

Uranium dissous
Estuaires
Zaire (Congo)
Bilan géochimique
Milieux anoxiques
Dissolved uranium
Estuaries
Zaire (Congo)
Geochemical mass balance
Anoxic environments

Apport par les fleuves d'uranium dissous à l'océan; exemple du Zaire

G. Figuères, J.M. Martin, A.J. Thomas

Laboratoire de Géologie, École Normale Supérieure, 46, rue d'Ulm, 75230 Paris Cedex 05.

Reçu le 8/5/81, révisé le 5/10/81, accepté le 22/10/81.

RÉSUMÉ

L'échantillonnage systématique du fleuve Zaire (Congo) et de son estuaire a été entrepris en novembre 1976 et mai 1978. Les teneurs en ^{238}U et ^{234}U dissous dans les eaux douces filtrées sont faibles ($0,044 \pm 0,011$ et $0,053 \pm 0,008$ dpm/l respectivement). La concentration de ces isotopes est régie essentiellement par un simple mélange des eaux douces et marines. Toutefois la conservativité de l'uranium fluvial, très vraisemblable, n'a pu être mise en évidence au moyen de la comparaison classique avec la droite de mélange théorique. Le déficit des concentrations observé dans quelques échantillons résulte vraisemblablement d'une précipitation de l'uranium lors du transit des eaux marines dans le fond presque anoxique du canyon. Une compilation des données disponibles sur les fleuves mondiaux a permis d'établir une corrélation globale entre l'uranium-238 et la concentration en sels dissous totaux. On a pu ainsi estimer la teneur moyenne mondiale en uranium-238 dans les apports fluviaux ($0.24 \mu\text{g/l}$).

Ces apports sont du même ordre de grandeur que les sorties du système océanique.

Oceanol. Acta, 1982, 5, 2, 141-147.

ABSTRACT

River input of dissolved uranium to the oceans;
the Zaire river and estuary

A systematic sampling survey was carried out in the Zaire (Congo) river and estuary during November 1976 and May 1978. Dissolved ^{238}U and ^{234}U concentrations in filtered fresh waters are low (0.044 ± 0.011 and 0.053 ± 0.008 dpm/l respectively). Simple mixing between fresh and seawater accounts for dissolved uranium concentrations in the estuary but it was not possible to confirm the predicted conservative behaviour of riverine uranium by comparison of its distribution with the theoretical dilution curve. Uranium removal in near-bottom samples taken from the almost anoxic water-body located near the head of the canyon probably accounts for the lower concentrations found in these samples. Data concerning dissolved ^{238}U in world rivers are well correlated with total dissolved solids. This correlation permits a reassessment of ^{238}U concentration in rivers flowing to the ocean resulting in a world wide estimate of $0.24 \mu\text{g/l}$. The dissolved river input of ^{238}U to the ocean is comparable with output through the main sink processes.

Oceanol. Acta, 1982, 5, 2, 141-147.

INTRODUCTION

Le cycle géochimique de l'uranium dans le système océanique demeure mal connu. En particulier la grande variabilité de la teneur en uranium dissous dans les fleuves (Koczy, 1954; Moore, 1967; Veeh, 1967; Turekian,

Chan, 1971; Bertine *et al.*, 1970, Sackett *et al.*, 1973; Mangini *et al.*, 1979; Borole, 1980) (de 0,04 à quelques $\mu\text{g/l}$) entraîne une grande imprécision dans le calcul de son temps de résidence. De plus, la quantité d'uranium incorporée dans les minéraux authigènes marins et les zones réductrices péricontinentales ($5,7 \mu\text{g/m}^2\cdot\text{an}$:

Mangini *et al.*, 1979), nettement inférieure à celle introduite par les fleuves (30 à 77 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{an}$) pose le problème de son élimination de l'océan.

La résolution de ces problèmes requiert une meilleure connaissance des quantités d'uranium apportées à l'océan par des fleuves représentatifs à l'échelle mondiale, peu affectés par les rejets polluants, et de la nature et de l'intensité des processus géochimiques susceptibles d'affecter la concentration de l'uranium lors du mélange eau douce - eau de mer.

Nous avons donc entrepris l'étude du fleuve Zaïre (Congo) et de son estuaire.

CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DU ZAÏRE

Avec un débit moyen de 45 000 m^3/s (Peters, 1978), le Zaïre est le deuxième fleuve mondial. Les concentrations de matières en suspension (50 mg/l) et de sels dissous (33 mg/l, Meybeck, 1979 *b*) y sont faibles. L'embouchure du fleuve est de type très stratifié et une halocline bien marquée sépare le panache des eaux douces et saumâtres des eaux marines sous-jacentes. Ce panache, de faible épaisseur (quelques mètres à une trentaine de mètres), s'étend vers le large sur plusieurs centaines de kilomètres. La circulation des eaux profondes met en évidence des phénomènes d'upwelling (Eisma, Van Bennekom, 1978). Le plateau continental est entaillé par un profond canyon qui pénètre jusque dans l'embouchure elle-même, permettant à une partie des apports sédimentaires d'atteindre directement la plaine abyssale de l'Angola. Les matières en suspension sont essentiellement composées de quartz et de kaolinite; les teneurs en carbone organique particulaire (environ 15 % dans le fleuve) augmentent dans l'estuaire où elles dépassent parfois 35 % (Eisma *et al.*, 1978). La tête du canyon est caractérisée par l'existence d'une masse d'eau profonde (100-200 m) proche de l'anoxie où le degré de saturation en oxygène dissous descend à quelques pourcents.

ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage a été réalisé en novembre 1976 et mai 1978 lors de deux campagnes organisées par l'Institut Néerlandais de Recherches Marines (N.I.O.Z.) à bord des navires M.S. Tamara et M.S. Tyro affrétés par cet Institut.

Les premiers résultats de cette étude d'ensemble de l'estuaire du Zaïre ont été regroupés dans un numéro spécial du *Netherlands Journal of Sea Research* (Collectif, 1978).

Les échantillons d'eau de 30 à 60 l ont été prélevés au seau ou à l'aide de bouteilles Niskin dans la partie fluviale, le panache superficiel et les eaux profondes du canyon (fig. 1). La présence de courants violents n'a pas toujours permis de déterminer la profondeur exacte des prélèvements.

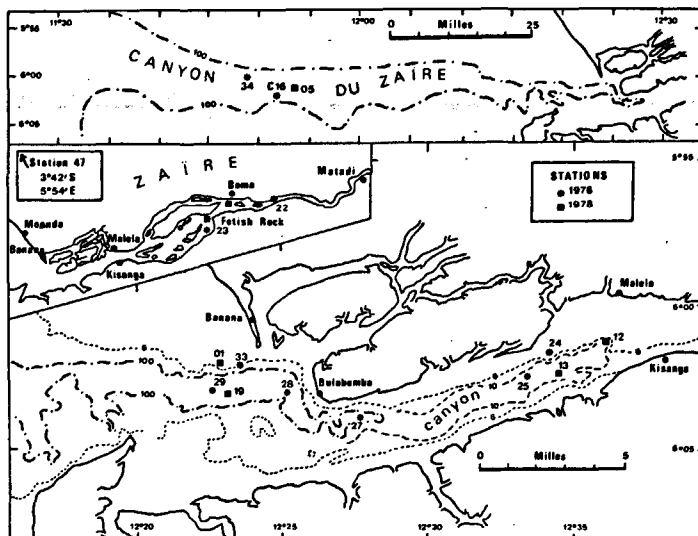


Figure 1

Carte des stations de prélèvement dans la partie fluviale du Zaïre et la zone estuarienne. Les courbes bathymétriques sont en brasses (1 brasses = 1,83 m)

Sampling stations in Zaïre river and estuary. Bathymetric curves in fathoms (1 fathom = 1.83 m).

MÉTHODES ANALYTIQUES

Les matières en suspension ont été séparées par filtration sous pression à 0,4 μm dès le prélèvement, à l'exception de l'échantillon 23-4 traité par centrifugation en continu. Après ajout du traceur (^{232}U), les échantillons d'eau filtrée, acidifiés à pH 1,5 avec HNO_3 concentré ont été stockés dans des bidons en polyéthylène. L'uranium dissous a été préconcentré en faisant précipiter les hydroxydes ferriques après addition de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{R.P.}$ La contamination en uranium liée à l'introduction de cet entraîneur demeure inférieure à 3 % de l'activité des échantillons les plus pauvres en uranium (eaux fluviales).

La matière organique a été détruite soit par chauffage, après solubilisation du précipité par un mélange 1 : 1 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ concentrés en présence de HCl concentré, dans un bécher couvert placé pendant plusieurs jours sous épiphradiateur (Osmond *et al.*, 1974) (échantillons 1976), soit par grillage du précipité à 600 °C durant 12 heures dans un creuset de platine (échantillons 1978). L'extraction et la purification de l'uranium ont été réalisées selon la procédure décrite par Ku (1966) avec quelques modifications.

Les sources obtenues par thermo-dépôt sur un disque d'acier ont finalement été analysées par spectrométrie alpha avec un détecteur à barrière de surface Si-Au.

Dans quelques échantillons (23.4, 33 B et 47 cp), l'uranium a été préconcentré en utilisant du charbon actif (Nguyen Huu, Lalou, 1969). Cette méthode a donné les mêmes résultats que la précédente.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau. Les erreurs reportées ne prennent en compte que l'écart statistique sur les comptages ($\pm 1\sigma$).

Tableau

Concentrations en uranium dissous dans l'estuaire du Zaïre. s = prélèvement superficiel; h = dans l'halocline; p = en profondeur; f = à proximité du fond.

Dissolved uranium specific activities in Zaire estuary. s = sub-surface sample; h = in halocline; p = at depth; f = near-bottom sample.

Station	Ech.	Profondeur	Date	[Cl ⁻] g/l	²³⁸ U dpm/l	²³⁴ U dpm/l	²³⁴ U/ ²³⁸ U
22	—	S	08.11.76	0,003	0,055 ± 0,007	0,060 ± 0,009	1,09 ± 0,07
Boma	3 a	S	09.05.78	0,00	0,042 ± 0,002	0,054 ± 0,004	1,29 ± 0,06
Boma	3 b	S	09.05.78	0,0026	0,035 ± 0,002	0,047 ± 0,004	1,33 ± 0,06
Boma	1	S	08.05.78	0,00	0,039 ± 0,004	0,050 ± 0,007	1,30 ± 0,12
11	FR/01	S	10.05.78	0,0023	0,032 ± 0,002	0,044 ± 0,004	1,38 ± 0,07
23	4	S	09.11.76	0,003	0,058 ± 0,036	0,065 ± 0,041	1,12 ± 0,06
13	2	S	11.05.78	0,028	0,041 ± 0,003	0,051 ± 0,004	1,26 ± 0,08
25	—	S	10.11.76	0,2	0,150 ± 0,007	0,170 ± 0,009	1,12 ± 0,03
19	2 a	S	12.05.78	0,9	0,092 ± 0,005	0,114 ± 0,008	1,21 ± 0,05
12	7/4	S	10.05.78	0,96	0,178 ± 0,006	0,213 ± 0,011	1,20 ± 0,04
24	3	f	10.11.76	1,15	0,25 ± 0,01	0,27 ± 0,02	1,08 ± 0,06
33	—	S	19.11.76	3,1	0,49 ± 0,01	0,59 ± 0,03	1,20 ± 0,04
19	2b	S	12.05.78	3,2	0,31 ± 0,01	0,36 ± 0,02	1,15 ± 0,03
01	08 A	S	07.05.78	3,92	0,52 ± 0,02	0,59 ± 0,02	1,14 ± 0,01
33	B	S	19.11.76	5,6	0,77 ± 0,02	0,89 ± 0,03	1,16 ± 0,03
27	—	p	11.11.76	6,7	0,80 ± 0,04	0,95 ± 0,05	1,18 ± 0,03
28	—	h	11.11.76	8,9	1,22 ± 0,04	1,41 ± 0,06	1,16 ± 0,04
05	17 A	S	07.05.78	9,12	1,23 ± 0,04	1,40 ± 0,06	1,13 ± 0,02
34	—	S	19.11.76	11,0	1,18 ± 0,04	1,33 ± 0,06	1,13 ± 0,03
29	—	h	16.11.76	13,3	1,80 ± 0,02	2,03 ± 0,04	1,13 ± 0,02
C 16	9	S	16.11.76	13,9	1,79 ± 0,09	1,99 ± 0,11	1,11 ± 0,03
28	T	h	11.11.76	17,2	2,36 ± 0,07	2,67 ± 0,11	1,13 ± 0,03
47	—	S	22.11.76	19,4	2,69 ± 0,07	3,01 ± 0,10	1,12 ± 0,02
47	cp	S	22.11.76	19,4	2,67 ± 0,08	2,99 ± 0,10	1,12 ± 0,02
19	2/7	f	12.05.78	19,5	2,09 ± 0,07	2,30 ± 0,08	1,10 ± 0,01
25	—	p	10.11.76	19,6	2,73 ± 0,06	2,97 ± 0,08	1,09 ± 0,02
19	2/160	p	12.05.78	19,7	2,07 ± 0,07	2,28 ± 0,08	1,10 ± 0,01
13	2/F	f	11.05.78	19,8	2,80 ± 0,12	3,20 ± 0,14	1,14 ± 0,02
13	2/60	p	11.05.78	19,9	2,54 ± 0,11	2,77 ± 0,09	1,09 ± 0,01

L'uranium dissous en milieu fluvial

Les concentrations en ²³⁸U dans les eaux du Zaïre sont comprises entre 0,032 et 0,058 dpm/l (0,044 – 0,080 µg/l). Ces valeurs, très proches de celles obtenues dans l'Amazone (Moore, 1967), sont plus faibles que celles d'autres grands fleuves mondiaux comme par exemple le Mississippi (Moore, 1967) ou l'Yénisséi (Batourine, 1975). Elles reflètent le faible taux d'érosion du bassin versant que les faibles concentrations de la plupart des sels dissous mettent en évidence.

D'une façon générale, des relations entre l'uranium-238 et les sels dissous ont été observées dans des rivières et fleuves américains, indiens et soviétiques (Lopatkina, 1964; Bhat, Krishnaswamy, 1969; Turekian, Chan, 1971; Lewis, 1976; Borole, 1980). Plus particulièrement des corrélations ont été notées entre l'uranium-238 et les bicarbonates, susceptibles de former des complexes solubles avec l'uranium (Borole, 1980; Mangini *et al.*, 1979).

Un recensement des données publiées concernant l'uranium-238 dissous en milieu fluvial a donc été entrepris. Il montre tout d'abord l'existence générale de corrélations linéaires significatives avec la concentration en sels dissous totaux (SDT). De plus, bien que les rivières examinées drainent des zones climatiques et géologiques variées, les pentes des droites ²³⁸U-SDT ne diffèrent que d'un facteur 3. Cette homogénéité justifie le regroupement de l'ensemble des données dans un diagramme unique qui seul est présenté ici (fig. 2). On a cependant dû écarter un certain nombre de valeurs correspondant à des rivières polluées ou à des échantillons

non filtrés. Par ailleurs, certaines valeurs en SDT sont soit des valeurs moyennes, soit des estimations à partir des cations majeurs (Meybeck, 1979 *a*). Elles ne correspondent donc pas toujours à une mesure simultanée de l'uranium dissous, d'où une dispersion accrue des valeurs reportées figure 2. La relation globale pour les 116 valeurs recensées est la suivante :

$$U (\mu\text{g/l}) = 0,0035 \text{ SDT (mg/l)} - 0,086 (r = 0,880).$$

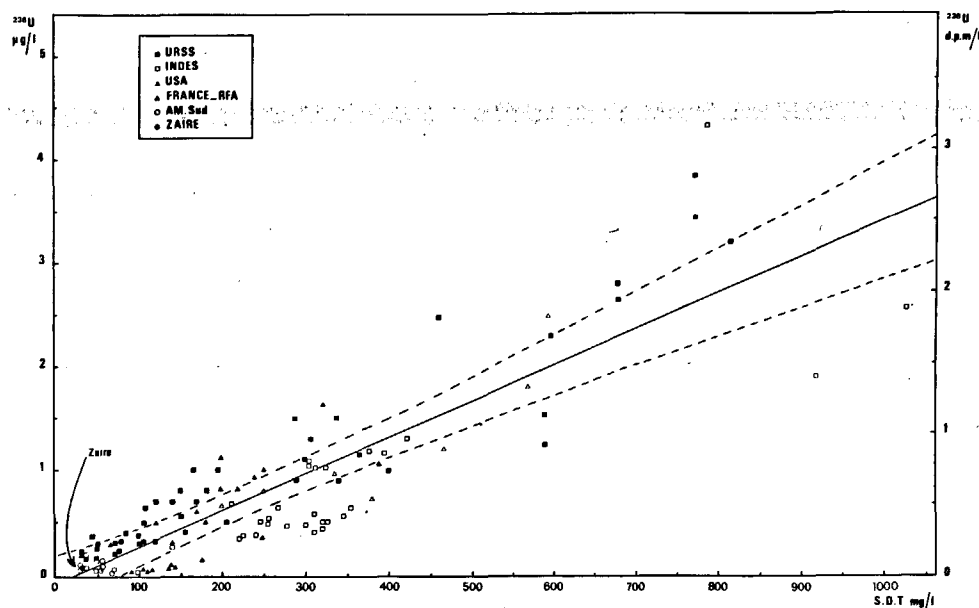
Nous avons ensuite cherché à estimer la teneur moyenne mondiale en uranium dans les fleuves. Pour cela nous avons tout d'abord considéré séparément quatre grands fleuves représentant 21 % de l'écoulement mondial à l'océan, pour lesquels les teneurs en uranium dissous sont connues (Amazone, Zaïre, Mississippi, Yénisséi). Après pondération par les débits, on obtient une teneur moyenne de 0,16 µg/l d'uranium. Pour les autres fleuves, les teneurs en uranium ont été calculées à partir de la relation ²³⁸U-SDT établie précédemment. On a pour cela utilisé les concentrations en SDT (pondérées par les débits) dans une soixantaine de fleuves jugés représentatifs de la qualité moyenne des apports mondiaux (Meybeck, 1979 *a*). La teneur moyenne en uranium dissous ainsi calculée (0,26 µg/l) a été extrapolée à l'ensemble des fleuves restant, représentant donc 79 % de l'écoulement mondial. Après pondération par les débits des deux moyennes partielles précédentes, on obtient une teneur moyenne mondiale en uranium dans les fleuves de 0,24 µg/l. Ce résultat demeure voisin des estimations précédentes : 0,27 à 0,32 µg/l (Bertine *et al.*, 1970; Turekian, Chan, 1971; Mangini *et al.*, 1979; Borole, 1980) mais diffère légère-

Figure 2

Relation entre l'uranium dissous et la concentration en sels dissous totaux (SDT) dans les fleuves. Droite de régression et écart-type correspondant.

Relation between dissolved uranium and total dissolved salts (TDS) in world rivers. Regression line and standard deviation.

URSS : Lopatkina (1964); Batourine (1975). Indes : Bhat, Krishnaswamy (1969); Borole (1980). USA : Moore (1967); Bertine *et al.* (1970); Turekian, Chan (1971). France et RFA : SCPRI (1978); Mangini *et al.* (1979). Amérique du Sud : Moore (1967); Nordemann (1977). Zaïre : Martin *et al.* (1978 b); cette étude (*this study*).



ment de ceux de Zverev *et al.*, (1976) et Sackett *et al.* (1973) (0,13 et 0,6 µg/l respectivement). Il convient de rappeler ici le danger de bilans partiels effectués à l'échelle d'un continent ou d'un océan. En effet, les calculs effectués séparément pour les fleuves de l'Atlantique Nord et de l'Atlantique Sud aboutissent à des teneurs moyennes en uranium très différentes dans les deux bassins (0,28 µg/l et 0,063 µg/l respectivement, en supposant que 66 % des apports liquides de l'Amazonie vont dans le bassin Sud). Un calcul analogue effectué pour les océans Arctique, Indien et Pacifique conduit respectivement à des concentrations de 0,35 µg/l, 0,46 µg/l et 0,28 µg/l pour les fleuves se déversant dans ces océans. Ces différences ne peuvent être observées dans l'eau de mer dont le temps de mélange est beaucoup plus court (environ 1 500 ans) que le temps de résidence de l'uranium.

Il n'a pas été possible d'entreprendre une estimation identique pour l'uranium-234 en raison du nombre beaucoup plus faible des données disponibles dans la littérature.

L'étude de l'uranium dissous en milieu fluvial a été complétée par celle de sa distribution dans la zone estuarienne.

Comportement de l'uranium dissous dans l'estuaire du Zaïre

Les variations des teneurs en isotopes de l'uranium ^{238}U et ^{234}U en fonction de la chlorinité sont reportées sur la figure 3. Dans cet estuaire, pour les campagnes d'échantillonnage de 1976 et 1978, les concentrations s'alignent sur la droite de mélange théorique eau douce — eau de mer. Ceci semble traduire un comportement conservatif des deux isotopes de l'uranium. Cette approche classique est cependant d'un intérêt limité pour l'étude du comportement d'un élément apporté par un fleuve lorsque sa concentration en mer est très supérieure à sa concentration fluviale, ce qui est le cas ici. En effet une éventuelle insolubilisation de l'ura-

nium fluvial ne modifierait pas de façon sensible la distribution observée. Dans cet estuaire toutefois la concentration de l'uranium dissous (qui provient essentiellement des eaux marines) n'est contrôlée que par un simple phénomène de mélange entre eaux douces et eaux marines. Une distribution linéaire analogue de l'uranium dissous a déjà été observée dans plusieurs estuaires indiens : Godavari (Borole *et al.*, 1977), Mahanadi, Narbada et Tapti (Borole, 1980). Ce type de distribution caractérise donc les estuaires non pollués. Bien que ce type d'approche méthodologique ne permette pas d'établir la conservativité de l'uranium, celle-ci paraît cependant très vraisemblable (Martin, Whitfield, 1981). Inversement la précipitation d'uranium-238 observée dans les estuaires de la Charente (Martin *et al.*, 1978 a), de Tampa Bay (Kaufman, non publié; cf. fig. 26 in Osmond, Cowart, 1976) semble associée aux estuaires fortement contaminés par des rejets de phosphates. L'étude du comportement de l'uranium fluvial à partir de la comparaison avec la droite de mélange théorique n'est donc fructueuse que dans le cas où une source anthropique additionnelle augmente considérablement les concentrations naturelles en milieu fluvial.

En ce qui concerne l'uranium-234, un comportement différent de cet isotope avait été envisagé précédemment dans l'estuaire du Zaïre (Martin *et al.*, 1978 b) et d'autre part mis en évidence par Boulègue *et al.* (1978) lors du mélange d'une eau de source avec l'eau marine. Il n'est pas possible de préciser le comportement de cet isotope pour les mêmes raisons que celles évoquées pour ^{238}U . Bien que le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les eaux peu salées ($\text{Cl}^- < 10 \text{ g/l}$) soit, pour les deux campagnes de mesure, presque toujours supérieur d'environ 4 % au rapport calculé à partir du mélange eau douce — eau marine, ces différences ne paraissent pas significatives par rapport à la précision des mesures et aux fluctuations du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ observées dans le fleuve. Il faut noter à cet égard que les rapports mesurés en 1976 sont sensiblement plus faibles que ceux de 1978.

Deux échantillons (19.2/160 et 19.2/F) s'écartent cependant de la distribution observée pour ^{238}U . Prélévés dans des eaux peu oxygénées (20-30 % et < 10 % d'oxygène dissous respectivement : Van Bennekom *et al.*, 1978), ils montrent des teneurs en uranium anormalement faibles.

Ce résultat permet d'envisager une précipitation de l'uranium dissous au sein de la masse d'eau proche de l'anoxie située au fond du canyon liée à la réduction de l'ion uranyl sous sa forme tétravalente insoluble.

Toutefois deux échantillons prélevés dans une station différente (13.2/F et 13.2/60) ont une teneur « normale » en uranium malgré un déficit important en oxygène dissous (20 % et < 5 % respectivement). Ceci suggère une certaine hétérogénéité des eaux marines, laquelle a été effectivement mise en évidence par ailleurs (Van Bennekom *et al.*, 1978). Malheureusement l'étude hydrodynamique de cette zone n'a pu être approfondie et ces derniers résultats ne peuvent être totalement élucidés.

Essai d'un bilan de l'uranium dissous dans l'océan

La teneur moyenne en uranium-238 dissous dans les fleuves calculée précédemment ($0,24 \mu\text{g/l}$) permet d'estimer un flux moyen égal à $9,0 \cdot 10^9 \text{ g/an}$ (soit un apport spécifique de $25 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{an}$ vers l'océan, en incluant les zones estuariennes). Pour une teneur moyenne de $3,3 \mu\text{g/l}$ dans l'eau de mer (Turekian, Chan, 1971; Ku *et al.*, 1977), on aurait donc un temps de résidence de l'ordre de 500 000 ans.

Si l'on compare les bilans établis par divers auteurs des entrées d'uranium dans le système océanique (apports fluviaux) et des sorties du système (élimination de l'uranium dissous) on trouve généralement un excès net des entrées par rapport aux sorties (Ku, 1966; Sackett *et al.*, 1973; Mangini *et al.*, 1979). Nous examinerons ici les principaux termes de sortie. Si l'on excepte la contribution probablement faible de certains mécanismes de sortie (néoformations de phyllipsite, montmorillonite, barytine, nodules polymétalliques; sédimentation de débris de poissons), les principaux termes généralement pris en compte sont les carbonates ($2,7 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{an}$) et les dépôt anoxiques péricontinentaux ($3 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{an}$) qui ne correspondraient qu'à 20 % des entrées (Mangini *et al.*, 1979).

L'élimination de l'uranium dissous par la sédimentation des matières organiques doit également être considérée. Le flux vertical de substances organiques au niveau des sédiments superficiels a été déterminé empiriquement en fonction de la profondeur et de la productivité primaire (Suess, Müller, 1980; Suess, 1980). On peut ainsi à partir d'une profondeur océanique moyenne de 3 730 m et d'une productivité primaire de $80 \text{ g C organique/m}^2 \cdot \text{an}$ (Skopintsev, 1971; Mopper, Degens, 1979; de Vooy, 1979; SCOR, 1980; Suess, Müller, 1980) calculer un flux de 2 à 6 g de matière organique/m².an. En partant d'une teneur en uranium dans les organismes planctoniques voisine de 0,7 ppm (Miyake *et al.*, 1970), on obtient un flux d'uranium au niveau du fond compris entre 1,3 et $4,2 \mu\text{g U/m}^2 \cdot \text{an}$, représentant 5 à 17 % des apports en uranium dissous à l'océan. Ce raisonnement pose le problème du devenir de l'uranium lié à la matière organique. Seulement 40 à < 5 % de celle-ci est effectivement incorporé au sédiment (Mopper, Degens, 1979; Suess, 1980). La géochimie de l'uranium à l'interface eau-sédiment reste mal connue, mais il paraît logique de supposer que la plus grande partie de l'uranium primitivement lié à la matière organique particulière sera piégée dans le sédiment. Tout d'abord les concentrations en uranium dissous au voisinage du fond sont identiques à celles mesurées dans la tranche d'eau sus-jacente (Nguyen Huu, 1973), ce qui ne semble pas confirmer une solubilisation de l'uranium lors de la minéralisation de la matière organique. Dans les sédiments, les eaux interstitielles sont bien enrichies en uranium dissous (Batourine, 1971; Boulad, Michard, 1976) mais celui-ci ne diffuse que très lentement ou pas du tout à partir des zones réduites vers la surface du sédiment (Boulad, Michard, 1976; Church *et al.*, 1981). Par ailleurs, l'uranium est piégé à la surface de divers composés minéraux :

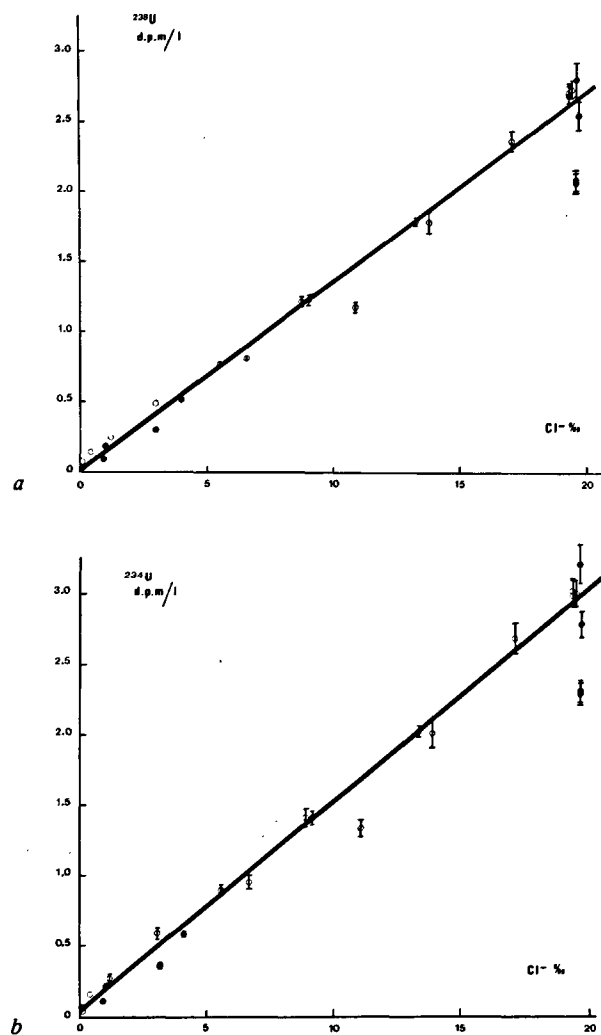


Figure 3

a) relation entre l'uranium-238 dissous et la chlorinité dans l'estuaire du Zaïre.

b) relation entre l'uranium-234 dissous et la chlorinité dans l'estuaire du Zaïre.

a) relation between dissolved ^{238}U and chlorinity in Zaire estuary.

b) relation between dissolved ^{234}U and chlorinity in Zaire estuary.

hydroxydes ferriques (Bloch, 1980; Weber Jr., Sackett, 1981) et vraisemblablement les oxydes de manganèse, les silicates, etc.

Enfin le terme de sortie le plus important, rarement envisagé jusqu'à présent, ferait intervenir les rides médioocéaniques. La précipitation de l'uranium au niveau des rides à expansion rapide où se développent des environnements réducteurs ne peut être exclue (Edmond *et al.*, 1979; Lalou, Bricchet, 1980). Les circulations convectives hydrothermales au niveau des rides peuvent favoriser une élimination de l'uranium dissous. L'altération à froid des basaltes océaniques serait toutefois un processus prépondérant (14 à 30 $\mu\text{gU}/\text{m}^2\cdot\text{an}$: Bloch, 1980).

Si l'on considère l'incertitude sur ces diverses estimations, il apparaît que les sorties du système (20 à 40 $\mu\text{gU}/\text{m}^2\cdot\text{an}$) ne sont pas significativement différentes des entrées (25 $\mu\text{gU}/\text{m}^2\cdot\text{an}$). Le bilan géochimique de l'uranium dans l'océan est donc vraisemblablement équilibré.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans l'estuaire du Zaïre ont permis de préciser le comportement de l'uranium dissous à l'interface continent-océan. Si sous l'angle qualitatif la conservativité de l'uranium dans les eaux oxygénées de

la zone de mélange n'a pu être démontrée, d'un point de vue quantitatif ses concentrations dans la zone estuarienne sont contrôlées essentiellement par un simple mélange eau douce — eau marine.

L'excès du rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ qui avait été précédemment signalé dans cet estuaire n'est pas statistiquement significatif si l'on considère l'ensemble des données obtenues. Dans le cas très particulier du Zaïre où une masse d'eau proche de l'anoxie séjourne en permanence dans la zone estuarienne, la distribution de l'uranium dissous met en évidence une précipitation vraisemblable dans les eaux profondes du canyon.

Ces résultats, ainsi qu'un recensement des données publiées, ont permis de préciser le bilan des apports en uranium dissous à l'océan, et par ailleurs une évaluation des principaux mécanismes d'élimination de l'uranium dissous marin montre que le bilan géochimique de cet élément dans l'océan peut être équilibré.

Remerciements

D. Eisma et S.J. Van der Gaast ont apporté une aide précieuse lors de l'échantillonnage et du traitement des échantillons à bord du « Tyro » en 1978. Les suggestions de A. Mangini ont largement contribué à améliorer les interprétations présentées.

RÉFÉRENCES

- Batourine G.N., 1971. L'uranium dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Atlantique Sud-Est, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, **198**, 1186-1188.
- Batourine G.N., 1975. L'uranium dans les rivières, *Gidrokhim. Mater.*, **62**, 49-54 (en russe).
- Bertine K.K., Chan L.H., Turekian K.K., 1970. Uranium determination in deep-sea sediments and natural waters using fission tracks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 641-648.
- Bhat S.S., Krishnaswamy S., 1969. Isotopes of uranium and radium in Indian Rivers, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **70**, 1-17.
- Bloch S., 1980. Some factors controlling the concentration of uranium in the world ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 373-377.
- Borole D.V., 1980. Radiometric and trace elemental investigations on Indian estuaries and adjacent seas, *Ph. D. thesis, Gujarat Univ., Phys. Res. Lab., Ahmedabad*, 155 p.
- Borole D.V., Krishnaswamy S., Somayajulu B.L.K., 1977. Investigations on dissolved Si, U and particulate trace elements in estuaries, *Estuarine Coastal. Mar. Sci.*, **5**, 743-754.
- Boulad A.P., Michard G., 1976. Étude de l'uranium, du thorium et de leurs isotopes dans quelques carottes du Bassin angolais (Atlantique Sud-Est), *Earth Plan. Sci. Lett.*, **32**, 77-83.
- Boulègue J., Renard D., Michard G., Boulad A.P., Chantret F., 1978. Manganese dioxide concretions on granite outcrops in an intertidal area (cove of Belmont, France), II. Rapid manganese dioxide formation during the mixing of freshwater and seawater, *Chem. Geol.*, **23**, 41-63.
- Church T.M., Lord C.J. III, Somayajulu B.L.K., 1981. Uranium, thorium and lead nuclides in a Delaware salt marsh sediment, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **13**, 3, 267-275.
- Collectif, 1978. Geobiochemical investigations in the Zaïre river, estuary and plume, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 253-420.
- De Vooy C.G.N., 1979. Primary production in aquatic environments, chap. 10, in: *The global carbon cycle*, edited by B. Bolin, E.T. Degens, S. Kempe and P. Ketner, John Wiley and sons, New York, 259-292.
- Edmond J.M., Measures C., Mangum B., Grant B., Sclater F.R., Collier R., Hudson A., Gordon L.I., Corliss J.B., 1979. On the formation of metal-rich deposits at ridge crests, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **46**, 19-30.
- Eisma D., Van Bennekom A.J., 1978. The Zaïre river and estuary and the Zaïre outflow in the Atlantic Ocean, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 255-272.
- Eisma D., Kalf J., Van der Gaast S.J., 1978. Suspended matter in the Zaïre estuary and the adjacent Atlantic Ocean, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 382-406.
- Koczy F.F., 1954. Geochemical balance of uranium and thorium in the hydrosphere, in: *Nuclear geology*, edited by H. Faul, John Wiley, New York, 120-127.
- Ku T.L., 1966. Uranium series disequilibrium in deep-sea sediments, *Ph. D. Thesis, Columbia Univ.*, 157 p. + fig.
- Ku T.L., Knauss K.G., Mathieu G.G., 1977. Uranium in the open ocean: concentration and isotopic composition, *Deep-Sea Res.*, **24**, 1, 1005-1018.
- Lalou C., Bricchet E., 1980. Anomalously high uranium contents in the sediment under Galapagos hydrothermal mounds, *Nature*, **284**, 251-252.
- Lewis D.M., 1976. The geochemistry of manganese, iron, uranium, lead-210 and major ions in the Susquehanna River, *Ph. D. Thesis, Yale Univ.*, 272 p.
- Lopatkina A.P., 1964. Characteristics of migration of uranium in the natural waters of humid regions and their use in the determination of the geochemical background of uranium, *Geochem. Int.*, **1**, 4, 788-795.
- Mangini A., Sonntag C., Bertsch G., Müller E., 1979. Evidence for a high natural uranium content in world rivers, *Nature*, **278**, 337-339.
- Martin J.M., Whitfield M., 1981. The significance of the river input of chemical elements to the ocean, Proc. NATO Advanced Research Institute on "Trace metals in sea water", March 30 - April 1, 1981, Erice (Italy) edited by C.S. Wong, Plenum Press, New York (to be published).

- Martin J.M., Nijampurkar V., Salvadori F., 1978 a.** Uranium and thorium isotopes behaviour in estuarine systems, in: *Biogeochemistry of estuarine sediments*, Proc. Unesco/SCOR Workshop, Melreux (Belgium), nov. 1976, Unesco Press, 111-126.
- Martin J.M., Meybeck M., Pusset M., 1978 b.** Uranium behaviour in the Zaire estuary, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 338-344.
- Meybeck M., 1979 a.** Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans, *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, **21**, 3, 215-246.
- Meybeck M., 1979 b.** Note on dissolved elemental contents of the Zaire river, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 293-295.
- Miyake Y., Sugimura Y., Mayeda M., 1970.** The uranium content and the activity ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in marine organisms and sea water in the Western North Pacific, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **26**, 3, 123-129.
- Moore W.S., 1967.** Amazon and Mississippi concentrations of uranium, thorium and radium isotopes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 231-234.
- Mopper K., Degens E.T., 1979.** Organic carbon in the oceans: nature and cycling. Chap. 11, in: *The global carbon cycle*, edited by B. Bolin, E.T. Degens, S. Kempe and P. Ketner, John Wiley and Sons, New York, 293-316.
- Nguyen Huu V., 1973.** Contribution à l'étude du déséquilibre de la famille de l'uranium dans les eaux naturelles et les carbonates, *Thèse Doct. État., Univ. Paris VI*.
- Nguyen Huu V., Lalou C., 1969.** Détermination simultanée du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et de la teneur en uranium-238 dans les eaux naturelles, *Radiochim. Acta*, **12**, 156-160.
- Nordemann P.M., 1977.** Étude des vitesses d'altération des roches au moyen de l'uranium utilisé comme traceur naturel. Application à deux bassins du Nord-Est brésilien, *Thèse Doct. Sci., Univ. Paris VI*, 157 p.
- Osmond J.K., Cowart J.B., 1976.** The theory of natural uranium isotopic variations in hydrology, *At. Energy Rev.*, **14**, 4, 621-679.
- Osmond J.K., Briel L.I., Cowart J.B., Kaufman M.I., 1974.** Analysis of ground-water regimes by use of natural uranium isotope variations, *Final Tech. Completion Rep., Florida State Univ.*, 1-123.
- Peters J.J., 1978.** Discharge and sand transport in the braided zone of the Zaire estuary, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 273-292.
- Sackett V.M., Mo T., Spalding R.F., Exner M.E., 1973.** A reevaluation of the marine geochemistry of uranium, *Symposium of the interaction of radioactive contaminants with the constituents of the marine environment*, Seattle, Washington, IAEA, Vienna, 757-769.
- SCOR, 1980.** The carbon budget of the oceans, Rep. SCOR Working Group 62, Unesco, Paris, Nov. 1979, *Unesco Tech. Pap. Mar. Sci.*, **34**, 16 p.
- SCPRI, 1978.** *Rapport annuel d'activité. Ministère de la Santé - Ministère du Travail, INSERM, Serv. Centr. Protection Rayonnements Ionisants*, Paris, 52 p.
- Skopintsev B.A., 1971.** Recent advances in the study of organic matter in oceans, *Oceanology*, **11**, 775-789.
- Suess E., 1980.** Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization, *Nature*, **288**, 260-263.
- Suess E., Müller P.J., 1980.** Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans. II Elemental fractionation, *Colloq. Inter. CNRS*, n° 293, 17-26.
- Turekian K.K., Chan L.H., 1971.** The marine geochemistry of the uranium isotopes ^{230}Th and ^{231}Pa , in: *Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry*, edited by A.O. Brunfelt and E. Steinnes, Universitets forlaget, Oslo, 311-320.
- Van Bennekom A.J., Berger G.W., Helder W., De Vries R.T.P., 1978.** Nutrient distribution in the Zaire estuary and river plume, *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 3/4, 296-323.
- Veeh H.H., 1967.** Deposition of uranium from ocean, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **3**, 145-150.
- Weber Jr F.F., Sackett W.M., 1981.** Uranium geochemistry at Orca Basin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1321-1329.
- Zverev V.L., Spiridonov A.I., Shvets V.M., 1976.** On the balance of uranium in the ocean, *Geochem. Int.*, **13**, 3, 88-93.