMER et al., 1970. Si cette affirmation était confirmée cela pourrait avoir beaucoup d'importance sur le comportement des hydrocarbures notamment dans le cas de pollutions chroniques.

Dans les zones polluées les organismes estuariens commercialisés ont très souvent des goûts ou des odeurs qui les rendent impropres à la vente bien avant que ne soient atteints des seuils de toxicité pour l'homme. Les crustacés, lammelli-branches et poissons retiennent donc des quantités appréciables d'hydrocarbures, particulièrement dans les branchies et le foie. Dans le cas des huîtres MACKIN et

SPARKS, cités par TARZWELL (1971) ont trouvé que le temps de disparition du goût désagréable était de deux mois.

L'interaction des hydrocarbures avec la communauté biologique particulièrement les modes d'entrée dans la chaîne trophique estuarienne et la concentration des produits dans celle-ci sont donc mal connus. Par exemple l'absorption des hydrocarbures contenus dans les sédiments par les organismes benthiques (recyclage) ne paraît pas avoir fait l'objet de beaucoup d'études.

IV.2.3 - Dégradation et disparition des hydrocarbures

Une partie des hydrocarbures présents dans l'estuaire va être entraînée par les suspensions. Le devenir de ces polluants sera alors lié à l'évolution de ces particules. Il pourra y avoir dépôt, puis remise en suspension lors des crues etc... Une fois l'hydrocarbure piégé dans le sédiment, sa dégradation se poursuivra à moins qu'il ne soit absorbé par des organismes benthiques, et par là incorporé à la chaîne alimentaire. Nous n'avons pas trouvé de travaux traitant de cette absorption et les études portant sur la dégradation des hydrocarbures en milieu typiquement estuarien, c'est-à-dire de salinité variable, sont rares.

Citons celles de BROWN et al. (1970) qui concluent que :

(i) la dégradation est plus rapide dans les échantillons inoculés avec des sédiments que dans les échantillons d'eau de mer seule ;

(ii) la dégradation d'un fuel brut naphthénique et d'une essence de moteur est plus rapide pour des salinités de 17 à 34 ‰ ;

(iii) le fuel brut est un substrat plus sélectif (un seul genre de micro-organisme présent, pseudomonas) que l'essence (3 genres).

Dans une expérience précédente BROWN et TISCHER (1969) montrent que l'addition d'azote, sous forme de nitrate ou d'ammoniaque, et de phosphates augmente la dégradation. Il y aurait alors dans ce cas une décomposition des hydrocarbures plus grande dans les estuaires riches en éléments nutritifs. Ces auteurs ont observé une dégradation des hydrocarbures en milieu anaérobie. Cette affirmation est très importante car dans les estuaires soumis à des pollutions organiques intenses, les sédiments sont souvent anaérobies. Par contre les résultats des essais biologiques sont moins optimistes car la fraction soluble des produits de dégradation est plus toxique envers les poissons que l'hydrocarbure de départ.

Pour leur part MACIEJOWSKA et RAKOWSKA (1972) observent que la dégradation microbienne est plus forte dans le cas de faibles concentrations et d'une agitation permanente ; 32 à 61 % de fuel sont dégradés après un mois pour une concentration de départ de 0,5 g/l contre 28 à 46 % pour 2,5 g/l. Il est donc possible que dans le cas de pollution chronique à des faibles teneurs, les hydrocarbures soient relativement vite dégradés, vu l'agitation permanente des eaux estuariennes.

IV.3 - EFFETS DES HYDROCARBURES SUR LES ORGANISMES ESTUARIENS

IV.3.1 - Généralités

Les conséquences de pollutions aiguës et chroniques sur la communauté

biologique estuarienne peuvent être étudiées de deux façons : essais biologiques en laboratoire et relevés sur le terrain. Les essais permettent d'étudier les toxicités des produits dans des conditions standard. Mais bien souvent les doses étudiées correspondent à des teneurs très élevées rencontrées uniquement dans le cas de pollutions aiguës, et il est difficile de reproduire au laboratoire les conditions estuariennes typiques, ainsi que les phénomènes de dégradation des hydrocarbures etc... Aussi, comme pour les pesticides, les essais biologiques fournissent des indications relatives sur les organismes les plus sensibles et les produits les plus toxiques mais les valeurs absolues des seuils ne sont pas nécessairement les mêmes dans la nature.

Les observations sur le terrain ont surtout concerné les pollutions accidentelles aiguës. Souvent des conditions locales de pollution (pesticides notamment) ou des contraintes supplémentaires (tempêtes, apports d'eau douce exceptionnels etc...) sont venues s'ajouter à la pollution par les hydrocarbures rendant délicate la détermination des effets propres à chaque cause. Enfin dans bien des cas les conséquences catastrophiques des déversements d'hydrocarbures ont été plus dues aux produits dispersants et aux émulsions ainsi créées qu'aux hydrocarbures eux mêmes. C'est le cas en particulier de l'accident du Torrey Canyon où le produit utilisé (BP 1002) s'est révélé être très toxique.

Les effets exacts des hydrocarbures sur les organismes estuariens sont donc encore mal définis, les informations à ce sujet étant souvent contradictoires. Pour l'Intergovernmental Maritime Consultative Organisation (1973), les oiseaux sont de loin les organismes les plus menacés par la pollution par les hydrocarbures, les effets sur le zooplancton et la faune littorale étant minimes. NELSON-SMITH (1972) détaille abondamment les effets des produits pétroliers et des dispersants sur les organismes marins, en particulier du BP 1002 qui est maintenant abandonné ou déconseillé en raison de sa forte toxicité. Il n'est pas dans le propos de ce rapport de trancher ces controverses déjà évoquées mais d'essayer de voir quels sont les problèmes et les processus typiquement estuariens.

IV.3.2 - Effets mécaniques

Les effets purement mécaniques apparaissent surtout dans le cas de pollutions aiguës. Ceux sur les oiseaux sont bien connus : d'une part il y a obstruction des voies respiratoires et asphyxie, d'autre part il y a adhésion des hydrocarbures résiduels sur le plumage et de ce fait altération de la protection de l'oiseau contre le froid. Dans le cas d'une légère imprégnation l'oiseau lui-même peut ne pas être très affecté mais le rendement d'éclosion des oeufs sera diminué.

Les poissons peuvent également être affectés par les lubrifiants ou les pétroles bruts qui colmatent les ouïes empêchant l'échange gazeux et conduisant à l'asphyxie. Il est cependant probable que cet effet est limité par la capacité des poissons de détecter les nappes polluées et de les éviter.

Une partie des organismes fixés dans les zones rocheuses ne sont pas recouverts de mucus protecteurs et peuvent être facilement étouffés ou décollés du rocher par les résidus. C'est le cas des balanes et des littorines. Il s'en suit alors un envahissement par les algues vertes.

Dans les zones marginales peu profondes de l'estuaire, *les films d'hydro-*

carbures peuvent réduire notablement la pénétration de la lumière et donc la photosynthèse. Cette réduction peut dépasser 90 %. Par contre il ne semble pas que les échanges gazeux soient autant réduits : une pellicule de 1 mm n'a pas d'effet détectable sur l'aération d'une eau de mer bouillie et une couche de 17 mm ne réduit l'absorption d'oxygène que de 23 % (NELSON-SMITH 1971). Cette affirmation demande confirmation: la quantité d'oxygène étant souvent réduite dans les estuaires, toute réduction supplémentaire de l'aération peut devenir grave.

IV.3.3 - Toxicité aiguë

De nombreux tests de toxicité aiguë sur 48 heures ont été effectués sur divers organismes : le choquemort (*Fundulus heteroclitus*), l'*Artemia salina*, l'huitre (*Crassostrea virginica*), la littorine (*Littorina obtusata*), et OTTWAY (1971) a testé 20 pétroles bruts différents sur la littorine : toutes ces études révèlent la grande variabilité de toxicité des différents hydrocarbures.

A partir de 0,4 ppm de pétrole brut la croissance de la diatomée *Asterionella japonica* est affectée (AUBERT et al., 1972). La toxicité dépend également du degré de maturité des organismes. Elle est souvent 10 fois plus forte pour les larves que pour les organismes adultes. De plus pour certaines espèces la toxicité varie avec l'époque de l'année où est fait le test : NELSON-SMITH (1971, p. 286) note que la sensibilité de certains gastéropodes littoraux (*Purpura lapillus*) varie de 1 à 500 suivant le mois de l'expérience !

En général les produits dispersants (produits tensio-actifs + solvants) utilisés dans la lutte contre la pollution par les hydrocarbures sont plus toxiques que ceux-ci. PORTMANN et CONNER (1968) donnent les toxicités des produits déjà anciens, tandis que SWEDMARK et al. (1973) ont testé les nouveaux dispersants tel que Bérol TL 188 et 198, BP 1100 et 1100 X, Fin-Sol OSR 2 et SC, Polyclens TS7. Dans ce dernier travail il s'avère que les nouveaux dispersants sont nettement moins toxiques que les précédents dont les solvants étaient riches en composés aromatiques. *Les émulsions par contre sont toujours plus toxiques que les dispersants seuls ou que le pétrole brut seul. Les poissons puis les bivalves sont les plus sensibles aux émulsions tandis que les crustacés sont plus résistants, on a donc un ordre inverse de celui de la sensibilité aux pesticides.* Des effets léthaux retardés ont été observés pour les bivalves après arrêt de la contamination. De même la décontamination était meilleure pour les crustacés et les poissons que pour les lamellibranches. D'après SWEDMARK la sensibilité des organismes serait reliée à leur mode de vie : les plus actifs étant les plus sensibles.

IV.3.4 - Toxicité chronique

La toxicité à long terme correspondant à des pollutions chroniques a plus d'importance dans le cas des estuaires. Aux doses subléthales SWEDMARK et al. (1973) ont observé des changements nets du comportement des organismes : d'abord un surcroît d'activité interprété comme une réaction de fuite, puis une décoordination de l'activité, enfin l'immobilisation.

NELSON-SMITH (1972) cite plusieurs exemples de pollutions chroniques. Un déversement continu d'eau de refroidissement contenant de 10 à 20 ppm d'hydrocarbures a été effectué depuis 1950 dans un marais littoral couvert de spartina.

Ces végétaux ont maintenant disparu, il s'en suit une reprise de l'érosion et un manque d'aération du sédiment dommageable pour les plus petites plantes. Cet exemple nous semble significatif des effets à long terme sur le milieu estuarien, et aussi des réactions en chaîne qui se produisent dans un tel milieu.

Un autre exemple d'effet indirect cité par le même auteur concerne une pollution aiguë de marais littoraux ayant causé une mortalité importante des oiseaux non pas à cause d'effets toxiques mais par suite du manque de nourriture dans cette zone d'habitat hivernal. A Milford Haven les effluents d'une raffinerie, beaucoup moins pollués que ceux de Southampton, ont eu pour effet un changement de population dans les rivages : les rochers, auparavant couverts de balanes, sont à présent couverts d'algues du type fucus dont la densité augmente vers l'effluent.

Les hydrocarbures présents à des teneurs subléthales peuvent aussi provoquer des troubles du chimiotactisme de certains organismes. Chez les crustacés par exemple les perceptions chimiques sont importantes dans la détection de la nourriture, dans l'accouplement etc... TAKAHASHI et KITTEDGE (1973), cités par AUBERT et DONNIER (1973), ont mis en évidence des inhibitions de chimiorécepteurs du crabe *Pachygrapsus crassipes* pour des teneurs de 10^{-8} g/l de pétroles bruts.

A l'opposé de ces points de vue pessimistes il faut citer celui de SAINT-AMANT (1972) qui étudie la pollution chronique en Louisiane due aux activités de forages et de raffinages. D'après lui les principales nuisances trouvées concernent en fait les dragages, construction de pipe-line etc..., bien qu'il observe des déserts biologiques autour des installations de forage il conclue que la pollution pétrolière accidentelle ou à moyen terme, bien que gênante ne semble avoir aucun effet permanent sur l'écosystème.

En conclusion de ce chapitre sur les effets des hydrocarbures sur les organismes, nous aimerions citer STRAUGHAM (1972) : "*Le facteur principal d'appréciation de la pollution par les hydrocarbures concerne l'observateur lui-même, sa façon d'interpréter les données, sa vision personnelle de la vie. S'il considère que certaines espèces font partie d'un tout, un accident affectant une petite partie de ces populations pourra être sans importance. Mais s'il est intéressé par une espèce particulière, un accident isolé pourra devenir un désastre. Un optimiste se réjouit aux premiers signes du retour à la normale tandis qu'un pessimiste se plaindra encore du dommage.*"

IV.3.5 - Effets cumulés de plusieurs polluants

Nous avons vu que les émulsions de dispersants et d'hydrocarbures peuvent être plus toxiques que chacun des constituants pris séparément. *Une autre propriété importante des hydrocarbures est leur facilité de dissoudre les pesticides et les hydrocarbures halogénés tels que les PCB.* PARKER et BARSOM (1970) dans une revue très documentée sur l'influence des micro-pellicules sur les écosystèmes, insistent sur cette propriété des hydrocarbures pour expliquer les concentrations de pesticides au travers des chaînes trophiques et les fortes teneurs rencontrées parfois dans la biosphère. Cette affirmation est bien confirmée par HARTUNG et KLINGER (1970) : le DDT est 10^6 fois plus soluble dans les hydrocarbures que dans l'eau.

Tableau IV.1 - Solubilité du DDT dans l'eau et les hydrocarbures
(HARTUNG et KLINGER, 1970).

Solvant	Température °C	Solubilité en microgramme/l
Eau	25	37 102
Huile pour transformateur	20	63 900 000
Huile à broche	20	83 800 000
Combustible diesel	20	65 200 000
Huile blanche	15	49 000 000
Lubrifiant 20 W	15	34 100 000

Cela peut expliquer notamment les fortes concentrations de DDT trouvées dans des sédiments déjà pollués par les hydrocarbures : 1 ppm de DDT pour 1 % d'hydrocarbures pour la rivière Détroit ce qui correspond aux teneurs trouvées dans les régions de traitement aux insecticides.

Notons ici que l'importance de ce phénomène n'a pas été beaucoup signalée dans les études de pollution par les pesticides et PCB.

IV.4 - CONCLUSIONS

Malgré le peu d'information spécifique sur la pollution des estuaires par les hydrocarbures on a pu voir la spécificité du milieu. En ce qui concerne ses propriétés positives il faut citer l'importance des suspensions dans la fixation et le dépôt des hydrocarbures, et des courants de surface dans l'évacuation plus ou moins rapide de la pellicule polluée superficielle. Par contre l'estuaire étant une zone très productive on peut craindre une *action particulièrement néfaste du film d'hydrocarbures sur le phyto et le zooplancton*, ce dernier souvent constitué de formes larvaires très vulnérables. Les zones littorales, principalement *les herbiers, sont très sensibles* à la pollution par les hydrocarbures. Ceux-ci vont y stagner et s'y accumuler, réduisant la pénétration de la lumière, collant aux plantes et aux oiseaux et réduisant peut-être les échanges gazeux eau-atmosphère.

Enfin il est vraisemblable que les hydrocarbures ont un rôle néfaste en *concentrant jusqu'à un million de fois des pesticides*, atteignant ainsi facilement des teneurs toxiques soit dans les pellicules superficielles, soit dans les sédiments.

Un certain nombre de propriétés des hydrocarbures restent peu connues et on peut encore se poser les questions suivantes :

i) Quels sont les organismes estuariens les plus sensibles aux hydrocarbures, en particulier à des *teneurs subléthales* dans le cas de *pollutions chroniques* ?

ii) les organismes benthiques estuariens sont-ils capables d'*absorber les hydrocarbures* dans leurs tissus et par là de les faire entrer dans la *chaîne alimentaire* ?

iii) Y a-t-il *concentration des hydrocarbures dans la chaîne trophique estuarienne* ? Ceci est d'autant plus important que les estuaires fournissent un grand nombre d'espèces commerciales et que certains hydrocarbures sont *cancérogènes*.

iv) Quelle est la *dégradation microbienne* dans les estuaires, *varie-t-elle* avec la salinité ; une *dégradation anaérobie* est-elle possible ?

BIBLIOGRAPHIE

ANONYME (FAO), 1972

Rapport du séminaire sur les méthodes de détection, de mesure et de contrôle des agents de pollution en milieu marin.

FAO, Rapports sur les pêches, 99 (suppl. 1), 129 p.

ANONYME (INTERGOV. MAR. CONSULTATIVE ORG.), 1973

The environmental and financial consequences of oil pollution from ships.
Study N° VI, Intergovernmental maritime consultative organisation, Chilton,
Didcot, Berkshire.

AUBERT M., DONNIER B., 1973

Conséquences biologiques des pollutions pétrolières en milieu marin
in : Conséquences écologiques des activités d'exploration et d'exploitation des
hydrocarbures en mer, par la Commission Technique pour la Prospection et l'Exploi-
tation des Hydrocarbures en mer., F₁-F₂₀.

AUBERT M., GAUTHIER M., DONNIER B., PESANDO D., PINCEMIN J.M., BARELLI M., 1972

Etude des pollutions chimiques vis-à-vis de télémédiateurs intervenant dans
l'écologie microbologique et planctonique en milieu marin. Rev. Intern. Océanogr.
Med., XXVIII, p. 129-65.

BAKER J.M., 1970

The effects of oil pollution and cleaning on salt-marsh ecology.

Annual Report, Oil Pollution Research Unit., Orielton, 1969, p. 3-26.

BELLAMY D.J., CLARKE P.H., JOHN D.M., JONES D., WHITTICK A., 1967

Effects of pollution from the Torrey Canyon on littoral and sub-littoral ecosystem
Nature, 216, p. 1170-73.

BLUMER M. et al., 1969

Phytol derived C₁₉ di- and tri-olefinic hydrocarbons in marine zooplankton
and fishes

Biochemistry 8, p. 4067-74.

BLUMER M., SAAS J., 1972

Oil pollution : persistence and degradation of spilled fuel oil

Science, 176, p. 1120-1122.

BLUMER M., SOUZA G., SASS J., 1970

Hydrocarbon pollution of edible shellfish by an oil spill.
Marine Biology, 5, p. 195-202.

BLUMER M., THOMAS D.W., 1965

Phytodienes in zooplankton
Science, 147, p. 1148-49.

BOULET R., GUICHARD-LOUDET N., 1968

Analyse détaillée d'un brut par chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire.
Applications aux problèmes géochimiques.
Revue Inst., Français Pétrole, 23, p. 315-39.

BROWN L.R., PHILLIPS W.E., TENNYSON J.M., 1970

The effects of salinity on the oxydation of hydrocarbons in estuarine environments.
Rapport Water Resources Research Institute, Mississippi State Un., State College, Miss.

BROWN L.R., TISCHER R.G., 1969

The decomposition of petroleum products in our natural waters.
Rapport Water Resources Research Institute, Mississippi State University, State College, Miss.

CARTHY J.D., ARTHUR D.R., 1968

Editeurs de : The biological effects of oil pollution on littoral communities.
Field Studies (suppl. 2) p. 1-198.

CRAPP G.B., 1971 a

Laboratory experiments with emulsifiers
in : The ecological effects of oil pollution on littoral communities,
Institute of Petroleum, Londres, p. 129-149.

CRAPP G.B., 1971 b

Chronic oil pollution
in : The ecological effects of oil pollution on littoral communities,
Institute of Petroleum, Londres, p. 187-203.

COWELL E.B., 1971

Editeur de : The ecological effects of oil pollution on littoral communities
Symposium 31 nov. - 1 déc.
Institute of Petroleum, Londre, 250 p.

DUDLEY G., 1968

The problem of oil pollution in a major oil port
Field Studies 2 (Suppl.) p. 21-29.

DUDLEY G., 1971

Oil pollution in a major oil port : the incidence, behaviour and treatment of oil spills.

in : The ecological effects of oil pollution on littoral communities, Institute of Petroleum, Londres, p. 5-12

FORET-MONTARDO P., 1971

Etude de l'action des produits de base entrant dans la composition des détergents issus de la pétroléochimie vis-à-vis de quelques invertébrés benthiques marins.

Tethys 2, 3, p. 567-614.

FORET-MONTARDO P., 1971

Evolution dans le temps de la toxicité des détergents issus de la pétrochimie : étude réalisée sur *Scolecopsis fuliginosa*. (polychète sédentaire).

Tethys 3, 1, p. 173-82.

GATELLIER C.R., 1971

Les facteurs limitant la biodégradation des hydrocarbures dans l'épuration des eaux.

Chimie et Industrie - Génie Chimique, 104, 18, p. 2283-89.

GERARDE H.W., GERARDE D.F., 1972

De l'ubiquité des hydrocarbures. Note présentée à la 65ème conférence annuelle de l'Association of Food and Drug officials of the U.S. Traduction par Esso France 21 p.

HARTUNG R., KLINGER G.W., 1970

Concentration of DDT by sedimented polluting oils

Env. Sci. Technol. 4, 5, p. 407-10.

HEPPLE R., 1970, Editeur

Water pollution by oil.

Institute of Petroleum, London.

LEE R.F., SAUER HEBER R., BENSON A.A., 1972

Petroleum hydrocarbons : uptake and discharge by the marine mussel *Mytilus edulis*

Science, 177, p. 344-46.

MACIEJOWSKA M., RACOWSKA E., 1974

Marine microbial degradation of fuel oils

Rapport non publié Morski Instytut Rybacki,

Al. Zjednoczenia, Gdynia, Pologne.

MACKIN J.G., 1973

A review of significant papers on effects of oil spills and oil field discharges on marine biotic communities.

Texas A and M. Research Foundation, Project 737, 87 p.

MALLET L., ZANGHI C., BRISOU J., 1967

Recherches sur les possibilités de biosynthèse des hydrocarbures polybenzeniques de type benzo-3-4 pyrène par un clostridium putride en présence des lipides du plancton marin.

C.R. Acad. Sci. Paris D, 264, p. 1534-37.

NELSON-SMITH A., 1968 a

The effects of oil pollution and emulsifier cleaning on marine life in South-West Britain

J. Appl. Ecol. 5, p. 97-107.

NELSON-SMITH A., 1968 b

Biological consequences of oil pollution and shore cleaning
Field Studies 2 (Suppl.) p. 73-80.

NELSON-SMITH A., 1970

The problem of oil pollution of the sea

Adv. Mar. Biol. 8, p. 215-306.

NELSON-SMITH A., 1971

Effects of oil on marine plants and animals

in : Water Pollution by oil.

P. Hepple Ed., Institute of Petroleum, Londres, p. 273-91.

NELSON-SMITH A., 1972

Effects of the oil industry on shore life in estuaries

Proc. R. Soc. London B, 180, p. 487-96.

NELSON-SMITH A., 1972

Oil Pollution and marine ecology

Elek. Science, Londres.

O'SULLIVAN A.J., RICHARDSON A.J., 1967

The Torrey Canyon disaster and intertidal marine life

Nature, 214, p. 448 et 541-42.

OTTWAY S., 1971

The comparative toxicities of crude oils

in : The ecological effects of oil pollution on littoral communities,

Institute of Petroleum, Londre, p. 172-80.

LOUDIN J.L., 1970

Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires

1- Composés extractibles au chloroforme.

Revue Inst. Français Petrole 25, p. 3-15.

PARKER B., BARSON G., 1970

Biological and chemical significance of surface microlayers in aquatic ecosystems
Bioscience, 20, 2, p. 87-93.

PARKER C.A., FREEGARDE M., HATCHARD C.G., 1971

The effects of some chemical and biological factors on the degradation of crude
oil at sea.

in : Water Pollution by Oil, P. Hepple éditeur.

Institute of Petroleum, Londres, p. 237-44.

PORTHMANN J.E., CONNOR P.M., 1968

The toxicity of several oil-spill removers to some species of fish and shellfish.

Marine Biology, 1, p. 322-29.

STRAUGHAN D., 1971

What has been the effect of the spill on the ecology in the Santa Barbara channel ?

in : Biological and Oceanographical survey of the Santa Barbara Channel oil spill,
1969-1970. Chap. 18, Univ. of Southern California.

STRAUGHAN D., 1972

Factors causing environmental changes after an oil spill.

J. Petrol. Technol., mars 1972, p. 250-54.

SAINT-AMANT L.S., 1972

The petroleum industry as it affects marine and estuarine ecology.

J. Petrol. Technol., avril 1972, p. 385-92.

SWEDMARK M., GRANMO A., KOLLBERG S., 1973

Effects of oil dispersants and oil emulsions on marine animals

Water Research, 7, 1649-72.

TARZWELL C.M., 1971

Toxicity of oil and oil dispersant mixtures to aquatic life

in : Water Pollution by Oil

P. Hepple Ed., Institute of Petroleum, Londres, p. 263-72.

TISSIER M., 1974

La géochimie organique des sédiments actuels : contribution à l'étude de la Baie
de Seine et à la recherche de critères de pollution pétrolière. Thèse de Doctorat
de 3ème cycle, Université de Paris VI, p. 87, figure 25.

Chapitre V

POLLUTION PAR LES MATIERES ORGANIQUES ET LES COMPOSES NUTRITIFS

	Pages
A - LES MATIERES ORGANIQUES ET L'OXYGENE DISSOUS	
V.1 - Sources et pertes d'oxygène dans l'estuaire	184
V.2 - Mesures de la teneur en oxygène et des consommations en oxygène	191
V.3 - Variations de l'oxygène dissous dans l'estuaire	195
V.4 - L'oxygène et l'environnement estuarien.	197
B - COMPOSES NUTRITIFS AZOTES ET PHOSPHORES	
V.5 - Principales sources d'azote et de phosphore	199
V.6 - Azote	203
V.7 - Phosphore	209
V.8 - Piègeage des composés nutritifs dans l'environnement estuarien	211
V.9 - Conclusions.	214

Chapitre V

POLLUTION PAR LES MATIERES ORGANIQUES ET LES COMPOSES NUTRITIFS

A - LES MATIERES ORGANIQUES ET L'OXYGENE DISSOUS

Le comportement de l'oxygène dissous dans l'eau est lié à divers mécanismes de production et de consommation. Nous recenserons donc les phénomènes physiques, chimiques et biologiques responsables de ces mécanismes et tenterons d'évaluer leur importance. Un schéma résume ces différents phénomènes (Figure V.1). Dans les estuaires les principales causes de variation de l'oxygène dissous sont l'activité biologique et surtout l'oxydation de la matière organique tant dissoute que particulaire. L'oxygène dissous, en plus d'être un élément vital pour les organismes estuariens, sera donc un indicateur privilégié de la pollution estuarienne.

V.1 - SOURCES ET PERTES D'OXYGENE DISSOUS

Le renouvellement de l'oxygène dans les estuaires est assuré principalement par la réaération atmosphérique et le mélange avec des eaux relativement bien oxygénées d'origine marine ou fluviale, et dans certaines conditions par l'activité photosynthétique.

V.1.1 - Influence des facteurs hydrologiques

L'élévation du débit fluvial peut augmenter la quantité globale d'oxygène dissous par l'introduction d'un surplus d'oxygène, par une dilution accrue des matières oxydables dans l'estuaire et par une diminution de leur temps de résidence. En effet, on observe généralement dans les estuaires bien mélangés comme ceux de la Tamise ou la Medway, une corrélation linéaire entre le débit fluvial et la concentration moyenne en oxygène dissous dans l'estuaire. Mais, en fait, cette relation ne s'applique pas toujours à toutes les sections de l'estuaire (GASCOINE L.S., WILDISH D.J., 1971) (figures V.2 et V.3).

Ainsi lorsque le débit s'accroît, on constate généralement une augmentation des teneurs en oxygène dans la partie amont de l'estuaire tandis que le phénomène inverse se produit dans la partie aval. On attribue cette différence à l'effet de piston de la crue qui aura pour conséquence de diminuer le temps de résidence des matières oxydables dans la zone amont et de décaler vers l'aval les processus de dégradation.

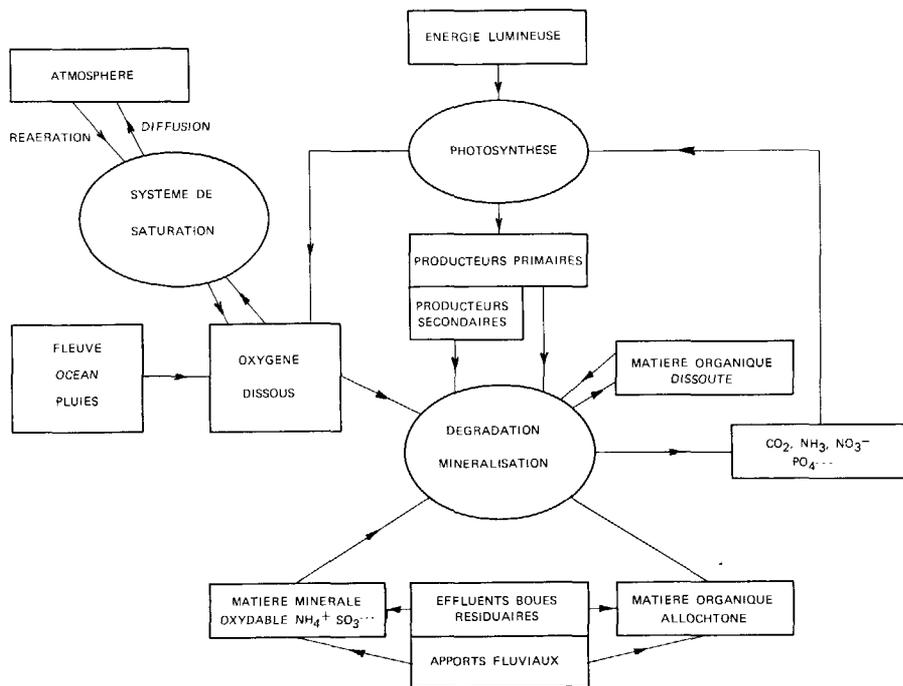


Figure V.1. Sources et pertes d'oxygène dans un estuaire.

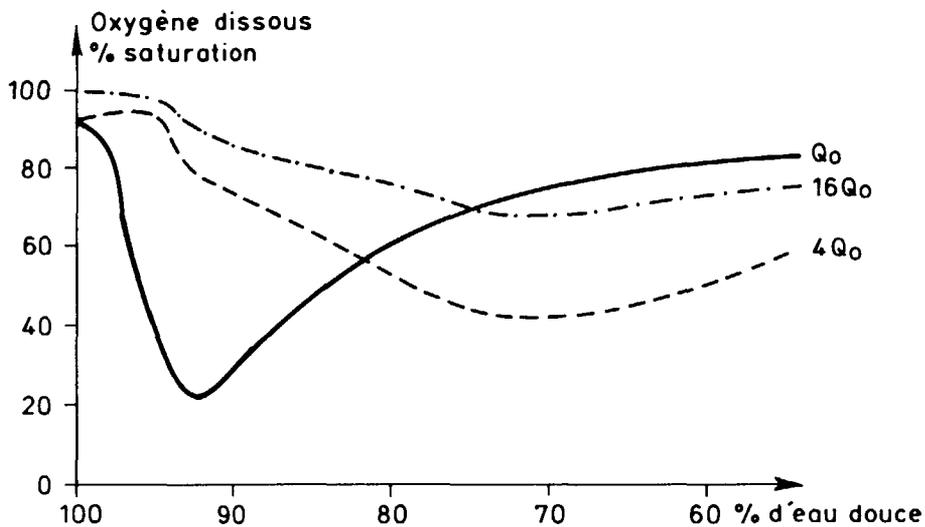


Figure V.2. Evolution de la teneur en oxygène dissous en fonction du débit fluvial Q_o dans l'estuaire de la Medway.
D'après I.S. GASCOINE et D.J. WILDISH, (1971), avec la permission de Southam Business Publications.

D'autre part les résultats obtenus dans l'estuaire de la Clyde montrent que la corrélation positive entre le débit et l'oxygène dissous tend à disparaître à partir d'une certaine valeur du débit. (MACKAY D.W., 1969 ; MACKAY D.W., GILLIGAN J. 1972).

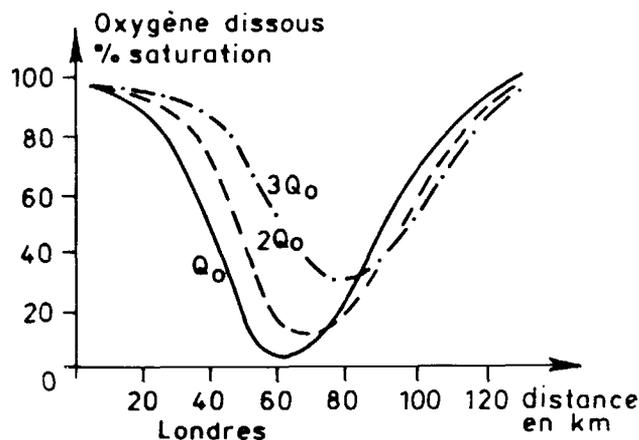


Figure V.3. Evolution de la teneur en oxygène en fonction du débit fluvial Q_o dans l'estuaire de la Tamise.
D'après A.L.A. GAMESON et al, (1965), avec la permission du Water Research Center Laboratory de Stevenage, G.B.

L'influence de la marée est également complexe. On pourrait penser qu'en période de fortes marées, le renouvellement des eaux est amélioré, les eaux éventuellement polluées étant évacuées plus rapidement et remplacées par des eaux plus riches en oxygène. Mais, en fait ce modèle de comportement semble limité à un certain nombre de cas relevant de conditions hydrodynamiques bien précises (estuaires bien mélangés). En effet, si on considère le cas d'un estuaire plutôt stratifié comme celui de la Tees, on constate que pour un coefficient de marée élevé, l'oxygène dissous a tendance à diminuer. Il paraît donc indispensable d'envisager en même temps les influences de l'océan (marées) et du fleuve (débits) sur les variations des teneurs en oxygène dissous en fonction du degré de stratification de l'estuaire. On sait en effet qu'un certain nombre d'estuaires, comme celui de la Clyde, peuvent évoluer d'un système plutôt stratifié, lorsque le coefficient de marée est faible, vers un estuaire bien mélangé par fort coefficient de marée.

Le temps de résidence des eaux dans l'estuaire est un paramètre important : si le débit fluvial est fort le temps de résidence est court et les eaux sont rapidement renouvelées. D'autre part, pour un débit donné, le temps de résidence croît à mesure que le coefficient de marée augmente.

L'influence du temps de renouvellement des eaux sur la teneur en oxygène dissous dans l'estuaire a été bien montrée par COLLAR R.H.F. et MACKAY D.W. (1973) et MACKAY D.W., FLEMING G., (1969).

Un des facteurs les plus importants dans le bilan de l'oxygène dissous d'un estuaire est le taux d'échange d'oxygène entre l'atmosphère et l'eau. Les quantités d'oxygène absorbé directement par l'eau dépendent du déficit en oxygène $C_s - C$ (C_s étant la valeur de saturation et C la concentration mesurée), de la surface considérée A et du coefficient d'échange f qui a la dimension d'une vitesse (cm/h) ; le taux d'absorption d'oxygène R_o s'exprime alors ainsi :

$R_o = f (C_s - C)A$. (GAMESON A.L.H., BARRETT M.J., 1958 et BAILEY T.E., 1967).

L'intensité du coefficient d'échange f a été déterminée indirectement de façon plus ou moins empirique au moyen de techniques diverses dont OWENS M. (1973) résume les principaux résultats.

D'autre part, différentes expériences ont montré que certains phénomènes physiques et chimiques peuvent avoir une influence positive sur le taux de ré-aération : la turbulence interne, les vents et l'augmentation de la température, ou négative : la présence de détergents et d'hydrocarbures (GAMESON A.L.H., POTTER M.J., 1971). Le phénomène de réaération par l'atmosphère constituerait, la source d'oxygène la plus importante dans un grand nombre d'estuaires peu profonds.

V.1.2 - Phénomènes physico-chimiques et biologiques au sein de l'estuaire

Photosynthèse

Généralement peu importante comme source d'oxygène dissous par rapport aux apports du fleuve ou de l'océan, la photosynthèse doit être considérée surtout lorsque la productivité primaire de l'estuaire est forte.

Le taux de photosynthèse a été déterminé par différentes méthodes de mesure de la productivité phytoplanctonique. Deux méthodes sont citées dans la littérature : l'une repose sur la mesure du carbone-14, l'autre sur la comparaison des productions d'oxygène à la lumière et dans l'obscurité. Les résultats s'expriment en mg de carbone/litre/jour ou en mg d'oxygène/litre/jour. (CORLISS J., TRENT L., 1971 ; STIEMANN-NIELSEN, 1952).

Outre ces mesures directes on a élaboré un certain nombre d'équations empiriques faisant intervenir des paramètres physiques et chimiques tels que l'intensité lumineuse, le coefficient d'extinction de la lumière, la température, la hauteur d'eau et la teneur en chlorophylle. Elles permettent de prévoir le taux de photosynthèse dans différentes conditions (BAILEY T.E., 1967). Cette activité photosynthétique a des variations saisonnières très précises et se traduit par une augmentation momentanée de la teneur en oxygène dissous allant parfois jusqu'à la saturation et plus en certains points de l'estuaire. (GASCOINE I.S., WILDISH D.J. 1971 (Figure V.4).

Si on raisonne sur un cycle hydrologique complet, l'apport relatif d'oxygène par la photosynthèse dépendra de l'évolution ultérieure du phytoplancton. En effet si la dégradation des organismes se fait au sein de l'estuaire le bilan net d'oxygène sera plutôt négatif tandis que l'on aura un bilan positif si le phytoplancton est évacué assez rapidement vers la mer.

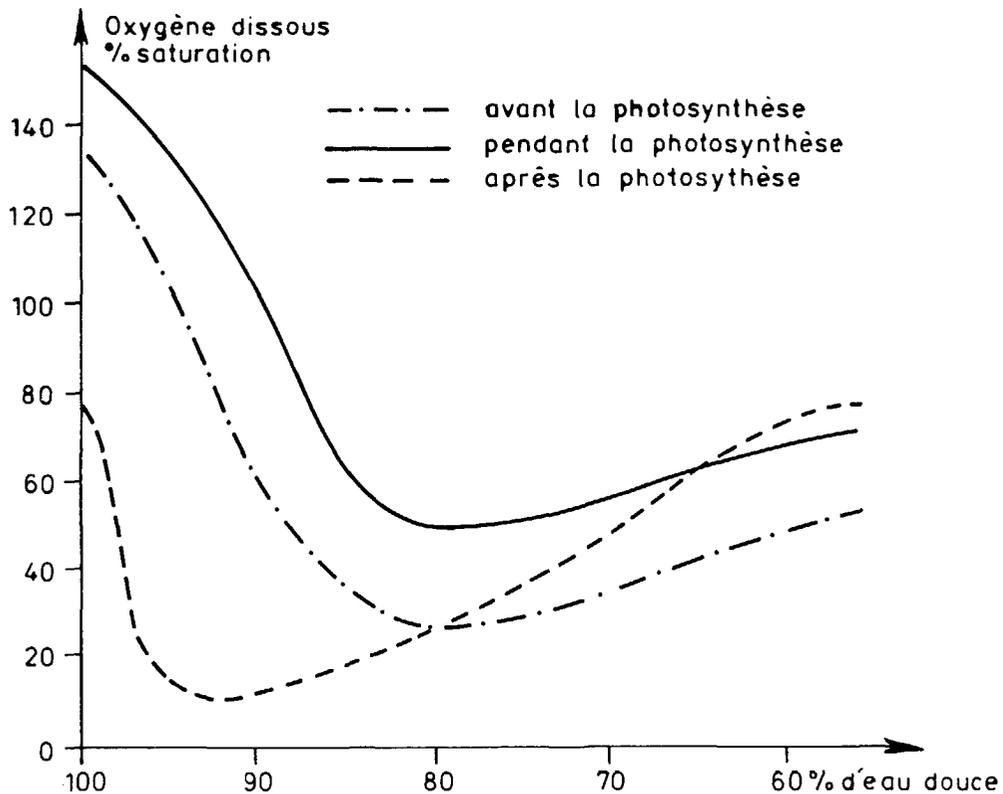


Figure V.4. Influence de la photosynthèse sur la concentration en oxygène dissous dans l'estuaire de la Medway.
D'après I.S. GASCOINE et D.J. WILDISH, (1971), avec la permission de Southam Business Publications.

Nitrates et sulfates

Lorsque l'oxygène dissous a pratiquement disparu du milieu, les nitrates et les sulfates présents dans l'eau sont réduits par l'intermédiaire des bactéries anaérobies. L'oxygène libéré est alors utilisé directement pour l'oxydation des matières organiques.

Oxydation de la matière organique

L'oxydation de la matière organique dissoute et particulaire est le principal processus consommateur d'oxygène dans l'estuaire. Aux phénomènes naturels comme la respiration et la dégradation des organismes morts, s'ajoutent l'oxydation des déchets d'origine domestique et industrielle introduits tant sous forme dissoute que particulaire. Un schéma rend compte de ces processus suivant le degré d'oxygénation du milieu (figure V.5). Nous ne traiterons pas ici des substances chimiques entraînant une demande immédiate en oxygène comme les sulfites et les autres rejets minéraux oxydables. On trouvera en annexe les rares références traitant de ces types de pollution en milieu estuarien.

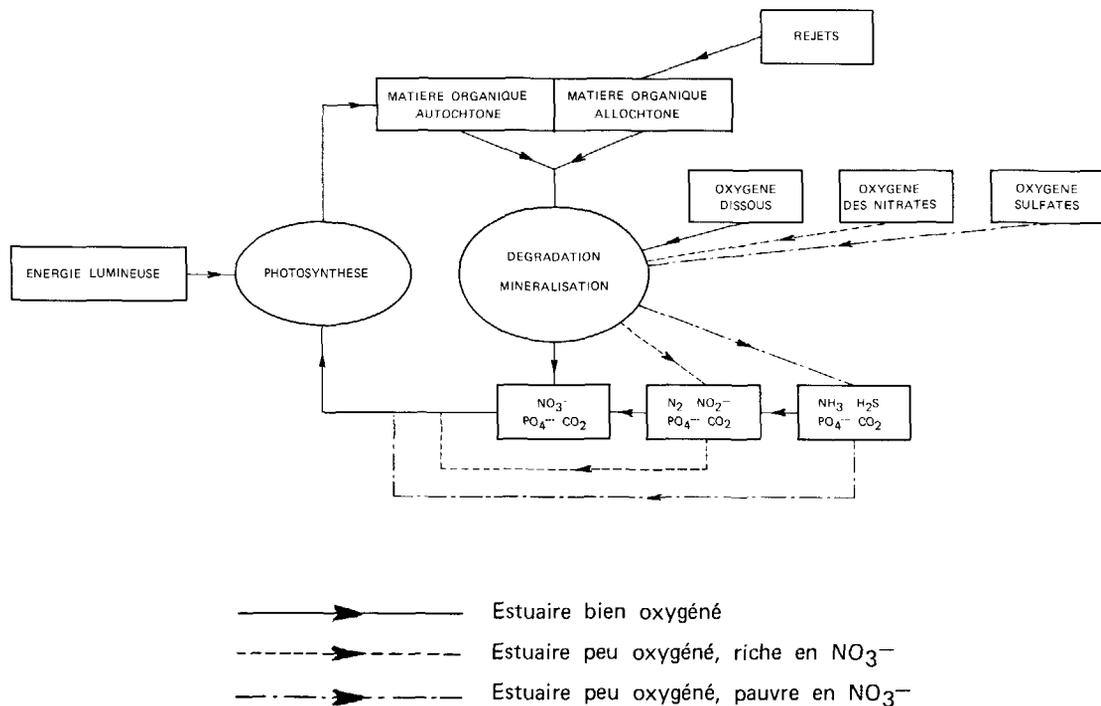


Figure V.5. Schéma d'utilisation de l'oxygène suivant le degré d'oxygénation de l'estuaire

On considérera le cas d'effluents domestiques contenant des quantités appréciables de carbone et d'azote. Des études en laboratoire réalisées sur des eaux polluées (GILLIGAN R.M., 1972, et ECKENFELDER W.W., 1972) (figure V.6.) ont montré d'une part que le processus de dégradation bactérienne obéit à une réaction cinétique du premier ordre et que, d'autre part, il s'effectue en deux parties, l'une correspondant à l'oxydation des matières carbonées, l'autre à celle des composés azotés, la simultanéité de ces réactions étant conditionnée notamment par la présence d'oxygène en quantité suffisante. Bien que le quotient respiratoire varie en fonction de la nature de la matière organique, on admet que l'oxydation d'un gramme de carbone requiert 2,67 grammes d'oxygène. De même en supposant que l'azote se trouve dans les effluents principalement sous forme d'ions ammonium, on en déduit d'après la réaction $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, que 4,57 grammes d'oxygène sont nécessaires pour oxyder complètement un gramme d'azote. Ces deux réactions entraînent une diminution de l'oxygène dissous, compte tenu de l'importance et de la nature des rejets. THOMANN R.V., (1972) (Figure V.7).

Si ce mode d'approche permet d'exprimer sous une forme simple l'oxydation des substances introduites artificiellement, en fait la situation réelle est probablement plus complexe.

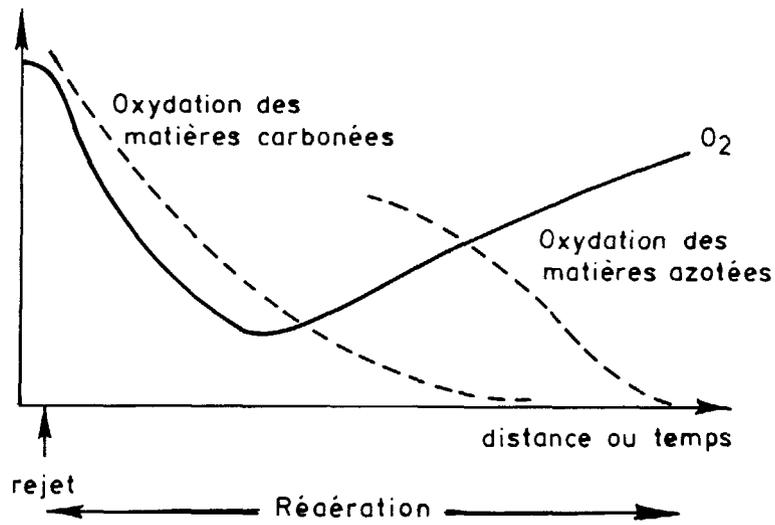


Figure V.6. Evolution de l'oxygène dissous après un rejet organique. D'après W.W. ECKENFELDER, (1972), avec la permission de la Société P.I.C., Genève.

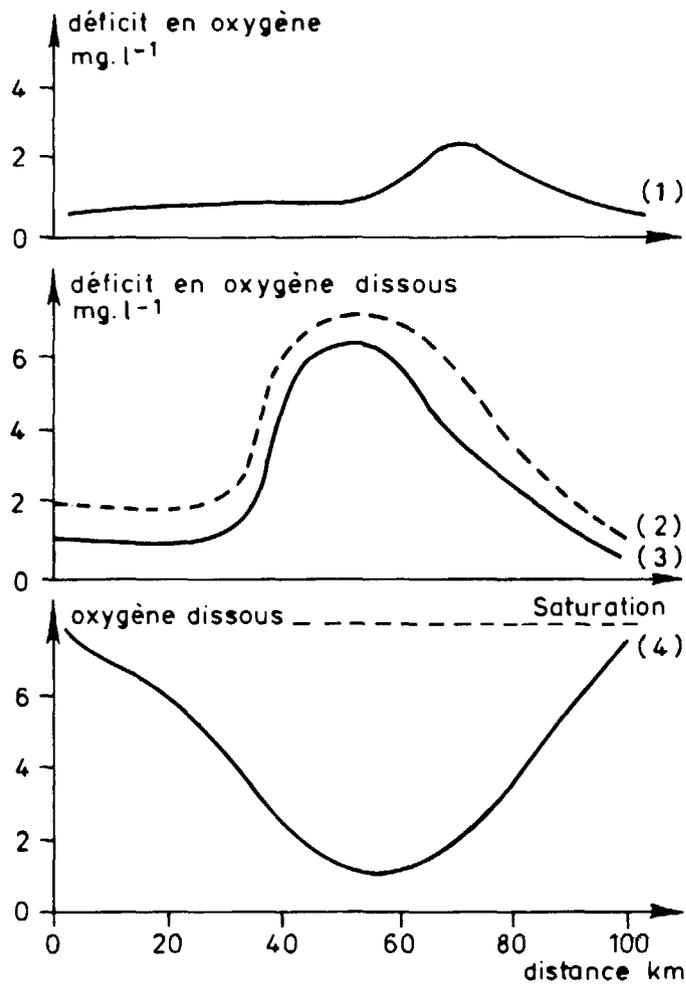


Figure V.7. Schéma de la diminution de l'oxygène dissous dû à l'oxydation des matières organiques dans l'estuaire de la Delaware. Distances comptées à partir de la baie. 1. Déficit dû à la nitrification ; 2. Déficit total. 3. Déficit dû à l'oxydation de la matière organique. 4. Teneur en O_2 dissous. D'après R.V. THOMANN (1972) avec la permission des Editions Academic Press.

D'autre part, la présence de matière organique d'origine naturelle ou provenant de la pollution dans les dépôts de vase contribue à la diminution de l'oxygène dissous. En effet la *demande benthique en oxygène* est due à l'oxydation de la matière organique contenue dans les sédiments et à l'utilisation de l'oxygène par les organismes aérobies vivant à l'interface eau-sédiment.

De plus, la consommation de l'oxygène sera plus importante si les dépôts superficiels sont remis en suspension (courants de marée, dragages).

V.2 - MESURES DE L'OXYGENE DISSOUS ET DES QUANTITES D'OXYGENE UTILISEES

V.2.1 - Mesure de l'oxygène dissous

Du point de vue analytique nous retiendrons les méthodes de dosage les plus souvent utilisées et citées dans la littérature, applicables à la fois à l'eau douce et à l'eau de mer. Ces méthodes tiennent compte des interférences éventuelles et des teneurs rencontrées dans ces deux milieux.

La concentration en oxygène dissous s'exprime généralement en mg/l ou en pourcentage de saturation.

La solubilité de l'oxygène, C_s , varie en fonction de la température, de la salinité et de la pression atmosphérique ; on l'obtient soit à l'aide des abaques de CH. MORTIMER (1956); soit à l'aide des tables de TRUESDALE G.S., DOWNING A.L., LOWDEN G.F. (1955) en appliquant la relation $C_s = a - b S$, où a et b sont des coefficients fonction de la température et S la salinité de l'échantillon. Les teneurs couramment rencontrées dans le milieu naturel sont figurées au tableau V.1.

Deux méthodes sont utilisées en routine dans le domaine estuarien.

- Tritrimétrie (Méthode de Winckler)

L'échantillon d'eau est traité dès le prélèvement par le sulfate de manganèse et un réactif très alcalin à base d'iode. On obtient de l'hydroxyde manganéux qui réagit avec l'oxygène dissous pour former un précipité d'hydroxyde manganique. L'iode libéré en proportion égale à la quantité d'oxygène est ensuite dosé à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate.

Il est important de noter que cette mesure doit s'effectuer à pH 1,7 et que l'interférence des ions nitrates peut être éliminée par l'addition de sodium azide (modification d'ALSTERBERG).

- Electrochimie (Electrodes à membranes spécifiques)

La mesure de la teneur en oxygène dissous repose sur le développement d'une réaction électrochimique. La nature chimique de la cellule et des membranes varie en fonction de la marque de l'appareil utilisé.

Cette méthode se révèle particulièrement adaptée aux mesures en milieu estuarien, car elle permet de déterminer directement in-situ et éventuellement en continu la teneur en oxygène dissous.

V.2.2 - Consommation d'oxygène

Deux types de méthodes ont été définies. Les unes comme l'*oxydabilité* du permanganate en milieu alcalin, la *Demande Chimique en Oxygène* (DCO), la mesure du

carbone organique, permettent d'évaluer l'importance des matières organiques. Les autres, comme la *Demande Biologique en oxygène* (DBO), la *Demande finale en oxygène* (UOD) fournissent une mesure plus ou moins bonne de la demande d'oxygène correspondant à l'oxydation des matières organiques et des matières azotées (NH_4^+ , NO_2^- , N_{org}). L'emploi de ces méthodes en milieu estuarien appelle quelques remarques.

Oxydabilité - DCO - Carbone organique

Les études de pollution en estuaire reposent souvent, pour des raisons pratiques sur des évaluations globales de la matière organique. Ainsi certaines méthodes adaptées aux eaux douces ne sont guère applicables dans les estuaires en raison de l'interférence des ions chlorures. C'est le cas pour l'oxydabilité et la DCO, voir CARLBERG S.R. (1972 b) et COLWELL R.R. et al. (1975). Ces méthodes déterminent la capacité d'oxydation plus que la concentration des différents composés organiques. Elles ne tiennent pas compte du fait que les divers types de composés organiques sont attaqués différemment par l'oxydant et que ce processus dépend de la température et de la salinité.

L'évaluation du carbone organique total est obtenue par grillage de la matière organique dans un four à 900°C , et dosage du CO_2 formé par absorption en lumière infra-rouge.

Une comparaison de l'oxydabilité au permanganate et de la mesure du carbone organique dans un fjord de la Baltique par CARLBERG S.R. (1972) conduit à des résultats sensiblement différents : il y a une corrélation inverse entre l'oxydabilité et la salinité (figure V.8), par contre le carbone organique n'est pas affecté par les variations de salinité.

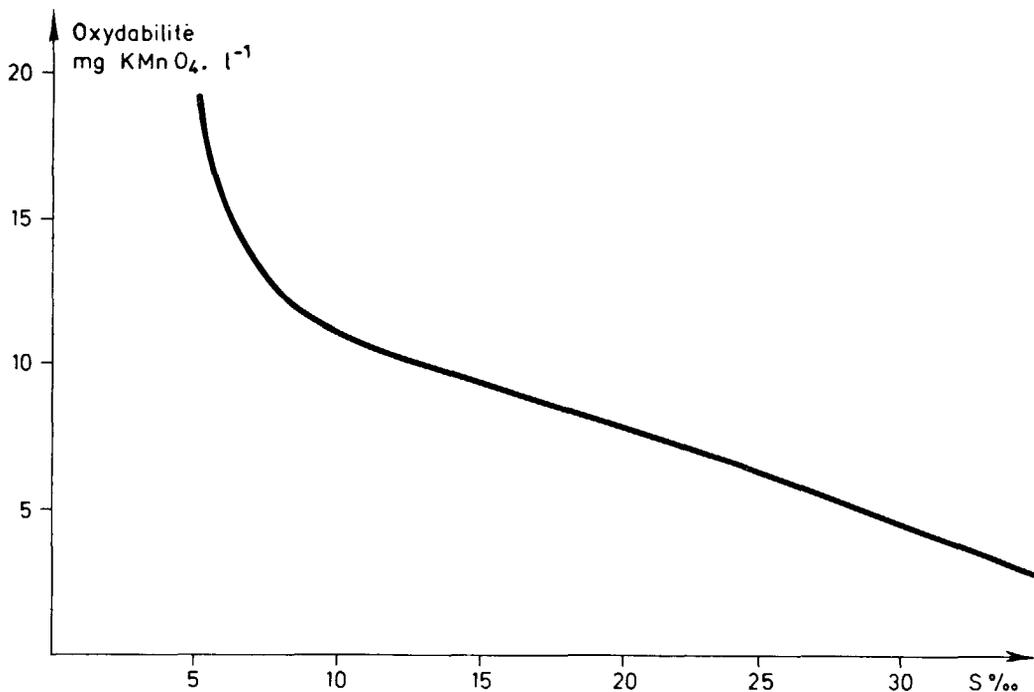


Figure V.8. Oxydabilité des eaux en fonction de la salinité dans la Baltique, évolution schématique.

D'après S.R. CARLBERG, (1972), avec la permission de l'auteur.

DBO - UOD

La méthode la plus souvent utilisée est la mesure de la DBO pendant 5 jours à 20°C. On la définit généralement comme la quantité d'oxygène utilisée par les organismes lors de la transformation des matières organiques carbonées biodégradables. Cette technique s'applique autant pour la matière dissoute que pour la matière particulaire déposée ou en suspension.

En Europe on admet généralement un équivalent habitant en DBO₅ de 74 g/j/hab. En ce qui concerne les effluents industriels on peut citer quelques valeurs moyennes (tableau V.1). Pour la mesure de l'UOD on se rapportera à R.M. GILLIGAN (1972).

Tableau V.1 - DBO₅ de différents effluents d'origine industrielle (VOLLENWEIDER, 1971).

Nature des déchets	DBO ₅ mg/l
Usine de sucre (eau de lavage)	1180 - 4630
Laiterie	200
Brasserie	611
Abattoir	838
Amidon	3000
Teinturerie	1020 - 3700
Tannerie	296
Distillerie d'alcool	15 000

Bien que la DBO₅ reflète en général bien les effets majeurs de la pollution organique, elle présente néanmoins toutes les imperfections liées à la quantification d'une réaction biologique, et ainsi elle n'exprime pas la masse totale d'oxygène utilisée. Par exemple, le taux d'assimilation du carbone par les bactéries dépend non seulement du type de composé mais aussi de sa forme spécifique, dissoute ou particulaire. D'autre part, on sait que le temps de résidence d'une eau en estuaire peut varier de quelques jours à plusieurs semaines, or la mesure de la DBO est limitée à 5 jours. Des expériences de laboratoires (Water Pollution Research Laboratory, 1964) basées sur des études respirométriques ont montré, d'une part que la réaction est influencée par la salinité, d'autre part que l'oxydation des ions ammonium débute en général après 5 jours (figure V.9). On trouve une grande disparité entre les mesures de DBO₅ et de Demande Finale en Oxygène, correspondant à une oxydation complète UOD = 2,67 C + 4,57 N. De plus les mêmes expériences effectuées à des températures variées ont mis en évidence l'influence de la température sur ces mesures (figure V.10).

Il convient donc d'être très prudent dans l'interprétation des résultats concernant l'évolution de la matière organique. Un certain nombre de bilans de matière ont montré que la dégradation de la matière organique en suspension est

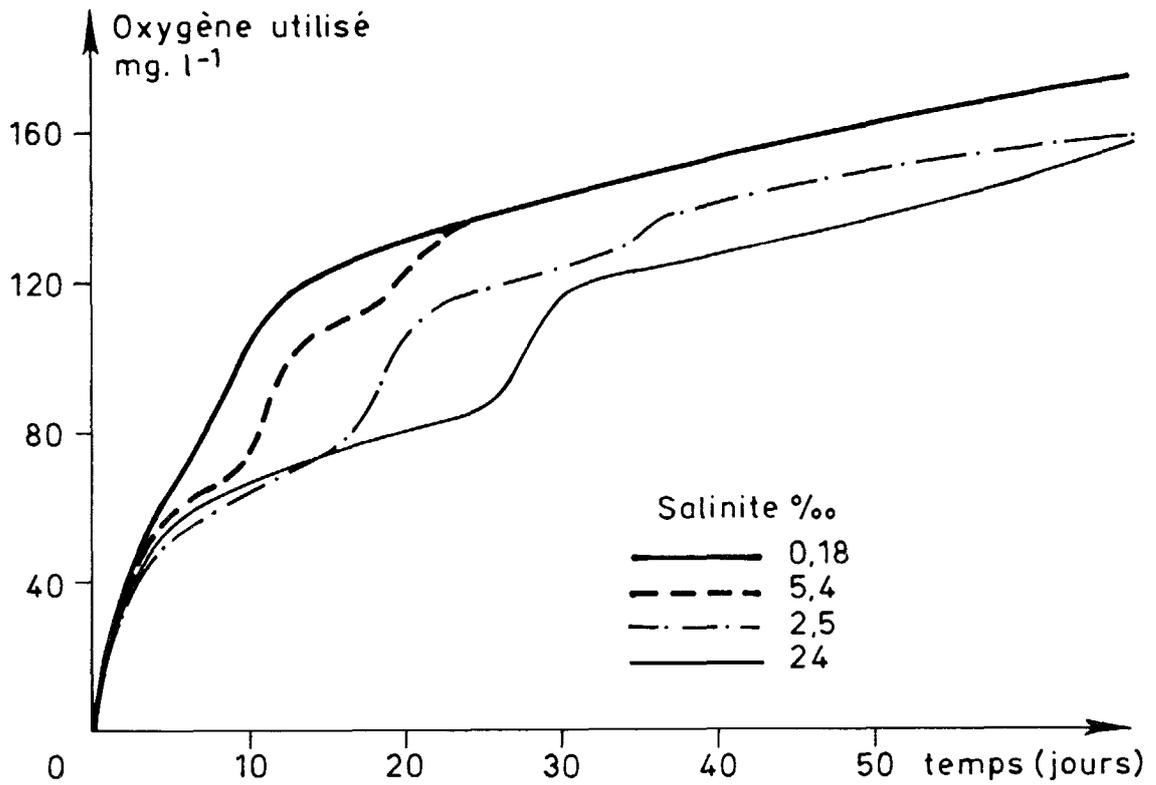


Figure V.9. Consommation de l'oxygène dissous par un mélange d'eau usée, d'eau de mer, et d'eau distillée, à des salinités variées. D'après le Water Pollution Research Laboratory de Stevenage G.B., (1964), avec la permission des auteurs.

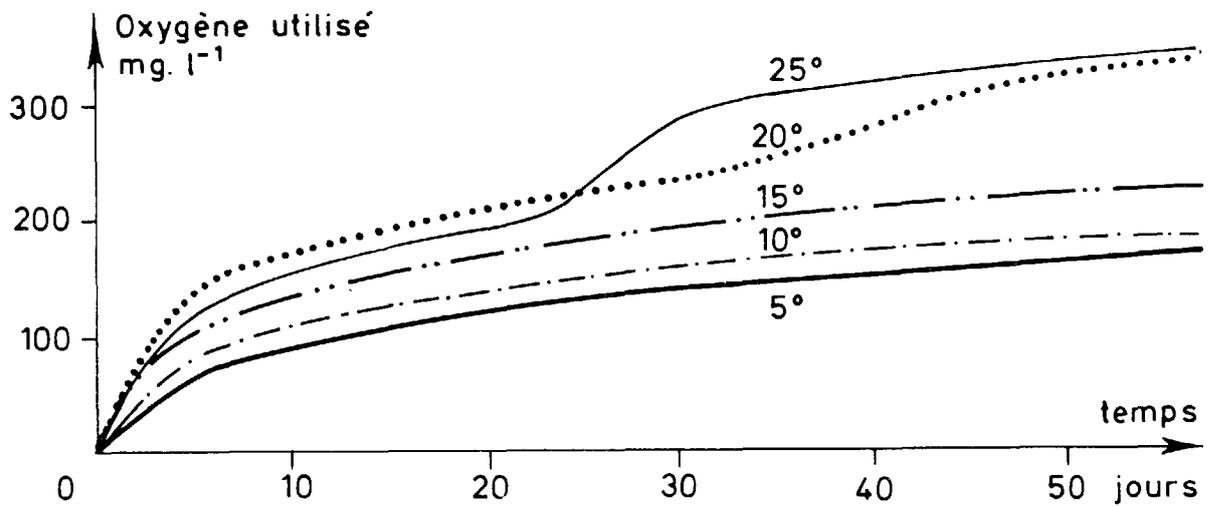


Figure V.10. Consommation de l'oxygène dissous par un mélange d'eau usée et d'eau de mer en fonction de la température. D'après le Water Pollution Research Laboratory de Stevenage G.B., (1964), avec la permission des auteurs.

incomplète, en raison de son évacuation vers la mer ou de son dépôt ; l'évolution de la matière organique dépend dans ce cas de la vitesse de sédimentation et de l'action des organismes benthiques. Ainsi les travaux de WOLLAST R. et al. (1973) dans l'estuaire de l'Escaut ont mis en évidence que dans la zone de faible salinité un tiers de la matière organique se dégrade, le reste étant en majeure partie incorporé au sédiment. Les observations effectuées par CARLBERG S.R. (1972 a) en Baltique confirment l'importance de la zone faiblement salée où la dégradation de la matière organique est forte entre 3‰ et 8‰ (Figures V.8 et V.11).

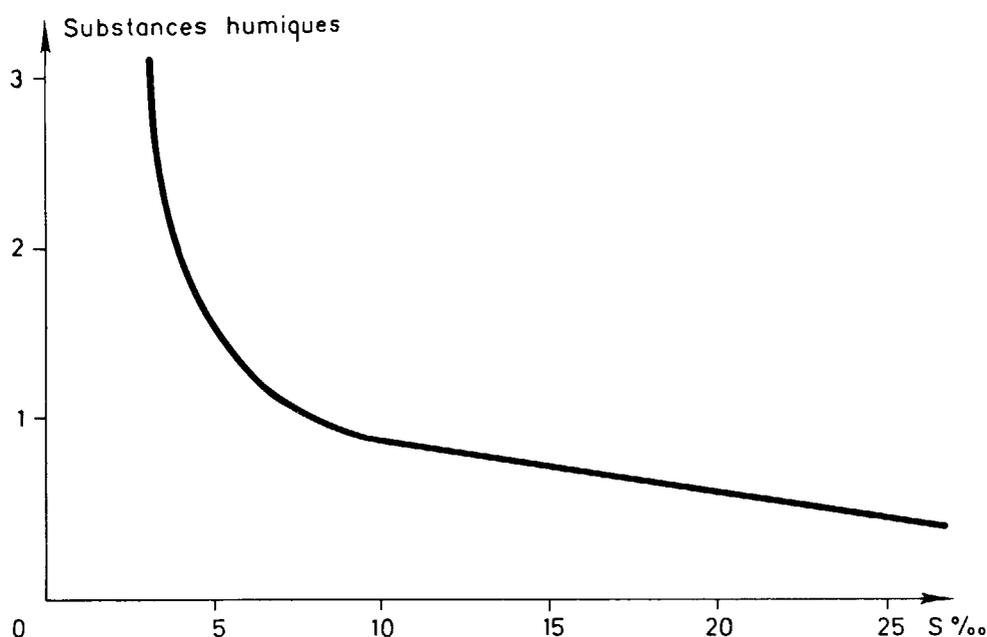


Figure V.11. Substances humiques dans la Baltique en fonction de la salinité.
D'après S.R. CARLBERG, (1972), avec la permission de l'auteur.

Il ressort de cette revue que très peu de méthodes sont applicables en milieu estuarien. La mesure de la DCO est pratiquement impossible en raison de l'interférence des chlorures, la DBO_5 varie avec la salinité et ne tient pas compte des températures réelles de l'estuaire, mais surtout elle ne fait pas intervenir l'échelle de temps supérieure de la dégradation dans ce milieu. Si la mesure du carbone organique semble la plus valable, toutes les méthodes préconisées sont des mesures globales de l'utilisation de l'oxygène, aussi il est indispensable de développer des mesures spécifiques suivant chaque classe de composé organique et suivant leur forme particulière ou dissoute.

V.3 - DISTRIBUTION DE L'OXYGENE DISSOUS DANS L'ESTUAIRE

La distribution de l'oxygène dissous sera la résultante des différents phénomènes vus précédemment.

On parlera plus souvent du *déficit d'oxygène* comme étant la différence entre la teneur à la saturation et la concentration mesurée.

V.3.1 - Evolution longitudinale

FRANCIS-BOEUF constatait déjà que les eaux d'estuaire présentaient un déficit d'oxygène à la fois par rapport à l'eau de mer et à l'eau douce. Ce phénomène se traduit globalement dans les estuaires stratifiés ou bien mélangés par une courbe dite "*courbe en sac*". L'origine de ce déficit est double : il y a d'une part la consommation naturelle d'oxygène due à la forte productivité organique du milieu et aux turbidités élevées, d'autre part les rejets domestiques et industriels riches en produits organiques dissous et particulaires et en composés mal oxydés (NH_4^+ , NO_2^-).

Par exemple dans un estuaire bien mélangé comme la Tamise il y a une relation directe entre le déficit en oxygène et la quantité de matières organiques introduites en un point de l'estuaire. D'autre part on note que, si le rejet est effectué dans la partie amont de l'estuaire, le déficit est plus important que dans le cas d'un rejet proche de l'embouchure (SOUTHGATE B.A., 1958), (Figure V.12).

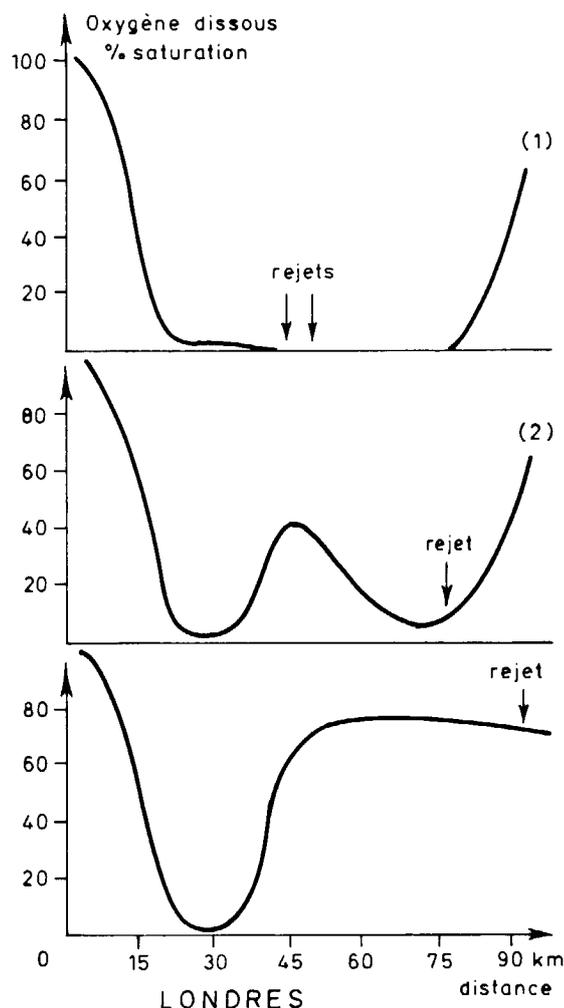


Figure V.12. Distribution théorique de l'oxygène dissous dans l'estuaire de la Tamise en fonction de l'emplacement des rejets. Les distances augmentent de l'amont vers l'aval.
D'après B.A. SOUTHGATE, (1958), avec la permission du Water Pollution Research Laboratory, Stevenage G.B.

En l'absence d'études sur des estuaires non pollués, il est très difficile de faire la part entre le déficit naturel en oxygène et celui induit par la pollution.

V.3.2 - Evolution verticale

En comparant les concentrations en oxygène dissous mesurées à deux profondeurs en différentes sections d'un estuaire bien mélangé on note quel que soit l'emplacement dans l'estuaire une diminution en oxygène dissous en profondeur. De plus, on note que le minimum d'oxygène de la "courbe en sac" est situé plus en amont dans les zones profondes. On peut expliquer ce dernier phénomène par le fait qu'une partie des matières oxydables est évacuée vers la mer dans la tranche d'eau superficielle tandis que l'autre partie vers le fond sédimentant se trouve ramenée en amont par la couche d'eau inférieure et piégée dans le coin salé (COLLAR R.H.F., MACKAY D.W., SOUTHGATE B.A., 1958 ; BARRETT M.J., 1972) (Figure V.13).

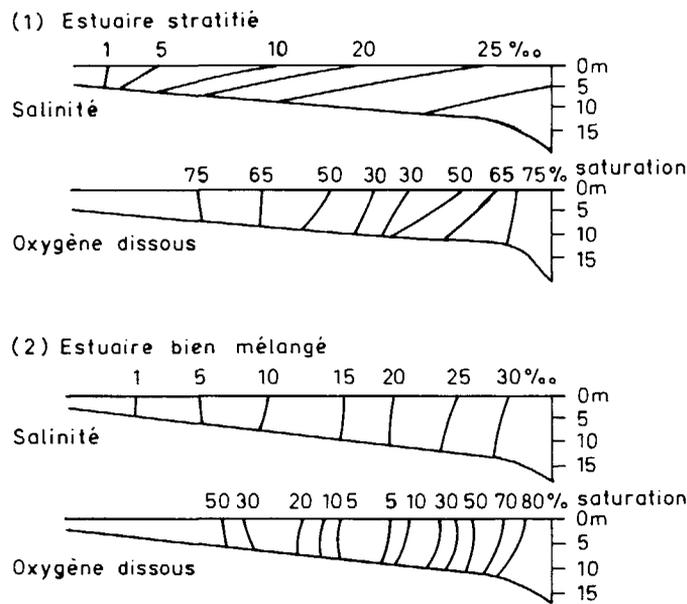


Figure V.13. Evolution de la teneur en oxygène dissous dans un estuaire stratifié (Tees) et un estuaire bien mélangé (Tamise).
D'après le Water Pollution Research Laboratory de Stevenage G.B., (1964),
avec la permission des auteurs.

V.4 - IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT

Le manque d'oxygène dissous a des conséquences importantes sur la communauté biologique estuarienne. Certaines espèces animales et végétales habituées aux fortes teneurs d'oxygène dissous vont disparaître au profit d'autres espèces

beaucoup plus résistantes qui vont proliférer par suite d'un déséquilibre dans la chaîne alimentaire. D'autre part, les zones présentant un minimum d'oxygène dissous constituent une barrière pour le passage des poissons migrateurs (saumons, anguilles, lamproies) affectant ainsi leur cycle de reproduction. D'autres espèces comme les crevettes se déplaceront momentanément dans l'estuaire suivant la teneur en oxygène dissous. ARTHUR D.R. (1972) ; SMITH L.S., CARDWELL R.D., MEARNS A.J., NEWCOMB T.W., WATTERS K.K. (1970) (Figure V.14).

Enfin une diminution de la concentration en oxygène dissous peut augmenter l'activité de certains corps polluants comme l'ont montré, pour les eaux douces, les travaux de CAIRNS J. et CHEIER A. (1958) et de LLOYD (1961) sur le zinc dont la toxicité est accrue de 50 % lorsque l'oxygène dissous passe de 6-7 mg/l à 2 mg/l.

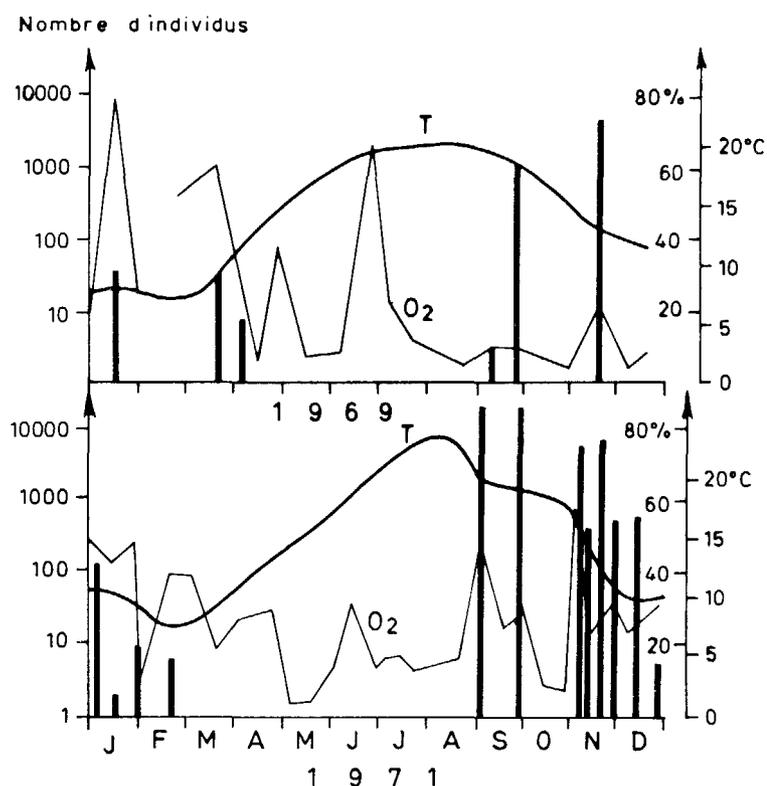


Figure V.14. Abondance des crevettes en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous dans la Tamise.
D'après D.R. ARTHUR, (1972), avec la permission des éditions Academic Press.

A part les effets immédiats sur les organismes, la raréfaction, voire la disparition de l'oxygène dissous, peuvent être accompagnés d'un certain nombre de nuisances, comme le dégagement des gaz lors de la décomposition des matières organiques, ce qui peut gêner certaines activités humaines (baignade, récréation etc...), et d'une façon plus générale l'aménagement d'une région (voir KETCHUM B.H. 1971).

B - LES COMPOSES AZOTES ET PHOSPHORES

V.5 - PRINCIPALES SOURCES D'AZOTE ET DE PHOSPHORE

Avant d'étudier le comportement des différentes formes de l'azote et du phosphore dans un estuaire il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des différentes sources tant naturelles qu'artificielles, parmi lesquelles on distinguera :

- des sources ponctuelles, plus faciles à évaluer de façon qualitative et quantitative,
- des sources diffuses beaucoup plus difficiles à caractériser.

On trouvera au tableau V.2 les teneurs naturelles en N et P habituellement rencontrées dans l'hydrosphère.

Tableau V.2 - Teneurs moyennes en oxygène, azote et phosphore dissous dans les fleuves et les océans et principales méthodes de dosage.

Elément	Océan mg/l	Fleuve mg/l	Méthode de dosage	Gamme de détection mg/l	Interférences
Oxygène dissous	7-9	7-9	Titrimétrie	1-15	N(NO ₂) Fe ⁺⁺ , S ⁻⁻ SO ₃ ⁻⁻ Teneur en sus- sension élevée
			Electrochimie	0-20	
N(NH ₄)	0,005-0,05	0,05-0,5	Colorimétrie	0,02-0,15	
N(NO ₂)	0,001-0,005	0,005-0,05	Colorimétrie	0,002-5	
N(NO ₃)	0,001-0,6	0,1 - 1	Colorimétrie	0,002-5	
P total	0,001-0,06	0,1 - 1	Colorimétrie	0,005	Sels de mercure et d'arsenic
P orga- nique	0-0,016		Différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique		

V.5.1 - Sources ponctuelles

Il s'agit essentiellement des rejets d'eaux usées et de boues résiduelles tant d'origine domestique qu'industrielle.

Effluents urbains domestiques

On admet généralement que les rejets effectués par habitant et par jour

sont de l'ordre de 1,5 à 3 g de phosphate et de 9 à 13 g d'azote ("équivalents habitant"). L'origine des composés azotés et phosphorés rencontrés dans les effluents domestiques, est liée d'une part aux rejets d'origine humaine (par exemple l'hydrolyse de l'urée entraîne une augmentation des teneurs en azote ammoniacal), d'autre part à l'utilisation croissante de détergents à base de polyphosphates ou d'éléments azotés comme le N.T.A.. Certaines données tirées de la littérature sont citées ici à titre indicatif (tableau V.3).

Tableau V.3 - Composition chimique (N et P) des égoûts urbains combinés (en mg/l), d'après THOMANN R.V. (1972), DE FILIPPI et al.(1971) BURN R.J. et al. (1968), MASCOLO D. et al. (1972).

Paramètres	THOMANN		DE FILIPPI et al		BURN et al.		MASCOLO et al.	
	moyenne	variation	moyenne	variation	moyenne	maximum	moyenne	variation
N organique	5,9	0,08-25			3,7	38,4		
N (NH ₄)	2,8	0,00-11,5	1,5	0,0-4,7	12,6	134		
N(NO ₂ +NO ₃)	0,05	0,00-0,6					0,46	0,13-1,35
P(PO ₄ ortho)	2,7	0,4-6,2	2	0,1 - 5	7,7	21,2	9	0,9 -24,5
P(PO ₄ total)	9	1,8-25	3	0,8-9,4	14,6	43,2	12,2	1,1 -34,8

Effluents d'origine industrielle

Quelques chiffres suffisent à montrer l'importance respective des teneurs en azote et en phosphore d'après la nature des industries rencontrées (tableau V.4).

Tableau V.4 - Teneurs en azote et phosphore dans différents effluents d'origine industrielle (VOLLENWEIDER, 1971)

Type d'industrie ou d'activité	Teneur des déchets en	
	mg N/l	mg P/l
Usine de sucre (eau de lavage)	21-70	2-13
Laiterie	30	0,9-1,3
Brasserie	159,4	20,2
Abattoir	145	8,2
Lin	40	26,1
Amidon	319	76,5
Teinturerie	7-22	
Tannerie	57	
Distillerie	1900	

V.5.2 - Sources diffuses

A l'inverse des sources ponctuelles qui sont généralement bien définies dans le temps et dans l'espace, les sources diffuses sont beaucoup plus difficiles à évaluer. En effet la nature et l'importance des apports sont soumis à un certain nombre de facteurs régionaux et saisonniers (géomorphologie, type de sol et climat du bassin versant...). Par exemple l'augmentation du débit d'un fleuve, entraînant un lessivage intensif, peut modifier le rapport sources diffuses/sources ponctuelles d'un facteur trois ou quatre (JAWORSKI N.A., LEAR D.W., VILLA O., 1972).

Depuis l'emploi intensif des engrais en agriculture il est difficile de chiffrer les différentes sources naturelles et artificielles. On possède certaines données statistiques en ce qui concerne les pertes par lessivage et érosion en provenance des régions agricoles (kg/ha/an) en particulier depuis l'introduction des fertilisants azotés et phosphorés. (tableau V.5).

Tableau V.5 - Evaluation des pertes d'origine agricole en azote et en phosphate (kg/ha/an) (Rapport OCDE, 1973).

Mécanisme de perte	N			P		
	min.	moyenne	max.	min.	moyenne	max.
Erosion	5	35	50	0,5	3	5
Ruissellement et lessivage venant des sols forestiers	0	2	6	0,01	0,05	0,13
Ruissellement et lessivage venant des terres arables.	2	12	24	0,06	0,4	0,8

On a trouvé une corrélation directe entre la période d'épandage des engrais sur le bassin versant et les teneurs en phosphate dans l'estuaire de l'Ythan (LEACH J.H., 1971).

Les variations saisonnières importantes tant naturelles qu'artificielles impliquent de suivre l'évolution des teneurs en azote et en phosphore sur un cycle hydrologique complet.

D'autre part les agents atmosphériques tels que le vent et la pluie sont loin d'être négligeables comme sources de nitrates et de phosphates dans les estuaires et peuvent jouer un rôle notable en particulier lorsque le débit fluvial est faible, (HOLDEN A.V., 1966 ; BUTLER E.I., TIBBITS S., 1972). Dans un certain nombre d'estuaires, les sédiments peuvent jouer le rôle de réservoir de phosphore. En effet les particules argileuses, telles que la montmorillonite, la kaolinite, ont la faculté d'adsorber le phosphore puis de le libérer sous certaines conditions comme nous le verrons ultérieurement (§ V.7.1).

V.5.3 - Méthodes analytiques de dosage de l'azote et de phosphore

Les teneurs des composés azotés et phosphorés sont, soit exprimées sous leur

forme chimique réelle (ammonium, nitrite, nitrate) soit ramenées à une quantité d'azote et de phosphore. On notera ici que dans les différentes publications analysées, les résultats ne permettent pas toujours de faire cette différenciation, ce qui entraîne une certaine difficulté pour la comparaison des données entre les différents estuaires.

Azote_inorganique

i) azote ammoniacal $N(NH_4)$

Le dosage est effectué selon l'une des deux méthodes suivantes :

- Oxydation de l'ammoniaque par l'hypochlorite ou l'hypobromite, puis développement d'une réaction colorée avec l'ortho-tolidine.

Domaine de détection : 0,02 - 0,15 mg/l.

- Distillation puis dosage de l'azote soit par colorimétrie avec le réactif de Nessler (N compris entre 0,05 et 1 mg/l), soit par titrimétrie avec l'acide sulfurique (N compris entre 1 et 25 mg/l).

ii) azote des nitrites $N(NO_2)$

Le dosage est effectué par colorimétrie après formation d'un colorant azoïque par la combinaison d'acide sulfanilique diazoté et de l'alpha naphtylamine.

iii) azote des nitrates $N(NO_3)$

On utilise la méthode de réduction sur colonne cadmium-cuivre et les nitrites formés sont dosés par colorimétrie. Connaissant la teneur en $N(NO_2)$ on calcule par différence la teneur en $N(NO_3)$.

Azote_total (Méthode de Kjeldahl)

Les composés azotés organiques et l'ammoniaque sont convertis sous forme de bisulfate d'ammonium puis après distillation on dose l'azote ammoniacal par une des méthodes citées auparavant.

Azote_organique

On l'obtient par différence entre l'azote total et la concentration en azote ammoniacal.

Le phosphore se trouve dans les eaux sous des formes multiples. On dose généralement le phosphore total et le phosphore inorganique.

Le phosphore organique étant dosé par différence, sur des échantillons filtrés et non filtrés on distinguera ainsi 6 formes possibles :

	total dissous
	total particulaire
phosphore	inorganique dissous
	inorganique particulaire
	organique dissous
	organique particulaire

Phosphore_inorganique

Les polyphosphates sont hydrolysés en orthophosphates en présence d'acide

sulfurique à une température de 250°C puis dosés par colorimétrie par formation d'un composé bleu à l'addition de molybdate d'ammonium en présence d'acide ascorbique et d'antimoine.

Limite inférieure de détection : 0,005 mg/l

Interférence : présence de sels de mercure ou d'antimoine.

Phosphore total

Le dosage est effectué après destruction de la matière organique par un mélange acide sulfurique-persulfate de potassium, puis hydrolyse des polyphosphates en orthophosphates et dosage colorimétrique identique à celui du phosphore inorganique.

Limite inférieure de détection : 0,005 mg/l

Interférence : présence de sels de mercure ou d'antimoine.

Phosphore organique

On l'obtient par différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique.

V.6 - COMPORTEMENT DES PRINCIPAUX COMPOSÉS DE L'AZOTE

Afin de déterminer le comportement des éléments nutritifs, il paraît important de connaître leur évolution en fonction de la salinité pour voir si leur distribution obéit à une simple loi de dilution théorique ou bien fait appel à d'autres notions : phénomènes physiques de sorption et désorption, processus biologiques, biochimiques et chimiques.

Nous n'insisterons pas sur les phénomènes biologiques, notamment les problèmes relatifs aux variations saisonnières.

On sait en effet que le phytoplancton est capable d'assimiler l'azote et le phosphore dans un rapport donné. Après décomposition de la matière organique il y a reminéralisation des composés azotés et phosphorés qui seront à nouveau assimilables par les végétaux. (figure V.22). On observe généralement une diminution des sels inorganiques azotés et phosphorés lors des périodes de productivité maximum pendant les saisons chaudes suivi d'une augmentation après la disparition des organismes, NASH C.B. (1974), STEELE J.H., BAIRD I.E. (1961) ; THAYER G.W. (1971), LEACH J.H. (1971) BUTLER E.I., TIBBITTS S. (1972). (Figures V.16 et V.17).

V.6.1 - La nitrification : estuaire peu pollué

L'oxydation biochimique de l'azote inorganique, principalement de l'azote ammoniacal en nitrate (nitrification) est assurée, dans des conditions aérobies par des bactéries autotrophes "*Nitrosomonas*" et "*Nitrobacter*" et plus rarement par des bactéries hétérotrophes.

La nitrification est retardée lorsque la concentration en oxygène dissous se situe en-dessous de 10 % de saturation et s'arrête pratiquement si cette teneur ne dépasse pas quelques pour cent.

Ces processus d'oxydation s'effectuent en deux stades, l'un correspondant à l'oxydation des ions ammonium en nitrites par les "*Nitrosomonas*" :

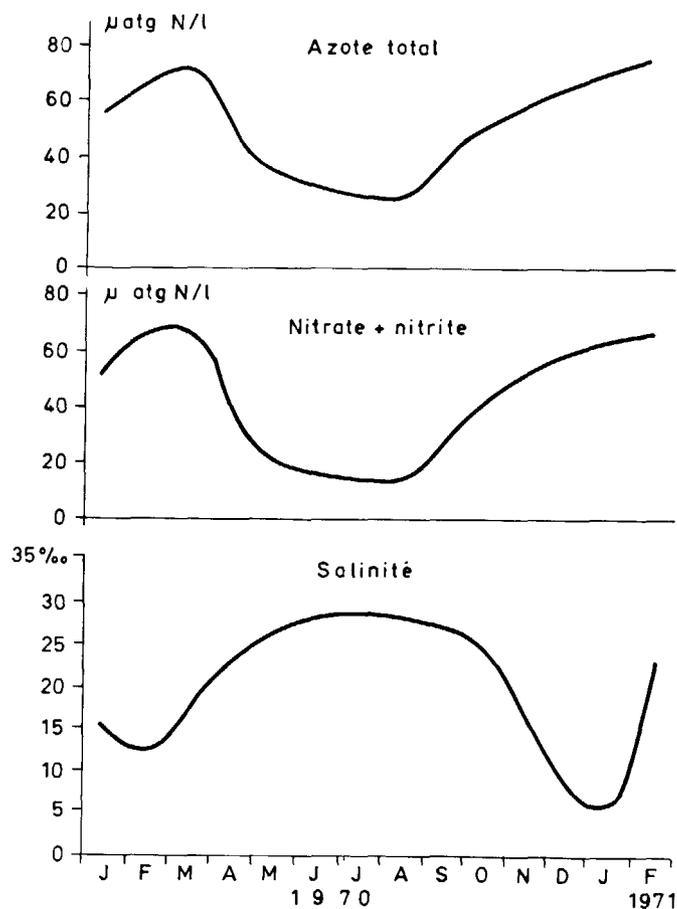


Figure V.15. Variations saisonnières des composés azotés dans l'estuaire de l'Ythan à station fixe.
D'après J.H. LEACH, (1971), avec la permission de la Marine Biological Association of the United Kingdom.

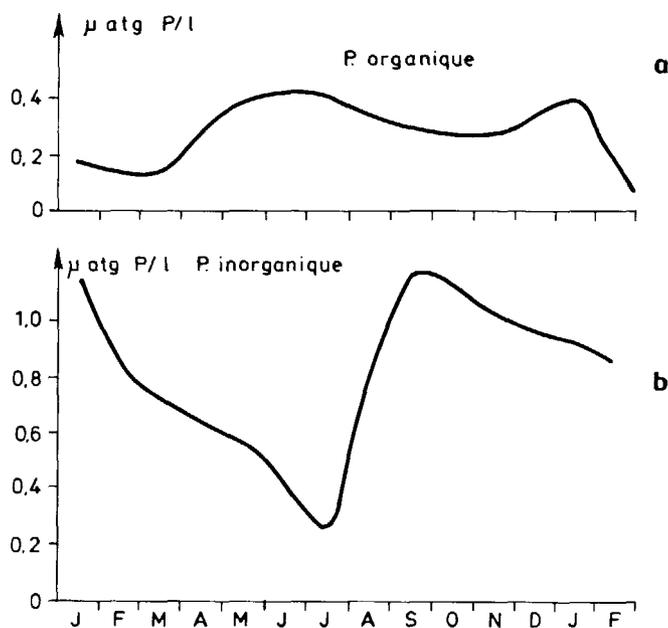
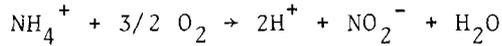
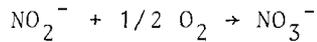


Figure V.16. Variations saisonnières des composés phosphorés dans l'estuaire de l'Ythan à station fixe.
D'après J.H. LEACH, (1971), avec la permission de la Marine Biological Association of the United Kingdom.



l'autre à celle des ions nitrites en nitrates par les "*Nitrobacters*"



En ce qui concerne la cinétique de ces réactions, les travaux de DOWNING et KNOWLES (1970) qui considèrent des effluents à divers stades de la nitrification, ont montré que l'on obtient des résultats différents suivant que l'on applique une loi cinétique du premier ordre ou une cinétique de croissance bactérienne. Dans le premier cas, le taux d'oxydation des ions ammonium est proportionnel à leur concentration en solution ; dans l'autre cas les taux d'oxydation des ions ammonium et nitrite sont proportionnels aux taux de croissance des bactéries "*Nitrosomonas*" et "*Nitrobacter*", et ceux-ci sont respectivement proportionnels à la concentration bactérienne et fonction de la concentration en ions ammonium (Figure V.17 A et B) ; ainsi on constate que, paradoxalement, la consommation d'oxygène est bien plus importante dans le cas d'un effluent partiellement nitrifié (figure V.17 B). Mais ces conclusions un peu hâtives restent à vérifier pour différents types d'estuaires, et il serait nécessaire d'envisager et de préciser le rôle de la phase particulière dans les activités bactériennes.

D'autre part, il faut mentionner encore une fois l'importance du temps de résidence car les bactéries nitrifiantes ont un taux de croissance relativement lent : on a remarqué en effet que la nitrification se développait bien lorsque les eaux avaient un temps de séjour de l'ordre du mois.

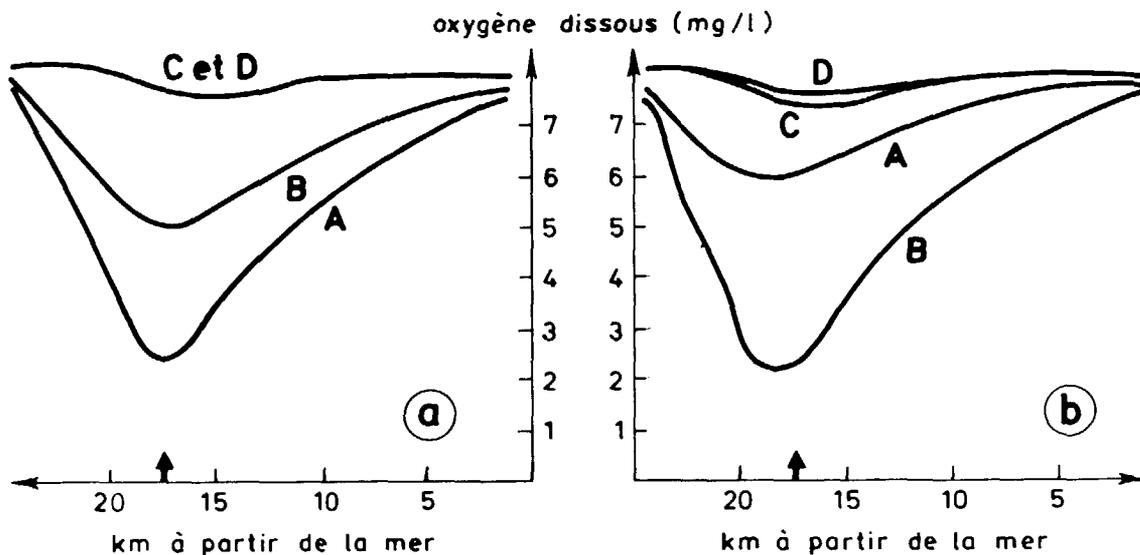
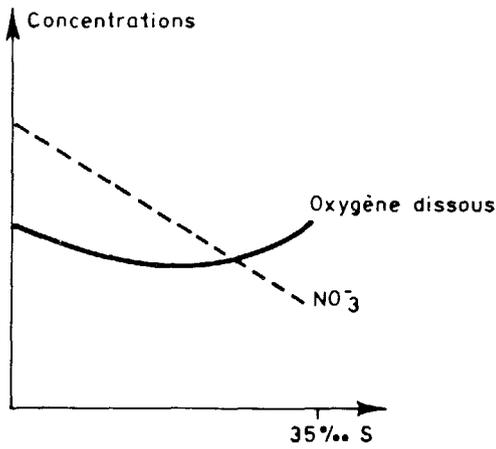


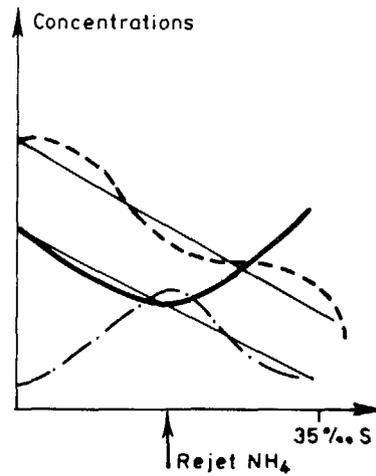
Figure V.17. Importance du type de cinétique sur la nitrification. a. Cinétique du 1er ordre. b. Cinétique du 2è ordre (croissance bactérienne). A. Effluent non nitrifié. B. Effluent partiellement nitrifié. C. Effluent complètement nitrifié. D. Teneur correspondant à la saturation en oxygène dissous. D'après R.M. GILLIGAN, (1972), avec la permission du Water Pollution Research Laboratory de Stevenage G.B.

Considérons maintenant un milieu plutôt oxygéné où les processus de nitrification se déroulent normalement. Nous envisagerons ici quatre cas théoriques en fixant un certain nombre de conditions générales et des cas spécifiques à chaque exemple. On admet que les concentrations du fleuve en ions ammonium, nitrites et nitrates sont supérieures à celles trouvées dans l'océan (Figure V.18).

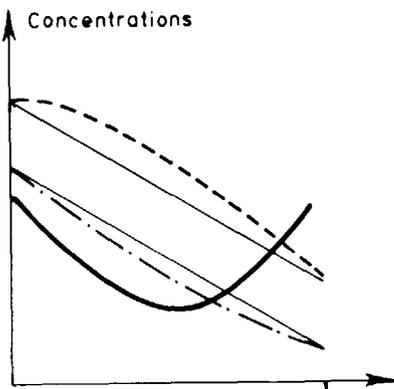
——— Oxygène dissous - - - - - NH_4^+
 - - - - - NO_3^- ——— Coubes de dilutions théoriques



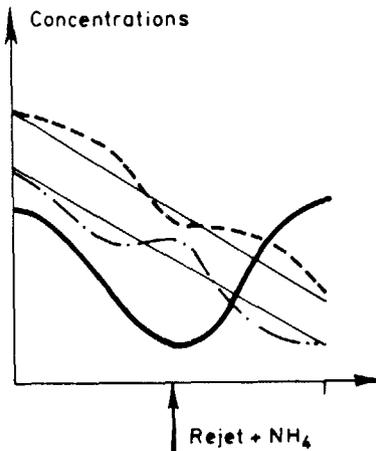
Estuaire amont non pollué
pas de rejet dans l'estuaire
aval.



Estuaire amont non pollué
rejet dans l'estuaire aval



Estuaire amont pollué pas
de rejet dans l'estuaire
aval



Estuaire amont pollué et
rejet dans l'estuaire aval

Figure V.18. Evolution des substances azotées en fonction de l'existence des rejets.

Dans le cas d'un fleuve et d'un estuaire peu pollués, le fleuve a de faibles concentrations en ions ammonium et en nitrites : on observe une dilution linéaire des nitrates avec la salinité (STEFANSSON et RICHARD, 1963), (Figure V.19).

Ce cas constitue un exemple idéal, rarement observé en nature, pouvant être modifié par un certain nombre de phénomènes chimiques et biochimiques. Il est rare en effet de trouver les composés azotés sous un seul degré d'oxydation.

Pour des estuaires moyennement pollués, en tenant compte des phénomènes d'oxydoréduction et des lois de dilution théorique on peut envisager un nombre de cas infini selon la proportion relative des ions ammonium, nitrites et nitrates apportés par le fleuve, et l'importance et la localisation des rejets effectués (figure V.18, trois derniers exemples).

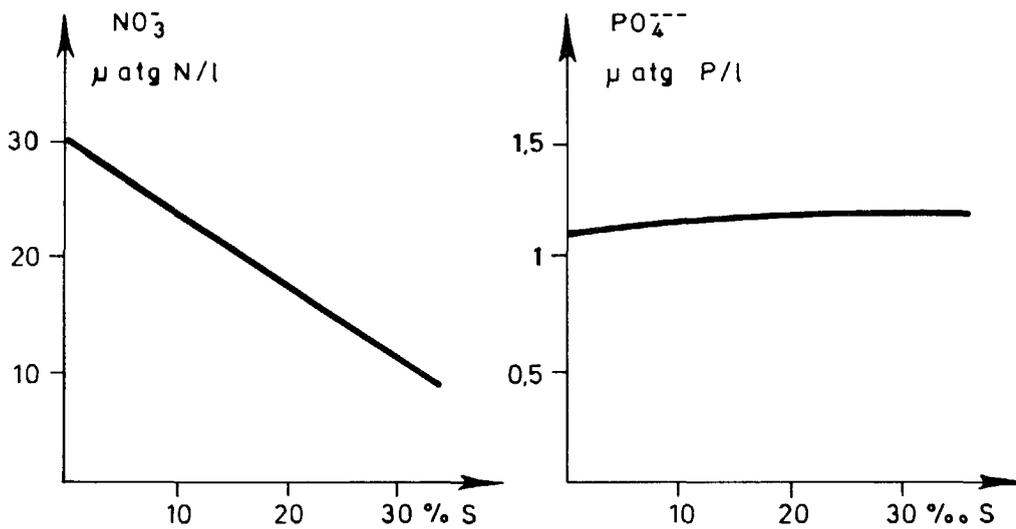


Figure V.19. Distribution des nitrates et des phosphates dans l'estuaire de la Columbia. D'après U. STEFANSSON et F.A. RICHARDS, (1963), avec la permission de l'American Association of Limnology and Oceanography.

V.6.2 - Estuaire très pollué : dénitrification

Un certain nombre de recherches effectuées sur des estuaires où le déficit en oxygène est important, comme celui de la Tamise, ont permis de montrer que la nitrification était retardée ou même complètement arrêtée quand les teneurs en oxygène dissous atteignent respectivement un seuil critique de 10 % et de 5 % de saturation. Quand l'oxygène est pratiquement absent, les nitrates constituent la source immédiate d'oxygène disponible pour l'oxydation des matières organiques carbonées ; on a alors affaire au phénomène de *dénitrification*. (WHEATLAND A.B., GAMESON A.L., 1959) (figure V.20).

Selon l'importance des matières oxydables introduites dans l'estuaire, les nitrates disparaîtront plus ou moins, (SOUTHGATE B.A., 1958 ; BARRETT M.J., 1972) (Figure V.21).

L'ensemble du cycle de l'azote dans l'estuaire est schématisé sur la figure V.22.

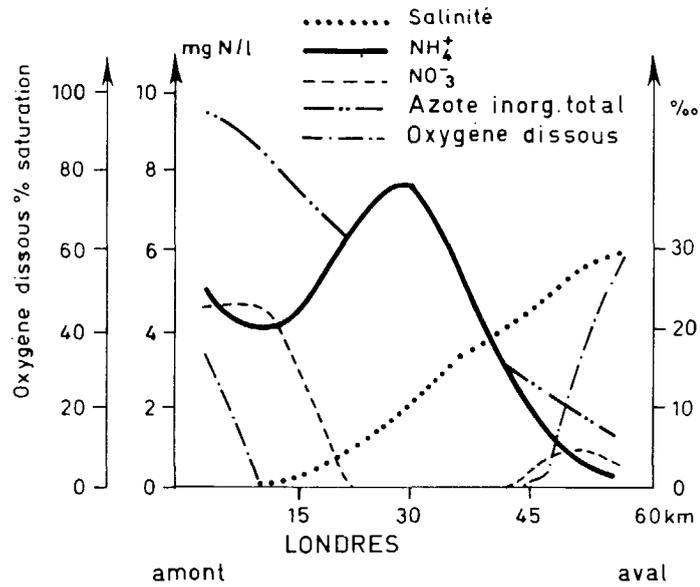


Figure V.20. Importance de la dénitrification dans l'estuaire de la Tamise. D'après A.B. WHEATLAND et A.L. GAMESON, (1969), avec la permission du Water Research Center Laboratory de Stevenage, G.B.

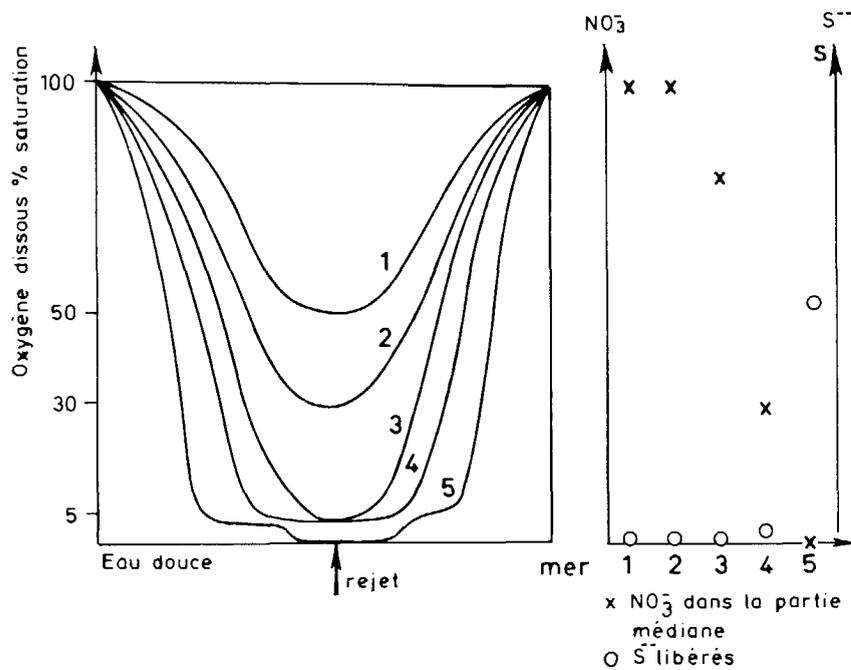


Figure V.21. Evolution des nitrates, de l'oxygène dissous et des sulfures en fonction de l'importance, croissant de 1 à 5, d'un rejet dans l'estuaire de la Tamise. D'après B.A. SOUTHGATE, (1968), avec la permission du Water Pollution Research Laboratory de Stevenage, G.B.

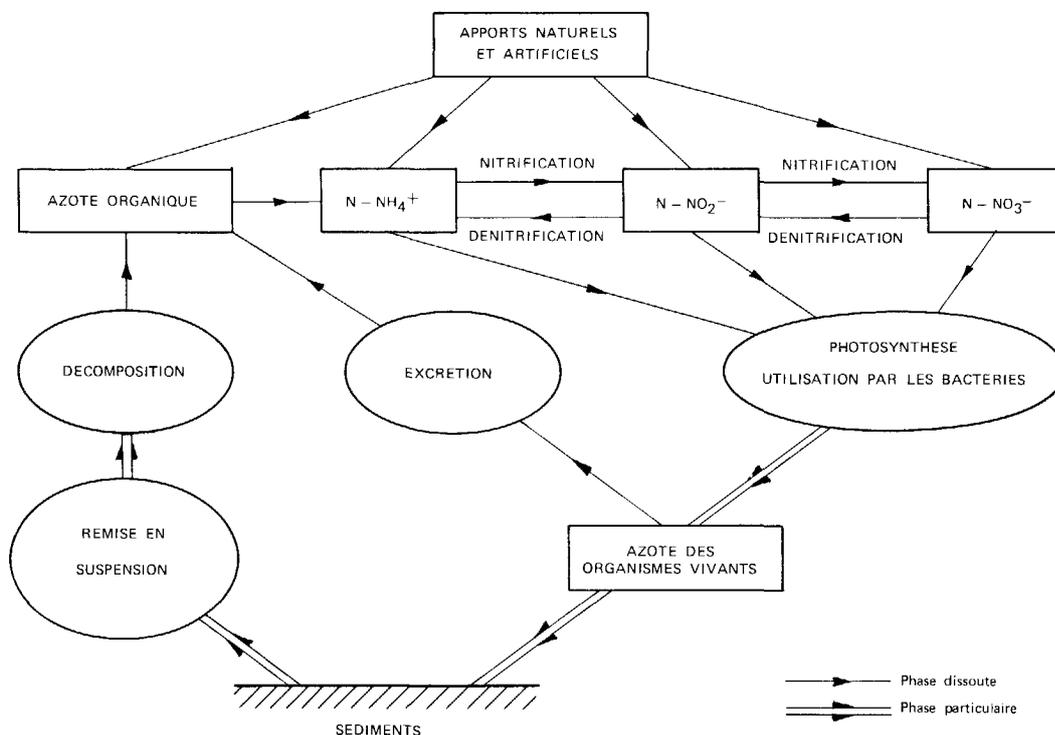


Figure V.22 Caractéristiques principales du cycle de l'azote dans un estuaire

V.7 - COMPORTEMENT DU PHOSPHORE

Alors que pour les composés inorganiques de l'azote on n'observe pas de phénomènes d'échange entre la phase soluble et la phase particulaire, il n'en est pas de même en ce qui concerne les composés du phosphore et on a pu identifier deux types de comportements. Dans certains cas on observe une relation linéaire entre la salinité et le phosphore dissous suivant la droite de dilution théorique, tandis que dans d'autres cas la teneur en phosphore semble être indépendante de la salinité (STEFANSSON U., RICHARDS F.A., 1963) (Figure V.19). Ce deuxième type de variation s'expliquerait par l'existence d'un effet tampon contrôlant la teneur en phosphore dû à l'interaction entre l'eau et les particules en suspension.

V.7.1 - Interactions eau-particules : Adsorption-Désorption

Les phénomènes d'adsorption et de désorption du phosphore ont fait l'objet de nombreuses études sur le terrain et d'expériences en laboratoire. Ainsi LEACH J.H., (1971) a montré une désorption des phosphates dans les zones de fortes salinités de l'estuaire de l'Ythan, à partir d'un bilan établi en été sur un cycle de marée. D'autre part dans l'estuaire de la Tamar des prélèvements effectués par BUTLER E.I. et TIBBITS S. (1972) avant et après une période de crue, caractérisée par un apport intensif de phosphore dissous et de matière en suspension, ont permis de montrer que les concentrations en phosphore dissous organique et inorganique restaient pratiquement constantes, ce qui suggère un processus d'adsorption.

Ce phénomène a été observé également dans l'estuaire du Potomac (JAWORSKI N.A., LEAR D.W., VILLA O. 1972) (Figures V.23 et V.24). Ces observations en nature peuvent être explicitées à la lumière de quelques recherches plus approfondies en laboratoire.

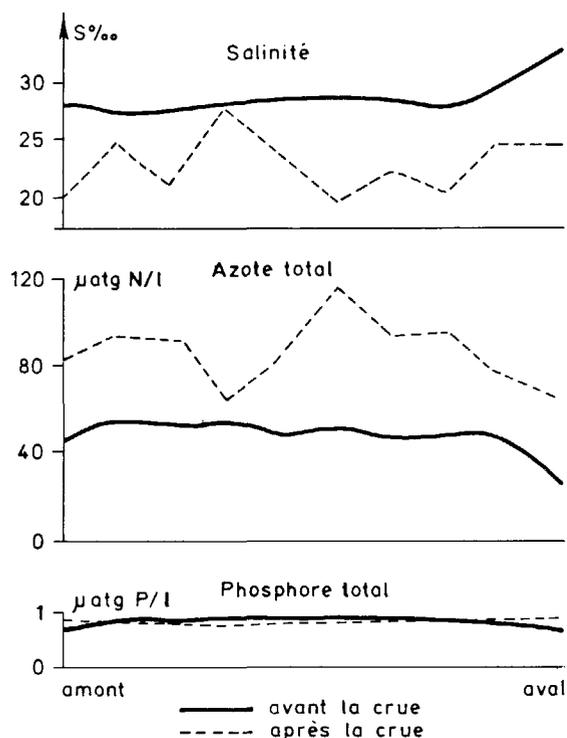


Figure V.23. Distribution longitudinale des éléments nutritifs avant et après une période de crue dans l'estuaire de la Tamar.

D'après E.I. BUTTLER et STIBBITS (1972), avec la permission de la Marine Association of the United Kingdom.

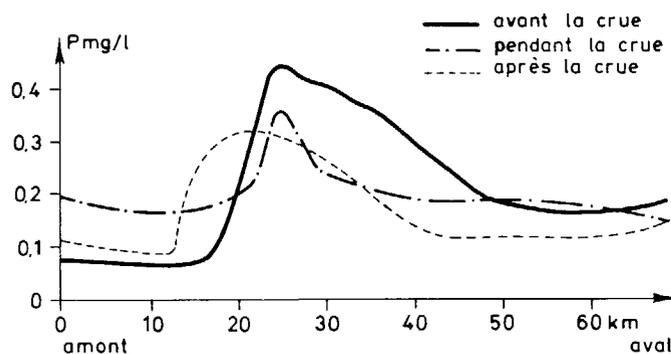


Figure V.24. Concentration en phosphore avant et après une période de crue dans l'estuaire du Potomac.

D'après N.A. JAWORSKI et al, (1972), avec la permission de l'American Association of Limnology and Oceanography.

V.7.2 - Conditions d'échanges entre l'eau et les particules

ROCHFORD D.J. (1951) a montré dans certains estuaires australiens que les sédiments libèrent du phosphore quand la concentration en phosphore dissous est inférieure à 1 μ at.g/l et au contraire adsorbent du phosphore quand la teneur en phosphore dissous atteint 3 μ at.g/l. DE CARRITT et GOOTAL S. (1954) ont montré sur des sédiments de la baie de Chesapeake que les phénomènes d'adsorption et de désorption étaient fonction du pH, de la salinité et de la concentration en phosphore dissous.

D'autre part, un certain nombre d'expériences basées sur la méthode de dilution isotopique du phosphore 32 ont permis de confirmer et d'approfondir ces observations. Ainsi JITTS H.R. (1959) observe :

- qu'en période de débits élevés, les matières en suspension peuvent adsorber 80 à 90 % du phosphore en solution,
- que l'adsorption est limitée pratiquement à une gamme de pH compris entre 3 et 9,
- que la capacité d'adsorption montre une corrélation directe avec le rapport fer sur matière organique.

D'autre part POMEROY L.R., SMITH E.E., et GRANT C.H. (1965) ont mis en évidence un échange continu entre l'eau et les sédiments pour différentes concentrations en phosphore dissous. En fait, il s'agit d'un double échange, l'un entre les minéraux argileux et l'eau, l'autre entre l'eau et les organismes. Ainsi à mesure que le phosphore dissous est utilisé par le phytoplancton, il est libéré par le sédiment. On admet ainsi que les particules jouent le rôle d'effet tampon contrôlant la teneur en phosphore dissous dans l'eau. Les taux d'échange et les capacités d'échange des sédiments semblent assez importants pour maintenir les concentrations en phosphore à un niveau suffisant pour la croissance du phytoplancton même en périodes de surproductivité et malgré l'effet de dilution.

V.8 - LES COMPOSES NUTRITIFS ET L'ENVIRONNEMENT ESTUARIEN

V.8.1 - L'estuaire est-il un piège à éléments nutritifs ?

On sait que les estuaires constituent naturellement des zones de productivité élevée. On attribue cette particularité au fait que différents processus physiques, biologiques et chimiques tendent à piéger les éléments nutritifs dans ce milieu (DUKE T.W., RICE T.R., 1967).

Ce phénomène de piègeage est provoqué d'une part par les sédiments qui peuvent adsorber le phosphore comme nous l'avons vu précédemment, d'autre part par des circulations des eaux réduites, notamment au niveau des estuaires stratifiés, enfin par les organismes eux mêmes qui assimilent et retiennent les sels nutritifs. De plus l'azote organique peut être incorporé aux sédiments déposés sur le fond : JAMES A., HEAD P.C. (1970) ont estimé à partir d'un bilan des sources et pertes en azote dans l'estuaire de la Tyne, que sur un apport quotidien de 9,2 tonnes par jour, la moitié de l'azote s'accumule dans les sédiments.

Ces phénomènes montrent que, d'une façon générale, les éléments nutritifs

sont recyclés continuellement à travers trois ensembles : l'eau, les particules et les organismes vivants suivant le schéma de la figure V.25.

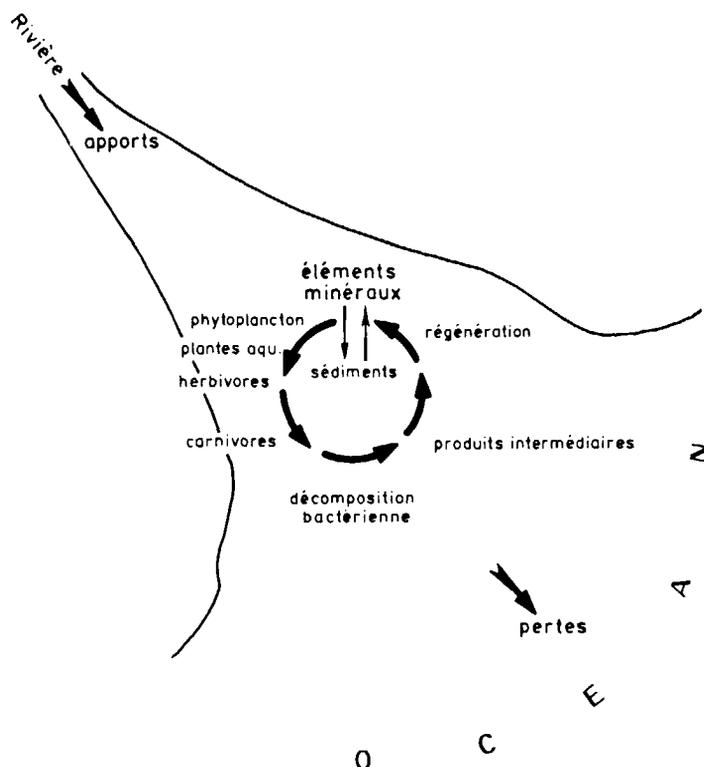


Figure V.25. Cycle schématique des éléments nutritifs dans un estuaire.
D'après T.W. DUKE et T.R. RICE, (1967), avec la permission de la NOAA,
National Marine Fisheries Service.

V.8.2 - Eutrophisation du milieu estuarien

L'excès d'éléments nutritifs dans l'estuaire va induire une forte augmentation de la productivité primaire (EDWARDS P.E., 1972). Cette matière organique autochtone va s'ajouter généralement à la matière organique allochtone apportée par les rejets multiples. La quantité globale de matière organique dissoute et particulaire va dépasser alors la capacité de dégradation du milieu, entraînant notamment un déficit important en oxygène dissous. C'est le phénomène d'eutrophisation bien connu, que l'on remarque déjà dans les estuaires ayant subi depuis longtemps une activité humaine intense (Figure V.26).

Il semble que dans le cas des estuaires l'azote serait souvent le facteur limitant la croissance des algues (RYTHER J.H., DUNSTAN W.M., 1971). Il est important de noter la différence de comportement des nitrates et des phosphates vis-à-vis des sédiments : les nitrates n'ont presque pas d'interaction avec ceux-ci, leurs teneurs sont essentiellement gouvernées par les réactions de nitrification et de dénitrification, les phosphates par contre s'adsorbent sur les sédiments et se désorbent suivant leur concentration en solution. En présence de teneurs en

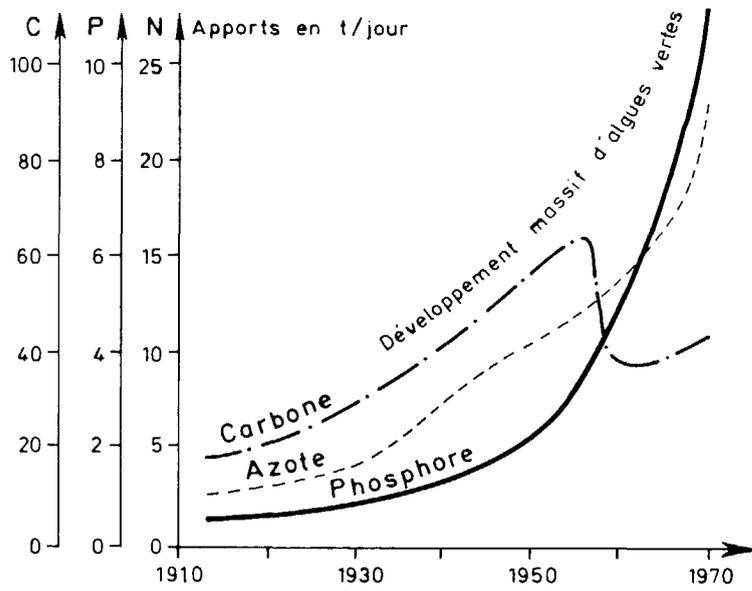


Figure V.26. Eutrophisation progressive de l'estuaire du Potomac.
D'après N.A. JAWORSKI et al, (1972), avec la permission de l'American Association of Limnology and Oceanography.

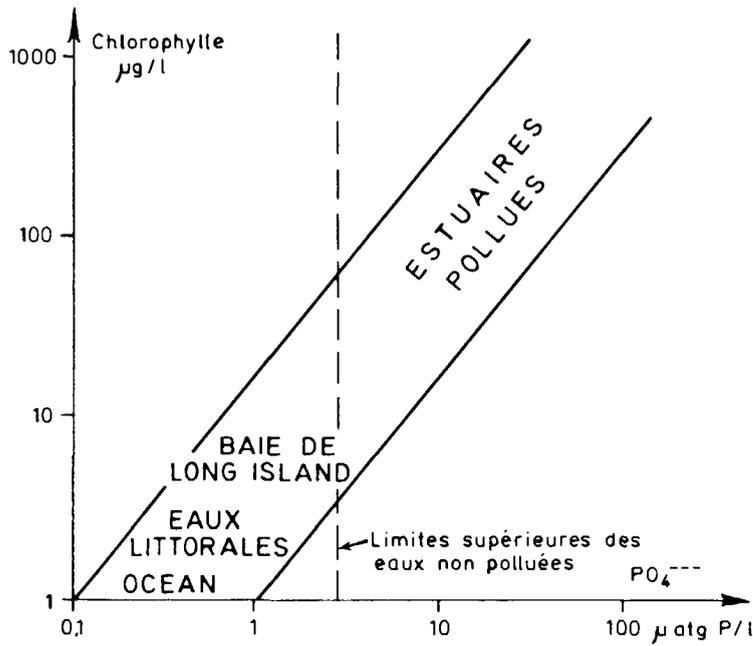


Figure V.27. Relation entre les phosphates inorganiques et la chlorophylle de l'eau de mer aux eaux polluées.
D'après B.H. KETCHUM, (1969), avec la permission de M.I.T. Press.

oxygène supérieures à 2 ou 3 mg/l, les nitrates pourront donc être considérés comme un paramètre conservatif, ce qui ne sera pas en général le cas des phosphates. Ainsi la tendance dans certains pays visant à remplacer dans les détergents les polyphosphates par un composé de l'azote (NTA) qui après dégradation est directement assimilable par le phytoplancton, peut accélérer les processus d'eutrophisation. D'autre part plusieurs auteurs étudiant les problèmes de productivité primaire ont défini les concentrations limites en phosphore et en azote susceptibles d'entraîner une eutrophisation, ce qui a permis parallèlement d'établir un seuil pour la chlorophylle A (KETCHUM B.H., 1969 ; CARPENTER J.H., PRITCHARD D.W., WHALEY R.C., 1969 ; JAWORSKI N.A., LEAR D.W. Jr., VILLA O. Jr., 1972) (Figure V.27).

Pour conclure on peut remarquer que l'on se trouve devant deux phénomènes apparemment contradictoires : en effet dans une certaine mesure, on peut considérer que l'eutrophisation des estuaires peut avoir des effets positifs en augmentant la productivité du milieu, mais à partir d'un certain seuil on ne retiendra que les aspects négatifs sur le système estuarien.

V.9 - CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un bon indicateur "primaire" de pollution, facile à mesurer in situ depuis la mise au point de méthodes électrométriques. Sa distribution dans le milieu estuarien est influencée par un grand nombre de phénomènes physiques, biologiques et chimiques permettant de tester la capacité d'assimilation de matière organique dissoute et particulaire par le milieu estuarien. La mesure de l'oxygène dissous constitue donc un outil de décision dans la lutte contre la pollution et dans la perspective d'implantation de nouveaux rejets. L'existence générale d'un déficit en oxygène dissous est une des raisons pour lesquelles l'écosystème estuarien est particulièrement vulnérable à la pollution.

D'un point de vue méthodologique, il importe d'étudier la répartition de l'oxygène dissous et le bilan des sources et des pertes en fonction :

- de conditions hydrodynamiques variées (débit fluvial, coefficient de marée),
- des cycles estuariens (marées, mais aussi cycles biologiques, hydrologiques et climatiques saisonniers),
- de la nature et de l'importance des rejets domestiques et industriels.

A partir de ces observations il paraît important dans une deuxième étape de dégager un certain nombre de lois statistiques capables de prévoir le comportement de l'oxygène dissous et d'élaborer des modèles susceptibles de prévoir sa distribution en fonction de la nature, de l'importance et de la localisation des foyers de pollution.

En outre, il conviendrait de développer des études plus spécifiques comme par exemple la détermination du taux de réaération, le rôle de la photosynthèse en tant que source d'oxygène, les mécanismes et la cinétique de l'oxydation des matières en suspension, ainsi que la demande benthique en oxygène.

Enfin, il est essentiel de préciser les conséquences du déficit d'oxygène

dans le cadre de la pollution globale de l'estuaire, en particulier en ce qui concerne l'abaissement des seuils de toxicité vis-à-vis de certains polluants comme les métaux lourds.

Composés nutritifs

Un bilan des travaux réalisés sur les composés de l'azote et du phosphore met l'accent sur les dangers de l'enrichissement artificiel du milieu estuarien par suite du lessivage des sols riches en engrais, des rejets des effluents domestiques et industriels, ou même de l'édification de barrages diminuant la fixation des éléments nutritifs dans la phase en suspension en réduisant la turbidité. Cet excès de composés nutritifs et de matière organique dégradable a pour effet d'augmenter la charge organique d'un système dont la productivité naturelle est déjà élevée.

Il conviendrait de préciser le rôle respectif de l'azote et du phosphore sur la productivité primaire au moyen de tests spécifiques et de définir leurs teneurs limites dans le but de contrôler l'eutrophisation.

Dans cette perspective on s'attachera à poursuivre les études déjà entreprises concernant les phénomènes d'adsorption et de désorption du phosphore sur les particules sédimentaires ainsi que celles relatives aux formes d'assimilation de l'azote en précisant notamment le rôle des acides aminés. En outre il semble nécessaire d'orienter les recherches sur la cinétique de la nitrification, par exemple au moyen de techniques isotopiques (N-15) en dégagant le rôle et le comportement des organismes nitrificateurs.

Enfin, il serait utile de déterminer la toxicité des ions ammonium en présence d'éléments métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

ANONYME, 1973

Rapport du groupe d'experts sur les engrais et pollutions agricoles.
OCDE, rapport NR/ENV/72-25, 74 p.

ANONYME, 1970

Rapport du Séminaire sur les méthodes de détection, de mesure et de contrôle
des agents de pollution du milieu marin.

Rome 4-10 décembre 1970.

F.A.O., Rapports sur les pêches n° 99, Suppl. 1, 129 p.

ANONYME, 1973

The Delaware estuary system, environmental impacts and socioeconomic effects.
Upper estuary pollution and transfer relationships. Rapport Nat. Sci. Foundation,
Academy of Natural Sciences, University of Delaware.

ARTHUR D.R., 1972

Katabolic and resource pollution in estuaries. Proc. 8 th Annual Symp. Eugenic
Soc., London 1971, in Population and pollution, Academic Press, 1972, p. 65-83.

BAILEY T.E., 1967

Estuarine oxygen resources photosynthesis and reaeration.

in : National Symposium on Estuarine Pollution. Stanford, p. 310-334.

BAIN R.C., 1967

Predicting diurnal variations in dissolved oxygen caused by algae in estuarine
waters.

in: National Symposium on Estuarine Pollution, 1967, Stanford, p. 250-279.

BARNES R.S.K., GREEN J., 1971

The estuarine environment. Applied Science Publishers, London, 133 p.

BARRETT M.J., 1972

Predicting the effect of pollution in estuaries.

Proc. Royal Soc. London, Série B, 180, p. 511-20.

BELLA D.A., 1972

Environmental considerations for estuarine benthic systems

Water Research, 6, p. 1409-18.

BREHMER M.L., 1967

Nutrient assimilation in a Virginia tidal system.

in : National Symposium on Estuarine Pollution. Stanford, p. 218-249.

BURM R.J. et al., 1968

Chemical and physical comparison of combined and separate sewer discharges.

J. Water Poll. Contr. Fed., 43(5), p. 836-53.

BUTLER E.I., TIBBITS S., 1972

Chemical survey of the Tamar estuary

J. Mar. Biol. Ass. U.K., 52, p. 681-699.

CAPERON J., CATTELL S.A., KRASNICK G., 1971

Phytoplankton kinetics in a subtropical estuary : eutrophication.

Limnology and Oceanography, 16(4), p. 599-607.

CAIRNS J., SCHEIER A., 1958

in : 12th, Ind. Waste Conf. Proc., 1957, Purdue University, La Fayette, Indiana.

CARLBERG S.R., 1972 a

A study of the distribution of organic carbon and oxydability in Baltic waters.

Proc. 8 th Conf. of the Baltic Oceanographers, Copenhagen.

CARLBERG S.R., 1972 b.

New Baltic Manual, with methods for sampling and analyses of physical, chemical, and biological parameters.

Int. Council for the Exploration of the Sea, Coop. Res. Rep., series A, n° 29.

CARPENTER J.H., PRITCHARD D.W., WHALEY R.C., 1969

Observations of eutrophication and nutrient cycles in some coastal plain estuaries.

in : Eutrophication, Causes, Consequences, Correctives, Proceedings of a symposium.

Nat. Acad. Sci. p. 210-221.

CARRITT D.E., GOODGAL S., 1954

Sorption reactions and some ecological implications. Deep Sea Res., I, p. 224-248.

COLLAR R.H.F., MACKAY D.W., 1973

Mathematical and Hydraulic Modelling of Estuarine Pollution paper 18, p. 201-209.

The Clyde Hydraulic Model : Circulation and Pollution, Water Poll. Res. Techn.

Paper n° 13.

COLWELL R.R., SINGEMORE R.K., CARNEY J.F., MARITA R.Y., NELSON J.L., PICKAR J.H.,
SCHWARZ J.R., VAN VOLKENBERG S.D., WALKER J.D., WRIGHT R.T., 1975

Marine and estuarine microbiology laboratory manual.

University Park Press, Baltimore, London, Tokyo.

CONOMOS T.J., GROSS M.G., 1968

Mixing of Columbia river and ocean waters in summer.

Journal of the sanitary engineering division ASCE, 94(SA5), p. 979-93.

COOPER D.C., 1972

Fluvial estuarine water resource optimization :

microecosystem simulation of river-estuarine productivity relationships.

Verh. Intern. Verein. Limnol., 18,p. 236-49.

CORLISS J., TRENT L., 1971

Comparison of phytoplankton production between natural and altered area in West Bay Texas.

Fish Bull., 69, n° 4, p. 829-32.

COPELAND B.J., 1966

Effects of decreased river flow on estuarine ecology

Journal Water Poll. Contr. Fed., 38(11), p. 1831-39.

DE FILIPPI J.A., SHIH C.S., 1971

Characteristics of separated storm and combined sewerflows

J. Water Poll. Contr. Fed., 43(10) p. 2033-58.

DOBBINS D.A., RAGLAND P.C., JOHNSON J.D., 1970

Water-clay interactions in North Carolina's Pamlico Estuary. Environ.

Sci. Technol., 4,(9), p.743-748.

DOWNING A.L., KNOWLES G., 1970

Nitrification in treatment plants and natural waters : some implications of

theoretical models. Proc 5th Int. Conf. Water Pollution Research, San Francisco, 1970, paper I.8.

DUKE T.W., RICE T.R., 1967

Cycling of nutrients in estuaries

Proc. Gulf and Carib.Fish.inst., p. 59-67.

ECKENFELDER W.W. Jr., 1972

L'eau dans l'industrie

Entreprise Moderne d'Edition.

EDWARDS P., 1972

Benthic algae in polluted estuaries.

Marine Pollution Bulletin, 3(4), p. 55-60.

E.P.A. Environmental Protection Agency, 1971

Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 312 p.

FRANCIS - BOEUF C., 1947

Recherches sur le milieu fluviomarain et les dépôts d'estuaire.
Ann. Inst. Océanographique XXIII, 3.p. 149-344.

GAFFORD R.D., 1970

Automation of Monitoring Equipment for Marine Pollution Studies.
in : FAO Technical Conference on Marine Pollution
9-18 dec., 1970, Rome.

GAMESON A.L.H., BARRETT M.J., PREDDY W.S., 1965

Predicting the condition of a polluted estuary. Proc. 2nd. Int. Water Poll.
Res. Conf. Tokyo, 3, p. 167-177. Also in : Int. J. Air Water Poll., 9, 655, 1965.

GAMESON A.L.H., BARRETT M.J., 1958

Oxydation, Reaeration and Mixing in the Thames Estuary.
US Public Health Service
R.A. TAFT Sanitary Engng. Center Tech. Report W58-2, p. 63-93.

GASCOINE I.S., WILDISH D.J., 1971

A chemical and biological study of the Medway estuary.
Water Pollution Control, p. 11-25.

GILLIGAN R.M., 1972

Forecastings the effects of polluting discharges on estuaries
Chemistry and Industry, Dec. 16, p. 950-58.

GRANCINI G., CESCOB B., 1973

Dispersal processes of freshwaters in the Po river coastal area.
Limnology and Oceanography, 18(5), p. 705-10.

GREEN E.J., CARRITT D.E., 1967

New tables for oxygen saturation of sea water.
J. of Marine Research 25(2), p. 140-47.

HEAD P.C., 1970

Discharge of nutrients from estuaries.
Marine Pollution Bulletin, 1(9), p. 138-40.

HOWELLS G.P., 1972

The estuary of the Hudson river, U.S.A.
Proc. Royal Soc., London, Série B, 180, p. 521-34.

HOWELLS G.P., EISENBUD M., KNEIP T.J., 1970

Ecology of the estuary of the lower Hudson river. 7 p., MP/70/E-18.
in : F.A.O. Technical Conference on Marine Pollution, 9-18 déc., 1970, Rome.

JAMES A., HEAD P.C., 1970

The discharges of nutrients from estuaries and their effect on primary productivity
in : F.A.O. Technical Conference on Marine Pollution, 9-18 dec., 1970, Rome. 6 p.
MP/70/E-19.

- JAWORSKI N.A., LEAR D.W., VILLA O. Jr., 1972
Nutrient managment in the Potomac estuary
Nutrient and Eutrophisation Spec. Symp. I
Limnology and Oceanography, p. 246-73, Likens G.E. Ed.
- JENKINS D., 1967
Analysis of estuarine waters.
J. Water Poll. Control Fed., 39, p. 159-180.
- JITTS H.R., 1959
The adsorption of phosphate by estuarine bottom deposits.
Aus. J. Mar. Freshwat. Res., 10, p. 7-21.
- KETCHUM B.H., 1969
Eutrophication of estuaries
in : Eutrophication, causes, consequences, correctives, proceedings of a symposium.
Nat. Acad. Sci., 1969, p. 197-208.
- KETCHUM B.H., 1971
Population, Natural Resources and Biological Effects of Pollution of Estuaries
and Coastal Waters. in : Man's Impact on Terrestrial and Oceanic Ecosystems,
Matthews W.H. et al., éditeurs, M.I.T. Press, 540 p., p. 59-79.
- LEACH J.H., 1971
Hydrology of the Ythan estuary with reference to distribution of major nutrients
and detritus
J. Mar. Biol. Ass. UK., 51, p. 137-57.
- LLOYD R., 1961
J. Exp. Biol., 38, p. 447.
- LEFFEL R.E., 1967
Estuarine Pollution of the Chao Phya river at Bangkok, Thailand.
In : National Symposium on Estuarine Pollution, 1967, Stanford, p. 370-383.
- LODER T.C., HOOD D.W., 1972
Distribution of organic carbon in a glacial estuary in Alaska.
Limnology and Oceanography, 17(3), p. 349-55.
- MACKAY D.W., 1969
Control of pollution in the sea : the Holy Loch.
J. Inst. Water Poll. Control, I, I-II.
- MACKAY D.W., FLEMMING G., 1969
Correlation of dissolved oxygen levels, fresh water flows and temperatures in a
polluted estuary
Water Research GB, 3, p. 121-28.

MACKAY D.W., GILLIGAN R.M., 1972

The relative importance of freshwater input temperature and tidal range in determining levels of dissolved oxygen in a polluted estuary
Water Research G.B., 6, p. 183-90.

MACKAY D.W., WADDINGTON J.I., 1970

Quality prediction in a polluted estuary.

in : 5th International Water Pollution Research Conference. Hawaï, vol. 2,3 -7/1, 3-7/6.

MARIN J., 1971

Etude physico-chimique de l'estuaire du Belon

Rev. Trav. Inst. Pêches Marit., 35(2), p. 109-56.

MASCOLO D., MEYBECK M., CLUIS D., COUILLARD D., 1972

Caractéristiques physico-chimiques des effluents urbains de l'agglomération de Montréal (Québec).

Centre Québécois des Sciences de l'Eau, Rapport Technique n° 4.

MARTIN D.F., 1972

Marine Chemistry 1, 389 p.

M. Dekker, Ed., New York.

MENZEL D.W., CORWIN N., 1965

The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation - Limnol. Oceanogr. 10, p. 280-282.

MORTIMER C.H., 1956

The oxygen content of air-saturated fresh waters, and aids in calculating percentage saturation.

Intern. Verein. Limnol. Mitt. n° 6, p. 1-20.

MULLIN J.B., RILEY J.P., 1955

The spectrophotometric determination of nitrate in natural water with particular reference to sea water. Anal. Chim. Acta, 12 : p. 464-480.

MURPHY J., RILEY J.P., 1962

A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta, 27, p. 31-36.

NASH C.B., 1947

Environmental characteristics of a river estuary

Journal of Marine Research, 6(3), p. 147-74.

OAKLEY H.R., MOIR I.W.M., 1971

The prevention of pollution in estuaries

Water Pollution control, p. 426-38.

O'CONNOR D.J., THOMANN R.V., DI TORD D.M., 1973

Dynamic water quality forecasting and management. Ecological research series, Env. Prot. Agency, 66013-73 - 009, août, 1973.

ODUM W.E., 1970

Insidious alteration of the estuarine environment.
Trans. Am. Fisheries Soc., 99(4), p. 836-47.

OWENS M., 1973

Sources of oxygen in estuaries
Water Poll. Res. Techn. Paper n° 13, p. 26-33.

PARARAS-CARAYANNIS G., 1973

Ocean dumping in the New York bight, an assesment of environmental studies.
in : Mémoire n° 39, mai 1973
US Army Corps of Engineers. Coastal Engineering Research Center.

PARK P.K., ORSTERBERG G.L., FORSTER W.O.

Chemical budget of the Columbia river p. 123-50.
The Columbia River Estuary and Adjacent Ocean Waters Bioenvironmental Studies.
A.T. Pruter, D.L. Alverson Ed., Univ. of Washington Press.

PARKER R.R., SIBERT J., 1973

Effect of pulpmill effluent on dissolved oxygen in a stratified estuary, empirical observations.
Water Research G.B., 7, p. 503-14.

POMEROY L.R., SMITH E.E., GRANT C.M., 1965

The exchange of phosphate between estuarine water and sediments
Limnology and Oceanography, 10(2), p. 167-72.

POTTER J.H., 1971

Pollution and its control in the tidal Thames.
Community Health, 3(3), p. 103-10.

RAYMONT J.E.G., 1972

Some aspects of pollution in Southampton water
Proc. R. Soc. Lond. B, 180, p. 451-68.

ROCHFORD D.J., 1951

Studies in australian estuarine hydrology
Aust. J. of Marine and Freshwater Research, 2(1), p. 1-116.

RYTHER J.H., DUNSTAN W.M., 1971

Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment.
Science 171, p. 1008-13.

SMITH L.S., CARDWELL R.D., MEARNS A.J., NEWCOMB T.W., WATTERS K.K., 1970

Modifications physiologiques subies par le saumon du Pacifique lors de sa migration dans un estuaire urbain pollué.
F.A.O., Rapport sur les pêches n° 99 - Rome 9-18 déc. 1970.

SOUTHGATE B.A., 1958

Discharge of sewage and industrial wates to estuaries.
J. Inst. Public Health Eng., october, p. 177-195.

STEELE J.H., BAIRD I.E., 1961

Relations between primary production, chlorophyll and particulate carbon.
Limn. et Oceano. 6, 68-78.

STEFANSSON U., RICHARDS F.A., 1963

Processes contributing to the nutrient distributions of the Columbia river and
strait of Juan De Fuca
Limnology and Oceanography, 8, p. 394-410.

STIEMANN-NIELSEN O., 1952

The use of radioactive carbon (C^{14}) for measuring organic production in the sea.
J. Cons. Int. Explor. Mer., 18, p. 117-140.

STRICKLAND J.D.H., PARSONS T.R., 1965

A manual of seawater analysis
Bull. Fish. Res. Bd. Can. n° 125, 203 p.

SUGIKI A., 1965

Pollution survey on the Sumida estuary
Proc. 2nd Int. Water Poll. Res. Conf. Tokyo, 3, p. 177-92.
Also in : Int. J. Air Water Poll., 9, 655, 1965.

SZEKIELDA K.H., 1973

Chemical Oceanography
in : Delaware Bay report Series; n° 4.

THAYER G.W., 1970

Comparison of two storage methods for the analysis of nitrogen and phosphorus
fractions in estuarine water.
Chesapeake Science, 11(3), sept. 70, p. 155-58.

THAYER G.W., 1971

Phytoplankton and the distribution of nutrients in a shallow unstratified estuarine
system near Beaufort
Chesapeake Science, 12(4), p. 240-253.

THOMANN R.V., 1972

The Delaware river, a study in water quality management
in : River Ecology and Man, p. 99-129, London, Academic Press Ed.

THOMANN R.V., 1972

Waters uses, water quality criteria and waste inputs
in : Systems analysis and water quality management p. 9-26
Environmental Science Service Division, New York.

TRAVERSY W.J., 1971

Methods for Chemical Analysis of Waters and Wastewaters
Water Quality Division, Inland Waters Branch, Department of Fisheries and
Forestry, Ottawa, Canada, p. 169.

TRUESDALE G.A., DOWNING A.L., LOWDEN G.F., 1955

The solubility of oxygen in pure water and sea water.

J. Appl. Chem., 5, feb. 1955. p. 53-61.

VOLLENWEIDER R.A., 1971

Les bases scientifiques de l'eutrophisation des lacs et des eaux courantes sous l'aspect particulier du phosphore et de l'azote comme facteurs d'eutrophisation.

O.C.D.E. Paris, rapport D.A.S., C.S.L. 68, 27, 182 p.

WATER POLLUTION RESEARCH LABORATORY, 1964

Effects of polluting discharges on the Thames estuary. Water Poll. Res. Techn.

Paper II. Stevenage, GB.

WHEATLAND A.B., BARRETT M.J., BRUCE A.M., 1959

Some observation on denitrification in rivers and estuaries

J. and Proc. Inst. Sewage Purification, 2, p. 149-159.

WHEATLAND A.B., GAMESON A.L., 1959

Some aspects of the carbon, nitrogen and sulphur cycles in the Thames estuary.

Inst. Biology Symp. Rep. n° 8, Effects of pollution on living material, p. 3-29.

WOLLAST R. et al., 1973

Origine et mécanismes de l'envasement de l'estuaire de l'Escaut. Rapport de

synthèse. Université libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, Institut de Chimie industrielle.

WOOD E.D., ARMSTRONG F.A. ., RICHARDS F.A., 1967

Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite.

J. Mar. Biol. An. UK, 47, p. 23-31.

Chapitre VI

APPROCHE DE LA MODELISATION DE LA POLLUTION EN MILIEU ESTUARIEN

	Pages
VI.1 - Généralités	227
VI.2 - Les modèles hydrauliques	231
VI.3 - Les modèles statistiques	233
VI.4 - Les modèles hydrodynamiques	234
VI.5 - Conclusions.	237

Chapitre VI

APPROCHE DE LA MODELISATION DE LA POLLUTION EN MILIEU ESTUARIEN

Le but de ce chapitre n'est pas de procéder à l'analyse détaillée des nombreux modèles qui ont été appliqués ou proposés pour simuler les problèmes de pollution en estuaire. Il s'agit plutôt d'une tentative d'évaluation des possibilités actuelles et des limitations en ce domaine. Tous les problèmes ne seront pas abordés et on essaiera d'envisager la question d'un point de vue scientifique sans aborder en détail le domaine technique et sans traiter l'aspect important de la rentabilité économique de la simulation. On s'efforcera d'explicitier autant que possible certaines notions, voire certains termes afin de faciliter l'abord de cette discipline très spécialisée aux non-spécialistes qui seraient amenés à s'y intéresser. On s'est inspiré largement du volumineux rapport édité par WARD G.H. Jr. et ESPEY W.H. Jr. (1971), seul ouvrage qui synthétise à notre connaissance la question de la simulation en estuaire, sous un angle technique approfondi. Les principales conclusions de cet ouvrage sont reprises succinctement par ailleurs (ESPEY W.H. Jr., et WARD G.H. Jr., 1972).

Le terme *modèle* est indifféremment utilisé dans la littérature dans des acceptions extrêmement variées. Citons, par ordre de généralité :

- un outil technique permettant l'exploitation des données (par exemple : un programme de calcul FORTRAN) ;
- une solution technique de simulation (par exemple, analogique : modèle hydraulique) ;
- un jeu d'expressions mathématiques permettant de quantifier un concept, un processus (par exemple : un modèle advectif) ;
- l'idéalisation conceptuelle qui permet de reproduire qualitativement ce processus (c'est en fait le seul vrai "modèle").

Pratiquement, et afin de respecter les usages, ce terme sera employé ici pour désigner *tout instrument ou technique permettant de représenter quantitativement certaines propriétés d'un estuaire.*

VI.1 - GENERALITES

VI.1.1 - Buts des études de modèle

Les modèles doivent tout d'abord être capables de *reproduire* (simuler) les phénomènes estuariens considérés. L'estuaire réel est qualifié de "*prototype*". Ils permettent une *description quantitative* du phénomène étudié sans qu'on ait besoin de recourir systématiquement à des mesures de terrain plus difficiles et coûteuses à mettre en oeuvre. Mais leur rôle essentiel enfin est *prévisionnel* :

- prévision de l'aboutissement d'une évolution naturelle (comblement d'un chenal, d'une embouchure,...) ;

- prévision des conséquences de l'action de l'homme,

 - . soit que la modification obtenue ait été voulue (diversion d'un tributaire, approfondissement d'un chenal, fermeture d'un bras fluvial,...),

 - . soit qu'elle résulte indirectement des travaux entrepris (destruction du benthos, changement des salinités, des températures,...),

 - . soit enfin qu'il s'agisse d'une altération directe de la qualité des eaux (rejets de composés toxiques, d'éléments nutritifs en excès,...).

Les prévisions obtenues peuvent servir à contrôler (ou déplacer volontairement) l'équilibre du milieu estuarien (empêcher la remontée d'eaux salées,...) et à apporter des informations qui constitueront un outil de décision (alternatives de sites de rejet, problèmes de compatibilité des usages,...).

VI.1.2 - Comportement des éléments polluants

Rappelons brièvement ici ce qui a été évoqué aux chapitres précédents. Un élément ou composé chimique présente une certaine "réactivité" qui résulte de son comportement à l'échelle élémentaire (non-réaction, précipitation, recyclages,...). De plus cet élément est soumis dans l'estuaire à l'influence des phénomènes hydrodynamiques qui, s'ils agissent évidemment à l'échelle élémentaire, ne sont appréhendés et quantifiés qu'à plus grande échelle.

On peut donc distinguer d'un point de vue pratique deux ensembles de phénomènes qui jouent de façon plus ou moins indépendante et qu'il faudra inclure conjointement dans le modèle (HARLEMAN D.R.F., 1966 ; WARD G.H. et ESPEY, 1971 chap. I) :

- *phénomènes de transport* ("termes hydrodynamiques") : advection, diffusion turbulente, dispersion,...

- *phénomènes de réaction* ("termes cinétiques") : floculation, consommation d'oxygène, mortalité bactérienne etc...

Deux questions essentielles et complémentaires se posent alors :

- jusqu'où vont les possibilités actuelles de simulation de chacun de ces ensembles de phénomènes ?

- quelle doit être la part attribuée à chacun d'eux dans un modèle de qualité des eaux, selon le problème posé ?

Pour y répondre on considérera successivement le problème du modèle de pollution estuarienne sous l'angle des phénomènes à simuler puis sous celui des

méthodes permettant de réaliser cette simulation.

VI.1.3 - Classification des modèles

Une grande confusion terminologique règne dans ce domaine au point qu'il est souvent difficile de dire a priori de quoi va traiter une publication dont on ne connaît que le titre. C'est ainsi que les modèles fondés sur des principes purement physiques (notion de forces, de flux, d'énergie,...) et résolus à l'aide de l'outil mathématique (systèmes d'équations différentielles) sont qualifiés de modèles "théoriques", de modèles "hydrodynamiques", ou encore de modèles "mathématiques", alors que tout modèle fait appel à l'observation des phénomènes naturels et devrait également intégrer des données hydrodynamiques. Sans rentrer dans des querelles terminologiques stériles nous tâcherons de préciser le vocabulaire employé afin de clarifier l'exposé des idées.

Les modèles estuariens concernent d'une part les phénomènes hydrodynamiques ("de transport"), qui intéressent plus ou moins la pollution, et d'autre part les phénomènes liés à la qualité des eaux ("de réaction") déterminés dans des proportions très variables par les processus hydrodynamiques. On parle donc quelquefois de "modèles hydrodynamiques" ou de "modèles de qualité des eaux" : nous éviterons l'emploi de ces termes dans cette acception afin de ne pas créer de confusions dans la suite.

Quelque soit l'objet à reproduire, on fera appel avec plus ou moins d'efficacité à diverses *méthodes de simulation* basées sur des *procédés numériques*, calibrées par le recours nécessaire aux mesures "physiques" dans le prototype, ou sur des *procédés analogiques* (physiques, dont la similitude est définie mathématiquement pour divers phénomènes dynamiques).

Simulation numérique :

On parlera de *modèles hydrodynamiques* et de *modèles statistiques*. Le point de départ des premiers est la connaissance (supposée suffisante) des processus élémentaires dans le système estuarien, que l'on intègre afin de déterminer la structure globale du système tandis que les seconds procèdent inversement en partant des résultats macroscopiques des processus que l'on ne cherche pas a priori à connaître en détail.

Simulation analogique :

Le phénomène estuarien à étudier est reproduit soit à l'aide d'un modèle réduit où le même phénomène est recréé dans des conditions de similitude définies : *modèle hydraulique* (dit "physique"), soit à l'aide d'un processus physico-chimique permettant une analogie avec le phénomène estuarien : *modèle électrique*, chimique, etc...

Un cas particulier et qui n'a été semble-t-il que bien rarement utilisé est celui de *l'estuaire expérimental* où les conditions hydrologiques sont modifiables par l'homme (pompage, barrages,...) et où les processus peuvent être étudiés dans un environnement plus naturel.

VI.1.4 - Simulation des phénomènes hydrodynamiques

On ne considérera ici les phénomènes hydrodynamiques que dans l'optique de

la pollution, en négligeant les modèles hydrauliques utilisés dans les études d'aménagement littoral, portuaire, d'entretien des voies navigables, etc... qui ne sont pas du ressort de cette étude et dont l'efficacité à cet égard est reconnue.

Du point de vue théorique, les lois de l'hydrodynamique sont bien connues et largement utilisées depuis longtemps. La distribution dans le temps des mouvements hydrauliques présente un large spectre de périodicités qui sont aisément déterminables, tout au moins en deçà de quelques années (le problème des crues reste à évaluer). Par contre, si l'hydrodynamique de la masse principale des eaux estuariennes est connue, ce n'est pas le cas des *phénomènes d'échange aux limites du système*. Les mécanismes d'échange avec l'océan dans la zone particulièrement complexe de l'embouchure diffèrent d'un estuaire à l'autre et nécessitent encore beaucoup d'études. Les échanges avec les eaux souterraines ne sont généralement pas considérés. Un fait plus grave est la concentration de la plupart des études dans les chenaux navigables, où se posent les principaux problèmes d'"engineering", aux dépens des circulations marginales. Les inhomogénéités latérales sont donc mal connues et la circulation sur les marges peu profondes est totalement délaissée.

Les schémas classiques de circulation sont souvent perturbés par les *facteurs physiographiques* qui peuvent différencier considérablement le mouvement des masses d'eaux en leur imposant des contraintes que l'on ne sait généralement pas inclure de façon efficace dans l'application des lois hydrodynamiques, qui est d'autant meilleure que la section de l'estuaire est schématique et régulière. Cette influence indéterminée des facteurs physiographiques limite parfois la validité de la simulation (ESPEY W.H. et al., 1972).

En fait, à la limite, la dynamique des *zones estuariennes peu profondes* (estuaires à barres, zones semi-lagunaires etc... du Golfe du Mexique, des côtes australiennes et néo-zélandaises) est surtout contrôlée par les facteurs météorologiques et la simulation n'est à peu près jamais appliquée à de tels cas où les problèmes de pollution sont particuliers (WARD G.H. et ESPEY W.H., 1971, Chap. 9). Plus les estuaires s'éloignent du type "plaine côtière" (coastal plain estuaries) et moins on sait traiter leur circulation.

Il faut insister ici sur la nécessité de *données de terrain* nombreuses et variées, tant pour l'orientation du choix d'un modèle que pour son calibrage puis sa vérification. Ce dernier point est important et il faut remarquer (GILLIGAN R.M. 1972, part. III) que les défauts des modèles ne seront mis en évidence qu'à la suite de comparaisons serrées avec beaucoup de mesures de terrain et que le problème de leur collecte reste finalement important. Donc, si l'intérêt manifeste de la simulation réside dans la possibilité d'économiser des campagnes de terrain extensives, la question de la collecte des données reste néanmoins essentielle, tant en raison de la nécessité de méthodes d'échantillonnage *appropriées* au modèle envisagé qu'à cause de la carence fréquemment constatée de mesures de terrain qui permettraient une évaluation de l'importance *relative* des influences hydrodynamiques au sein du système.

VI.1.5 - Simulations des phénomènes physico-chimiques et biologiques

Il s'agira ici des phénomènes qui régissent le comportement propre d'un polluant au sein de la phase aqueuse, indépendamment des phénomènes circulatoires.

Une première constatation s'impose : les phénomènes de "réaction" sont

encore bien mal connus et souvent seulement sous leur aspect qualitatif. Le problème se pose cette fois, non plus au niveau de l'ajustement des coefficients dans des formules physiques connues, mais à celui de la formulation même du phénomène étudié. On utilise très souvent des formulations dénuées de support fondamental, mais simples, au lieu d'expressions intrinsèquement justifiées (O'CONNOR D.J. et THOMANN R.V., 1971).

Les phénomènes sédimentaires, les réactions en chaîne, les superpositions d'équilibre, les paramètres évoluant de façon très dépendante (azote, par exemple) la non-linéarité fréquente des relations constituent actuellement un obstacle rarement surmonté en ce qui concerne la simulation de la qualité des eaux.

Une difficulté particulière est due à l'ignorance de la *cinétique* des processus. L'existence de recyclages, de précipitations, etc... est souvent reconnue mais sans qu'il soit possible de préciser ni la vitesse des réactions, ni leur durée. Or la connaissance précise de la périodicité des phénomènes à simuler est l'une des conditions déterminant le choix d'un modèle et l'échantillonnage assorti.

De plus, l'absence ou la rareté des *données rétrospectives* limite l'emploi de certaines méthodes de simulation numérique.

Quant aux relations avec les organismes vivants aux différents niveaux trophiques, on en est à un stade tout au plus expérimental et le manque de cinétiques spécifiques se fait sentir (PAULIK G.J., 1971). Toutefois, des progrès évidents doivent être constatés dans le cas des processus conservatifs ou lorsque l'application de cinétiques simples s'avère suffisante (par exemple lorsqu'on peut se ramener à de simples formulations exponentielles).

Les études de pollution au voisinage immédiat des sources, de rejets, ou localisées en des aires restreintes susceptibles d'accumuler les contaminations, sont rares tant au niveau des prélèvements qu'à celui de la simulation. Les modèles classiques prévus pour l'estuaire dans son ensemble y sont inopérants.

Comparaison avec les phénomènes hydrodynamiques

De toute évidence, les modèles susceptibles d'une prédiction rentable de la qualité des eaux sont beaucoup moins développés que ceux qui s'appliquent à l'hydrodynamique de l'estuaire. Une conséquence importante est qu'il est inutile d'incorporer dans un modèle de qualité des eaux des modèles hydrodynamiques *trop perfectionnés* et dont la précision irait bien au-delà des possibilités de simulation correspondantes des phénomènes de "réaction" (O'CONNOR D.J. et THOMANN R.V., 1971). Il se peut que la méthode qui consiste à greffer des "termes cinétiques" très approximativement significatifs sur un modèle hydrodynamique pré-existant et très élaboré, ne soit pas très rentable dans certains cas (polluants non-conservatifs à comportement complexe,...).

On est donc amené à évaluer de façon critique (O'CONNOR D.J. et THOMANN R.V., 1971) l'aide que peut apporter la simulation hydrodynamique aux connaissances encore rudimentaires des phénomènes physico-chimiques et biologiques.

- *Polluants conservatifs en phase aqueuse, ou non-conservatifs à simple cinétique* : les possibilités de simulation sont bien développées, tant du point de vue spatial que temporel. Le problème pourra souvent être ramené à un problème d'hydrodynamique et on bénéficiera de l'avance considérable de cette discipline.

- *Polluants non-conservatifs à comportement complexe* : malgré des tentatives prometteuses, le stade opérationnel n'est pas atteint ; le recours à l'hydrodynamique est d'un intérêt réduit et n'aide guère à la compréhension des phénomènes.

Dans le cas de tels modèles on voit bien que les problèmes majeurs ne se posent pas toujours au niveau de la simulation proprement dite, mais plutôt à celui de la connaissance des phénomènes élémentaires pour parvenir à leur formulation quantitative. Sans être limitatifs citons plus particulièrement les interactions entre phytoplancton, zooplancton et éléments nutritifs, le rôle des effluents azotés dans la consommation d'oxygène dissous, les échanges gazeux à l'interface eau-atmosphère, enfin les processus sédimentaires : dynamique de la matière en suspension, dragages, répartition sur les fonds des rejets solides, etc...

VI.2 - LES MODELES HYDRAULIQUES

Le bassin estuarien et ses eaux sont reconstitués à échelle réduite dans certaines conditions de similitude, de façon à ce qu'on puisse à volonté faire varier les facteurs qui gouvernent la "physiologie" du modèle, en analogie avec ceux qui affectent le prototype.

VI.2.1 - Similitude et validité du modèle

Similitude géométrique

Le rapport toujours très grand de la longueur d'un estuaire à sa profondeur est un obstacle pratique à la réalisation d'un modèle respectant la similitude géométrique. Par exemple, un modèle au centième de la Gironde de Bordeaux à l'Océan n'aurait que 15 cm de haut mais un kilomètre de long. Il est donc nécessaire de dilater les hauteurs, usuellement d'un facteur voisin de 10 : c'est ce qu'on appelle la *distorsion* du modèle.

Similitude dynamique

Elle concerne les forces qui s'appliquent sur le modèle. La pesanteur étant ce qu'elle est, il faut garder constant le rapport des forces d'inertie aux forces de gravité. Cette relation constitue la *similitude de Froude*, et s'applique à tous les écoulements à surface libre (MIGNIOT C., 1972). Si l'on doit faire intervenir les forces de frottement, le rapport des forces d'inertie aux forces de frottement visqueux constitue la *similitude de Reynolds*.

Ces deux similitudes sont incompatibles pour un même modèle. Il n'existe malheureusement pas d'approche analytique exacte de la similitude dynamique dans le cas d'un modèle distordu (HARLEMAN D.R.F., 1971) ; on est donc amené à sacrifier plus ou moins la similitude dynamique.

Un tel modèle, théoriquement imparfait, n'est donc valide que dans la mesure où l'on a pu y vérifier le ou les phénomènes naturels que l'on désire reproduire. En conséquence, il est hasardeux de demander à un modèle hydraulique des informations pour lesquelles il n'a *pas été prévu*.

VI.2.2 - Applications aux problèmes de pollution

Il résulte de ce qui précède que toute adaptation a posteriori à une étude

de qualité des eaux d'un modèle hydraulique préexistant, conçu par exemple pour l'étude d'un chenal de navigation, n'est justifiée que si l'on procède à de nouvelles vérifications de ce modèle pour d'éventuels phénomènes liés au nouveau problème posé, phénomènes que l'on n'avait peut-être pas été obligé de considérer lors de l'usage primitif du modèle.

Lorsque le modèle est capable de reproduire les salinités, ceci ne signifie pas que tous les autres processus de transfert de masse sont correctement reproduits. Le problème se pose dans les zones à densité constante où les processus de dispersion d'un intérêt essentiel en pollution ne sont pas reproduits de la même façon (forte distorsion des coefficients de dispersion longitudinaux) que dans la zone à gradient salin. Ces zones à densité constante, où les problèmes de pollution sont fréquemment importants, ne correspondent donc pas nécessairement aux sections du modèle où les processus de mélange ont pu être vérifiés ; la similitude des concentrations n'y est pas réalisée (HARLEMAN D.R.F., 1966, 1971).

La similitude de Froude est assez bien respectée dans les modèles (tandis que celle de Reynolds est approximée en imposant un écoulement de type rugueux turbulent), et fait intervenir des rapports de vitesse, d'où une contrainte sur les échelles de temps qui diffèrent entre modèle et prototype. Il n'est donc pas possible de simuler directement la répartition de substances non-conservatives en solution dans ces modèles. Pour une distorsion verticale de 10 : 1, il faudrait utiliser un traceur dans le modèle capable de décroître 100 fois plus vite que son équivalent dans le prototype. Ces problèmes sont difficilement surmontables.

VI.2.3 - Conclusions (HARLEMAN D.R.F., 1971)

La meilleure valeur potentielle des modèles hydrauliques réside dans la possibilité de représenter des concentrations tridimensionnelles ce qui, comme on le verra, est inaccessible aux techniques numériques actuelles.

Par contre, leur intérêt est réduit en ce qui concerne les problèmes unidimensionnels car si les phénomènes "froudiens" (courants de marée, circulations gravitationnelles,...) sont correctement représentés, les phénomènes "non-froudiens" (courants localisés, turbulences) ne sont pas nécessairement bien simulés et donc *les phénomènes de diffusion sont considérablement distordus* de sorte que l'utilité du modèle pour l'évaluation quantitative des concentrations d'un polluant est douteuse. Mais *les processus sédimentaires essentiels en pollution sont bien simulés*.

Toutefois, les inconvénients précédents atténuent peu l'intérêt de ces modèles pour les problèmes fréquents de choix de sites de rejets, permettant une évaluation comparative efficace des concentrations.

L'extrapolation au prototype des informations obtenues par des injections de traceurs colorés dans le modèle se heurte à des objections qui permettent de mettre en doute l'intérêt d'une telle opération.

La légitimité de l'usage d'un modèle hydraulique pour des recherches concernant la qualité des eaux dépend de la mise en oeuvre de *vérifications soigneuses* du modèle pour les paramètres étudiés.

Les problèmes complexes d'éléments ou composés "réactifs" etc... sont actuellement hors de portée de cette méthode de simulation.

Remarquons enfin que *les problèmes de qualité des eaux ne se limitent pas*

à une relation plus ou moins bien simulable avec la salinité ou un traceur coloré. En fait très peu de paramètres qui interviennent en réalité dans les problèmes de qualité des eaux peuvent trouver leur place dans un modèle hydraulique. (THOMANN R.V., discussion, in D.R.F. HARLEMAN, 1971).

VI.3 - MODELES STATISTIQUES

Le phénomène à simuler est exprimé comme une fonction de paramètres du milieu estuarien jugés significatifs et directement mesurés dans le prototype. Le choix de ces paramètres et la détermination de la forme fonctionnelle sont obtenus au moyen des procédés de l'analyse statistique multivariable (régression, corrélation linéaire, non-linéaire,...). On choisit autant que possible des paramètres simples à obtenir et disponibles rétrospectivement. La prédiction est donc réalisée d'après des relations de cause-à-effet, sans pour autant faire appel à l'identification des processus qui entrent en jeu.

VI.3.1 - Intérêt de la méthode

L'intérêt essentiel de ce type de modèle est qu'il *n'est pas nécessaire de connaître et de comprendre les phénomènes* qui déterminent la distribution des paramètres de la qualité des eaux pour aboutir à une prévision fiable. La faiblesse des connaissances actuelles des processus de "réaction" n'est donc pas un obstacle immédiat à la mise sur pied d'un modèle utile.

Les procédés statistiques permettent la sélection des paramètres les plus influents dans les conditions locales de l'étude. On peut théoriquement choisir des paramètres réellement indépendants.

Les modèles statistiques permettent aussi de traiter le cas de nombreuses circulations estuariennes trop complexes pour que l'on puisse les traiter efficacement par les lois de l'hydrodynamique, par exemple des estuaires au long desquels se déversent plusieurs tributaires importants pollués. (voir par exemple le cas de la Clyde en Ecosse, MACKAY D.W., 1973).

Les relations de la circulation avec les conditions météorologiques (notamment le régime des vents) ne sont généralement connues que de façon qualitative. Il n'y aurait aucun inconvénient à introduire un paramètre météorologique dans un modèle statistique.

VI.3.2 - Limites des modèles statistiques

Il faut noter tout de suite le gros défaut de cette méthode en matière de prédiction : à moins de recourir à des extrapolations hasardeuses, *les prédictions sont limitées au domaine des variations observées des paramètres* au moyen desquels on représente le phénomène étudié. Toute modification nouvelle du système estuarien susceptible de faire varier ces paramètres hors de la gamme de variation précédemment observée peut nécessiter une reformulation des corrélations établies et diminue d'autant l'intérêt du modèle. De même toute introduction d'un nouveau facteur dans le système (effluents d'une nouvelle industrie,...) conduit au même handicap. On se limite trop souvent à des techniques d'analyse statistique élémentaires.

La linéarisation arbitraire de relations plus complexes peut conduire à des erreurs. Les approches plus élaborées semblent rarement utilisées (HARDER J.A., 1971), elles paraissent pourtant aisément accessibles.

On reproche à ces modèles de devoir s'appuyer sur un grand nombre de données de terrain dont la collecte est onéreuse. En fait, cet inconvénient semble mineur si l'on considère d'une part la rareté des bilans de l'état chimique actuel de bien des estuaires (une évaluation du statu quo paraît tout de même un pas à franchir avant d'envisager la mise en oeuvre de méthodes de simulation), et d'autre part le nombre finalement important de prélèvements nécessaires aux modèles fiables de qualité des eaux, à divers stades de leur élaboration.

VI.3.3 - Conclusions

Tout traitement statistique capable de fournir des résultats d'une précision raisonnable est préférable à une approche physico-mathématique plus rigoureuse mais qui néglige un grand nombre de paramètres indépendants et influents (PYATT E.E. 1964).

L'intérêt de ces méthodes est renforcé lorsqu'on dispose d'un grand nombre de données retrospectives qui évitent la partie la plus coûteuse de la mise en oeuvre que sont les mesures sur le prototype.

Le traitement statistique à mettre en jeu, même élaboré, reste un moyen économique de simulation.

La valeur prédictive de la méthode est limitée par la nécessité de prédire le futur à l'aide du passé. Elle ne s'applique donc qu'à certaines situations. Des combinaisons entre modèles statistiques et modèles hydrodynamiques simples ont parfois montré beaucoup d'intérêt (Exemple de la Tamise).

Les modèles de tous genres dont on a prouvé l'efficacité pratique ont incorporé des données de terrain extensives. Il faudra donc attendre encore longtemps avant que l'approche empirique des problèmes de pollution soit dépassée en efficacité et en économie par d'autres méthodes (MACKAY D.W., 1973).

VI.4 - MODELES HYDRODYNAMIQUES

Ces modèles résultent du développement et de l'adaptation d'expressions mathématiques fondamentales décrivant les phénomènes physiques et chimiques essentiels du mouvement des eaux : équations différentielles à trois dimensions de la conservation des masses, des moments, et des constituants dissous. Le système d'équations obtenu est simplifié au moyen d'approximations que l'on essaie de justifier par la considération des phénomènes naturels, et les coefficients sont obtenus d'après le prototype.

Le traitement mathématique requiert le passage sur ordinateur d'où à la fois une grande adaptabilité et beaucoup de rapidité. Cette méthode repose sur des bases théoriques solides mais est limitée par le degré de connaissance des processus simulés. Si l'on peut théoriquement inclure dans ces modèles n'importe quel phénomène, on bute en pratique sur l'état des connaissances en matière de qualité des eaux estuariennes : plus un système sera complexe, moins il sera connu, plus la proportion des approximations nécessaires sera grande et la valeur des résultats

s'en ressentira. Par ailleurs la résolution complète des systèmes mathématiques auxquels on aboutit est actuellement inaccessible sauf dans des cas extrêmement simples et il faut d'une façon ou d'une autre réduire les dimensions du modèle.

VI.4.1 - Dimensions du modèle

Le modèle théorique comporte trois dimensions dans l'espace et une dans le temps. On s'efforce généralement de simplifier cette situation en intégrant les phénomènes. Cela signifie que l'on sacrifie les variations de certains paramètres du prototype en prenant par divers procédés leur valeur moyenne ou résultante, intégrée sur la ou les dimensions concernées. La grande variabilité des phénomènes dans l'estuaire est à cet égard une difficulté sérieuse (SCHULTZ E.A., 1954).

Intégration dans l'espace

Le modèle peut être réduit à deux ou une dimension, au moyen d'un artifice qui préserve au mieux l'analogie avec le prototype. On cherche donc parmi les dimensions longitudinale (amont-aval), transversale et verticale laquelle présente des variations peu significatives des paramètres essentiels de la circulation (salinité généralement), variations que l'on éliminera par intégration. Dans tous les cas on conserve la dimension longitudinale.

Pour les modèles à deux dimensions on peut négliger soit les variations verticales de salinité (estuaire verticalement homogène mais à variations latérales appréciables), soit les variations transversales (estuaire partiellement mélangé à gradient salin vertical appréciable). Dans le cas du modèle à une dimension il ne subsiste que la dimension longitudinale, ce qui convient au cas d'un estuaire verticalement homogène sans variation latérale ("à section homogène").

Variations dans le temps

Le temps par contre est une dimension de toute évidence nécessaire qui n'est jamais supprimée. Il faut distinguer l'échelle de temps caractéristique du phénomène simulé, celle qui caractérise le modèle et celle relative à la prédiction qui sera obtenue.

L'échelle de temps associée au modèle n'est pas nécessairement déterminée par celle qui concerne le problème de pollution posé (HARLEMAN D.R.F., 1971). Une fois intégrées dans le modèle, les variations (par exemple de la vitesse instantanée du courant) n'y apparaissent plus explicitement.

Un phénomène chimique, biologique, etc... est caractérisé par un certain spectre dans le temps dans lequel on peut choisir la durée ou la périodicité qui concerne le problème posé. Dans le spectre (mieux connu) des variations hydrauliques, on sélectionne alors les durées qui correspondent au phénomène chimique ou biologique, en négligeant les autres variations, d'ordres de grandeur différents.

On parle souvent de *modèle "à l'équilibre"* (steady state), cette expression n'a de signification que si l'on précise ce qui est à l'équilibre, et par rapport à quelle échelle de temps. Par exemple les vitesses d'écoulement sont dites à

l'équilibre par rapport au cycle de marée si leurs variations de niveau scalaire inférieur sont intégrées : le modèle sera fondé sur les vitesses résiduelles seules considérées. L'échelle de temps critique en simulation est souvent le cycle de marée : les modèles qui ne considèrent pas l'évolution des concentrations, des courants etc... à plus petite échelle sont dits modèles "à l'équilibre" (sans plus de précision), et modèles en "temps réel" dans le cas contraire.

VI.4.2 - Applications des différents modèles hydrodynamiques

Elles sont étroitement conditionnées par leur dimension. On peut distinguer plusieurs catégories : (PRITCHARD D.W., 1971).

Modèles unidimensionnels :

Ils sont largement utilisés et leur valeur est bien reconnue. Ils sont construits soit à l'équilibre, soit en temps réel et dans ce dernier cas s'adaptent bien aux problèmes des zones à densité constante. Le cas du modèle à l'équilibre ("sans marée") est mathématiquement plus simple mais comporte un coefficient de diffusion ambiguë et dont la mesure sur le terrain est difficile (traceurs). Cette même estimation est par contre plus facile dans un modèle en temps réel dont la plus grande complexité de calcul apparaît alors plus rentable : la simplification mathématique n'est finalement pas intéressante (HARLEMAN D.R.F., 1971). Ce type de modèle à une seule dimension a un avenir certain à court et moyen terme.

Modèles bidimensionnels à intégration verticale :

Ce sont les modèles dans un plan horizontal particulièrement adaptés aux vastes estuaires peu profonds. Ces modèles pourraient être plus largement appliqués ; leur théorie ainsi que les possibilités de calcul qu'ils nécessitent ne posent pas de problèmes majeurs.

Modèles bidimensionnels à intégration verticale et modèles tridimensionnels :

Si leur théorie est actuellement bien dominée, les solutions techniques correspondantes sont loin d'être réalisables.

VI.4.3 - Limites des modèles hydrodynamiques

Conséquences des procédés d'intégration

Leur rôle est absolument déterminant. En ce qui concerne les phénomènes estuariens eux-mêmes, on a vu que les possibilités de construction des modèles hydrodynamiques étaient sévèrement limitées par l'ignorance des processus de "réaction". Mais il faut bien remarquer que tous ces processus n'ont pas besoin d'être connus dans la mesure où certains d'entre eux se trouvent éliminés par les intégrations nécessaires. D'autre part, les méthodes d'échantillonnage doivent être adaptées aux procédés d'intégration du modèle ; par exemple la distribution topographique des prélèvements doit être adaptée au type d'intégration spatiale utilisé. La collecte des mesures dans le prototype doit être spécifiquement adaptée au modèle que l'on veut créer. Par conséquent, l'utilisation de données antérieures n'est pas nécessairement adéquate.

Coefficients de diffusion

La difficulté de leur détermination est peut-être le problème central de ces types de simulation. Il faut notamment remarquer combien leur signification et leur valeur dépend étroitement des procédés d'intégration, dans l'espace comme dans le temps. Ainsi, dans un modèle unidimensionnel en temps réel, on sait évaluer les coefficients de diffusion dans les zones à densité constante tandis que dans la zone à gradient salin leur détermination n'est qu'empirique. Inversement dans un modèle unidimensionnel à l'équilibre, par rapport au mouvement des marées, on n'obtient ces coefficients qu'empiriquement dans les deux cas (PRITCHARD D.W., 1971). Par ailleurs, il est peu probable qu'un coefficient de diffusion unique puisse suffire à décrire avec précision les termes de transport turbulent d'un modèle pour chaque constituant individuel du système (ESPEY W.H. Jr. et al., 1972).

VI.5 - CONCLUSIONS

Choix d'un modèle

Il n'existe à l'heure actuelle aucun modèle polyvalent et sûr permettant d'intégrer tous les aspects de la qualité des eaux en estuaire. Cette perspective est d'ailleurs très éloignée. Plus particulièrement, il est surprenant de constater que bien des modèles, techniques ou conceptuels, qui ont prouvé leur valeur dans certains estuaires ont été difficilement applicables ailleurs. Au stade actuel, beaucoup de modèles paraissent très spécifiques, adaptés à un problème particulier, dans un estuaire donné.

Une bonne connaissance du milieu à simuler est nécessaire avant de pouvoir passer à la simulation. Ceci concerne notamment la distribution dans le temps des phénomènes et leur périodicité. Cette connaissance du milieu doit permettre d'évaluer la part respective des phénomènes de "transport" et de "réaction" : ce point est essentiel si l'on veut éviter l'inconvénient d'incorporer des sous-modèles hydrodynamiques coûteux dans un modèle de qualité des eaux beaucoup plus rudimentaire.

Nous n'avons pas parlé de l'aspect économique de la simulation, un modèle doit avant tout être rentable. Cette question dépasse le cadre de cette étude, mais il faut signaler que des modèles approximatifs et peu précis peuvent, dans un premier stade, se montrer intéressants (PEARSON C.R. et CARTER L., 1972) en raison de la carence actuelle de données globales sur les estuaires. Des modèles globaux permettant d'établir des bilans simples seraient certainement utiles.

Recherches à développer

Tout d'abord le développement de modèles *conceptuels* est plus urgent que le perfectionnement de nouvelles techniques de calcul.

En effet la faiblesse des modèles de pollution estuarienne réside essentiellement dans la difficulté de formuler correctement les *termes d'apports et de pertes* au sein du système, de façon à tenir compte des phénomènes de "réaction". Dans le passé les efforts se sont essentiellement portés sur des études hydrauliques et hydrodynamiques au détriment de la compréhension nécessaire des processus réactifs, d'une importance primordiale en matière de qualité des eaux (HARLEMAN

D.R.F., 1971). En fait, ce n'est pas tant là un problème de simulation qu'un problème de recherches de base. Malgré leurs imperfections, les possibilités de simulation sont bien en avance sur la connaissance des phénomènes fondamentaux.

On n'insiste pas assez sur la nécessité impérieuse de s'intéresser de près aux *phénomènes sédimentaires et particuliers*. Malgré leur rôle constant dans les processus de pollution abondamment documenté dans les chapitres précédents. Ils ne font pratiquement jamais l'objet de la simulation de la qualité des eaux.

Taux de renouvellement des eaux ("flushing")

Une place particulière est accordée ici à ce phénomène, largement responsable de l'auto-épuration des estuaires. Des recherches sur les paramètres influant le renouvellement global des eaux estuariennes devraient être entreprises et la relation avec l'évacuation de diverses classes de polluants serait à préciser. Il manque une classification des estuaires relative au renouvellement de leurs eaux. L'évaluation des accumulations à moyen et long terme de sédiments et de polluants dans un estuaire dépend en grande partie du rôle résultant des crues sur lequel on connaît peu de choses. Il semble qu'on ne s'intéresse que bien peu à ces problèmes globaux dont l'étude devrait pourtant précéder celles des phénomènes détaillés.

BIBLIOGRAPHIE

ESPEY W.H. Jr., WARD G.H. Jr., 1972

Dispersion and flushing of pollutants in estuaries.

Journal of the Hydraulics Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 95 (HY1), p. 115-24.

ESPEY W.H. Jr., WARD G.H. Jr., 1972

Estuarine water quality models.

Water Res., 6, p. 1117-31.

GILLIGAN R.M., 1972

Forecasting the effects of polluting discharges on estuaries.

Part One. Chemistry and Industry, Nov. 1972, p. 865-74.

GILLIGAN R.M., 1972

Forecasting the effects of polluting discharges on estuaries.

Part Two. Chemistry and Industry, Déc. 1972, p. 909-16.

GILLIGAN R.M., 1972

Forecasting the effect of polluting discharges on estuaries.

Part III. Chemistry and Industry, Dec. 1972, p. 950-58.

HARDER J.A., 1971

Solutions techniques.

Chap. 6 in WARD G.H. et al., 1971, 14 p.

HARLEMAN D.R.F., 1966

Pollution in estuaries. Chap. 14, p. 630-47.

in : Estuary and Coastline Hydrodynamics

A.T. Ippen Ed., Mc Graw Hill, New York, 744 p.

HARLEMAN D.R.F., 1971

One-dimensional models.

Chap. 2, in : G.H. WARD et al., 1971, 56 p.

HARLEMAN D.R.F., 1971

Physical hydraulic models.

Chap. 5 in G.H. WARD et al., 1971, 40 p.

MACKAY D.W., 1973

A model for levels of dissolved oxygen in the Clyde estuary.
Paper 8, p. 85-94, in : Mathematical and Hydraulic Modelling of Estuarine
Pollution, Water Pollution Research Technical
Paper N° 13, A.L.H. Gameson Ed., London.

MIGNIOT C., 1972

Représentation des transports et des dépôts de sédiments dans des modèles réduits
maritimes.

Journée technique sur la simulation en hydraulique maritime, (O.T.H., Division
Hydraulique) p. 5-51.

O'CONNOR D.J., THOMANN R.V., 1971

Water Quality models : chemical, physical and biological constituents.
Chap. 3, in : G.H. WARD et al., 1971, 67 p.

PAULIK G.J., 1971

Biological modeling in estuaries : a note.
Chap. 8, in : G.H. WARD et al., 1971, 12 p.

PEARSON C.R., CARTER L., 1972

The application of simple models for the prediction of effluent dispersal in
estuaries.

Effluent and Water Treatment Journal, sept., 1972, p. 472-74.

PRITCHARD D.W., 1971

Hydrodynamic models : three-dimensional and two-dimensional models.
Chap. 2, in : G.H. WARD et al., 1971, 30 p.

PYATT E.E., 1964

On determining pollutant distribution in tidal estuaries.
(Hydrology of tidal streams). Geological Survey Water-Supply Paper 1586-F, p. 56,
U.S. Government Printing Office, Washington D.C.

SCHULTZ E.A., 1954

Sediment sampling in tidal waterways.

Proceedings of the American Society of Civil Engineers, 80 (427) sept. 1954, p.1-11

WARD G.H. Jr., ESPEY W.H. Jr., 1971 (Editeurs)

Estuarine modelling : an assessment. Capabilities and limitations for resource
management and pollution control.

Water Pollution Control Research Series, Report n° 16070 DZV 02/71, Environmental
Protection Agency, 497 p.

Chapitre VII

RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS

	Pages
VII.1 - Originalité du milieu estuarien	242
VII.2 - Echantillonnage et méthodes analytiques	243
VII.3 - Formes spécifiques des éléments polluants	245
VII.4 - Comportement physico-chimique et biologique des polluants	246
VII.5 - Impact de la pollution sur la communauté estuarienne	247
VII.6 - L'estuaire et la pollution globale.	248

Chapitre VII

RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS

L'étude du comportement physico-chimique et de l'impact biologique des différentes catégories de polluants chimiques constitue la phase préliminaire utile à la mise en place de modèles prévisionnels, d'opérations de contrôle ou de gestion du milieu estuarien. Elle doit notamment éclairer le problème des choix des sites d'implantations industrielles dans le cadre du développement socio-économique d'une région estuarienne.

L'originalité marquée du milieu estuarien et l'état actuel de sa connaissance conduisent à formuler un certain nombre de recommandations qui devraient attirer l'attention sur des lacunes nombreuses et diversifiées que deux constatations peuvent expliquer.

- Le développement industriel intensif des zones estuariennes a précédé de beaucoup les études de pollutions qui sont dans l'ensemble récentes ; de la sorte beaucoup d'études ont été menées dans des estuaires déjà pollués où les processus naturels n'ont pu être différenciés des modifications introduites artificiellement par les activités humaines.

- De nombreuses études de l'environnement estuarien ont été entreprises pour ou par des organismes orientés vers la réalisation rapide d'objectifs particuliers. Cette approche limitative a souvent restreint considérablement la valeur des informations coûteusement collectées, de plus la diffusion des travaux mettant en évidence une altération sérieuse de l'environnement est parfois soigneusement limitée et ceux-ci sont difficilement accessibles.

Avant de passer en revue les principales lacunes des connaissances actuelles, il est utile de préciser rapidement certains caractères propres au milieu estuarien.

VII.1 - ORIGINALITE DU MILIEU ESTUARIEN

L'estuaire constitue *l'interface entre le fleuve et l'océan*, où l'évolution d'un élément chimique sera régie non seulement par des lois propres à ce milieu, mais aussi par l'interaction des processus fluviaux ou océaniques.

L'estuaire constitue *l'interface principale entre la société industrielle et l'océan*. En plus de la pollution apportée par le fleuve et issue du drainage continental, l'estuaire reçoit des quantités importantes d'effluents variés

provenant d'établissements urbains souvent importants. Compte tenu des caractéristiques sédimentologiques et hydrodynamiques propres au milieu estuarien, ces effluents y séjournent plus longtemps que dans les fleuves tributaires et avec des concentrations plus fortes que dans l'océan : leur impact sur l'environnement s'en trouve aggravé.

Les *écosystèmes* estuariens sont particulièrement sensibles à la pollution car pour beaucoup d'espèces aquatiques, y compris des espèces marines, les estuaires sont une *importante zone de reproduction*. On y trouve donc une grande proportion de formes juvéniles plus fragiles que les individus adultes. De plus, *les écosystèmes estuariens sont très simplifiés* et ne comportent qu'un petit nombre d'espèces dont beaucoup vivent déjà près de leur seuil de tolérance par suite des contraintes naturelles du milieu.

VII.2 - ECHANTILLONNAGE ET METHODES ANALYTIQUES

VII.2.1 - Echantillonnage

Un problème délicat lié aux techniques d'échantillonnage est la possibilité de *contamination des prélèvements*. Citons par exemple la contamination possible d'échantillons de plancton par le D.D.T. où les métaux lors du passage des filets au travers de l'interface eau-atmosphère où l'on peut trouver un film superficiel considérablement enrichi en ces éléments. Plus généralement l'échantillonnage des interfaces eau-sédiment et eau-atmosphère présente quelques difficultés techniques imparfaitement surmontées.

En ce qui concerne le *contrôle biologique*, on s'efforcera de distinguer des espèces "de contrôle" sur lesquelles seront effectuées des détections systématiques de polluants, des espèces "indicatrices" qui mettent en évidence l'existence d'une pollution et des "espèces-tests" susceptibles d'expérimentation au laboratoire (il est évidemment intéressant que celles-ci fassent aussi partie de l'une des catégories précédentes).

De façon générale, le problème de l'échantillonnage d'un estuaire (maille, fréquence, etc...) sera abordé de façons très diverses selon la nature du problème à résoudre (simulation mathématique, réseau de surveillance, dépistage de rejets clandestins...) et selon le type d'estuaire, mais il importera dans tous les cas de focaliser l'échantillonnage sur les différents ensembles énumérés ci-dessous.

Zone de faibles salinités (moins de 5‰)

Leur intérêt biologique particulier a été souligné à maintes reprises dans cette étude. Leur rôle de "nursery" pour de nombreuses formes juvéniles (poissons) et de frontière naturelle pour diverses espèces est reconnu bien qu'encore mal compris. Mais cette étude a aussi spécifié leur importance dans le *comportement physico-chimique de nombreux polluants*.

Répetons ici que certains processus physico-chimiques et biologiques ne dépendent pas linéairement de la salinité mais que leur déroulement s'effectue sélectivement dans des gammes de salinités données limitées par des sortes de seuils.

Il faut déplorer que la zone de faibles salinités n'ait fait que bien

rarement l'objet d'études approfondies puisqu'on l'a fréquemment considérée comme la limite amont des études plutôt que comme une partie de l'estuaire méritant un intérêt spécifique.

Zone des fortes salinités (plus de 25‰)

La "droite de dilution théorique", d'un usage courant pour caractériser le comportement global d'un élément dans l'estuaire (excès ou déficit) peut conduire à des interprétations erronées par suite d'une mauvaise approximation de la valeur de référence océanique, tirée généralement des concentrations moyennes des éléments en mer ouverte, lesquelles peuvent différer sensiblement dans les eaux côtières. Par ailleurs, cette zone peut également jouer dans certains estuaires un rôle important dans le comportement physico-chimique de divers éléments.

Zones marginales

La plupart des modèles de pollution en milieu estuarien ne considèrent que la masse d'eau principale. La contribution des marges, notamment les slikkes et les schorres, à la chimie du système est probablement loin d'être négligeable mais n'a presque jamais donné lieu à des bilans quantifiés. Par exemple, alors qu'on a invoqué leur rôle dans les problèmes de prévention de l'eutrophisation, peu d'études en tiennent compte. De même, ces zones peuvent jouer un rôle important dans la rétention de nombreux polluants. Leur altération peut donc être lourde de conséquences.

Interface eau-sédiment

Le piégeage de nombreux éléments par le sédiment est certain, mais il nécessaire d'étudier quantitativement certains processus encore mal connus :

- l'influence des gaz issus du sédiment dans la migration des éléments ;
- la désorption des phosphates à partir du sédiment ;
- le rôle des micro-organismes entraînant une solubilisation, une précipitation, ou une entrée dans les chaînes alimentaires, ce qui correspond à des recyclages des polluants.

Ce type de phénomène doit être bien connu si l'on veut déterminer les capacités de rétention des sédiments et évaluer le rôle des dragages dans le recyclage des polluants. Par exemple la diminution des teneurs en oligo-éléments dans la phase en suspension, observée par de nombreux auteurs, n'a été en fait que rarement confirmée par un excès indiscutable de ces éléments dans la phase soluble.

Interface eau-atmosphère

On peut trouver à ce niveau des films naturels très riches en bactéries, en composés tensio-actifs et en éléments minéraux, ainsi que des films huileux aux propriétés variées. Il faudra donc effectuer des prélèvements spécifiques à cette limite du système estuarien qui peut être importante dans la distribution de certains polluants.

VII.2.2 - Méthodes analytiques

Les besoins de *standardisation* au niveau du prétraitement et de la

conservation des échantillons sont urgents. On sait par exemple que la congélation, l'acidification ou l'addition d'agents préservatif peut conduire à des résultats différents. La généralisation de *standard de référence* (eau, sédiments, organismes vivants) peut seule permettre l'intercomparaison d'études réalisées au moyen de techniques souvent distinctes.

Certaines méthodes doivent être perfectionnées. En particulier les mesures de demande en oxygène doivent être obtenues par des méthodes ne montrant pas de réponse aux variations de salinité. Des *recherches des nouveaux polluants* doivent être entreprises pour améliorer le dosage de certains pesticides et de leurs métabolites, de nombreux autres composés organiques, hautement toxiques, auxquels on ne s'est généralement pas intéressé (hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, dérivés de l'industrie des chlorures de polyvinyles, etc...). Enfin, le développement d'une méthode de routine pour la caractérisation des isomères des PCB serait très utile.

Par ailleurs, les différents *complexes organiques* (et inorganiques) sont encore mal identifiés et difficilement dosés, ce qui constitue une lacune importante.

Notons que la généralisation de méthodes de mesures *in-situ*, bien que d'un intérêt évident, est dans la plupart des cas un souhait difficilement réalisable dans un avenir proche.

VII.3 - FORME SPECIFIQUE DES ELEMENTS POLLUANTS

L'identification précise de la forme spécifique des éléments, bien que d'une importance primordiale pour la compréhension du comportement physico-chimique de la disponibilité biologique et de la toxicité des polluants, n'est encore que très rudimentaire.

La *distinction entre phase soluble et phase particulaire* n'est pas actuellement établie définitivement ; aussi les concentrations trouvées en "solution" dépendent-elles donc largement de la maille des filtres utilisés. Par exemple, des "acides organiques jaunes", réputés solubles et dont le rôle sur le comportement de nombreux métaux dans les zones de faible salinité serait fondamental, peuvent passer au travers d'un filtre de 0,45 micron mais sont retenus par un filtre de 0,1 micron.

L'importance majeure de la phase en suspension comme agent vecteur des polluants (métaux, pesticides, hydrocarbures) a été mise en évidence dans tous les domaines de la pollution de l'estuaire. Aussi est-il surprenant de constater que de nombreux travaux situent mal l'importance de la phase particulaire (par exemple en ne filtrant qu'à 5, voire 20 microns), de sorte que les concentrations trouvées en solution sont artificiellement majorées.

Il ressort de ces considérations l'impérieuse nécessité de coupler une étude sédimentologique à toute tentative de mise en modèle de la pollution estuarienne, ce qui n'a pratiquement jamais été réalisé. Malheureusement, même si cette nécessité est reconnue, on ne sait actuellement que peu de choses sur les taux et degrés de liaison métal-particule en fonction de la composition chimique (organique et inorganique) et minéralogique.

VII.4 - COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DES POLLUANTS

VII.4.1 - Approche globale de la pollution chimique

L'estuaire étant généralement soumis à des formes de pollution multiples, il est indispensable de considérer les interactions entre les divers polluants.

Relations entre huiles et autres polluants

- Le phénomène de concentration du DDT dans les hydrocarbures n'est pas toujours pris en considération.

- Si les échanges gazeux, notamment d'oxygène, avec l'atmosphère ont été étudiés de façon approfondie afin de pouvoir quantifier leur importance dans la réaération des estuaires pollués, l'influence des microfilms d'hydrocarbures sur ces processus d'échange est très mal connue et controversée.

- La vitesse de dégradation des produits pétroliers en fonction de la concentration en éléments nutritifs devrait être étudiée de façon approfondie, notamment sous l'angle de la consommation d'oxygène.

Rôle des agents tensio-actifs (détergents, etc...)

Il serait important de déterminer leur action sur :

- la charge électrique des particules sédimentaires en fonction de la salinité dans son incidence sur le comportement des oligoéléments métalliques ;
- la formation d'émulsions stables du type "huile dans l'eau" ;
- la concentration de métaux et de DDT.

Rôle de la matière organique et des complexes organiques

La relation entre les *complexes organiques* (d'origine naturelle ou artificielle) et le phénomène de mise en solution des métaux dans des zones à faibles salinités devrait être approfondie. Toutefois, même les informations sur l'évolution de paramètres simples comme le carbone organique (dissous et particulaire) sont très réduites. A fortiori, les données sur la *nature des matières organiques estuariennes*, leur évolution avec la salinité et leur taux de dégradation sont très peu fournies.

Compétition pour les sites d'adsorption

La compétition entre DDT et métaux lourds pour l'occupation des sites d'adsorption des particules en suspension, suggérée par divers auteurs à propos de l'estuaire de la Chester (U.S.A.) n'a jamais été mise en évidence expérimentalement.

VII.4.2 - Cas particulier des radionuclides artificiels

Alors que de nombreuses études des teneurs et du comportement des radioéléments ont été réalisées en milieu estuarien, les conclusions obtenues ne peuvent pas être généralisées à leurs isotopes stables car leurs formes spécifiques sont généralement différentes. Le manganèse constitue à cet égard un exemple démonstratif : tandis que l'isotope radioactif de masse 54 se désorbe à partir de la phase

particulaire dans la rivière Columbia, les études sur les estuaires européens montrent qu'inversement l'isotope stable de masse 55 est fortement lié à la particule sédimentaire en suspension.

Par ailleurs un radionuclide particulièrement toxique comme le *plutonium-239* n'a jamais à notre connaissance été étudié en milieu estuarien. Une attention particulière devrait être portée sur les modalités de son adsorption sur la phase particulaire.

VII.4.3 - Processus biologiques

Le rôle de la communauté biologique de l'estuaire devrait être précisé dans les domaines suivants :

- biodégradation des films d'hydrocarbures,
- efficacité et limites de la dégradation des hydrocarbures en milieu anaérobie,
- biodégradation des pesticides et PCB, notamment dans les sédiments,
- comportement des éléments métalliques. En particulier il est nécessaire de déterminer la production de complexes organiques par les organismes, leur décomposition, et leur reminéralisation, ainsi que le transfert des métaux au long de la chaîne alimentaire à partir des organismes se nourrissant de détrit.

Il serait également souhaitable d'entreprendre des études complémentaires sur l'*eutrophisation* permettant d'aboutir à la détermination de seuils d'éléments nutritifs et de composés organiques au-delà desquels l'aspect négatif de l'eutrophisation (consommation d'oxygène) l'emporte sur l'aspect positif (augmentation de la productivité).

VII.5 - IMPACT DE LA POLLUTION SUR LA COMMUNAUTE BIOLOGIQUE

VII.5.1 - Essais biologiques

Il est indispensable que les différents bioessais réalisés au laboratoire soient confirmés par des observations dans de meilleures conditions de reproduction du milieu naturel. En particulier, il est important de *généraliser les études de toxicité en fonction de la salinité*. De plus, peu d'essais ont considéré les variations de toxicité en fonction des *variations saisonnières de la sensibilité des organismes*.

Si beaucoup d'études ont été consacrées aux déterminations de doses léthales l'étude de l'effet des *doses sub-léthales ou faibles et de leurs actions à moyen terme (semaines) et long terme (mois, années)* est souvent négligée. Il est possible que ces derniers effets soient en fait plus préoccupants que ceux des doses toxiques aiguës. Il serait intéressant par exemple d'envisager l'influence des concentrations sub-léthales sur le comportement des espèces, la respiration, la reproduction, les fonctions enzymatiques, la photosynthèse, etc...

L'assimilation des différentes formes spécifiques des polluants n'est pas connue et les résultats dans ce domaine sont contradictoires : si l'EDTA réduit l'assimilation du fer-59 par le crabe et l'huître, le cobalt, sous forme de cobaltamine, est au contraire plus concentré par les donaces.

D'autre part, il faudrait étudier de façon approfondie les effets des polluants en relation avec les *modes de nutrition* des espèces, comme par exemple l'assimilation des polluants liés aux suspensions par les organismes du type "filter-feeders" pour lesquels la signification d'un facteur de concentration se référant aux teneurs en solution est à revoir.

Synergie et antagonisme : à part l'influence de la salinité sur la toxicité des métaux il y a peu d'exemples de synergie en milieu estuarien et la vraisemblance de tels phénomènes dans l'estuaire est souvent extrapolée à partir des connaissances dans les lacs, les fleuves ou l'océan. Des interférences du type pesticide-hydrocarbure, pesticides-métaux, métaux-métaux, etc... sont possibles.

Effets inconnus : les effets toxiques de nombreux éléments ou composés n'ont fait l'objet que d'études partielles ; un radio-élément aussi dangereux que le plutonium-239 n'a pas encore été étudié, le sélénium n'a guère retenu l'attention des chercheurs et la toxicité des produits de dégradation des hydrocarbures n'a pratiquement pas été étudiée en milieu estuarien. Enfin aucune donnée n'a été trouvée sur certains métabolites des pesticides et des PCB, sur le fréon, les solvants industriels et de nombreux autres composés d'usage courant.

VII.5.2 - Chaîne trophiques

Le besoin se fait sentir d'un *système de classification écologique* des milieux estuariens qui permettrait de sélectionner en connaissance de cause quelques estuaires expérimentaux, dûment préservés, où les effets de la pollution, les temps de réponse et de récupération pourraient être expérimentés à l'abri des interférences.

Les *facteurs de concentration* aux niveaux successifs des chaînes trophiques estuariennes sont encore mal connus en particulier pour les métaux : Si un nombre relativement élevé de données est actuellement disponible en ce qui concerne les espèces estuariennes commerciales, les informations sont beaucoup plus rares pour d'autres espèces peut-être plus représentatives de ces chaînes trophiques.

VII.6 - L'ESTUAIRE ET LA POLLUTION GLOBALE

En plus des principales connaissances et lacunes que nous avons vues comme l'importance des sédiments comme agents vecteurs et agents de rétention des polluants, l'interaction entre les polluants, la connaissance de la forme spécifique des éléments, les essais biologiques dans les conditions estuariennes, la dégradation et disparition du polluant etc..., il nous semble utile d'effectuer quelques remarques plus générales.

Seuils de toxicité

La fragilité des organismes et des écosystèmes estuariens peut amener à définir des *seuils de toxicité spécifiquement estuariens*, sans doute inférieurs aux seuils en vigueur dans les milieux fluviaux ou océaniques.

Facteur temps dans un estuaire

L'estuaire se présentant comme une zone où le polluant séjourne plus longtemps, où il y a des stockages et des recyclages, le facteur temps est primordial. En particulier la comparaison du *temps de résidence du polluant* par rapport au *temps de séjour des eaux* (flushing time) permettrait à l'instar de certains travaux réalisés sur les lacs de déterminer la *réactivité globale du polluant*. Les notions que nous avons développées de *temps de réponse* et de *temps de décontamination* de chaque organisme et du milieu estuarien dans son ensemble, pourraient être précisées par l'étude de contaminations provoquées et suivies sur certains estuaires expérimentaux pris en totalité ou en partie.

Données de référence

L'évaluation de l'impact global du développement économique et industriel sur de nombreuses zones estuariennes fait ressortir l'intérêt de disposer d'*inventaires des niveaux actuels de concentration des éléments chimiques présents dans le milieu*, ou, ce qui serait mieux, d'inventaires relatifs aux *conditions naturelles* en l'absence d'influences humaines (dans la plupart des cas il est trop tard pour acquérir ce dernier type d'information). Parallèlement des *inventaires écologiques* sont tout aussi nécessaires. De tels inventaires constitueraient sans aucun doute un outil de gestion irremplaçable.

Apports à l'océan

Les conséquences finales du comportement des éléments et composés chimiques dans l'estuaire ont rarement été étudiées de façon approfondie dans l'optique d'une détermination des *apports réels à l'océan*. Il est possible que sur une période assez longue les diverses modifications et interactions survenant dans l'estuaire ne modifient pas de façon notable la quantité globale des apports à l'océan, mais qu'elles altèrent la *forme spécifique de ces apports*, et donc, par voie de conséquence leur réactivité ultérieure et leur temps de résidence dans l'océan. Il faut ajouter que le rôle des crues, souvent invoqué pour expliquer l'épuration des estuaires n'a fait l'objet que d'un nombre d'études très limité.

L'approche globale de la pollution estuarienne

La complexité du milieu estuarien implique la mise en place d'*équipes pluridisciplinaires* et une *approche globale* des phénomènes de pollution.

Une telle approche nécessite la connaissance des conditions aux limites, l'identification des principaux réservoirs de la pollution, la détermination des mécanismes physico-chimiques, biologiques et hydrodynamiques du comportement des éléments polluants et l'appréciation des temps de résidence moyens dans chacun de ces réservoirs.

L'interdépendance souvent étroite entre les différents composants du système fait que toute modification intentionnelle ou accidentelle d'un élément ou d'une phase du système provoquera des *réajustements* affectant d'autres phases ou d'autres éléments (a priori non concernés directement) afin de restaurer l'équilibre primitif ou d'en instaurer un nouveau. Certaines de ces modifications peuvent être bénéfiques mais il convient de bien garder à l'esprit que souvent une

amélioration de certaines conditions de l'estuaire conduit aussi à une dégradation dans un autre domaine relevant fréquemment d'une autre discipline et dont on ne s'était pas préoccupé.

De même on manque de données précises sur les *interférences entre pollution estuarienne et pollution littorale*, et il est bien évident qu'un certain nombre de solutions proposées dans la littérature en vue de réduire la pollution des estuaires peuvent conduire à l'aggravation de la pollution littorale.

INDEX ALPHABETIQUE DES MATIERES
(INDEX GEOGRAPHIQUE : VOIR "ESTUAIRE")

- 2 - 4 - D 124, 145, 148, 150.
- Acides humiques, 87, 90.
- Adsorption, 129, 211.
- Aldrin, 124, 131, 135, 142, 152.
- Algues, 98, 138, algues unicellulaires, 150
(cf phytoplancton, diatomées)
- Aluminium, 54, 96.
- Ametrine, 124, 148.
- Ammoniaque, 172, 189, 202, 204.
- Analyses, 244, azote, 201.
métaux, 54.
oxygène, 191.
pesticides et PCB, 126.
phosphore, 202.
- Anguille, 138.
- Antagonisme, 84.
- Antimoine, 54.
- Argiles, 58, 129, 197.
- Argent, 54, 67, 91, 97, Ag-110, 81.
- Aroclor, 123, 134, 145, 146, 149, 152.
- Arsenic, 54, 60, 67, 91, 97.
- Artemia, 170.
- Atrazine, 124, 148.
- Azote, 42, 195, 198, 207, 210.
- Baltique, 192, 195.
- Baytex, 124, 145.
- Balanes, 173.
- Baryum 54, 64, Ba-140, 71.
- Beryllium, 54, 68, 97.
- Benthos, 91, 134, 154.
- Benzopyrène, 171.
- BHC, 132.
- Bismuth, 54.
- Bouchon vaseux, 83.
- Boues résiduelles, 64.
- Cadmium, 54, 60, 65, 66, 68, 89, 91, 92, 96, 97.
- Calcium, 54, 72.
- Capacité d'échange cationique, 58.
- Carbamates, 124, 127.
- Carbaryl, 149.
- Carbone organique, 192 (cf matière organique).
- Cerium Ce-144, 71-82.
- Cesium, 54, 60, Cs-134, 71, Cs-136, 71, Cs-137, 71, 81, 83, 87.
- Chaîne trophique, 92, 95, 133, 138, 171.
- Chlorambène, 124, 148.
- Chlordane, 124, 131, 139.
- Chrome, 54, 64, 65, 66, 68, 90, 91, 96, 97, Cr-51, 72, 81.
- Choquemort, 87, 174.
- Ciliés cf protozoaires.
- Circulation des eaux, 28, 40, circ. étagée 34, 35, 171.
- Clam, (*mercenaria mercenaria*), 87, 97, 99, 125, 135, 142, 152.
- Cobalt, 54, 64, 68, 76, 90, 97, Co-58, 71, Co-60, 71, 81.
- Coin salé, 19, 35.
- Complexes organométalliques, 61, 77, 89.
- Complexants, 77, 90.
- Comportement des organismes, 150, 174.
- Comportement des polluants, 10, 246
composés azotés, 199.
hydrocarbures, 169.
métaux, 71, 104.
pesticides et PCB, 127.
composés phosphorés, 205.
- Concentration dans la chaîne trophique cf. chaîne trophique.
- Concentration par les organismes, 94, 95, 135, 136, 141, 146, 175.
- Conservativité, 10, 214.
- Contamination provoquée, 93, 138, 144.
- Coriolis (force de), 21, 60.
- Cormorant, 138.

- Courants, 36, 170.
Courbe en sac, 196.
Crabe, 133, 135, 138, 139, 149.
Crème de vase, 83.
Crevette, 97, 135, 137, 138, 145, 147, 150, 198.
Crustacés, 85, 95, 132, 140, 174.
Cuivre, 54, 59, 64, 65, 66, 69, 76, 83, 90, 91, 96, 98, Cu-64, 94.
DBO (demande biologique en oxygène), 192.
DCO (demande chimique en oxygène), 191.
DDD, 124, 126, 138, 139.
DDE, 124, 126, 138, 139.
DDT, 124, 126, 127, 129, 131, 133, 134, 138 et suiv., 145, 146, 149 et suiv., 175.
DFO (demande finale en oxygène), 192.
Débit fluvial, 25, 39, 186.
Déficit en oxygène : cf oxygène.
Dégradation des Hydrocarbures, 170, 172, des pesticides, 129, 142.
Demande benthique en oxygène, 191.
Densité constante (zone à), 16, 30.
Désorption, 61, 81, 129, 211.
Détergents, 183.
Diatomées, 90, 174.
Dicamba, 124.
Dichlobenil, 123, 124, 140, 148, 152.
Dieldrin, 124, 126, 129, 131, 133, 135, 138.
Dilution théorique (droite de), 7, 17, 72, 81, 104, 209.
Dispersants, 170, 173, 174.
Diuron, 124, 148, 150.
Dose léthale : cf teneur léthale.
Dose maximum permissible (radionuclides), 71.
Dursban, 124, 145, 150.

Echange ionique, 61, 81.
Echantillonnage, 125, 243.
Eider, 138.
Effets des polluants sur les organismes, 247, hydrocarbures 171, 173, métaux, 84, 95, pesticides et PCB 143 et suiv.
Effluents (égouts), 34, 64, 66, 127, 128, 132, 193, 199
Eléments dégradables, 11, nutritifs, 212, persistants, 11, réactifs et non réactifs, 11.
Emulsion, 170, 174.
Endrin, 124, 129, 135, 142, 145, 150, 152.
Epinoche, 135.
Essais biologiques, 135, 136, 143, 247.
Estuaires, classification, 19, 28, définition, 4, limites, 30, est. mélangés, 21, 29, 186, est. stratifiés, 19, 29, 186.
Estuaires et rivières cités
Arroyo Colorado (USA), 127.
Baie des Anges (F), 99.
Blackwater (GB), 82.
Chedabucto (Can.), 132.
Chesapeake (USA), 23, 25, 32.
Chester (USA), 129.
Clyde (GB), 65, 66, 91, 128, 132, 186, 233.
Columbia (USA), 23, 27, 81, 82, 94, 207, 209.
Delaware (USA), 34, 96, 190.
Ems (RFA), 76, 81.
Escambia Bay (USA), 123, 128, 129, 135.
Escaut (B), 58, 72, 73, 83, 195.
Everglades (USA), 85.
Gironde (F), 26, 30, 39, 59, 72, 73, 74, 76, 79.
Great Pond (USA), 37.
Long Island (USA), 135, 138.
Medway (GB), 184, 185, 188.
Milford Haven (GB), 169, 176.
Mississippi (USA), 19.
Neuse (USA), 81.
Newport (GB), 78, 83.
New-York (USA), 36, 65, 91.
Orénoque (Ven.), 19.
Potomac (USA), 210.
Ravenglass (GB), 34.
Rio de la Plata, 37.
Rhin (NL), 56, 58, 76, 128.
Rhône (F), 19, 60.
Seine (F), 165.
Severn (GB), 93.
Tamar (GB), 208.
Tamise (GB), 60, 66, 92, 180, 186, 196, 197, 207, 208.
Tees (GB), 182, 197.
Tres Palacios (USA), 143.
Tyne (GB), 211.
Ythan, 201, 204, 209.

- Etain, 54, S-113, 81.
Europium Eu-155, 81.
Eutrophisation, 42, 212.
- Facteur de concentration (cf concentration)
Faibles salinités (zone des), 31, 76, 83, 195, 243.
Fenuron, 124, 150, 151.
Fer, 54, 62, 69, 76, 78, 83, 92, Fe-55, 82, 87, 101,
Fe-59, 81, 90, 94.
Filtration, 56.
Fjord, 19, 29, 30, 35, 37, 38, 192.
Fleuves (teneurs en polluants), 54, 64, 138, 195.
Fongicide, 145.
Forme chimique (f. spécifique), 56, 147, 245.
Fortes salinités (zone des), 78, 209, 244.
- Hareng, 138.
Heptachlor, 124, 129, 131, 135, 142, 145, 150, 152.
Heptadécane, 167.
Herbicide, 124, 145, 147.
Huître, 96, 98, 99, 100, 125, 134, 141, 145,
et suiv., 149, 152, 174.
Hydrocarbures, 167 et suiv. évolution, 169, origine, 187.
Hydroxydes, 78.
- Igran, 145.
Impact des polluants : cf effets.
Insectes, 123, 138, 140.
Insolubilisation, 62.
Interface, 60 et suiv., 244.
Iode I-151, 71, I-153, 71.
Isobenzan, 149.
Itai- Itai' (maladie), 97.
- Lamellibranche, 71, 87, 139, 174 (clam, huître,
mye marle).
Lanthane La-140, 71.
Lindane, 127, 133, 135, 142, 152.
Littorine, 174.
- Macrophytes, 134, 140.
Magnésium, 54.
Malathion, 123, 124, 145, 150.
Mammifères, 132, 138.
Manganèse, 54, 59, 62, 68, 73, 76, 78, 83, 92, 96,
Mn-54, 71, 81, 101.
- Marais littoraux, 135, 138, 175.
Marées, 186.
Marges, 39, 140, 173, 244.
Matière organique, 129, 188, 211, 212.
Matière en suspension, cf. suspension.
Mélange des eaux, 16.
Mercure, 54, 60, 65, 66, 89, 90, 91, 96, 98,
méthylmercure, 61, 62, 89, 92, 98.
Métaux lourds, 53 et suiv.
Métaux toxiques, 53.
Métoxychlor, 135, 142, 152.
Minamata (maladie), 91, 98.
Mirex, 123, 124, 127, 134, 137, 145.
Modèles 227 et suiv. à l'équilibre, 235.
hydrauliques, 228, 231.
hydrodynamiques, 228, 232.
statistiques, 228, 233.
en temps réel, 236.
Mollusques, 95, 100, 132, 133.
Molybdène, 54, 64, Mo-99, 71, 99.
Monuron, 124, 151.
Morue, 138.
Moule, 125, 138, 171.
Mouette, 138.
"Mousse au chocolat", 170.
Mye, 99, 125, 135, 142, 152.
Myriophylle, 123.
- Naphtalène, 171.
Neburon, 124, 148, 151.
Nickel, 54, 60, 64, 65, 69, 76, 91, 96, 99.
Nitrates, 172, 188, 202, 203, 205, 212.
Nitrification, 203.
Nitrites, 199, 202, 205.
Niveau naturel, 5, 54, 132, 199.
NTA, 214.
- Océan, 54, 132, 199.
Oiseau, 132, 133, 138, 173.
Oligoéléments métalliques, 53 et suiv.
Origine des polluants, 9.
composés azotés, 199.
hydrocarbures, 169.
matière organique, 184.
métaux, 64.
PCB, 128.
Pesticides, 127.
composés phosphorés, 199

- Organismes estuariens, 32 (cf effets sur...).
- Oxygène dissous, 140, 150, 184, 191, 212.
- Parathion, 124, 135, 141, 145, 149.
- PCB, 121 et suiv. (cf aroclor) ; 126, 128, 129, 132 et suiv., 145.
- Pesticides, 121 et suiv, formule chimique, 123.
(voir aussi aldrin, DDT, dichlobenil, dieldrin, endrin, mirex, toxaphène, etc...)
- pH, 129, 150, 211.
- Phase soluble et particulaire, 55, 57.
- Phoques, 133, 138.
- Phosphore, 42, 199, 202, 214. P-32, 94, 211.
- Phosphates, 172, 199, 203, 212.
- Photosynthèse, 102, 147, 174, 187.
- Phytoplancton, 95, 99, 140, 147, 203.
- Point nodal, 25.
- Plancton, 93, 133, 140.
- Plomb, 54, 59, 64, 65, 66, 69, 76, 83, 90, 91, 92, 96, 99, Pb-210, 84, 95.
- Plutonium Pu-239, 102.
- Poissons, 87, 93, 95, 97, 99, 132, 138, 140, 145, 147, 149 et suiv., 173, 174, 198.
- Polluant, 6, conservatif et non conservatif, 10, 230, 231.
- Pollution, 68, origine, 139, chronique, 70, 139, instantannée, 137.
- Polonium Po-210, 95
- Polychètes, 91, 92.
- Potassium, 54, K-40, 95.
- Potentiel électrocinétique, 78.
- Précipitations atmosphériques, 128, 132.
- Protozoaires, 134, 145.
- Radioéléments, radionuclides, 70, 81, 85, 93, 100.
- Radium, Ra-226, 95.
- Réactivité, 11, 72.
- Réaération, 188.
- Rejets : cf. effluents.
- Ruthénium Ru-103, 87, Ru-106, 81, 87.
- Rubidium, 54.
- Salinité, 17, 32, 129, 150, 191.
(voir aussi faibles sal. et fortes sal.).
- Saumon, 87.
- Scandium, 73, Sc-46, 72, 81.
- Sédiments, 41, 54, 91, 128, 131, 135, 138
(voir aussi suspension).
- Sélénium, 54, 69, 89, 99.
- Seuil de tolérance ; cf teneurs léthales, toxicité.
- Sevin, 124, 145, 149, 150.
- Schorre, 40.
- Silice, 54, 72, Si-32, 84.
- Silvex, 124.
- Slikke, 40.
- Sodium, 54.
- Sorption, 60
- Spartine, 138.
- Spot, 135.
- Stratification, 19, 28.
- Strontium, 54, 64, Sr-89, 71, Sr-90, 71, 72, 94.
- Sulfates, 188.
- Sulfures, 62.
- Suspension (matière en), 58, 64, 73, 78, 91, 166, 172, 209, 211.
- Synergies, 84, 51.
- Température, 38, 87, 187, 191.
- Temps de réponse, 13, 139.
de rétablissement, 1.
de décontamination ou de retour à la normale, 13, 139, 142.
de résidence, 14, 186, 205.
de transit, 14.
- Teneur efficace, 148, 149.
léthale, 84, 101, 145, 149, 174.
- Terres Rares, 73, 94.
- Thorium, 54, 72, Th-228, 95, Th-230, 95, Th-232, 95.
- Toluène, 171.
- Toxaphène, 124, 131, 133, 141, 145, 149.
- Toxicité aigüe, 144, 174.
chronique, 148, 174.
- Traceur fluvial et marin, 17.
- Transfert de polluant : biologique, 63, 133
(cf chaîne trophique).
physique, 60, 128, 171.
- Triazine, 124.
- Tritium, 71.
- Turbidité : cf suspension
- UOD : cf demande finale en oxygène.
- Uranium U-238, 95.
- Vanadium, 54, 64, 69, 100.
- Vent, 36, 170, 187.

Wadden, 40.

Yttrium, Y-90, 71, 94 ; Y-91, 71.

Zinc, 54, 58, 64, 65, 66, 69, 76, 78, 83, 89 et suiv., 96, 100.

Zn-65, 81, 83, 87, 93 ; 101.

Zirconium Zr-65, 82.

Zooplancton, 95, 99, 132, 138, 145, 171.

Zone marginale : cf marges

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	I.1 - Relations entre les diverses gammes de salinité et l'écologie des organismes estuariens.	32
Tableau	II.1 - Teneur en oligo-éléments métalliques dans l'hydrosphère et limites de détection de différentes méthodes analytiques.	54
Tableau	II.2 - Formes spécifiques des métaux	57
Tableau	II.3 - Pourcentage de Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, introduits sous forme particulière dans la zone de l'estuaire.	59
Tableau	II.4 - Teneurs moyennes de quelques oligo-éléments métalliques dans l'eau et la matière en suspension fluviale.	64
Tableau	II.5 - Teneurs moyennes de quelques oligo-éléments métalliques dans les boues d'égouts.	65
Tableau	II.6 - Teneurs en oligo-éléments métalliques de la région de Montréal.	65
Tableau	II.7 - Apports de métaux lourds dans l'estuaire de la Clyde.	66
Tableau	II.8 - Teneurs en radionuclides artificiels dans les effluents liquides d'une centrale de 1000 mégawatts, réacteur à eau pressurisée.	71
Tableau	II.9 - Mise en solution des métaux dans trois estuaires européens	76
Tableau	II.10 - Teneurs en métaux lourds dans trois niveaux trophiques de l'estuaire de la Severn.	93
Tableau	II.11 - Evolution des teneurs en métaux à deux niveaux de la chaîne trophique estuarienne (contamination provoquée).	93
Tableau	II.12 - Evaluation des facteurs de concentrations de quelques radionuclides artificiels dans les organismes aquatiques.	94
Tableau	II.13 - Activité spécifique de quelques radionuclides naturels dans les organismes marins.	95
Tableau	II.14 - Facteurs de concentrations de quelques isotopes naturels dans les organismes marins.	95
Tableau	II.15 - Concentrations limites en métaux proposés (Delaware).	.96
Tableau	II.16 - Doses léthales d'irradiation chez quelques organismes estuariens.	101
Tableau	II.17 - Types de comportement des oligo-éléments métalliques en estuaire.	104

Tableau III.1 - Principaux pesticides rencontrés dans les estuaires.	124
Tableau III.2 - Adsorption des pesticides par les argiles.	130
Tableau III.3 - Exemple de niveaux de pesticides et de PCB dans les estuaires et dans l'environnement.	132
Tableau III.4 - Fréquence des teneurs en DDT rencontrées dans les estuaires aux Etats-Unis.	133
Tableau III.5 - Facteurs de concentration des pesticides pour deux lamellibranches au bout de cinq jours.	135
Tableau III.6 - Facteurs de concentration des pesticides dans la chaîne alimentaire.	138
Tableau III.7 - Contamination par les pesticides et décontamination.	141
Tableau III.8 - Tests de toxicité aiguë de pesticides et de PCB sur quelques organismes estuariens.	145
Tableau III.9 - Toxicité aiguë de 240 pesticides sur la faune estuarienne.	147
Tableau III.10 - Effets des herbicides sur les algues unicellulaires.	148
Tableau III.11 - Tests de toxicité chronique des pesticides et des PCB	149
Tableau III.12 - Effet des herbicides sur les algues unicellulaires en fonction de la salinité.	151
Tableau IV.1 - Solubilité du DDT dans l'eau et les hydrocarbures.	176
Tableau V.1 - DBO_5 de quelques effluents industriels.	193
Tableau V.2 - Teneurs en oxygène, azote et phosphore dissous dans les fleuves et les océans et principales méthodes de dosages.	200
Tableau V.3 - Composition chimique (N et P) des égouts urbains combinés	200
Tableau V.4 - Teneurs en azote et phosphore dans différents effluents d'origine industrielle.	200
Tableau V.5 - Evaluation des pertes d'origine agricole en azote et en phosphore.	201

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	- Conservativité et réactivité des produits polluants dans l'estuaire.	12
Figure I.2	- Indices de "salinité".	18
Figure I.3	- Schématisation du mouvement des eaux dans les estuaires.	20
Figure I.4	- Structure schématique des principaux types d'estuaires.	22
Figure I.5	- Influence de la force de Coriolis sur la répartition des masses d'eaux douces et salées. Baie de la Chesapeake (U.S.A.).	23
Figure I.6	- Influence de la force de Coriolis dans l'estuaire de la Columbia.	23
Figure I.7	- Répartition schématique des vitesses résultantes dans un estuaire idéal.	24
Figure I.8	- Accroissement de la quantité d'eau qui circule vers l'aval dans un estuaire partiellement mélangé.	24
Figure I.9	- Variation longitudinale de la structure saline dans la partie amont de la Baie de Chesapeake.	25
Figure I.10	- Evolution des vitesses résiduelles, du point nodal et des salinités dans la Gironde pour des périodes hydrologiques variées.	26
Figure I.11	- Exemple d'influence du débit fluvial sur la structure saline de l'estuaire de la Columbia (U.S.A.).	27
Figure I.12	- Classification des estuaires dans un diagramme stratification-circulation (HANSEN et RATTRAY).	29
Figure I.13	- Isoplèthes de diffusion du flux salin amont dans le diagramme stratification S - circulation U (HANSEN et RATTRAY).	29
Figure I.14	- Répartition des oeufs et des larves de poisson en fonction de la salinité (Baie de la Chesapeake 1963-1968).	32
Figure I.15	- Rôle de la zone de faible salinité dans la reproduction des espèces.	33
Figure I.16	- Déplacement d'une particule en surface et au fond dans un estuaire à circulation étagée.	33
Figure I.17	- Homogénéisation verticale des eaux du Rio de la Plata, après un coup de vent de 10 à 20 m/s pendant une journée.	37

Figure I.18 - Répartition théorique des vitesses sur la tranche d'eau pour diverses valeurs des paramètres hydrauliques, avec et sans vents s'opposant à la circulation de surface.	38
Figure I.19 - Surface de séparation des masses d'eau dans une circulation étagée.	41
Figure II.1 - Relation entre la teneur en oligo-éléments métalliques et la taille des particules en suspension dans la Garonne.	59
Figure II.2 - Evolution de la silice dissoute en fonction de la salinité (Escaut).	73
Figure II.3 - Concentrations en Terres Rares dans la matière en suspension en fonction de la salinité dans la Gironde.	74
Figure II.4 - Concentrations en Terres Rares en solution en fonction de la salinité dans la Gironde.	75
Figure II.5 - Pourcentage d'oligo-éléments mis en solution dans les estuaires de l'Ems et de la Gironde en fonction de la salinité.	76
Figure II.6 - Relation entre la désorption des oligo-éléments métalliques dans les estuaires européens et les constantes de stabilité des complexes EDTA-métal.	77
Figure II.7 - Teneurs en Fe, Mn et Co dans le revêtement superficiel des sables de la Gironde.	79
Figure II.8 - Potentiel Zéta des sables.	79
Figure II.9 - Schéma des principaux mécanismes qui gouvernent le comportement géochimique des oligo-éléments dans un estuaire.	80
Figure II.10 - Concentrations des radionuclides en solution dans l'estuaire de la Columbia.	82
Figure II.11 - Proportions des espèces d'eau douce, saumâtres et marines dans les estuaires.	86
Figure II.12 - Effets relatifs des paramètres d'environnement sur la concentration en Zinc-65 par divers animaux et dans les sédiments.	88
Figure II.13 - Distribution du ruthénium-106 et du fer-55 dans les clams d'estuaire en fonction de la salinité.	88
Figure II.14 - Dose léthale à 48 h de sulfate de zinc en fonction de la salinité chez la truite d'un an et le jeune saumon.	89
Figure III.1 - Variation saisonnière de la concentration en DDT dans l'huître (Estuaires américains).	128
Figure III.2 - Effet de l'Aroclor sur la croissance de l'huître et évolution de sa teneur dans l'organisme.	134
Figure III.3 - Contamination et décontamination de poissons par le DDT.	136
Figure III.4 - Schéma des apports de pesticides et hydrocarbures halogénés à l'estuaire.	153

Figure III.5 - Schéma du comportement des pesticides et des hydrocarbures halogénés dans un estuaire.	155
Figure V.1 - Sources et pertes d'oxygène dans un estuaire.	185
Figure V.2 - Evolution de la teneur en oxygène dissous en fonction du débit fluvial. (Estuaire de la Medway).	185
Figure V.3 - Evolution de la teneur en oxygène en fonction du débit fluvial (Estuaire de la Tamise).	186
Figure V.4 - Influence de la photosynthèse sur la concentration en oxygène dissous dans l'estuaire de la Medway.	188
Figure V.5 - Schéma de l'utilisation de l'oxygène suivant le degré d'oxygénation de l'estuaire.	189
Figure V.6 - Evolution de l'oxygène dissous après un rejet organique.	190
Figure V.7 - Schéma de la diminution de l'oxygène dissous dû à l'oxydation des matières organiques dans l'estuaire de la Delaware.	190
Figure V.8 - Oxydabilité des eaux en fonction de la salinité dans la Baltique (évolution schématique).	192
Figure V.9 - Consommation de l'oxygène dissous par un mélange d'eau usée, d'eau de mer, et d'eau distillée, à des salinités variées.	194
Figure V.10 - Consommation de l'oxygène dissous par un mélange d'eau usée et d'eau de mer en fonction de la température.	194
Figure V.11 - Substances humiques dans la Baltique en fonction de la salinité.	195
Figure V.12 - Distribution théorique de l'oxygène dissous dans l'estuaire de la Tamise en fonction de l'emplacement des rejets.	196
Figure V.13 - Evolution de la teneur en oxygène dissous dans un estuaire stratifié (Tees) et un estuaire bien mélangé (Tamise).	197
Figure V.14 - Abondance des crevettes en fonction de la température et de la teneur en oxygène dissous dans la Tamise.	198
Figure V.15 - Variations saisonnières des composés azotés dans l'estuaire de l'Ythan à station fixe.	204
Figure V.16 - Variations saisonnières des composés phosphorés dans l'estuaire de l'Ythan à station fixe.	204
Figure V.17 - Importance du type de cinétique sur la nitrification.	205
Figure V.18 - Evolution des substances azotées en fonction de l'existence des rejets.	206
Figure V.19 - Distribution des nitrates et des phosphates dans l'estuaire de la Columbia.	207
Figure V.20 - Importance de la dénitrification dans l'estuaire de la Tamise.	208
Figure V.21 - Evolution des nitrates, de l'oxygène dissous et des sulfures en fonction de l'importance croissante d'un rejet dans l'estuaire de la Tamise.	208

Figure V.22 - Caractéristiques principales du cycle de l'azote dans un estuaire.	209
Figure V.23 - Distribution longitudinale des éléments nutritifs avant et après une période de crue dans l'estuaire de la Tamar.	210
Figure V.24 - Concentration en phosphore avant et après une période de crue dans l'estuaire du Potomac.	210
Figure V.25 - Cycle schématique des éléments nutritifs dans un estuaire.	212
Figure V.26 - Eutrophisation progressive de l'estuaire du Potomac.	213
Figure V.27 - Relation entre les phosphates inorganiques et la chlorophylle, de l'eau de mer aux eaux polluées.	213

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT-PROPOS	
<u>Chapitre I</u> - L'ESTUAIRE ET LA POLLUTION	3
SCHEMA GLOBAL DU COMPORTEMENT D'UN POLLUANT DANS LE SYSTEME ESTUARIEN	4
I.1 - Terminologie	4
I.1.1 - Estuaires	4
I.1.2 - Pollution et polluant	6
I.1.3 - Pollution chimique	8
I.2 - Entrée et sortie du polluant dans le système estuarien	9
I.2.1 - Entrée	9
I.2.2 - Sortie	10
I.3 - Comportement du polluant dans le système estuarien	10
I.3.1 - Notions fondamentales de conservativité et de réactivité	10
I.3.2 - Piégeage et destruction des polluants	12
I.3.3 - Temps de réaction du milieu estuarien : niveau global	13
I.3.4 - Temps de réaction du milieu estuarien : niveau élémentaire	14
I.3.5 - Estimation du taux de mélange des eaux.	16
TYPES D'ESTUAIRES ET POLLUTION	19
I.4 - Principaux types d'estuaires	19
I.4.1 - Classification suivant la stratification saline	19
I.4.2 - Classification en diagramme circulation-stratification	28
I.5 - Structure de l'estuaire et pollution	30
I.5.1 - Influence de la circulation estuarienne	30
I.5.2 - Introduction directe des effluents dans l'estuaire	34
I.6 - Influence des facteurs physiques sur la pollution estuarienne	36
I.6.1 - Influence du vent	36
I.6.2 - Influence de la température	38
I.6.3 - Influence du débit fluvial	39
I.7 - Importance des zones marginales de l'estuaire	39
BIBLIOGRAPHIE	43

<u>Chapitre II</u> - POLLUTION PAR LES OLIGO-ELEMENTS METALLIQUES ET LES RADIO-NUCLIDES ARTIFICIELS	51
NOTIONS PRELIMINAIRES	52
II.1 - Dosage des oligo-éléments métalliques	53
II.2 - Forme spécifique des éléments	56
II.3 - Réactions physico-chimiques de transfert solide-liquide	60
II.3.1 - Phénomènes de sorption s.l.	60
II.3.2 - Echange ionique	61
II.3.3 - Formation de complexes	61
II.3.4 - Réaction d'insolubilisation	62
II.3.5 - Réaction de transfert biologique	63
ORIGINE COMPORTEMENT ET EFFETS DES METAUX EN MILIEU ESTUARIEEN	64
II.4 - Origine des oligo-éléments métalliques	64
II.4.1 - Teneurs naturelles	64
II.4.2 - Boues résiduaires et égouts	64
II.4.3 - Rejets industriels	66
II.5 - Principaux types de comportement des métaux	72
II.5.1 - Eléments non réactifs en solution	72
II.5.2 - Eléments non réactifs en suspension et réactifs en solution	73
II.5.3 - Eléments réactifs en suspension et en solution	76
II.5.4 - Eléments radioactifs	81
II.5.5 - Rôle de l'estuaire comme piège à métaux	83
II.6 - Impact des métaux sur l'environnement estuarien	84
II.6.1 - Seuils, synergies et antagonismes	84
II.6.2 - Influence de la salinité sur la toxicité des métaux	87
II.6.3 - Compétition entre oligo-éléments métalliques	89
II.6.4 - Influence des composés organiques	89
II.6.5 - Effets des interactions sédiment-métal	91
II.6.6 - Concentration dans la chaîne alimentaire	92
II.6.7 - Impact des métaux toxiques sur la vie estuarienne	95
II.7 - Conclusions	102
II.7.1 - Méthodes analytiques	102
II.7.2 - Forme spécifique des éléments	102
II.7.3 - Réactions de transfert physico-chimiques	103
II.7.4 - Réactions de transfert biologique	103
II.7.5 - Comportement des métaux en milieu estuarien	103
II.7.6 - Impact sur l'environnement	105
BIBLIOGRAPHIE	107
<u>Chapitre III</u> - POLLUTION PAR LES PESTICIDES ET LES CHLORODIPHENYLES (PCB)	121
III.1 - L'estuaire et les polluants chimiques organiques	122
III.1.1 - Généralités	122
III.1.2 - Produits les plus souvent rencontrés dans l'environnement estuarien	123

III.1.3 - Echantillonnage et analyse	125
III.2 - Origine et comportement physico-chimique des polluants dans l'estuaire	127
III.2.1 - Origines des pesticides et des PCB	127
III.2.2 - Interactions pesticides-sédiments	128
III.2.3 - Rétention et dégradation des pesticides	129
III.2.4 - Niveau actuel des polluants dans l'environnement estuarien et marin	131
III.3 - Cheminement des polluants organiques dans la chaîne trophique estuarienne	133
III.3.1 - Incorporation des polluants dans la chaîne alimentaire	133
III.3.2 - Amplifications des teneurs en résidus dans les niveaux trophiques supérieurs	137
III.3.3 - Temps de réponse et de rétablissement de l'estuaire à une pollution	139
III.4 - Effets sur les organismes estuariens	143
III.4.1 - Généralités	143
III.4.2 - Tests de toxicité aiguë	144
III.4.3 - Tests de toxicité chronique	148
III.4.4 - Effets des facteurs physico-chimiques	150
III.4.5 - Rétablissement spécifique des organismes	152
III.5 - Conclusions	153
III.5.1 - Origine et transport des polluants	153
III.5.2 - Comportement dans l'estuaire	154
III.5.3 - Effets sur les organismes estuariens	155
III.5.4 - Rétablissement du milieu.	156
BIBLIOGRAPHIE	158
<u>Chapitre IV</u> - POLLUTION PAR LES HYDROCARBURES	167
IV.1 - Pollution marine et pollution estuarienne	168
IV.1.1 - Pollution marine	169
IV.1.2 - Pollution estuarienne	169
IV.2 - Comportement des hydrocarbures dans l'estuaire	169
IV.2.1 - Comportement physique	169
IV.2.2 - Interactions avec les organismes estuariens	171
IV.2.3 - Dégradation des hydrocarbures	172
IV.3 - Effets des hydrocarbures sur les organismes estuariens	172
IV.3.1 - Généralités	172
IV.3.2 - Effets mécaniques	173
IV.3.3 - Toxicité aiguë	174
IV.3.4 - Toxicité chronique	174
IV.3.5 - Effets cumulés de plusieurs polluants	175
IV.4 - Conclusions	176

BIBLIOGRAPHIE	178
<u>Chapitre V</u> - POLLUTION PAR LES MATIERES ORGANIQUES ET LES COMPOSES NUTRITIFS	183
LES MATIERES ORGANIQUES ET L'OXYGENE DISSOUS	184
V.1 - Sources et pertes d'oxygène dans l'estuaire	184
V.1.1 - Sources	184
V.1.2 - Pertes	187
V.2 - Mesures de la teneur en oxygène et des consommations en oxygène	191
V.2.1 - Oxygène dissous	191
V.2.2 - Consommation d'oxygène	191
V.3 - Variations de l'oxygène dissous dans l'estuaire	195
V.3.1 - Evolution longitudinale	196
V.3.2 - Evolution verticale	197
V.4 - L'oxygène et l'environnement estuarien.	197
COMPOSES NUTRITIFS AZOTES ET PHOSPHORES	
V.5 - Principales sources d'azote et de phosphore	199
V.5.1 - Sources ponctuelles	199
V.5.2 - Sources diffuses	201
V.5.3 - Méthodes analytiques	201
V.6 - Azote	203
V.6.1 - Estuaire peu pollué	203
V.6.2 - Estuaire très pollué	207
V.7 - Phosphore	209
V.7.1 - Interactions phosphore dissous - particules solides	209
V.7.2 - Comportement dans l'estuaire	211
V.8 - Piégeage des composés nutritifs dans l'environnement estuarien	211
V.8.1 - L'estuaire est-il un piège ?	211
V.8.2 - Eutrophisation des estuaires	212
V.9 - Conclusions	214
BIBLIOGRAPHIE	216
<u>Chapitre VI</u> - APPROCHE DE LA MODELISATION DE LA POLLUTION EN MILIEU ESTUARIEN	225
VI.1 - Généralités	227
VI.1.1 - But des études de modèles en milieu estuarien	227
VI.1.2 - Comportement des éléments polluants	227
VI.1.3 - Classification des modèles	228
VI.1.4 - Simulation des phénomènes hydrodynamiques	228
VI.1.5 - Simulation des phénomènes physico-chimiques et biologiques	229
VI.2 - Les modèles hydrauliques	231
VI.2.1 - Simulation et validité du modèle	231
VI.2.2 - Application aux problèmes de pollution	231
VI.2.3 - Limite des modèles hydrauliques	232

VI.3 - Les modèles statistiques	233
VI.3.1 - Intérêt des modèles statistiques	233
VI.3.2 - Limites des modèles statistiques	233
VI.3.3 - Conclusions	234
VI.4 - Les modèles hydrodynamiques	234
VI.4.1 - Dimensions du modèle	235
VI.4.2 - Application des différents modèles hydrodynamiques	236
VI.4.3 - Limites des modèles hydrodynamiques	236
VI.5 - Conclusions	237
BIBLIOGRAPHIE	239
<u>Chapitre VII</u> - RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS	241
VII.1 - Originalité du milieu estuarien	242
VII.2 - Echantillonnage et méthodes analytiques	243
VII.2.1 - Echantillonnage	243
VII.2.2 - Méthodes analytiques	244
VII.3 - Formes spécifiques des éléments polluants	245
VII.4 - Comportement physico-chimique et biologique des polluants	246
VII.4.1 - Approche globale de la pollution chimique	246
VII.4.2 - Cas particulier des radionuclides artificiels	246
VII.4.3 - Processus biologiques	247
VII.5 - Impact de la pollution sur la communauté estuarienne	247
VII.5.1 - Essais biologiques	247
VII.5.2 - Chaînes trophiques	248
VII.6 - L'estuaire et la pollution globale	248
INDEX ALPHABETIQUE DES MATIERES	251
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
TABLE DES MATIERES	
ANNEXE I - BIBLIOGRAPHIE ADDITIONNELLE	
ANNEXE 2 - LISTE DES LABORATOIRES ETRANGERS CONTACTES.	

ANNEXE I

BIBLIOGRAPHIE ADDITIONNELLE SUR DIVERS POLLUANTS DANS LES ESTUAIRES

ANONYME, 1975

Recent advances in estuarine research. Abstracts of papers, 3rd Biennial Int. Estuarine Res. Conf., Galveston Texas, oct. 6-9, 1975. Estuarine Research Federation.

ANONYME (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY), 1971

Effects of pulp mill wastes on receiving waters at Silver Bay, Alaska, E.P.A. Water Qual. Off., North West Region, Alaska, Operations Office Anchorage, Alaska, 64 p.

BAGGE P., 1969

Effects of pollution on estuarine ecosystems

I. Effects of effluents from wood-processing industries on the hydrography, bottom and fauna of Saltkällefjord. (W. Sweden), p. 3-118.

II. The succession of the bottom fauna communities in polluted estuarine habitats in the Baltic-Skagerak region, p. 119-130.

Merentutkimuslait. Julk./Havsforskningsinst. Skr., 228, p. 3-130.

DONNIER B., 1972

Etude de la toxicité d'effluents de papeterie en milieu marin
Rev. Intern. Oceanogr. Med. XXVIII, p. 53-91.

EISLER R., 1965

Some effects of a synthetic detergent on estuarine fishes
Trans. Am. Fish Soc. 94, 1, p. 26-31.

HEMENS J., WARWICK R.J., 1972

The effects of fluoride on estuarine organisms
Water Research 6, p. 1301-8.

NIEMI A., 1971

Effects on fish of some biocides used in the pulp and paper industry
(en Finnois, résumé anglais). Eripainos, Turun Ylioppilas, XV, p. 57-64.

PARKER R.R., SIBERT J., 1973

Effect of pulp mill effluent on dissolved oxygen in a stratified estuary

I - Empirical observations.

Water Research, 7, p. 503-14.

PEARSON T.H., 1972

The effect of industrial effluent from pulp and paper mill in the marine benthic environment. Proc. R. Soc. London, B, 180, 1061, p. 469-85.

SWEDMARK M., BRAATEN B., EMANUALSSON E., GRANMO A., 1971

Biological effects of surface active agents on marine animals

Marine Biology, 9, p. 183-201.

WALDICHUK M., MEIKLE J.H., HYSLOP W.F., 1968

Alberni Inlet and Harbour physical and chemical oceanographic data, 1954-1967.

Fish. Res. Bd. Canada MS Rep. 937, 246 p.

WARNER T.B., 1971

Normal fluoride content of seawater

Deep Sea Research, 18, p. 1255-63.

WARNER B.T., 1972

Mixing model prediction of fluorine distribution in Chesapeake Bay

Journal of Geophysical Research, 7(15), p. 2728-32.

WINDOM H.L., 1971

Fluoride concentrations and estuarine waters of Georgia

Limnology and Oceanography, 16(5), p. 806-10.

BAGGE P., LEHMUSLUOTO P.O., 1971

Phytoplankton primary production in some finnish coastal areas in relation to pollution.

Merentutkimuslait. Julk./Havsforskingsinst. Skr. 235, p. 3-18.

ANNEXE II

LABORATOIRES CONTACTES AYANT RENVOYE
DES PUBLICATIONS SUR LES ESTUAIRES *

AFRIQUE DU SUD

Inst. of Oceanography, Dept of Geochemistry
Univ. of Cape Town
Rondebosch
Cape Town.

Div. of Sea Fisheries
Sea Point
C.P. Cape Province.

ALLEMAGNE FEDERALE

Ruhrverband, Chemisches und Biologisches Laboratorium
D-4300 Essen Kronprinzstrasse 37, Postfach 1316.

Biologische Anstalt Helgoland
Zentrale Hamburg - Altona
2 Hamburg 50
Palmaille 9.

Geologisch - Paläontologisches Institut
Universität Hamburg, Vorm - Melle - Park 11.
2, Hamburg 13

Institut für Meereskunde
Geologisch - Paläontologisches Institut
Universität Kiel
Dürsternbrooker Weg 20
23 Kiel.

* Cette liste n'est pas limitative, de nombreuses références ayant été trouvées directement dans les revues spécialisées.

Geologisch - Päläontologisches Institut
und Museum der Universität Kiel
Olshausenstrasse 40/60
23 Kiel.

Institut für Meeresgeologie und Meeresbiologie
Senckenberg - am - Meer
2940 Wilhemshaven
Schleussenstr. 39 A.

Institut für Meereskunde
Universität Hamburg
Heimhuderstr. 71
2 Hamburg 13.

AUSTRALIE

Westernport Environmental Study Group
240 Victoria Parade
East Melbourne, Victoria 3002.

Ministry for Conservation
Fisheries and Wildlife Department
605 Flinders Street Extension
Melbourne 3000.

Dept. of Geography
Univ. of Melbourne
Vic 3052
Melbourne.

BRESIL

Servicio Publico Federal
Laboratorio de Ciencias do Mar da UFPE
Recife, Pernambuco.

BULGARIE

Academie Bulgare des Sciences
Institut Zoologique et Musée
Boul. Rouski 1
Sofia.

CANADA

Fisheries Research Board of Canada
Office of the Chairman
Sir Charles Tupper Bldg
Ottawa 8, Ontario.

University of New Brunswick
Division of Sciences and Mathematics
Turcker Park
Saint Jean, New Brunswick.

Memorial Univ. of Newfoundland
Marine Sciences Research Lab.
St John's, Newfoundland.

Centre de Recherches sur l'eau
Université Laval
Québec. P.Q.

Univ. du Québec
Inst. National de la Recherche Scientifique
I.N.R.S. Océanologie
300 Av. des Ursulines
Rimouski, P.Q.

Institute of Oceanography
University of British Columbia
Vancouver 8, B.C.

Inst. of Oceanography
Dalhousie Univ.
Halifax, Nova Scotia.

Dept. of Energy, Mines and Resources
Marine Sciences Branch
Atlantic Oceanographic lab.
Bedford Institute
Darmouth, Nova Scotia.

Dept. Energy, Mines and Resources
Atlantic Geoscience Centre
Geol. Survey of Canada
Bedford Institute.
Box 1006, Darmouth, Nova Scotia.

Fisheries Research Board of Canada
Biological Station
St Andrews, New Brunswick.

Fisheries Research Board of Canada
Biological Station
P.O. Box 100
Nanaimo, British Columbia.

Marine Sciences Department
Mc Gill University
Montreal, Québec.

ETATS-UNIS

ALASKA

Inst. of Marine Science
Univ. of Alaska
Fairbanks, Al. 99701.

CALIFORNIE

Inst. of Geology
Univ. of California
Division of Environmental Studies
Davis, Calif. 99616.

CAROLINE DU NORD

Radiobiological lab.
Bureau of Commercial Fisheries
Pivers Island
Beaufort, Nth Carolina 28516.

U.S. Department of Commerce
Nat. Marine Fisheries Service NOAA
Center for Estuarine and Menhaden Research
Beaufort, Nth Carol. 28516.

Dept. of Environmental Science and Engng.
School of Public Health
Univ. of Nth Carolina
Chapel Hill, Nth Carol. 27514.

U.S. Dept. Commerce
NOAA
National Marine Fisheries Service
Atlantic Estuarine Fisheries Center
Beaufort, Nth Carolina 28516

DELAWARE

Delaware Geological Survey
Union of Delaware
Newark. Del. 19711.

College of Marine Studies
Univ. of Delaware
Robinson Hall
Newark, Delaware 19711.

DISTRICT OF COLUMBIA

Environmental Protection Agency
Water Quality Protection Branch
Office of Water Quality Programs
Washington D.C. 20460.

Naval Research Lab.
Washington D.C., 20390.

Oceanography Section
National Science Foundation
Washington D.C. 20550.

FLORIDE

Univ. Southern Florida
Department of Marine Science
830 1st Str. South
St Petersburg, Flo 33701.

U.S. Department Commerce NOAA
Nat. Marine Fisheries Service
Gulf Coast Fisheries Center
Panama City Lab.
P.O. Box 4218
Panama City, Flo 32401.

U.S. Environmental Protection Agency (E.P.A.)
Gulf Breeze Environmental Research Lab.
Gulf Breeze, Flo. 32561.

Dept. of Environmental Engineering Sciences
Univ. of Florida
Gainesville Flo. 32611.

Florida Engineering and Industrial Experiment Station
College of Engineering
Univ. of Florida
Gainesville, Flo. 32601.

GEORGIE

Univ. of Georgia
Marine Institute
Sapelo Island, Georgia 31327.
Skidaway Inst. of Oceanography
55 West Bluff. Rd
Savannah, Georgia 31406.

HAWAII

Hawai University
Water Resources Res. Center, 2540 Dole Street
Honolulu, Hawai 96822.

LOUISIANE

Louisiana State Univ.
Dept. of Geology
Baton Rouge, Lo. 70803.

MARYLAND

Chesapeake Biological Lab.
Natural Resources Inst.
Univ. of Maryland
Solomons, Md 20688

Westinghouse Ocean Research Lab.
P.O. Box 1771
Annapolis, Md 21404.

Estuary Research Federation
Environmental Sciences Dept.
U.S. Naval Academy
Annapolis, Md 21402.

MASSACHUSETTS

Woods Hole Oceanographic Institution
Woods Hole, Mass. 02543.

R.M. Parsons Lab. for Water Resources Hydrodynamics
Dept. of Civil Engineering
Bldg 48-423
M.I.T.
Cambridge, Mass 02139.

U.S. Geol. Survey
Woods Hole, Mass. 02543.

Harvard Univ., Dept. Geol. Sciences
Geol. Museum 12, 24 Oxford Street
Cambridge, Mass. 02138.

MISSISSIPPI

Water Resources Research Institute
Mississippi State Univ.
State College, Miss. 39762.

U.S. Army Engineer
Waterways Experiment Station
Vicksburgh, Mississippi 39180.

Gulf Coast Research Laboratory
P.O. Drawer AG
Ocean Springs, Miss. 39564.

NEW HAMPSHIRE

Jackson Estuarine Laboratory
Univ. of New Hampshire
Durham N.H.

NEW JERSEY

Dept. of Botany
Nelson Biological Laboratories
Rutgers Univ.
New Brunswick, New Jersey 08903.

Middle Atlantic Coastal Fisheries Center
National Marine Fisheries Service
P.O. Box 428
(Sandy Hook Marine Lab.)
Highlands, New Jersey 07732.

Water Resources Research Inst. Rutgers Univ.
College of Agriculture Campus
New Brunswick, New Jersey 08903.

NEW YORK

Marine Sciences Research Center
State Univ. of New York
Stony Brook N.Y. 11790.

Inst. of Environmental Studies
New-York Univ. Medical Center
New-York N.Y. 10016.

Civil Engineering Dept.
Manhattan College
Bronx N.Y., 10471.

OKLAHOMA

Amoco Production Company
4502 East 41 st Street
P.O. Box 591
Tulsa, Oklahoma 74102.

OREGON

E.P.A.
Nat. Environmental Res. Center
200 SW 35 th Street
Corvallis Or. 97330.

PENNSYLVANIA

Dept. of Limnology
Academy of Natural Sciences
Philadelphia, Penn. 19103.

RHODE ISLAND

Graduate School of Oceanography
Univ. of Rhode Island
Kingston, R.I. 02881.

TEXAS

Center for Research in Water Resources
The Univ. of Texas
Route 4, Box 189
Austin, Texas 78757.

Gulf Universities Research Consortium
1611 Tremont Street
Galveston, Texas 77550.

Tracor, Inc.
6500 Tracor Lane
Austin, Tex. 78721

Texas A. and M. University
Civil Engng. Dept.
College Station, Tex. 77843.

VIRGINIE

Dept. Environmental Sciences
Univ. Virginia
Charlottesville, Va 22903.

Div. Environmental Science and Engineering
Department of Ecology - Pollution
Virginia Inst. of Marine Science
Gloucester Point, Va. 23062.

Dept. of the Army
Coastal Engineering Research Center
Kingman Bldg
Fort Belvoir, Va. 22060.

WASHINGTON

Battelle Memorial Inst.
Pacific Northwest Lab.
Richland, Was.

Lab. of Radiation Ecology
College of Fisheries
Univ. of Washington
Seattle, Was. 98105.

U.S. Dept. Commerce
NOAA
National Marine Fisheries Service
Northwest Fisheries Center
2725 Mountlake Blvd. E.
Seattle, Wash 98112.

Environmental Protection Agency
Library Region X
1200 6th Avenue
Seattle, Was. 98101.

Div. of Science
Shoreline Community College
16101 Greenwood Av.N.
Seattle, Was 98133.

Fisheries Research Institute
College of Fisheries
University of Washington
Seattle, Was. 98195.

Division of Marine Resources
Univ. of Washington
Seattle, Was. 98195.

Applied Physics Lab.
Univ. of Washington 1013 NE, 90 th Str.
Seattle, Was. 98105.

WISCONSIN

Marine Studies Center
Univ. of Wisconsin
1225 West Dayton Street
Madison, Wis. 53706.

FINLANDE

Jyväskylän Yliopisto
Biologian Laitos
40100 Jyväskylä

National Board of Waters, Water Research Office
Fabianinkatu 32
Box 250
00101, Helsinki 10

Inst. of Marine Research ("Merentutkimuslaitos")
Box 14166
Helsinki 14.

Helsingin Yliopisto
Limnologian laitos
Viikkii
00710 Helsinki 71.

Archipelago Research Inst.
University of Turku
SE 20500 50
Turku.

Dept. Radiochemistry
Univ. of Helsinki
Union in Katu 35
Helsinki 17.

GRANDE BRETAGNE

Inst. of Geological Sciences
Geochemical Division
64 Gray's Inn Road
London WC 1 8 NG.

School of Environmental Sciences
Univ. of East Anglia
Norwich NOR 88C.

School of Biological Sciences
Univ. of East Anglia
Norwich, NOR 88C.

Nat. Envir. Res. Council
Inst. of Oceanographic Sci.
Unit of Coastal Sedimentation
Beaton Road
Somerset TAY 2 DW.

Dept. Civil Engineering
Univ. of Southampton
Southampton S09 5 NH

Dept. of Oceanography
Univ. of Southampton
Southampton S09 5 NH.

Dept. of Zoology
Kings College
Univ. of London
London WC 2 R 2 LS.

Dept. of Agriculture and Fisheries for Scotland Marine Lab.
P.O. Box 101, Victoria Road
Torry - Aberdeen, Scotland AB9-8 DB.

Univ. of Aberdeen Culterty field Station
Newburg
Aberseenshire.

Water Pollution Research Laboratory
Dept. of the Environment
Elder Way
Stevenage, Hertfordshire SG 1 1 TH.

Field Studies Council
Oil Pollution Research Unit
Orielson Field Centre
Pembroke, Sth Wales.

Dept. of Agriculture and Fisheries of Scotland
Freshwater Fisheries Lab.
Pitlochry, Perthshire PH 16 5 LB
Scotland.

National Environment Research Council (NERC)
Inst. for Marine Environmental Research
67/69 Citadel Road
Plymouth PL 1 3 DH.

Imperial College of Science and Technology
Applied Geochemistry Research Group
Dept. Geology, Royal School of Mines
Prince Consort Road
London SW 7 2 BP.

Rothamstead Experimental Station
Harpenden : Hertsfordshire.

Environmental Studies
British Petroleum Company Ltd
B.P. Research Center
Chertsey Rd
Sunbury on Thames Middlesex TW 16 7 LN.

Ministry of Agriculture, Fisheries and Food
Fisheries Radiobiological lab.
Lowestoft, Hamilton Dock
Suffolk.

Clyde River Purification Board
River's House
East Kilbride
Glasgow.

Dept. of Oceanography
Bedfort Street Nth
P.O. Box 147
Liverpool L 69 3 BX

Dept Civil Engineering
Univ. Strathclyde
Glasgow C 1.

The Marine Science Laboratories
Menoir Bridge
Anglesey Nth Wales.

HOLLANDE

Nederland Instituut voer Onderzoek der Zee
P.O.B.59
Texel.

Rijksinstituut voor Visserijonderzoek
Haringkade 1
Ijmviden.

De Voorst Laboratory
Repelweg 10, Marknesse
Noordoost Polder
POB 152 Emmerloord.

INDE

National Inst. of Oceanography
Headquarters and Data division
Miramar
Panaji, Goa.

Central Salt and Marine Chemicals Research Institute
Bhavnagar 2.

IRLANDE

Civil Engineering Dept.
Univ. College
UPR Merrion Street
Dublin 2.

ISRAEL

Dept. of Medical Ecology
Hebrew Univ.
Hadassah Medical School
Jerusalem.

ITALIE

Laboratorio per lo studio delle contaminazione
radioattiva del Mare "CNEN"
Fiascherino (La Spezia) 19030.

JAPON

Dept. of Chemistry
Tokyo Metropolitan Univ.
Setagaya-Ku
Tokyo.

Okayama Univ.
The Ohara Inst. for Agricultural and Biological Sciences
Kurashiki, Okayama-Ken.

Dept. of Hygiene
School of Medecine
Kunamoto University 2.2.1
Kunamoto.

Fukuoka Unit Education
Munakatacho
Fukuoka Pref.

MEXIQUE

Lab. de Quimica
Instituto de Geofisica
U.N.A.M.
Torre de Ciencias, 5e Piso
Ciudad Universitaria
Mexico 20, D.F.

NOUVELLE ZELANDE

New Zealand Oceanographic Inst.
Wellington P.O. Box 8009.

PHILIPPINES

National water and air pollution control administration
NSDB Compound
Herran cor., Taft Ave
Manila.

POLOGNE

Morski Instytut Rybacki
Zjednoczenia 1
Gdynia 81345.

PORTUGAL

Lab. de Microbiologia
Fundação Calouste Gulbenkian
Oeiras.

REPUBLIQUE DEMOCRATIQUE ALLEMANDE

Institut für Meereskunde der Deutschen
Akademie der Wissenschaften
Rostock - Warnemünde, Seestrasse 15
DDR 253.

SUEDE

Department of Analytical Chemistry
University of Göteborg
Kack
402 20 Göteborg 5.

Swedish Environment Protection Board
Fack S-171 20
Solna 1.

Havsfiskelaboratoriet
Box 4038
400 40 Göteborg 4.

Tjänste
Kungl. Universitet i Stockholm
Geologiska Institutionen
Kungstengatan 45, Box 6801
S - 113 86 Stockholm.

SUISSE

Federal Inst. for Water Resources and Water Pollution Control
Swiss Federal Inst. of Technology
CH 8600 Dubendorf
Zürich.

U.R.S.S.

A.O. Kovalesky Inst. of Biology of South Seas
Nachomov St.
Sevastopol.

Alexandr Kovalesky Institute of Biology of South Seas
2, Nakhimov Prospect.
Sevastopol.

BELGIQUE (suite)

Institut de Chimie industrielle
Faculté des Sciences appliquées
Université libre de Bruxelles
BRUXELLES

PAYS-BAS (suite)

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid
Osterweg 92
HAREN

Delft Hydraulics Laboratory
Rotterdamseweg 185
Box 177
DELFT

U.S.A.

MASSACHUSETTS
Department of Earth and Planetary Sciences
M.I.T.
CAMBRIDGE, Mass. 02139

CALIFORNIE
Scripps Institution of Oceanography
Univ. of California, San Diego. P.O.B. 109
LA JOLLA, Cal. 92037

California Institute of Technology
Division of geological and Planetary Sciences
PASADENA, Cal. 91109

CONNECTICUT
Department of geology and geophysics
Yale University. Box 2161
Yale Station. NEW HAVEN Conn. 06520

ORGANISATIONS INTERNATIONALES

Div. of Nuclear Safety and Environmental Protection
I.A.E.A.
Kärtner Ring 11
P.O. Box 590
A - 1011 Vienna (Wien).

F.A.O.
Fisheries Resources and Environmental Division
Via delle Terme di Caracala
ROMA 00100

O.C.D.E.
2, rue André Pascal. PARIS 16e

I.A.E.A.
Musée Océanographique. MONACO Ville

Imprimé par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Septembre 1976

ISSN — 0339 - 2899

*Toute demande de cette publication devra être adressée
au Service Documentation
B.N.D.O.
CENTRE OCEANOLOGIQUE DE BRETAGNE
B.P. 337
29273 BREST CEDEX*