

## SYNTHESE DES DISCUSSIONS.

GUEGUENIAT P. \*

Dans la synthèse des communications de chimie du colloque, l'accent a été mis sur le comportement des éléments à l'état de traces dans l'estuaire. Ceci nous a conduits, dans un souci de cohérence, à ne pas y développer l'analyse de certaines des communications (fluorure, P.C.B., sels nutritifs); elle trouve d'autant mieux sa place dans la synthèse des discussions, que ces questions ont fait l'objet de nombreuses interventions. Les problèmes sérieux rencontrés avec les P.C.B. ont notamment été évoqués, alors qu'au plan des éléments métalliques, les résultats obtenus sont satisfaisants sauf en ce qui concerne d'une part, des pollutions accidentelles rencontrées au niveau de certaines suspensions de l'estuaire, d'autre part, des reconcentrations par la matière organique vivante dans la baie. Par ailleurs, on doit souligner la nette diminution pour le fer de l'influence industrielle entre 1978/1979 et 1983/1984 en liaison avec la diminution des rejets.

Avant de faire le point sur les résultats de fluorures, sels nutritifs, P.C.B...., on évoquera les difficultés rencontrées pour définir une référence naturelle pour les apports particuliers de la Seine en réponse aux questions de Mme Garnier (Association EURATOM-CEA) et de M. Chamley (Université de Lille).

### 1. Les références naturelles :

- Quels sont les niveaux de référence permettant de caractériser les pollutions chimiques et biologiques ? (question de Mme Garnier).
- Possède-t-on des références sur la composition et les teneurs des divers éléments chimiques en amont de l'estuaire de la Seine? Quelles sont les variabilités? Peut-on distinguer la part continentale et naturelle de la part industrielle? (questions posées par M. Chamley).

Ce problème doit en effet être posé quelle que soit la zone étudiée. Dans l'estuaire de la Seine, Avoine *et al.*, Guéguéniat *et al.* utilisent des références différentes pour établir la contribution anthropique en oligo-éléments dans les sédiments et les suspensions. Les premiers se basent sur les sédiments de l'ère pré-industrielle de Rouen, les seconds sur la croûte terrestre.

Il en résulte des appréciations différentes de cette contribution anthropique notamment pour le cuivre : 99% par rapport aux sédiments de Rouen qui ont une teneur exceptionnellement faible (5 ppm), 87% par rapport à la croûte terrestre qui en contient 32 ppm. Le choix de cette dernière référence (Martin et Meybeck, 1979) semble préférable pour l'étude de l'estuaire, objectif de travail, en raison de la dilution des apports fluviaux par des apports marins.

Les travaux en cours par analyses par activation neutronique et effet Mossbauer doivent permettre de faire avancer la discussion. Les premiers résultats obtenus pour la référence Rouen indiquent, d'une part, les teneurs suivantes As (5ppm), Au (4.8ppm), Co (4.4ppm), Cr (34ppm), Fe (12000ppm), Hf (4.2ppm), Sb (0.4ppm), Sc (3.8ppm), La/Sc (3.95), Zn (42ppm), d'autre part, des rapports  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  de 0.47.

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

Ces rapports  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  sont nettement moins élevés dans les M.E.S. de la Seine (0.16-0.17) et il s'agit maintenant de déterminer si la contribution industrielle, (précipitation de l'hydroxyde ferrique) peut expliquer une telle diminution. Dans le cas contraire, il faudra abandonner cette référence des sédiments de l'ère pré-industrielle de Rouen dans la partie fluviale.

## 2. Les fluorures :

L'ion fluorure est reconnu comme toxique pour la vie aquatique. De ce fait, il a été l'objet d'études d'accumulation et de toxicité chez divers organismes marins et estuariens: Algues, Mollusques, Crustacés, Poissons. L'accumulation dans des organismes de consommation courante pourrait représenter un risque pour la santé humaine du fait de la rétention dans les tissus. Il est donc important de rester attentif aux concentrations de fluorure dans les eaux et de contrôler les apports.

En Seine et en Baie de Seine, la pollution fluorée provient des rejets industriels de phosphogypse. Ce dernier est un sulfate de calcium di-hydraté, sous-produit de la fabrication d'acide phosphorique destiné à la production d'engrais. Il se forme lors de l'attaque du minerai naturel (mélange de fluorapatite  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $3CaF_2$  et de  $CaCO_3$  par l'acide sulfurique, et contient donc du fluorure comme impurété.

Malgré son caractère polluant, le fluorure n'en existe pas moins dans les eaux naturelles et en particulier dans l'eau de mer où sa concentration avoisine 1,3 mg/l. Les concentrations de fluorure relevées en Baie de Seine dépassent rarement 1,5 mg/l au-delà de l'embouchure de l'estuaire. Hors des zones de rejets elles ne paraissent donc pas alarmantes pour la vie aquatique (Aminot *et al.*).

Grâce à sa caractéristique conservative, le fluorure s'est montré un excellent traceur de la dispersion des eaux de la Seine: on met ainsi en évidence sa présence, en faible proportion, dans les eaux proches du Cotentin.

## 3. Les sels nutritifs :

Au premier échelon de la chaîne alimentaire, le développement du phytoplancton est conditionné par la présence des éléments nutritifs, essentiellement l'azote et le phosphore nécessaires à toutes les espèces, mais également le silicium, indispensable aux algues à squelette siliceux, telles que les Diatomées.

Dans les eaux côtières, les apports continentaux peuvent enrichir considérablement le milieu en azote et en phosphore (rejets industriels, urbains et agricoles). Un enrichissement excessif en un ou plusieurs éléments peut alors avoir des conséquences sur l'équilibre et la densité des populations naturelles.

On note en 1983 (Aminot *et al.*) une très nette tendance à l'accroissement (110 000 t.) en azote minéral total ( $NO_3^- + NH_4^+$ ) par rapport à 1978 (66 000 t/an). Simultanément l'azote ammoniacal a beaucoup diminué, sans doute en raison d'une meilleure épuration des eaux usées. L'azote organique ne devrait pas dépasser 10% de l'azote total en 1983.

Les apports en phosphore dissous (orthophosphate) par la Seine sont relativement constants (10 000-12 000 t/an). Quant au flux de silicium, on l'estime à 38 000 t/an (Guillaud, 1983, cité par Aminot *et al.*).

## 4. Les P.C.B. (communication Abarnou et Simon) :

Les P.C.B. (polychlorobiphényles) sont classés parmi les polluants prioritaires, ils font partie des paramètres systématiquement analysés dans les programmes de surveillance tels que le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (R.N.O.). Les résultats obtenus dans l'estuaire de

la Seine sont inquiétants: en effet, la contamination des moules, la plus élevée de notre littoral, y atteint l'ordre de grandeur des limites de tolérance admises pour ces polluants. Des analyses dans la chair de poisson ont révélé des niveaux de contamination supérieurs à 1 mg/Kg de poids frais, atteignant même 18 mg/Kg à Bonnières. (Données communiquées par l'Agence Financière de Bassin Seine-Normandie). Les concentrations mesurées dans l'eau et les sédiments superficiels, comparables à celles observées par ailleurs, ne permettent pas d'expliquer ces résultats. Les phénomènes de transport de matériel en suspension, propres à l'estuaire de la Seine, conditionnent vraisemblablement la disponibilité des polluants pour les Bivalves (Abarnou et Simon). L'importance de cette contamination pose le problème de l'origine des polluants, les interventions de MM. M. Marchand, de A. Lesouef et de S. Simon permettent d'apporter des informations complémentaires.

a) Comparaison des estuaires Seine, Loire, Gironde (M. Marchand, IFREMER).

Sur quatre années de surveillance R.N.O., prises entre 1976 et 1982 on s'aperçoit que les niveaux moyens annuels en P.C.B. chez des Mollusques restent relativement constants dans les trois estuaires ainsi que leurs rapports d'un site à l'autre :

$$\frac{\text{Loire}}{\text{Gironde}} = 2.4 \pm 0.7$$

$$\frac{\text{Seine}}{\text{Gironde}} = 9.4 \pm 1.5$$

Par ailleurs, si l'on prend en compte les populations bordant estuaires et fleuves, les rapports démographiques sont dans le même ordre :

$$\frac{\text{Loire}}{\text{Gironde}} = 2.7$$

$$\frac{\text{Seine}}{\text{Gironde}} = 8.9$$

Ceci tendrait à accréditer comme origine des apports de P.C.B. véhiculés par la Seine une contamination chronique et diffuse liée aux activités humaines sur le bassin versant de ce fleuve.

b) Evolution dans ce fleuve, Agence de Bassin Seine-Normandie (A. Lesouef).

La cartographie des teneurs en P.C.B. dans les poissons d'eau douce indique une contamination de la Seine dès l'agglomération parisienne.

c) Précision sur les teneurs en P.C.B. des sédiments au niveau de Oissel (S. Simon, Affaires Maritimes, Le Havre).

Des valeurs accidentellement élevées en P.C.B. ont été enregistrées par Abarnou et Simon au niveau de Oissel en 1982. Des analyses récentes indiquent que la teneur de ces sédiments en P.C.B. a atteint fin 1984 plus de 400 ppm (au lieu de 5-6 ppm en 1983).

5. Les éléments métalliques :

Des problèmes de pollution (relativement importants) par éléments à l'état de traces ont été parfois observés au niveau, d'une part, des particules dans l'estuaire, d'autre part, de la matière organique vivante dans la baie. Par contre, dans les eaux les teneurs des principaux éléments dissous sont restées faibles (Pb, Cu, Zn, Fe, Cd), sauf dans certaines zones où les remises en suspension sont importantes.

5.1. Les particules dans l'estuaire :

Il faut distinguer dans l'estuaire entre les pollutions chroniques et accidentelles. Les premières se rencontrent régulièrement dans le fleuve en période de crue et concernent essentiellement l'argent (20-25 ppm), le cadmium (30 ppm), le zinc (1000-1500 ppm); les secondes sont observées dans l'estuaire pour le cadmium (jusqu'à 150 ppm), le chrome (600 ppm), l'antimoine (15 ppm) le cobalt (60 ppm). Dans le dernier cas, il s'agit de pro-

blèmes de pollution, accidents ponctuels analogues à ceux rencontrés pour les P.C.B. par Abarnou et Simon. Pour le cadmium cependant, la pollution était généralisée en décembre 1984 sur l'ensemble de l'estuaire.

### 5.2. Les particules dans la baie :

La décroissance amont-aval des concentrations métalliques particulières sous l'influence de mélange avec des sédiments pauvres en métaux issus de la partie aval des estuaires a été constatée dans certains estuaires nord-européens par Müller et Förstner (1975), Dunker et Nolting (1976). Dans l'estuaire de la Seine, cette décroissance paraît en certains cas être spectaculaire, les teneurs en zinc peuvent chuter de 1000 ppm (partie fluviale) à 200 ppm en amont de l'intrusion saline. Dans cet estuaire de la Seine, le matériel provenant de l'aval est constitué en partie par d'anciens apports fluviaux qui ont perdu la fraction métallique réactive. Il ressort de ces processus sédimentaires une dissimulation des indices de pollution, laquelle réapparaît dans la baie au niveau de la matière organique vivante, avec des teneurs en zinc pouvant atteindre 1500 ppm. On ne peut s'empêcher de relier cet enrichissement en zinc avec d'une part la présence, dans la zone de prélèvement, de Diatomées du genre *Chaetoceros*, de Dinoflagellés, de Tintinnoides et de larves d'Ostracodes constatées par Dupont *et al.*, avec d'autre part, les redissolutions de zinc consécutives aux dépôts de dragages (des teneurs de 72 µg/l en zinc ont été observées (Chauvin *et al.*)).

### 5.3. Le cas de l'étain :

A juste titre, M. Horn (Laboratoire du Service Régional d'Aménagement des Eaux de Basse Normandie) a posé le problème de l'étain dans les sédiments des dépôts de dragage à Octeville. L'étain est en effet un élément toxique très important, nuisible au développement des huîtres. Ce n'est en effet que récemment que l'on a découvert les problèmes de toxicité posés par l'emploi croissant d'organostanniques dans les peintures antisalissures. Celles-ci diffusent dans l'eau et relarguent leurs éléments biocides: il y aurait malformation de coquilles d'huîtres et il se produirait un enrichissement des tissus en étain interférant avec le métabolisme du cuivre et du zinc. Dans la liste des 40 éléments à l'état de traces mesurés dans les suspensions de la Seine (Guégueniat *et al.*), l'étain figure à des teneurs de 15 à 50 ppm. Aucun commentaire n'a été fait à ce sujet car cet élément a été mesuré par fluorescence X (PIXE) au laboratoire de Chimie Nucléaire de Strasbourg-Cronenbourg et nous n'avons pas encore pu, uniquement dans ce cas, établir des comparaisons avec d'autres techniques de mesure.

## 6. CONCLUSION

Quelques suggestions exprimées en séance résument très bien les conclusions que l'on peut tirer du colloque sur les transferts des divers polluants dans les différents compartiments de l'écosystème.

- Il semble illusoire de rechercher les effets d'un seul polluant (ex : P.C.B.) il faut plutôt considérer les effets de l'ensemble des polluants présents dans l'environnement (P.C.B., hydrocarbures, métaux...) (M. Marchand).

- Pour lutter contre la pollution, les décideurs ont besoin de connaître les niveaux qu'il serait souhaitable d'atteindre, tant pour la protection de la santé publique, que la préservation du milieu vivant. Déterminer ces niveaux nécessite des études prenant en compte les différents maillons d'une chaîne reliant les sources de pollution, les êtres vivants et l'homme, et peut donc constituer un objectif interdisciplinaire (Mme Garnier).

- L'excellente qualité des travaux présentés au cours du colloque est évidente, il apparaît cependant que le lien entre les études de dynamique côtière et les études sédimentologiques et surtout biologiques, reste très ténu. Afin de résoudre certaines questions, comme par exemple la genèse des blooms planctoniques, le transfert des polluants dans les divers compartiments de

l'écosystème, il paraît souhaitable de développer des modèles de transport adaptés à des questions spécifiques, ce qui supposerait la constitution d'équipes pluridisciplinaires dans lesquelles les physiciens auraient un rôle déterminant: un exemple en est donné par la communication de P. Gallet sur l'interprétation des résultats de mesures de paramètres hydrobiologiques effectuées dans le cadre du R.N.O. (M. Khalanski, Etudes et Recherches, E.D.F.).

Les remarques précédentes relatives à la nécessité des études multidisciplinaires se retrouvent dans la synthèse des publications de chimie-géochimie du GRECO Manche.

La reconcentration des métaux par la matière organique vivante pose le problème des transferts dans les chaînes trophiques. Malheureusement, on ne dispose pas, pour le moment, des données quantitatives sur les teneurs des principaux polluants métalliques dans les divers maillons des chaînes. Il manque, par conséquent, un lien entre les données de chimie-géochimie et les résultats de bioaccumulation obtenus par Chassard-Bouchaud *et al.*, à l'aide de la microscopie analytique.

---

Dunker J.C. & Nolting R.F. (1976).- Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, the Southern Bight and the Dutch Wadden Sea. Neth. J. Sea Res., 10, 78-102.

Martin J.M. & Meybeck M. (1979).- Elemental Mass. balance of material carried by major world Rivers. Marine Chemistry, 7, 1979, 173-206.

Müller G. & Förstner U. (1975).- Heavy metals in sediments of the Rhine and Elbe estuaries: mobilisation or mixing effect? Environ. Geol., 1, 33-39.

Les références sans indication de date se rapportent au Colloque Baie de Seine.