

Programme scientifique Seine-Aval

# 10 • Le cadmium

Comportement d'un contaminant métallique en estuaire

Coordinateur

Jean-Louis Gonzalez

10 - Le cadmium : comportement  
d'un contaminant métallique en estuaire



10

Programme scientifique  
Seine-Aval

SG3  
RES



REGION  
HAUTE  
NORMANDIE

Ifremer



AGENCE DE L'EAU  
SEINE-NORMANDIE



## Présentation du programme Seine-Aval

Seine-Aval est un programme d'études et de recherches interdisciplinaires à caractère appliqué sur l'estuaire de la Seine qui a débuté en 1995. La zone d'étude couvre les 160 km de Poses (en amont de Rouen) à la baie de Seine.

Il réunit plus d'une centaine de chercheurs dans des disciplines aussi diverses que la physique, la géologie, la chimie, l'écologie, l'écotoxicologie, appartenant à plus d'une vingtaine de laboratoires répartis sur l'ensemble du territoire national et en Belgique.

Le programme Seine-Aval est piloté par un comité exécutif constitué par un directeur, M. Louis-Alexandre Romaña, et trois membres, MM. Daniel Cossa, Ghislain de Marsily et Robert Meyer.

Les objectifs principaux fixés au programme Seine-Aval sont de fournir les connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien et de développer des outils d'aide à la décision pour les acteurs régionaux et nationaux :

- dans l'optique d'une restauration de la qualité des eaux de la Seine et de la préservation des milieux naturels de la vallée,
- dans le souci de concilier les différents usages identifiés.

Pour structurer la démarche opérationnelle, quatre axes de recherche ont été développés :

► **Hydrodynamique et transport sédimentaire** : sont concernés le régime des eaux, l'érosion et la sédimentation. Ces processus ont une incidence directe sur la formation du bouchon

vaseux, phénomène majeur pour le fonctionnement du système estuarien. Cet axe permet aussi de comprendre le transport et le devenir des contaminants qu'ils soient chimiques ou biologiques ;

► **Microbiologie et oxygénation** : ont été étudiés les organismes microscopiques jouant un rôle essentiel dans le maintien de la qualité de l'eau, notamment le taux d'oxygène dissous qui connaît de graves déficits en période estivale. Sont concernés aussi les germes d'intérêt sanitaire ;

► **Dynamique des contaminants** : on cherche la détermination des niveaux de concentrations des contaminants chimiques et à mieux connaître les processus régissant le comportement de certaines espèces chimiques dans l'estuaire ainsi qu'à développer et intégrer la modélisation biogéochimique aux modèles hydro-sédimentaires ;

► **Édifices biologiques** : le constat de l'état biologique de l'estuaire, l'étude des relations trophiques entre les organismes vivants, la bioaccumulation le long de certaines chaînes alimentaires font partie de ce thème. Cela a impliqué de connaître l'état des populations, d'évaluer leur niveau de contamination et d'apprécier les effets de cette contamination sur les organismes (poissons, mollusques bivalves, etc.).

En outre, un important travail de modélisation mathématique a permis d'intégrer les données obtenues dans ces différents domaines. La traduction, sous une forme synthétique et simplifiée, des mécanismes étudiés permet de produire, dans la mesure du possible, des outils descriptifs et prédictifs du fonctionnement de cet écosystème continuellement en cours de réaménagements.



## Partenaires du programme Seine-Aval

Le programme scientifique Seine-Aval est inscrit au contrat de plan État-Région de Haute-Normandie et au contrat de plan interrégional du Bassin parisien.

Les travaux et recherches réalisés dans ce cadre sont financés par les partenaires suivants :

- la Région Haute-Normandie (maître d'ouvrage) et les autres Régions du Bassin parisien (Ile-de-France, Basse-Normandie, Pays de la Loire, Centre, Picardie, Champagne-Ardenne, Bourgogne) ;
- le ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement ;
- les industriels de Haute-Normandie ;
- l'agence de l'Eau Seine-Normandie.



**ASICEN**



## Moyens nautiques

Les moyens nautiques sont fournis par les partenaires suivants :

- l'Ifremer ;
- l'Insu/CNRS ;
- la cellule antipollution de la Seine.

**Ifremer**



*pollution eau*

DREAL NORMANDIE  
SMCAP/BARDO  
N° d'inventaire : 7352



DATE: 13/07/2000  
02.03-13/6853

# Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire

*Coordinateur* : Jean-Louis Gonzalez<sup>(1)</sup>

*Auteurs* : Jean-François Chiffolleau<sup>(2)</sup>, Jean-Louis Gonzalez<sup>(1)</sup>,  
Pierre Miramand<sup>(3)</sup>, Bénédicte Thouvenin<sup>(1)</sup>

*Contribution* : Thierry Guyot<sup>(3)</sup>

(1) Ifremer Toulon, Del/pc

(2) Ifremer Nantes, Del/pc

(3) Université de La Rochelle, laboratoire de biologie et biochimie

## Sommaire

<b>Introduction</b>	3	<b>Couplage du modèle géochimique (Moco) au modèle de transport multivariable (SAM)</b>	26
<b>Chapitre I - Distribution du cadmium en milieu aquatique</b>		Démarche	27
<b>Les principaux processus responsables de la partition du cadmium entre la phase dissoute et les particules</b>	5	Résultats obtenus	28
<b>Spéciation et comportement physicochimique</b>	6	Comparaison modèle - mesures	28
Le cadmium dissous	6	Analyse de sensibilité	29
Le cadmium colloïdal	7	Analyse des résultats en termes de concentrations, de flux et de bilans	30
Le cadmium particulaire	7	<b>Conclusions et perspectives</b>	30
<b>Distribution du cadmium dans les différents compartiments du milieu</b>	8	<b>Glossaire</b>	31
Les eaux du large	8		
Les eaux côtières et estuariennes	8		
Les eaux interstitielles	8		
Les sédiments et la matière en suspension	8		
La matière vivante	8		
<b>Chapitre II - Échanges et flux</b>			
Échanges atmosphère-continent-océan	11		
Échanges continent-océan	11		
Échanges colonne d'eau-sédiments	11		
<b>Chapitre III - Le cadmium dans l'estuaire de la Seine</b>			
Évaluation de la contamination	13		
Spéciation et comportement dans l'estuaire	14		
Flux et apports intra-estuariens	15		
Concentration dans les réseaux trophiques	16		
Rôle des organismes planctoniques et suprabenthiques dans le cycle biogéochimique du cadmium dans l'estuaire de la Seine	19		
<b>Chapitre IV - Outils mis en œuvre pour comprendre et prédire</b>			
<b>Simulation du comportement et de la spéciation du cadmium (modèle Moco)</b>	21		
Principe du modèle	21		
Validation	21		
Étude de sensibilité	23		
<b>Approche expérimentale</b>	24		
Principe	24		
Objectifs	24		
Principaux résultats obtenus	24		
Expériences en laboratoire et « <i>in situ</i> »	24		
Comparaison des résultats : terrain-expérimentaux-modèle (Moco)	25		

## Introduction

Bien avant l'apparition de l'Homme, le cadmium\* (Cd) était déjà présent dans les différents réservoirs naturels (croûte continentale, atmosphère, eaux douces, océans, sédiments...). Les processus biogéochimiques qui gouvernaient le comportement de cet élément métallique étaient les mêmes qu'à l'heure actuelle mais les activités humaines ont modifié de façon plus ou moins notable une partie de son cycle. Schématiquement, les contributions majeures de l'homme sont une remise « à disposition » dans l'environnement d'une partie du cadmium qui aurait dû rester enfoui (extraction de minerais et utilisation des produits dérivés) et l'introduction d'un terme source supplémentaire à l'échelle locale ou régionale (rejets directs dans les estuaires\* ou l'atmosphère par exemple). Cet élément présent dans le milieu à l'état de trace\* est, en fonction de sa concentration et de sa spéciation\*, soit un stimulant des processus biologiques (oligoélément\*), soit un contaminant\* (voire même un polluant\*) si sa concentration dépasse le seuil de toxicité\* d'un organisme vivant (voir p. 12). Il fait partie des contaminants métalliques les plus toxiques et son cycle naturel est l'un des plus perturbé par l'activité humaine. De nos jours, les rejets vers l'environnement sont essentiellement d'origine anthropique. Moins de 5 % de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée (Cossa & Lassus, 1989), ce qui fait que la quasi-totalité du cadmium d'origine anthropique (de l'ordre de 17 000 t/an) est disséminée dans le milieu par différents vecteurs. Apporté aux océans par les fleuves et l'atmosphère, le cadmium « sort », de façon plus ou moins définitive, du cycle biogéochimique par le biais de la sédimentation en zone côtière (fig. 1, p. 5).

Les caractéristiques socio-économiques du bassin versant de la Seine (17 millions d'habitants, une industrie qui représente plus d'un tiers de l'activité nationale et une agriculture importante) en font une source potentiellement importante de cadmium pour la bande côtière. Les caractéristiques hydrodynamiques de son estuaire en font une zone majeure d'accumulation et de « recyclage » du cadmium associé au matériel particulaire. Le cadmium étant un élément non conservatif\*, il faut tenir compte des échanges entre les particules et la phase dissoute pour comprendre les processus qui contrôlent les flux de cadmium apportés par l'estuaire (voir p. 20). La mesure de sa seule concentration ne suffit pas, il faut aussi pouvoir évaluer sous quelles formes physicochimiques (spéciation) il est présent. C'est ce qui va contrôler sa réactivité, sa biodisponibilité\* et sa toxicité. Ces connaissances sont incontournables pour une meilleure gestion des rejets et la détermination des niveaux de risques pouvant être la conséquence de toute modification de l'estuaire (d'origine naturelle ou humaine).

Mais, bien que les milieux estuariens soient matériellement très accessibles, les études que l'on peut y mener sont complexes et leurs résultats difficilement généralisables du fait de la forte variabilité spatiale et temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) qui s'y déroulent. De plus, la mesure des niveaux de concentration de cadmium dans l'environnement est difficile. La présence de cet élément sous différentes formes (dissoutes, colloïdales, particulaires) et sa concentration à l'état de trace nécessitent l'utilisation de techniques d'échantillonnage et d'analyse complexes, dont la qualité est la seule garantie d'une exploitation des résultats obtenus (voir p. 9) en termes d'évaluation de la contamination du milieu et de compréhension des mécanismes clés.

La modélisation mathématique du comportement des contaminants en milieu estuarien est un outil intéressant. Il permet d'intégrer la grande variabilité spatio-temporelle du milieu et de prévoir les effets des modifications du système (augmentation des apports par le fleuve, rejets, changement des conditions physicochimiques...) sur les flux du contaminant vers l'océan et sa spéciation. Mais ce type d'outil doit être basé sur une bonne connaissance des processus majeurs (type de réaction d'échange entre les phases dissoute et particulaire, cinétique d'échange...) qui contrôlent la distribution de l'élément étudié et des variables clés qui les régulent (salinité, pH, concentration en particules...). Ces informations sont recueillies par les études de terrain (mise en évidence des processus à intégrer dans le modèle) et expérimentalement (quantification des paramètres du modèle). Cette démarche a été entreprise, pour le cadmium, dans le cadre du programme Seine-Aval. Elle est décrite de façon plus générale dans le fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion ».

### Rappel des objectifs du programme Seine-Aval en ce qui concerne le cadmium :

- déterminer le niveau de contamination de l'estuaire ;
- mettre en évidence les processus qui contrôlent son comportement au cours du transit estuarien et sa distribution entre l'eau, les particules et le compartiment biologique ;
- pouvoir évaluer, grâce à un modèle mathématique, les conséquences des modifications du milieu (d'origine naturelle ou humaine) sur la dynamique de cet élément, notamment sur sa biodisponibilité.

(\*) expliqué dans le glossaire.

**Les objectifs du fascicule :**

- situer les données acquises dans le cadre du programme Seine-Aval par rapport aux connaissances sur le cycle de cadmium et son comportement en milieu estuarien ;
- présenter les approches utilisées (études de terrain, approche expérimentale et modélisation) dans le cadre de ce programme pour comprendre et prédire la dynamique de cet élément dans l'estuaire.

Le fascicule est divisé en quatre parties. Les deux premières, très générales, situent le cadmium dans l'environnement aquatique, particulièrement en milieu estuarien. La troisième partie fait le point sur les acquis du programme Seine-Aval en ce qui concerne la compréhension du cycle du cadmium dans l'estuaire. La dernière partie présente les approches et les outils mis en œuvre dans le cadre du programme pour comprendre le devenir de ce contaminant et pouvoir prédire son comportement. Les encarts présentent certaines notions spécifiques ou complémentaires au texte. Les figures et les tableaux auxquels le texte fait référence sont numérotés, tandis que des lettres sont utilisées en ce qui concerne les tableaux ou les figures liés aux encarts.

*Nota : La partie « Bibliographie », contenant toutes les références citées dans le texte, peut être obtenue sur simple demande auprès de J.-L. Gonzalez (e-mail : jean.louis.gonzalez@ifremer.fr).*

## Chapitre I

# Distribution du cadmium en milieu aquatique

Le cadmium est un élément non conservatif que l'on rencontre en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et sous différentes formes chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH...) gouvernent les « transformations » du cadmium dans l'environnement.

Dans les eaux côtières, le cadmium est surtout sous forme dissoute, associé aux ions chlorure.

En zone oxygène (colonne d'eau), ce sont les processus d'adsorption\* et de désorption\* sur différents types de fractions particulaires qui contrôlent sa partition dissous-particulaire. Dans les zones anoxiques (colonne sédimentaire, bouchon vaseux des estuaires), le cadmium est « immobilisé » sous forme de sulfures particulaires, mais la présence de ligands dissous ayant de fortes capacités complexantes pourrait favoriser une solubilisation non négligeable dans ces milieux appauvris en oxygène. La pérennité du stockage du cadmium en milieu réducteur n'est pas assurée : toute remise en suspension en milieu oxygène de ces formes particulaires réduites peut conduire à un enrichissement du stock de cadmium dissous.

À l'échelle globale, la croûte continentale est le réservoir qui contient le plus de cadmium.

Dans ce chapitre, une grande partie des données sont issues de différentes compilations et synthèses (Nriagu, 1980 ; Simpson, 1981 ; Cossa & Lassus, 1989) auxquelles on pourra se référer.

### Les principaux processus responsables de la partition du cadmium entre la phase dissoute et les particules

Les réactions chimiques impliquant les éléments métalliques peuvent avoir deux origines : abiotiques ou biologiques (fig. 1). Les processus d'origine biologique, comme par exemple la dégradation de la matière organique par les bactéries, vont avoir une influence sur les réactions abiotiques. Ces processus peuvent conduire à une modification des conditions physicochimiques du milieu : changement des conditions redox et de pH dont dépendent les réactions qui contrôlent la distribution du cadmium.

Schématiquement, on peut distinguer plusieurs réactions.

- Les réactions de complexation-dissociation, pouvant être schématisées par :

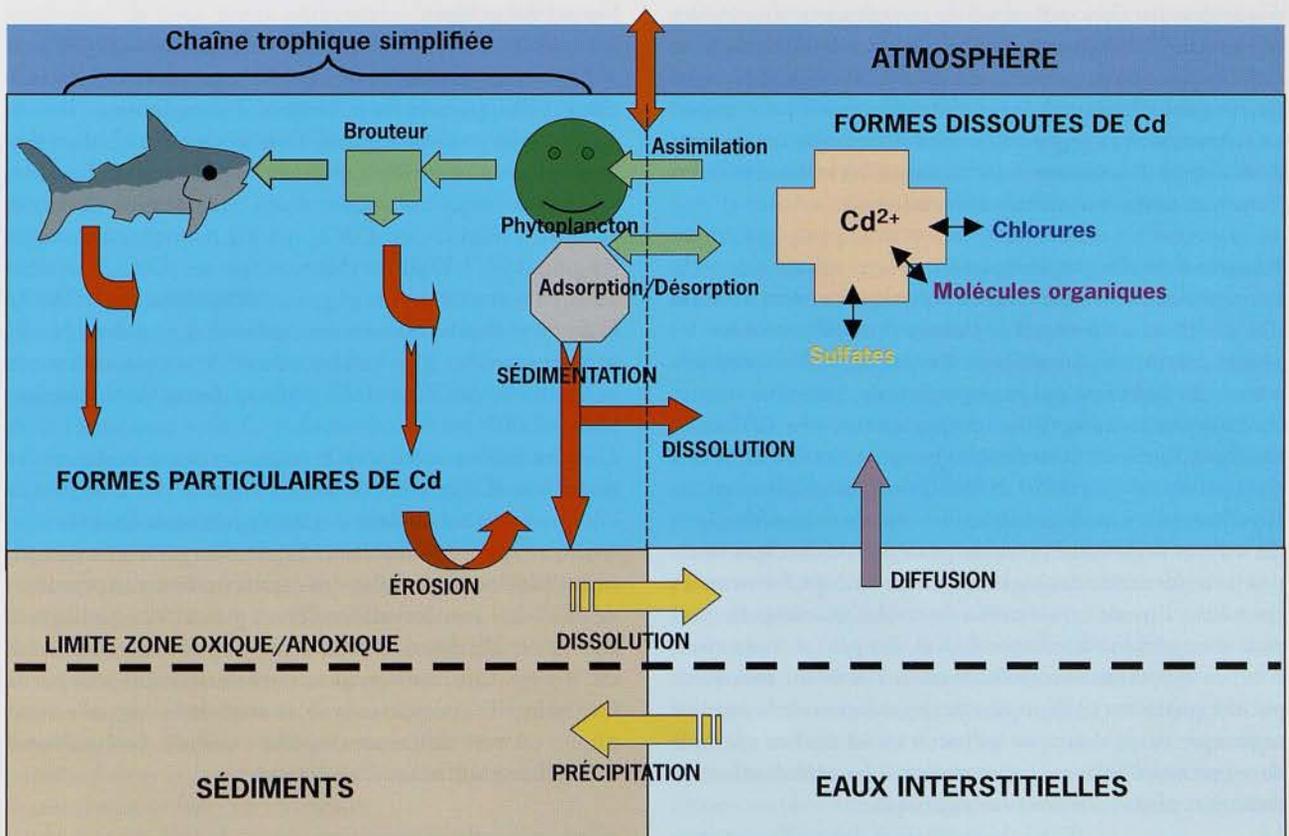
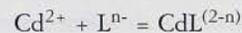


Figure 1 - Cycle biogéochimique simplifié du cadmium et principaux processus d'échange dissous-particulaire.

Ces réactions homogènes (Cd ne change pas d'état) contrôlent la spéciation du cadmium sous forme dissoute. Les ligands\* ( $L^{n-}$ ) peuvent être minéraux (par exemple :  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  en milieu oxygène et  $HS^-$ , polysulfures en milieu anoxique) ou organiques (matière organique dissoute plus ou moins polymérisée). La formation de complexes et leur stabilité sont surtout contrôlées par la concentration des différents ligands et leurs constantes de complexation.

• *Les réactions d'adsorption-désorption*

En conditions oxygènes, l'adsorption sur des substrats de nature différente (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes...) serait le mécanisme dominant. Cette réaction est contrôlée par un grand nombre de facteurs (pH, salinité, concentration dans l'eau d'éléments compétiteurs et de ligands dissous, surface spécifique des substrats...). En ce qui concerne la désorption, les travaux réalisés en milieu estuarien montrent que c'est l'augmentation de la salinité qui est le principal facteur, du fait de la formation de complexes très stables avec les ions chlorure ( $Cl^-$ ).

• *Les réactions d'oxydation-réduction* conduisant à la dissolution ou à la précipitation du cadmium

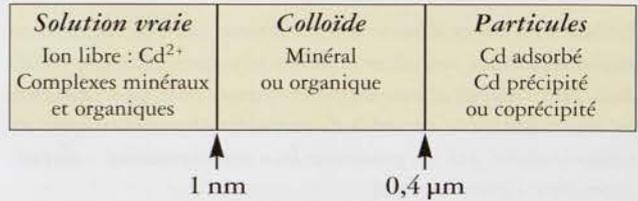
En conditions anoxiques, ce serait plutôt les réactions de solubilisation-précipitation qui contrôleraient la partition dissous-particulaire du cadmium. Par exemple, la présence de sulfures dissous conduit à la précipitation de sulfures, comme  $FeS_2$  (sulfure le plus abondant des milieux anoxiques), avec lesquels coprécipiterait le cadmium. Mais ce n'est pas une généralité du fait des quantités non négligeables d'agents ayant de fortes capacités complexantes (molécules organiques, polysulfures...) que l'on peut rencontrer dans ces milieux privés d'oxygène. La dissolution d'oxydes (de fer ou de manganèse) auxquels le cadmium est associé peut être un mécanisme non négligeable de solubilisation de cet élément dans ce type d'environnement rencontré en milieu estuarien (bouchon vaseux ou colonne sédimentaire).

• *Les réactions d'origine biologique*

Les organismes vivant en milieu aquatique peuvent avoir un rôle direct ou indirect sur le partage du cadmium entre les phases dissoute et particulaire. Par exemple, la bioconcentration du cadmium par le phytoplancton peut être décrite en deux phases : adsorption des complexes ionisés (formes biodisponibles) sur la surface et transport (actif) à travers la membrane vers l'intérieur de la cellule. Quand la concentration des espèces biodisponibles est « élevée » dans le milieu, ces mêmes organismes, pour se protéger, ont la capacité de produire des molécules organiques (exudats) qui forment des complexes dissous non ionisés très stables avec le cadmium, réduisant ainsi sa biodisponibilité. En plus des réactions d'oxydo-réduction vues précédemment, souvent contrôlées par des processus biologiques, la dégradation de la matière organique particulaire par les bactéries est un bon exemple de « processus indirect » qui conduit à la solubilisation du cadmium associé à la fraction organique.

**Spéciation et comportement physicochimique**

Dans les eaux naturelles, le cadmium est présent sous forme dissoute, colloïdale et particulaire. La distinction entre ces trois formes se fait par filtration (et ultrafiltration), elle est fixée, arbitrairement, en fonction de leur taille :



Ce sont différents facteurs physicochimiques et biologiques qui vont contrôler le passage de l'une à l'autre de ces espèces : le pH, le potentiel redox, la salinité, la concentration dans l'eau de divers agents complexants, les caractéristiques sédimentologiques et la nature géochimique des particules. Il est à noter que la plupart des études sur la spéciation du cadmium dans l'environnement résultent de modèles théoriques ou de données expérimentales qui ne correspondent pas toujours aux observations de terrain.

**Le cadmium dissous**

Les formes dissoutes de cet élément en milieu aquatique sont des espèces libres ( $Cd^{2+}$ ) et formées par des associations (complexation) de cadmium avec des composés (ligands ou complexants) minéraux ou organiques.

*Formes inorganiques*

Dans les eaux douces et pour des pH inférieurs à 8,  $Cd^{2+}$  est la forme dominante. Pour des pH supérieurs à 8, le cadmium précipite avec les carbonates. En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, le cadmium forme des complexes très stables avec les chlorures. Pour des salinités faibles, c'est l'espèce  $CdCl^+$  qui domine alors que, en milieu marin, c'est  $CdCl_2$  qui est majoritaire (Long & Angino, 1977). D'autres chlorocomplexes ( $CdCl_3^-$ ) seraient aussi en quantité non négligeable (Mantoura *et al.*, 1978). Des mesures de laboratoire ont confirmé que les deux formes inorganiques les plus stables en milieu aquatique sont le cadmium à l'état libre ( $Cd^{2+}$ ) ou sous forme de chlorocomplexes ( $CdCl^+$ ).

Dans les milieux anoxiques, le cadmium précipite sous forme de sulfure ( $CdS$ ). Mais différents travaux ont montré que l'on peut rencontrer dans des zones très anoxiques (bassins fermés, eaux interstitielles...) des concentrations en cadmium supérieures à celles qui correspondent à leur produit de solubilité avec les sulfures (Boulègue, 1977 ; Boulègue *et al.*, 1979 ; Boulègue, 1983 ; Kremling, 1983 ; Gaillard *et al.*, 1986). Ces résultats pourraient être expliqués par la formation de complexes stables avec des composés organiques ou avec différentes espèces du soufre (polysulfures, thiosulfates, sulfites, soufre colloïdal).

### Formes organiques

Le cadmium est assez peu complexé par les acides organiques simples ou les acides aminés présents dans l'eau de mer (Stumm & Brauner, 1975 ; Valenta *et al.*, 1984), tandis qu'il peut former des complexes très stables avec des composés de type NTA ou EDTA ainsi qu'avec les substances humiques (Ramamoorthy & Kushner, 1975 ; Stevenson, 1976) ou avec des métabolites excrétés par les diatomées marines (Fisher & Fabris, 1982). La capacité de complexation du cadmium avec ces différentes molécules est fonction de leur concentration dans l'eau qui peut être très variable d'un milieu à un autre.

Les eaux marines contiennent moins de substances humiques que les eaux douces et, de plus, les substances humiques en milieu marin ont un pouvoir complexant plus faible (Rashid *et al.*, 1972). Cette variabilité rend difficile la comparaison des résultats obtenus. Mais il ressort qu'en milieu marin, du fait des plus faibles concentrations en agents complexants organiques et des fortes teneurs en chlorures, les formes organiques dissoutes du cadmium ne doivent pas être dominantes. De plus, les complexes organiques du cadmium sont moins stables que ceux d'autres éléments métalliques (Mantoura *et al.*, 1978 ; Musani *et al.*, 1980).

### Le cadmium colloïdal

Les travaux de Sibley et Morgan (1989) indiquent qu'en milieu marin le cadmium s'adsorbe difficilement sur les colloïdes inorganiques. À l'inverse, Santschi *et al.* (1987) notent que cet élément serait surtout associé à des colloïdes inorganiques. Le cadmium peut aussi former des colloïdes avec des molécules de haut poids moléculaire : acides humiques, lipides, polysaccharides, etc. (Stumm & Bilinski, 1973).

Malgré l'importance des formes colloïdales du cadmium dans la compréhension du cycle biogéochimique de cet élément, du fait des difficultés de séparation et d'analyse de cette fraction, peu de travaux ont été effectués sur le sujet, notamment en milieu estuarien, et la plupart sont assez contradictoires.

### Le cadmium particulaire

Le cadmium particulaire issu des continents arrive en milieu estuarien associé à différentes phases d'origine détritique. Son comportement et sa capacité à être remobilisé sont fonction de la forme sous laquelle le cadmium est associé à la phase solide. Dans les matières en suspension et dans les sédiments, il est lié : soit à des minéraux d'origine continentale, produits de l'érosion ; soit à des produits de l'activité biologique (restes d'organismes, pelotes fécales) ; soit à des phases résultant de réactions d'origine diagénétique\* ou à des minéraux authigènes formés dans la colonne d'eau.

En ce qui concerne le type d'association avec les particules, en suivant une classification, très schématique, qui va des formes les moins réactives aux plus réactives (les plus facilement « mobilisables »), le cadmium peut être :

- intégré dans la structure cristalline de minéraux détritiques (bruit de fond géochimique) ;
- lié à une fraction d'origine organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales...);

- précipité ou coprecipité avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures...);

- adsorbé sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse...).

Ce sont ces principaux types d'associations qui contrôlent, en grande partie, le comportement du cadmium particulaire lors du transit estuarien.

En milieu marin, le cadmium peut former avec le phosphate un minéral insoluble, très stable ( $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ) qui serait la forme authigène la plus abondante par rapport au  $\text{CdCO}_3$  qui est moins stable (Sadiq, 1989). Lorsque les conditions deviennent anoxiques, le cadmium précipite sous forme de  $\text{CdS}$  ou coprecipite avec d'autres sulfures métalliques ( $\text{FeS}$ ). Mais ce sont les processus d'adsorption et de désorption qui semblent les plus importants pour le contrôle des concentrations du cadmium dans l'environnement. En milieu marin, les particules présentent des sites préférentiels d'adsorption pour le cadmium (surface des argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes métalliques...). Par rapport à d'autres métaux traces, c'est le cadmium qui s'adsorbe le moins facilement sur les argiles. Il a une bonne affinité pour les oxydes de manganèse néoformés (Guy *et al.*, 1975). Cependant,  $\text{CdCl}_2$  étant l'une des formes dominantes du cadmium dissous en milieu marin, les capacités d'adsorption de cet élément sont réduites du fait de la neutralité de cette espèce et de sa stabilité.

En fonction des environnements étudiés, il existe une variabilité des associations cadmium-particule. Dans certains milieux, le cadmium est lié à la fraction carbonatée des sédiments. Il peut aussi être fortement associé à la matière organique particulaire. Certaines études ont montré une bonne relation entre le cadmium et la fraction organique, alors que d'autres résultats indiquent qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux variables. L'association du cadmium avec la matière organique pourrait être le résultat de processus biologiques plutôt que de phénomènes d'adsorption. En effet, des études en domaine océanique montrent une très bonne corrélation entre les teneurs en phosphates dissous et en cadmium (Boyle *et al.*, 1976 ; Bruland *et al.*, 1978). À la différence d'autres métaux (Fe, Ni, Co, Zn, Cu) qui sont connus pour être utilisés par le phytoplancton, le rôle biologique du cadmium est peu connu. Il pourrait remplacer le zinc dans certaines macromolécules de cellules phytoplantoniques (Price & Morel, 1990). Cette association au cycle des nutriments a aussi été suspectée dans certaines zones côtières (Cossa, 1990 ; Gonzalez *et al.*, 1991b). De plus, cet élément est bioconcentré par les organismes marins (mollusques, poissons...). Cette assimilation aboutit à un enrichissement des apports de cadmium au sédiment par le biais des pelotes fécales et de restes d'organismes.

Par rapport aux autres métaux, le coefficient de distribution  $K_d^*$  du cadmium est l'un des plus faibles, du fait de sa moindre tendance à s'adsorber, de sa stabilité sous forme de chlorocomplexes et de sa désorption rapide lors de son transit estuarien (Van der Weijden *et al.*, 1977).

### Distribution du cadmium dans les différents compartiments du milieu

D'après les données compilées par Nriagu (1980), Cossa & Lassus (1989), à l'échelle globale (fig. 2), c'est la croûte continentale qui est le réservoir contenant le plus de cadmium ( $2,8.10^{13}$  t), ce sont ensuite les eaux océaniques ( $8,5.10^7$  t), les sédiments marins ( $1,4.10^6$  t) et les eaux interstitielles ( $1,3.10^6$  t) qui représentent les réservoirs géochimiques les plus importants. Par rapport à ces réservoirs, l'atmosphère est quantitativement peu importante ( $1,5.10^2$  t). Les teneurs en cadmium au sein d'un même compartiment sont variables et contrôlées par différents facteurs.

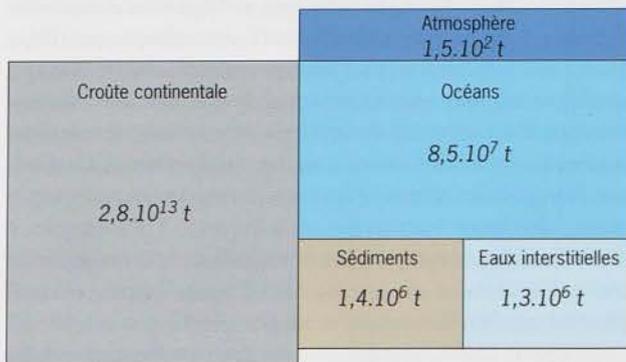


Figure 2 - Distribution de cadmium dans les différents réservoirs géochimiques du milieu.

#### Les eaux du large (tab. 1)

Dans les eaux de surface (à l'exception des zones d'upwelling), du fait de la consommation phytoplanctonique, les concentrations en cadmium sont plus faibles. En profondeur, l'absence de production primaire et la minéralisation de la matière organique se traduisent par une augmentation des teneurs. D'un océan à un autre, les concentrations en cadmium dissous sont variables, aussi bien en surface qu'en profondeur, elles sont contrôlées par :

- le temps de résidence des eaux, ce qui explique la différence entre les concentrations dans les eaux du Pacifique (80 à 110 ng/l) et dans celles de l'Atlantique (20 à 35 ng/l) ;
- des différences dans la production primaire. Par exemple, les teneurs en cadmium sont plus élevées dans les eaux de surface arctiques (7 à 33 ng/l) que dans celles de l'Atlantique (0,2 à 16 ng/l) ou celles du Pacifique (3 à 67 ng/l) ;
- l'influence des activités humaines, très variable en fonction de l'industrialisation des pays bordant les océans.

Dans les mers, les concentrations sont du même ordre que celles mesurées dans les océans et elles sont contrôlées par les mêmes variables.

#### Les eaux côtières et estuariennes (tab. 1)

Dans l'ensemble, les concentrations rencontrées à proximité des côtes sont supérieures à celles des océans. Cette situation met en évidence les apports de cadmium d'origine continentale. Dans les estuaires, les concentrations sont très variables. Au sein d'un même estuaire, on observe de fortes variations spatio-temporelles liées essentiellement à l'hydrodynamique.

Du fait de la nature des bassins versants et de l'importance des apports anthropiques, les concentrations moyennes peuvent être très différentes d'un estuaire à un autre.

#### Les eaux interstitielles (tab. 1)

Dans la plupart des zones côtières, les concentrations dans les eaux interstitielles peuvent atteindre quelques centaines de nanogrammes par litre. En fonction des sites et des profondeurs échantillonnées, les concentrations en cadmium dissous sont très variables. Par exemple, dans des carottes effectuées dans le Saint-Laurent (Gobeil *et al.*, 1987), les concentrations varient de 582 ng/l, dans les niveaux oxygènes, à des teneurs inférieures 5,6 ng/l dans les horizons réduits (où il n'y a plus d'oxygène libre).

En milieu océanique, les résultats issus de carottes prélevées dans l'océan Pacifique indiquent des concentrations moyennes plus faibles.

#### Les sédiments et la matière en suspension (tab. 2)

Les teneurs en cadmium dans la phase solide varient selon la nature géochimique et l'origine des particules.

Dans les sédiments marins, de granulométrie fine, la teneur moyenne en cadmium est de l'ordre de 0,2 µg/g (Chester & Aston, 1976). En zone côtière, les concentrations dans les sédiments peuvent être très différentes car, en plus de la nature des particules, dans des régions très industrialisées, les apports d'origine anthropique vont augmenter de façon notable les teneurs en cadmium. Ces concentrations varient de 0,05 µg/g à plusieurs microgrammes par gramme. Dans la baie de Marennes-Oléron et l'estuaire de la Charente, les teneurs dans les sédiments sont de l'ordre de 0,4 µg/g. L'étude de carottes dans cette zone a montré qu'une augmentation de teneurs au cours du temps pouvait être expliquée par l'impact des activités industrielles (Gonzalez, 1988).

Les concentrations dans la matière en suspension (MES) sont aussi très variables. Dans l'estuaire de la Gironde, Boutier *et al.* (1989) ont mis en évidence une diminution amont-aval des teneurs en cadmium dans les particules, lesquelles sont comprises entre 0,24 et 0,46 microgramme par gramme. Au large, ces auteurs ont mesuré de teneurs très élevées dans les suspensions, correspondant essentiellement à des particules d'origine planctonique. De même, Martin & Broenkow (1975) ont mis en évidence des concentrations de l'ordre de 20 µg/g dans du matériel en suspension d'origine planctonique issu du Pacifique.

#### La matière vivante

Les niveaux de concentration rencontrés sont très variables d'un organisme à un autre et, au sein d'une même espèce, il existe une grande variabilité liée au cycle saisonnier, à l'âge des individus et à l'environnement dans lequel l'organisme se développe. La concentration que l'on mesure dans la matière vivante est le résultat de trois processus : assimilation (active et/ou passive) - stockage - excrétion.

Différentes études indiquent que le cadmium est bioconcentré mais n'est pas biomagnifié\* le long du réseau trophique (Bryan, 1984 ; Fowler, 1990 ; Miramand *et al.*, 1998).

Tableau 1 - Les concentrations de cadmium dans la phase dissoute (ng/l).

Eaux du large	Atlantique	20-35	Nriagu (1980)	
	Pacifique	80-110	"	
Eaux de surface	Arctique	7-33	Cossa & Lassus (1989)	
	Atlantique	0,2-16	"	
	Pacifique	3-67	"	
Eaux côtières et estuaires	Baie de Marennes-Oléron	13-23	Gonzalez <i>et al.</i> (1991b)	
	Gironde	10-393	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> (1987), Boutier <i>et al.</i> (1989)	
	Loire	11-61	Boutier <i>et al.</i> (1993)	
	Rhône	48 (moyenne)	Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> (1987)	
	La Seine :	à Poses	5-73	Cossa <i>et al.</i> (1994)
		l'estuaire <sup>(1)</sup>	5-202	J.-F. Chiffolleau (communication personnelle)
		Escaut	450 (maximum)	Valenta <i>et al.</i> (1986)
		Hudson	618 (maximum)	Klinkhammer & Bender (1981)
Eaux interstitielles	Saint-Laurent	6-582	Gobeil <i>et al.</i> (1987)	
	Fjord	< 10	Westerlund <i>et al.</i> (1986)	
	Pacifique équatorial	112-267	Klinkhammer <i>et al.</i> (1982)	
	Marge californienne	12-280	McCorle & Klinkhammer (1991)	
	Baie de Marennes-Oléron	4-170	Gonzalez (1992)	
	Vasière Ouest-Gironde	60-400	"	

(1) Ensemble des campagnes réalisées dans le cadre du programme Seine-Aval.

Tableau 2 - Les concentrations de cadmium dans la phase particulaire (µg/g).

Sédiments	Teneur moyenne (sédiments marins)	0,2	Chester & Aston (1976)
	Baie de Marennes-Oléron	0,19-0,41	Gonzalez <i>et al.</i> (1991b)
	Seine <sup>(1)</sup>	0,5-10	
Matières en suspension	Gironde	0,24-0,46	Boutier <i>et al.</i> (1989)
	Loire	0,4-1,53	"
	Seine <sup>(2)</sup>	0,3-7,2	J.-F. Chiffolleau (communication personnelle)
	Baie de Marennes-Oléron	0,32-1,15	Gonzalez <i>et al.</i> (1991b)
	Rhin	32 (moyenne)	Van der Weijden & Middelburg (1989)
	Saint-Laurent	2,2	Cossa & Poulet (1978)
	Matériel d'origine planctonique	20	Martin & Broenkow (1975)

(1) Cellule antipollution de la Seine; (2) Ensemble des campagnes réalisées dans le cadre du programme Seine-Aval.

### Techniques d'échantillonnage et d'analyse des éléments traces

La mesure des contaminants métalliques (notamment sous forme dissoute) en milieu estuarien est rendue très difficile du fait de leur présence à l'état de trace dans un milieu aqueux riche en éléments majeurs (sels). Les problèmes à résoudre sont :

- les limites de détection ;
- la contamination possible de l'échantillon lors des phases de prélèvement, de conditionnement et de conservation ;
- l'effet de matrice.

La qualité des résultats dépend de toutes les étapes qui précèdent la mesure. Les premières étapes (prélèvement, filtration, stockage) sont réalisées en utilisant du matériel adapté

(bouteilles de prélèvement, pompes, systèmes de filtration, filtres, flacons de stockage) constitué de matériaux inertes et non contaminants. Tout le matériel qui sera en contact avec l'échantillon est préalablement lavé et décontaminé par des techniques de nettoyage et de conditionnement ultrapropropres. L'analyse repose sur l'utilisation de techniques très sensibles. En ce qui concerne la mesure des concentrations dans la phase dissoute, il faut souvent mettre en œuvre des techniques « d'extraction-concentration » préalablement à l'analyse. À l'heure actuelle, la plupart de toutes ces opérations sont effectuées dans des « salles blanches ».

Dans le tableau 3 sont présentées quelques données concernant différents niveaux de la chaîne trophique. Ces données sont issues de la synthèse réalisée par Cossa & Lassus (1989) et des travaux de Miramand *et al.* (1998), notamment en ce qui concerne l'estuaire de la Seine.

Tableau 3 - Quelques niveaux de concentration de cadmium dans différents organismes marins ( $\mu\text{g/g}$ , poids sec).  
D'après Cossa & Lassus (1989), Miramand *et al.* (1998).

Plancton	Méditerranée (large)	0,4-4,6	
	Méditerranée (Adriatique)	0,3-11	
	Atlantique (large)	0,4-24	
	Mer du Nord	1,6-7,8	
	Estuaire de la Seine (diatomées)	0,2-13,3	
Copépodes	Méditerranée	0,6-6,4	
	Mer du Nord	3,2	
	Loire	0,4-11	
	Estuaire de la Seine	0,5-7,6	
Mysidacés	Loire	0,063-0,15	
	Estuaire de la Seine	0,13-0,38	
Moules	Méditerranée	0,4-13,8	
	Atlantique	0,1-6,2	
	Mer du Nord	0,3-11	
	Pacifique	0,1-7,7	
	Baie de Marennes	> 4	
	Baie de Seine	2-4	
Huîtres	Baie de Morlaix	0,7-5,4	
	Loire	0,4-4,4	
	Baie de Marennes	0,4-22,2	
	Bassin d'Arcachon	0,7-8,5	
	Baie de Seine	6-12	
Poissons	Foies de sole :		
	Baie de Marennes	0,07-0,83	
	Arcachon	0,03-0,26	
	Foies de flet :		
	Loire	0,03-0,56	
	Hourtin	0,01-0,07	
	Baie de Seine	0,07-1,83	
Mammifères marins	Dauphin :	Muscle	0,04
		Foie	5,04
		Rein	10,64

## Chapitre II

### Échanges et flux

Les apports d'origines continentale et atmosphérique sont les principales sources de cadmium pour l'océan. Le flux de cadmium d'origine anthropique vers l'atmosphère est presque dix fois plus élevé que celui d'origine naturelle (volcanisme principalement). La colonne sédimentaire peut être une source importante de cadmium dissous.

La mobilité du cadmium entre les principaux réservoirs géochimiques est illustrée par la figure 3.

#### Échanges atmosphère-continent-océan

À l'heure actuelle, les émissions d'origine anthropique vers l'atmosphère ( $7,5 \cdot 10^3$  t/an) peuvent être jusqu'à dix fois plus élevées que celles d'origine naturelle, essentiellement liées à l'activité volcanique (Elbaz-Poulichet, 1988).

Les quantités de cadmium, issu de l'atmosphère, se déposant en milieu marin sont très variables localement et difficiles à évaluer. De plus, la présence de zones côtières plus ou moins industrialisées est déterminante dans l'importance des flux de l'atmosphère vers l'océan. Par exemple, ces flux varient de  $194 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{an}$  pour les côtes belges (Baeyens *et al.*, 1984) à  $0,35 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{an}$  dans le Pacifique Nord, en zone tropicale (Buat-Ménard, 1986).

Globalement, les apports de cadmium d'origine atmosphérique sont compris entre  $2 \cdot 10^3$  et  $4 \cdot 10^3$  t/an (Soudine, 1989).

#### Échanges continent-océan

Les fleuves représentent la source principale de cadmium pour l'océan. Les apports fluviaux totaux de cadmium sous forme dissoute sont compris entre  $0,4 \cdot 10^3$  et  $7 \cdot 10^3$  t/an (Cossa & Lassus, 1989), et de l'ordre de  $15 \cdot 10^3$  t/an en ce qui concerne les apports particulaires (Soudine, 1989).

Ces apports sont très variables d'un fleuve à un autre. Ils dépendent du degré de contamination du fleuve, de la géologie et de la géomorphologie du bassin versant.

L'importance des estuaires est présentée page 20 et dans le chapitre III.

#### Échanges colonne d'eau-sédiments

Les échanges entre ces compartiments, qui représentent les réservoirs géochimiques dans lesquels les quantités de cadmium sont les plus importantes après la croûte continentale, sont d'une grande importance sur le cycle de cet élément.

Le cadmium est un élément dont la concentration, dans la colonne d'eau, est beaucoup plus élevée dans la phase particulaire que dans la phase dissoute; ainsi, le flux particulaire induit par la sédimentation est quantitativement le plus important dans le sens colonne d'eau-sédiments. Vers la colonne d'eau, le flux de cadmium, s'il existe, se fera essentiellement sous forme dissoute, induit par la diffusion moléculaire et des phénomènes de transport physiques et/ou biologiques. Ce flux sera, en grande partie, directement lié au comportement diagénétique du cadmium dans les sédiments. La plupart des données indiquent que le cadmium est solubilisé en zone oxisse dans les premiers millimètres de la colonne sédimentaire, lors de la dégradation de la matière organique. Les profils obtenus se caractérisent par des concentrations en cadmium dissous qui sont maximales au niveau de l'interface et qui diminuent rapidement avec la profondeur. Les gradients de concentration induits par ces réactions diagénétiques vont se traduire par un flux de cadmium dissous vers la colonne d'eau et vers les niveaux profonds où, les conditions devenant réductrices, le cadmium peut précipiter sous forme de sulfure.

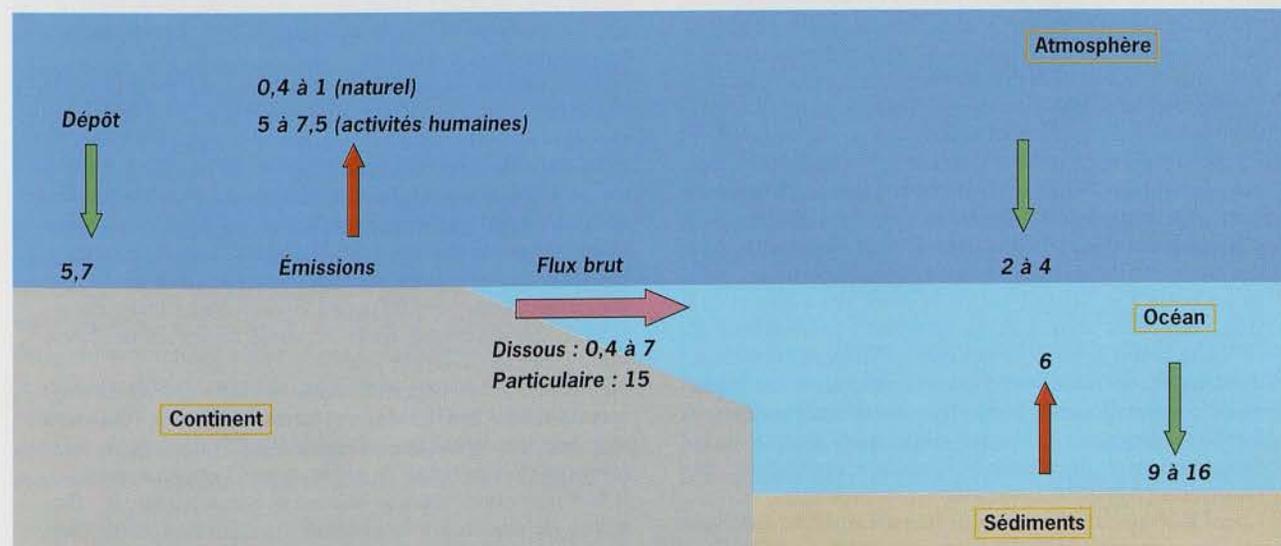


Figure 3 - Flux de cadmium entre les principaux réservoirs géochimiques (exprimés en  $10^3$  t/an). D'après les synthèses réalisées par Simpson (1981), Cossa & Lassus (1989).

Les flux de cadmium dissous vers la colonne d'eau sont très variables d'une région à une autre, notamment en zone littorale, et, pour un même site, ils peuvent varier au cours du temps. Ils sont proportionnels au gradient de concentration à l'interface et à l'importance d'autres phénomènes de transport d'origine biologique ou physique. À titre d'illustration, quelques résultats (tab. 4) montrent la variabilité des flux à l'interface, fonction des milieux de dépôt et du degré de contamination des sédiments. Le manque de données ne permet pas de dégager de tendance générale, mis à part qu'en milieu océanique, du fait des plus faibles flux de matière organique vers les sédiments, les flux diffusifs de cadmium sont plus faibles.

Tableau 4 - Flux diffusifs de cadmium, des sédiments vers la colonne d'eau.

Flux (ng/cm <sup>2</sup> .an)	Environnement
1,7 à 2,3	Sédiments marins oxiques du Pacifique <sup>(1)</sup>
15	Sédiments côtiers (baie de Villefranche) <sup>(2)</sup>
45 à 53	Fjord <sup>(3)</sup>
138	Sédiments estuariens du Saint-Laurent <sup>(4)</sup>
0 à 164	Sédiments côtiers anoxiques <sup>(5)</sup>
1 800 à 10 200	Sédiments contaminés <sup>(6)</sup>
61 à 231	Baie de Marennes-Oléron <sup>(7)</sup>
57	Vasière Ouest-Gironde <sup>(7)</sup>

(1) Klinkhammer et al., 1982; (2) Gaillard et al., 1986; (3) Westerlund et al., 1986; (4) Gobeil et al., 1987; (5) Elderfield et al., 1981; (6) Skei & Naes, 1989; (7) Gonzalez, 1992.

Les flux particuliers (tab. 5) sont tout aussi variables, notamment dans les zones littorales où les différences dans la nature des particules et la proximité de sources continentales induisent ces variations.

Il est à noter que l'importance du recyclage du cadmium dans les sédiments varie d'un site à un autre. Par exemple (tab. 4 et 5), d'après les flux particuliers et dissous, dans la baie de Villefranche, 15 % du cadmium intégrant la colonne sédimentaire est retourné dans la colonne d'eau, tandis que dans le Saint-Laurent ce pourcentage est de l'ordre de 80 %. Cette disparité peut résulter de différences dans la nature des associations géochimiques du cadmium particulaire qui sédimente ou des conditions physicochimiques régnant dans la colonne sédimentaire.

Tableau 5 - Flux particuliers de cadmium, de la colonne d'eau vers les sédiments.

Flux (ng/cm <sup>2</sup> .an)	Environnement
1	San Clemente basin (PF californienne) <sup>(1)</sup>
70	Mer Baltique <sup>(2)</sup>
100	Estuaire (Long Island Sound) <sup>(3)</sup>
750	Zone portuaire (Long Island Sound) <sup>(3)</sup>
100	Baie de Villefranche <sup>(4)</sup>
173	Estuaire du Saint-Laurent <sup>(5)</sup>
200	Bassin de Santa Barbara <sup>(6)</sup>
1 200	Débouché de l'estuaire de la Charente <sup>(7)</sup>
450	Baie de Marennes-Oléron <sup>(8)</sup>
105	Vasière Ouest-Gironde <sup>(8)</sup>

(1) Bertine & Goldberg, 1977; (2) Erlenkeuser et al, 1974; (3) Lyons & Fitzgerald, 1980; (4) Gaillard et al, 1986; (5) Gobeil et al, 1987; (6) Bruland et al, 1973; (7) Gonzalez et al, 1991a; (8) Gonzalez, 1992.

## Toxicité du cadmium

Contrairement à de nombreux métaux (Cu, Zn, Fe, Co...), le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Par contre, le cadmium se range parmi les métaux les plus toxiques pour les organismes. À de très fortes concentrations comprises entre 1 et 10 mg.l<sup>-1</sup>, soit 20 000 à 200 000 fois supérieures à celles normalement rencontrées dans le milieu marin côtier, il provoque à court terme la mort des individus expérimentalement exposés. Ces concentrations ne se rencontrent jamais dans les milieux marins, même les plus contaminés. Les espèces marines peuvent se classer suivant leur sensibilité au cadmium de la façon suivante: crustacés > mollusques - annélides > poissons. Les effets sublétaux (qui ne provoquent pas la mort des individus mais des dysfonctionnements métaboliques ou physiologiques) sont expérimentalement observables pour des concentrations encore relativement importantes comprises entre 1 et 50 µg.l<sup>-1</sup> selon la durée des expérimentations. Ces effets portent sur de nombreux paramètres physiologiques qui dépendent des espèces testées et des conditions expérimentales. Parmi ceux-ci, on peut noter l'apparition d'anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire, notamment chez les mollusques bivalves et les échinodermes, et des retards de croissance, notamment chez les espèces phytoplanctoniques.

Chez l'homme, le phénomène de toxicité aiguë du cadmium est connu depuis 1950 sous le nom de syndrome d'Itai-Itai

défini par l'association d'une insuffisance rénale avec ostéoporose (déminéralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (déminéralisation et déformation des os). Son nom provient des cris poussés par les malades, riziculteurs âgés de 40 à 60 ans, du bassin de la rivière Jintsu au Japon, intoxiqués par l'eau de boisson et la consommation de riz contaminés par les rejets d'une usine de métaux non ferreux. Depuis cet épisode, aucun autre cas de cette pathologie n'a été observé dans le monde.

Le cadmium est un poison cumulatif, on estime que 5 % du cadmium ingéré par l'homme est réellement absorbé, un tiers du cadmium total de l'organisme se concentre dans les reins avec une demi-vie biologique de 20 ans. Les premiers signes d'intoxication humaine (dans le cas d'un empoisonnement chronique) consistent en un dysfonctionnement rénal, se traduisant par une décroissance de l'absorption tubulaire des protéines. La concentration critique dans le cortex rénal serait de 200 µg.g<sup>-1</sup> de poids sec. Cette concentration serait atteinte après 50 ans d'ingestion de 200 à 400 µg de cadmium par jour.

Le JECFA (Joint Expert Committee for Food Additives) comité mixte FAO/OMS, a recommandé, chez l'homme, une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7 µg de cadmium par kilogramme de poids corporel et par semaine. Il faut noter que, outre la boisson et la nourriture, le tabagisme est une source importante de cadmium notée dans toutes les études épidémiologiques.

## Chapitre III

### Le cadmium dans l'estuaire de la Seine

*La Seine fait partie des estuaires mondiaux les plus contaminés par le cadmium. La majorité des apports proviennent de l'amont (agglomération parisienne). Au sein de l'estuaire, les concentrations sont très variables. Cette variabilité est surtout due à des processus naturels mais aussi à des rejets industriels ponctuels.*

*Le comportement du cadmium au cours du transit estuarien est caractérisé par une remobilisation (formation de chlorocomplexes dissous) dans la zone de mélange eau douce - eau salée. Il n'a pas été observé de fraction significative de cadmium sous forme colloïdale. Les flux entrants se font essentiellement sous forme particulaire (90 %), tandis que les flux à la mer se font sous forme dissoute (de 80 à 90 %).*

*Le cadmium est bioconcentré par les organismes vivants dans l'estuaire mais il n'est pas biomagnifié le long du réseau trophique.*

#### Évaluation de la contamination

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les concentrations en cadmium sont très variables dans l'espace comme dans le temps. Cette variabilité est surtout due à des phénomènes naturels tels que la solubilisation intense de cadmium associé aux particules dans la zone de mélange eaux douces - eaux salées. Il s'ensuit une élévation des concentrations en cadmium dissous et une baisse des concentrations en cadmium particulaire de l'amont vers l'aval. Épisodiquement, il a été observé des augmentations ponctuelles des concentrations en cadmium dissous, que l'on a attribuées à des rejets industriels accidentels. La variabilité temporelle est due en grande partie au régime hydrologique de la Seine : les crues drainent généralement un matériel particulaire appauvri en cadmium et les quantités d'eau douce en excès jouent le rôle de diluant du cadmium dissous arrivant de l'amont. D'autre part, il existe une variabilité saisonnière des concentrations, qui se manifeste par une augmentation de cadmium particulaire en période printanière, avec diminution concomitante des concentrations en cadmium dissous, ce phénomène étant expliqué par l'incorporation de cadmium dissous par le phytoplancton d'eau douce.

Par conséquent, nous évaluerons la contamination grâce à des fourchettes de concentrations. Le tableau 6 prend en compte toutes les concentrations mesurées au cours du programme Seine-Aval pendant la période 1994-1998, à l'occasion de l'étude pilote des apports en contaminants à Poses entre 1990 et 1992 (Cossa *et al.*, 1994) et, enfin, lors du suivi de la contamination effectué par la cellule antipollution de la ville de Rouen pendant les années quatre-vingt-dix. Ce tableau fait la distinction entre les teneurs à Poses (eaux douces) et les teneurs dans la région aval, siège des échanges entre phases dissoute et particulaire. Dans cette région, les

concentrations dans le bouchon vaseux sont moyennées dans la gamme de salinité 5-30 et l'intensité de la désorption est caractérisée par le maximum de cadmium dissous observé dans la même gamme de salinité.

Tableau 6 - Niveau de contamination de l'estuaire de la Seine par le cadmium (Cd D : Cd dissous, Cd P : Cd particulaire).

	Région amont (Poses)		Région aval (zone de mélange)	
	Cd D (ng/l)	Cd P (mg/kg)	Max Cd D (ng/l)	Cd P (mg/kg)
1990-1992	5-73	2,8-7,2	202	1,7
1994-1998	5-87	1,3-12	82-127	0,8-1,5

Le tableau 6 montre que les concentrations en cadmium à l'amont n'ont pas évolué d'une manière significative au cours des dix dernières années. Par contre, on observe une baisse des niveaux du cadmium dissous dans le bouchon vaseux. Cette évolution est attribuable à l'arrêt au début de l'année 1993 des rejets de phosphogypses, sous-produits de l'industrie de l'acide phosphorique très enrichis en cadmium, dans la région du Havre.

Dans le but de comparer la contamination de la Seine avec celle d'autres estuaires, nous avons choisi de présenter dans le tableau 7, d'une part, des estuaires non industrialisés (Amazone, Léna) qui peuvent nous éclairer sur les minima de concentrations observables et, d'autre part, des estuaires européens ou nord-américains plus ou moins contaminés et de taille variable.

Il faut toujours rester très prudent dans les comparaisons d'un site à l'autre. En effet, d'une part, les études ont été menées à des époques différentes, parfois très éloignées, et dans le domaine de la chimie marine, les techniques de mesure ont considérablement évolué au cours des vingt dernières années. D'autre part, la plupart des études sont ponctuelles (une campagne sur quelques jours) alors que d'autres, comme l'étude pilote de Poses, concernent un suivi pluriannuel. Enfin, à technique et stratégie égales, il est toujours difficile en comparant des concentrations sur différents sites d'en tirer des conclusions très fortes. En effet, si on compare par exemple les estuaires de la Gironde et de la Seine, on conclura, à l'observation du maximum de cadmium dissous, que la Gironde est beaucoup plus contaminée que la Seine par le cadmium. La lecture des concentrations en cadmium particulaire dans le bouchon vaseux nous donne l'information inverse. L'explication réside dans la différente nature des particules estuariennes concernées : les particules de la Seine sont beaucoup plus riches en carbonates et en matières organiques que celles très argileuses de la Gironde. Il en résulte des comportements et spéciations différents.

Tableau 7 - Concentration en cadmium dans différents fleuves et estuaires (Cd D : Cd dissous, Cd P : Cd particulaire).

	Région amont		Région aval (zone de mélange)		Référence
	Cd D (ng/l)	Cd P (mg/kg)	Max Cd D (ng/l)	Cd P (mg/kg)	
Amazone	50				Boyle <i>et al.</i> , 1982
Léna	3-12		34		Guieu <i>et al.</i> , 1996
Mississippi	18-20		33		Shiller & Boyle, 1991
Saint-Laurent	11-16	0,3-5	25	0,2-0,5	Cossa, 1990
Loire	24	1,5	60	0,47	Boutier <i>et al.</i> , 1993
Gironde (1984-1985)	20-100	6-14	400	1	Jouanneau <i>et al.</i> , 1990
Gironde (1994)	40-70	1,8-7	130	0,53	Kraepiel <i>et al.</i> , 1994
Rhône (1995)	5-38	0,2-1,5			Thomas & Huang, 1996
Rhône (1996)		55	0,8		Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> , 1996
Escaut	20	8,8	90	3,7	Baeyens, 1998
Èbre	40	5,8			Guieu <i>et al.</i> , 1991

En retenant les critères énoncés dans les tableaux 6 et 7 pour caractériser la contamination des estuaires, on peut souligner que :

- les concentrations dans la Seine à Poses (dissoutes et particulaires) sont, en moyenne, supérieures aux teneurs les plus basses décrites dans la littérature. Elles sont beaucoup plus fortes que les teneurs rencontrées dans l'estuaire de la Loire qui peut être considéré comme exemple d'estuaire européen peu contaminé;

- les mesures à Poses sont dans la même gamme que celles de la Gironde ou de l'Escaut, estuaires connus pour leur contamination par le cadmium;

- les teneurs en cadmium particulaire du bouchon vaseux de la Seine sont très élevées par rapport celles à d'autres estuaires. Seul l'Escaut a des niveaux plus élevés;

- le maximum de cadmium dissous observé dans la zone de mélange eau douce-eau salée est très élevé en comparaison de ceux de la Léna ou de la Loire. Sur les cinq dernières années, il est du même ordre de grandeur que celui qui a été mesuré dans la Gironde.

L'estuaire de la Seine fait donc partie des estuaires les plus contaminés par le cadmium.

### Spéciation et comportement dans l'estuaire

Depuis 1991, sept campagnes de prélèvement ont été réalisées. L'un de leurs objectifs communs était l'étude de la variabilité temporelle de la distribution du cadmium le long de l'estuaire et, notamment, dans la zone de mélange eau douce-eau salée.

La caractéristique principale de cette distribution est la courbe en cloche de cadmium dissous observée sur tous les profils, et centrée sur la région de salinité 15-20. Cette solubilisation est attribuable à la présence des chlorures (Cl<sup>-</sup>) de l'eau de mer, qui forment avec le cadmium des complexes dissous très stables. On assiste à un enrichissement en cadmium de la phase dissoute dès les premiers points de salinité (fig. 4) avec appauvrissement concomitant de la phase particulaire (fig. 5). Cependant, dans la gamme de salinité 15-20, les particules sont relativement épuisées en cadmium disponible pour les chlorures. On assiste donc à une phase de

dilution simple entre les eaux riches en cadmium dissous de la région des salinités intermédiaires et les eaux de mer pauvres en cadmium.

Ce phénomène, appelé « remobilisation du cadmium », est généralement observé en estuaire. Le lecteur pourra à ce sujet consulter les articles sur la Gironde ou la Loire (Boutier *et al.*, 1993; Kraepiel *et al.*, 1997). Cependant, le profil de cadmium - salinité observé en mai 1998 (fig. 4) semble échapper à ce phénomène. En fait, cette étude a été réalisée dans des conditions de turbidité très faible dans l'estuaire (ce qui est assez rare dans cet environnement). La remobilisation n'a pas eu lieu faute de stock de cadmium particulaire disponible.

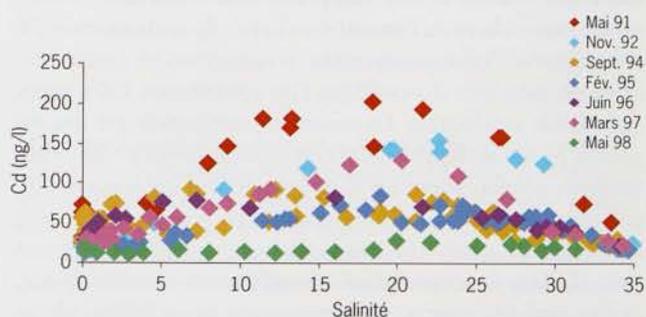


Figure 4 - Distribution du cadmium dissous dans l'estuaire de la Seine en fonction de la salinité de 1991 à 1998.

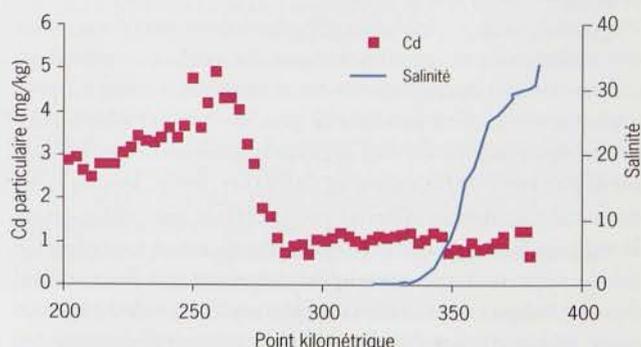


Figure 5 - Distribution du cadmium particulaire dans l'estuaire de la Seine en juin 1996.

Depuis septembre 1994 (fig. 4), dans la zone de dilution (salinités > 20), les niveaux de concentration en cadmium dissous, à salinité égale, sont du même ordre de grandeur (à part le cas de mai 1998). Les niveaux supérieurs enregistrés en 1991 et 1992 sont attribuables aux rejets de phosphogypses riches en cadmium dans la région du Havre. Cette source de cadmium mobilisable s'ajoutait à cette époque aux apports de l'amont, donnant des niveaux de cadmium dissous très élevés autour de la salinité 30 (de l'ordre de 120 ng/l) en comparaison avec les années suivantes (de l'ordre de 50 ng/l à la même salinité entre 1994 et 1997). Du fait du temps de résidence important des particules dans la zone du bouchon vaseux de l'estuaire, il se produit un brassage conduisant à une homogénéisation des particules dans cette région. Ainsi, le profil de cadmium particulaire en fonction de la salinité ne reflète pas les phénomènes de remobilisation observés en phase dissoute (fig. 5). Cependant, on peut observer qu'il existe deux familles de particules : les particules amont riches en cadmium (de 3 à 5 mg/kg) et les particules aval relativement épuisées en cadmium (environ 1 mg/kg). Enfin, l'élévation des concentrations en cadmium particulaire autour du point kilométrique 269 (pk 260) n'est pas attribuable à un phénomène naturel d'enrichissement mais à la présence de rejets industriels de cadmium dans la région rouennaise. Ces rejets, clairement mis en évidence dans la phase dissoute au cours de la même campagne de juin 1996 (fig. 6), auraient pour origine des effluents contaminés provenant d'usines aujourd'hui désaffectées ou de stockages à terre de sous-produits mal contrôlés (phosphogypses). Il semble que cette contamination accidentelle, qui a pu être partiellement à l'origine des niveaux très élevés observés par le passé, soit aujourd'hui contenue.

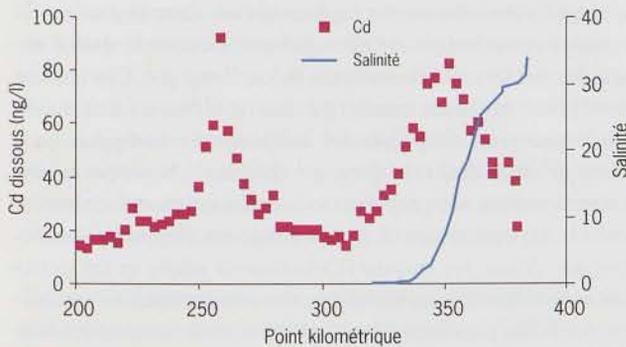


Figure 6 - Distribution du cadmium dissous dans l'estuaire de la Seine en juin 1996.

Une étude plus fine de la distribution de cadmium (fig. 7) nous a incité à considérer, en plus de la phase dissoute et de la phase particulaire, la phase colloïdale. Elle est composée en partie de macromolécules organiques (de type acides humiques) et d'oxydes métalliques (de type oxydes de fer). C'est une phase très dynamique, qui a tendance à disparaître par coagulation et floculation. Les métaux traces peuvent être associés à cette phase, ce qui peut modifier leur comportement.

Conformément à ce qui a été observé dans l'estuaire de la Gironde (Kraepiel *et al.*, 1997) et contrairement à ce qui était envisagé, ou plus ou moins marqué, dans d'autres travaux, il n'a pas été noté de quantité significative de cadmium dans la phase colloïdale, alors que celle-ci contenait parfois 50 % du fer « dissous ».

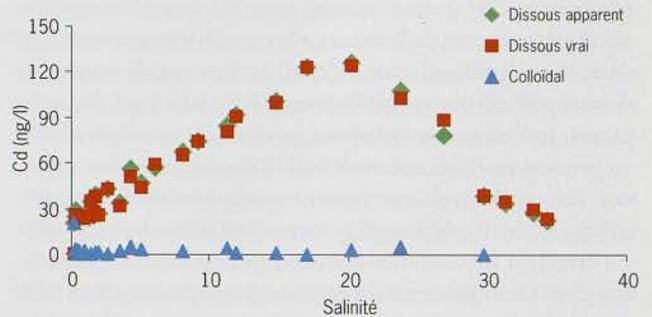


Figure 7 - Spéciation du cadmium en phase dissoute dans l'estuaire de la Seine. Le dissous apparent correspond à la fraction < 0,4 µm ; le dissous vrai correspond à la fraction inférieure à 10 000 daltons ; le colloïdal correspond à la différence.

### Flux et apports intra-estuariens

Actuellement, les apports en cadmium à l'estuaire de la Seine proviennent majoritairement de l'amont. Ils sont attribués en grande partie aux rejets de l'agglomération parisienne. Ceci marque une différence avec un passé récent où l'industrie des phosphates, très développée en Basse-Seine, rejetait abondamment son sous-produit directement en aval de Rouen ou au large du Havre dans la baie de Seine. Ces rejets, qui ont maintenant à peu près disparu, ont été enregistrés par le RNO (Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin) dans le cadre duquel les teneurs en micropolluants sont mesurées dans la chair des moules, chaque trimestre, depuis la fin des années soixante-dix (fig. 8). Ainsi, il apparaît que, depuis l'arrêt des déversements de phosphogypses à la fin de l'année 1992, les concentrations en cadmium des moules ont très rapidement chuté, ce qui est cohérent avec la distribution du cadmium dissous dans l'estuaire (fig. 4) qui montre le même type de diminution des teneurs.

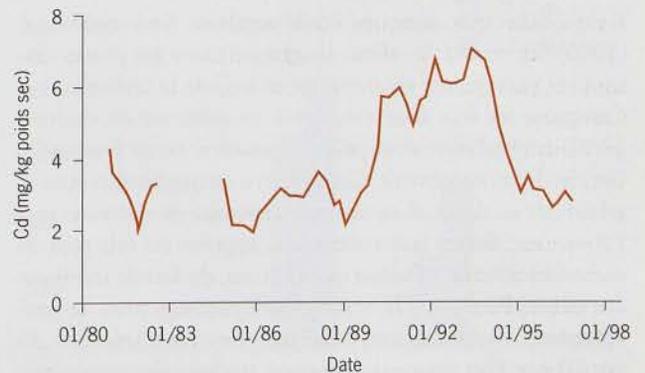


Figure 8 - Concentration en cadmium dans les moules de la digue nord du port du Havre (données RNO). Chaque point représente la moyenne des 4 derniers trimestres.

Les flux bruts\* (flux entrant) de cadmium à l'estuaire ont été évalués lors de l'étude pilote (Cossa *et al.*, 1994) : de 0,2 à 0,3 t de cadmium dissous par an, et 2,2 à 2,8 t de cadmium particulaire par an, ce qui porte le total à 2,5 à 3 t par an, dont 90 % sous forme particulaire. Ceci illustre la dominance de cette forme dans les eaux douces.

Le programme européen Fluxmanche II, de même que le programme Seine-Aval se sont attachés à estimer les flux nets\* (flux sortant de l'estuaire) de contaminants en estuaire de Seine (Chiffolleau *et al.*, 1999). Le flux net de cadmium dissous a été estimé par différentes méthodes à  $4 \pm 0,5$  tonnes par an. Le flux net de cadmium particulaire peut être estimé en prenant un débit solide de 600 000 t de particules transitant dans la Seine et une concentration en cadmium des particules expulsées de 1 mg/kg (teneur moyenne des particules du bouchon vaseux). On évalue ainsi un flux de l'ordre de 0,6 t/an. Ceci donne un flux net total de 4,5 t/an, dont 80 à 90 % sous forme dissoute, ce qui illustre bien le phénomène de remobilisation évoqué plus haut.

La comparaison entre les flux entrant et sortant montre un excès de l'ordre de 1,5 tonne par an entre la sortie et l'entrée. Cet excès est tout à fait explicable par les rejets appréhendés en aval de la région rouennaise. Cependant, les évaluations de flux revêtent assez d'imprécisions pour ne pas conclure trop hâtivement à la quantification d'un rejet. En effet, les flux d'entrée et de sortie n'ont pas été estimés à la même époque. Comme les flux sont très liés aux débits annuels liquides et solides du fleuve, et que les années 1994-1995 correspondant à l'étude des flux nets ont été des années très humides, il n'est pas surprenant de trouver un excès en sortie. De plus, l'estimation des flux nets dissous est basée sur une technique d'extrapolation de droites de dilution observées en deux périodes de l'année ; elle risque donc de donner une importance particulière à des périodes très courtes sur l'année, ce qui entraîne une incertitude sur le résultat. Nous recommandons donc de ne retenir que l'ordre de grandeur des flux :

**Flux de cadmium total entrant  
dans l'estuaire de la Seine :**

**3 à 5 tonnes par an,**

**10 % entrent dans l'estuaire sous forme dissoute,  
90 % en ressortent sous cette même forme.**

Il est à noter que, dans une étude similaire, Jouanneau *et al.* (1990) ont trouvé la même proportion entre les phases dissoute et particulaire en amont et en aval de la Gironde.

Comparer les flux d'un estuaire à un autre est un exercice périlleux et relativement peu intéressant si on ne fixe pas les limites du raisonnement. Comme on a vu que les flux étaient très reliés au débit, il ne sera pas étonnant de constater que l'Amazone, fleuve non contaminé, apporte 50 fois plus de cadmium dissous à l'océan que la Seine, du fait de son énorme débit. Pourtant, la Seine pose beaucoup plus de problèmes de contamination par le cadmium que l'Amazone, du fait (i) que l'on rencontre dans son panache des concentrations supérieures à 100 ng/l alors que, dans l'Amazone, elles ne dépassent pas les 40 ng/l, et (ii) que la Seine se déverse dans la Manche, mer de faible volume sur laquelle la Seine a une influence importante.

### Concentration dans les réseaux trophiques

Dans le cadre du programme Seine-Aval, le flet (*Platichthys flesus*) et le bar (*Dicentrarchus labrax*) ont été choisis comme espèces pilotes pour évaluer les processus de contamination au sein des réseaux trophiques benthiques\* et pélagiques\* de l'estuaire.

En complément, de nombreuses mesures ont été réalisées sur d'autres espèces et dans d'autres zones adjacentes de l'estuaire (vasières, fosses) pour établir un bilan des niveaux de cadmium dans le compartiment biologique pour l'ensemble du secteur de l'estuaire aval salin, entre le pont de Tancarville et la zone marine.

Ainsi, de 1996 à 1998, plus de 500 analyses ont été réalisées sur une quarantaine d'espèces appartenant aux groupes dominants : phytoplancton, annélides, mollusques, crustacés, échinodermes et poissons.

Les résultats moyens sont portés sur le tableau 8 et la figure 9. Globalement, il apparaît que seules les espèces situées à la base des réseaux trophiques (diatomées et copépodes) prélevées immédiatement en aval du pont de Tancarville présentent des teneurs en cadmium relativement élevées. Ces valeurs sont vraisemblablement en relation avec le processus de relargage du cadmium dissous à partir des particules qui se produit dans cette zone de mélange eau douce-eau salée. Toutes les autres espèces présentent des concentrations faibles, inférieures à  $1 \text{ mg.g}^{-1}$  pour la grande majorité des espèces.

Il semble que les mollusques bivalves vivant dans l'estuaire de la Seine montrent la plus forte capacité à bioaccumuler\* ce métal. Parmi ceux-ci, onze espèces parmi les plus communes vivant enfouies dans les vasières ou dans les fosses de l'estuaire ont été analysées. Bien que globalement supérieures à celles des autres espèces vivant dans l'estuaire, les teneurs en cadmium qu'elles présentent restent dans l'ensemble faibles, comprises entre 0,3 et  $2 \text{ mg.g}^{-1}$ . Ces teneurs sont donc toujours très largement inférieures aux seuils réglementaires fixés par les institutions européennes à  $8 \text{ mg.g}^{-1}$  (moules) ou  $10 \text{ mg.g}^{-1}$  (huîtres). Néanmoins, ces concentrations sont supérieures à celles rencontrées chez les mêmes espèces issues de zones éloignées d'apports anthropiques. Ainsi, les coques (*Cerastoderma edule*) et les petits bivalves (*Macoma balthica*) ont des concentrations en cadmium 7 fois plus fortes dans l'estuaire de la Seine qu'en baie de Somme. Les concentrations en cadmium ( $\approx 1,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ) des coques de l'estuaire sont identiques à celles mesurées chez des individus collectés en Gironde, site connu pour être soumis à de forts apports de cadmium.

Ces observations sont en accord avec les données acquises dans le cadre du RNO qui montrent de fortes teneurs (par rapport à d'autres sites des côtes françaises) dans les moules prélevées sur les digues du Havre. Elles doivent être mises en relation avec le régime suspensivore des bivalves, qui doivent filtrer de grandes quantités d'eau pour collecter leur nourriture.

D'une manière générale, pour les espèces de plus haut niveau trophique, les concentrations en cadmium sont homogènes, quelle que soit la salinité du milieu où vivent les individus.

Elles sont proches de celles trouvées chez des espèces comparables des côtes françaises (tab. 8).

Tableau 8 - Teneurs en cadmium (mg/g de poids sec) mesurées chez quelques organismes marins prélevés en France et dans d'autres régions du monde.

Copépodes	Estuaire de la Loire <sup>(1)</sup>	0,4-1,1
	Rade de Cherbourg <sup>(2)</sup>	1,6
	Mer du Nord <sup>(3)</sup>	3,2
	Mer du Groenland <sup>(4)</sup>	0,12-0,69
	Méditerranée <sup>(5)</sup>	0,6-6,4
Crevettes	Estuaire de la Loire <sup>(6)</sup>	0,03-0,7
	Côte atlantique <sup>(7)</sup>	0,03-0,2
	Rade de Cherbourg <sup>(2)</sup>	0,13
	Angleterre <sup>(8)</sup>	0,31
Poissons (entiers)	Estuaire de la Loire (gobies) <sup>(6)</sup>	0,044
	Estuaire de la Loire (flet) <sup>(6)</sup>	0,039
	Rade de Cherbourg (tacaud) <sup>(2)</sup>	0,02-0,04
	Méditerranée (rouget) <sup>(9)</sup>	0,04
Poissons (muscles)	Côte atlantique (bar) <sup>(7)</sup>	0,002-0,02
	Côtes atlantiques (flet) <sup>(7)</sup>	0,02-0,066
	Côtes atlantiques (baudroie) <sup>(7)</sup>	0,002-0,029
	Côtes atlantiques (congre) <sup>(7)</sup>	0,002-0,025
	Manche (hareng) <sup>(7)</sup>	0,004-0,025
	Côtes atlantiques (maquereau) <sup>(7)</sup>	0,002-0,119
	Côtes atlantiques (merlan) <sup>(7)</sup>	0,002-0,004
	Côtes atlantiques (merlu) <sup>(7)</sup>	0,002-0,03
	Côtes atlantiques (plie) <sup>(7)</sup>	0,002-0,017
	Côtes atlantiques (sole) <sup>(7)</sup>	0,002-0,020
	Côtes atlantiques (tacaud) <sup>(7)</sup>	0,002-0,022
	Côtes atlantiques (morue) <sup>(10)</sup>	0,01-0,05
	Côtes atlantiques (thon) <sup>(10)</sup>	0,02-0,05
	Méditerranée (rouget) <sup>(9)</sup>	0,02-0,04

(1) Amiard-Triquet et al., 1980; (2) Miramand, non publié; (3) Zauke et al., 1996; (4) Ritterhoff & Hauke, 1997; (5) Hardstedt-Romeo & Laumond, 1990; (6) Amiard et al., 1990; (7) Cossa et al., 1990; (8) Leatherland & Burton, 1974; (9) Miramand et al., 1991; (10) Hellou et al., 1992.

Schématiquement, les concentrations en cadmium diminuent de la base du réseau trophique (débris organiques et phytoplancton) jusqu'aux bars et aux flets. Il n'y a pas de phénomène de bioamplification\* des concentrations métalliques le long des réseaux trophiques. Ainsi, les concentrations diminuent depuis le phytoplancton jusqu'aux carnivores situés au sommet de la pyramide alimentaire. Ce phénomène peut être observé pour les trois zones clés de l'estuaire (tab. 9).

Tableau 9 - Concentrations en cadmium ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans les organismes du réseau trophique du bar et du flet dans l'estuaire de la Seine.

	Zone oligohaline (aval du pont de Tancarville)	Zone mésohaline (aval du pont de Normandie)	Zone haline
Matériel détritique	15	22	3,3
Phytoplancton	13	NP(*)	0,2
Zooplancton	5,5	0,4	0,1-0,9
Crevettes, Gobies	0,07-0,1	0,04-0,1	0,05-0,1
Bar			
Taille < 15 cm	NP	NP	0,016
15 cm < taille < 20 cm	NP	NP	0,024
Taille > 20 cm	NP	NP	0,03
Flet			
Taille < 15 cm	0,013	NP	0,023
15 cm < taille < 20 cm	NP	NP	0,019
Taille > 20 cm	NP	NP	0,022

(\*) Non prélevé.

Pour les bars et les flets, les concentrations en cadmium ont été mesurées (fig. 10) dans des individus appartenant à trois classes d'âge différentes (différenciées par la taille). Les résultats sont comparables chez ces deux poissons. Cependant, chez les flets, les concentrations dans le foie augmentent significativement avec la taille (l'âge). Chez les individus de taille supérieure à 20 cm, nous observons des teneurs plus fortes dans le foie des flets que dans celui des bars. Ces différences peuvent être mises en relation avec le régime alimentaire des poissons. En effet, les flets de grande taille consomment de plus grandes quantités de bivalves et notamment d'*Abra alba* qui représentent une source plus importante de cadmium que les crustacés qui sont consommés majoritairement par les jeunes flets et par les bars (fig. 9). Pour une même ration calorique, les flets adultes ingèrent ainsi deux fois plus de cadmium que les bars. Les concentrations en cadmium observées dans les tissus des bars et des flets pêchés dans l'estuaire sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les tissus des poissons issus de différentes régions du monde. En tout état de cause, leurs muscles, partie effectivement consommée par l'homme, présentent des concentrations en cadmium extrêmement faibles qui sont celles communément rencontrées chez les poissons pêchés le long des côtes françaises.

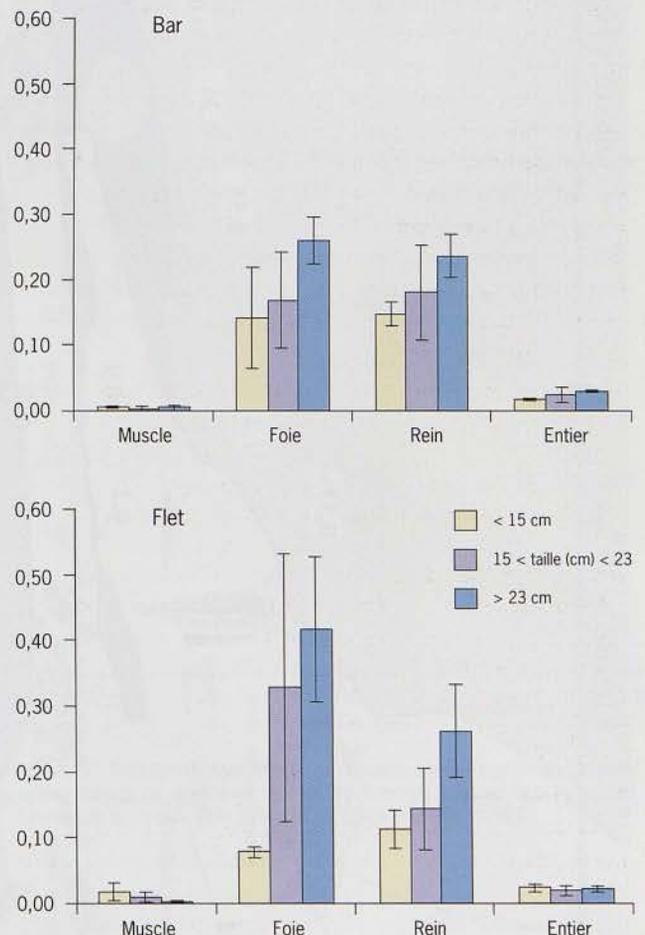


Figure 10 - Teneurs en cadmium (en  $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans les tissus des bars et des flets prélevés en 1997 dans l'estuaire de la Seine.

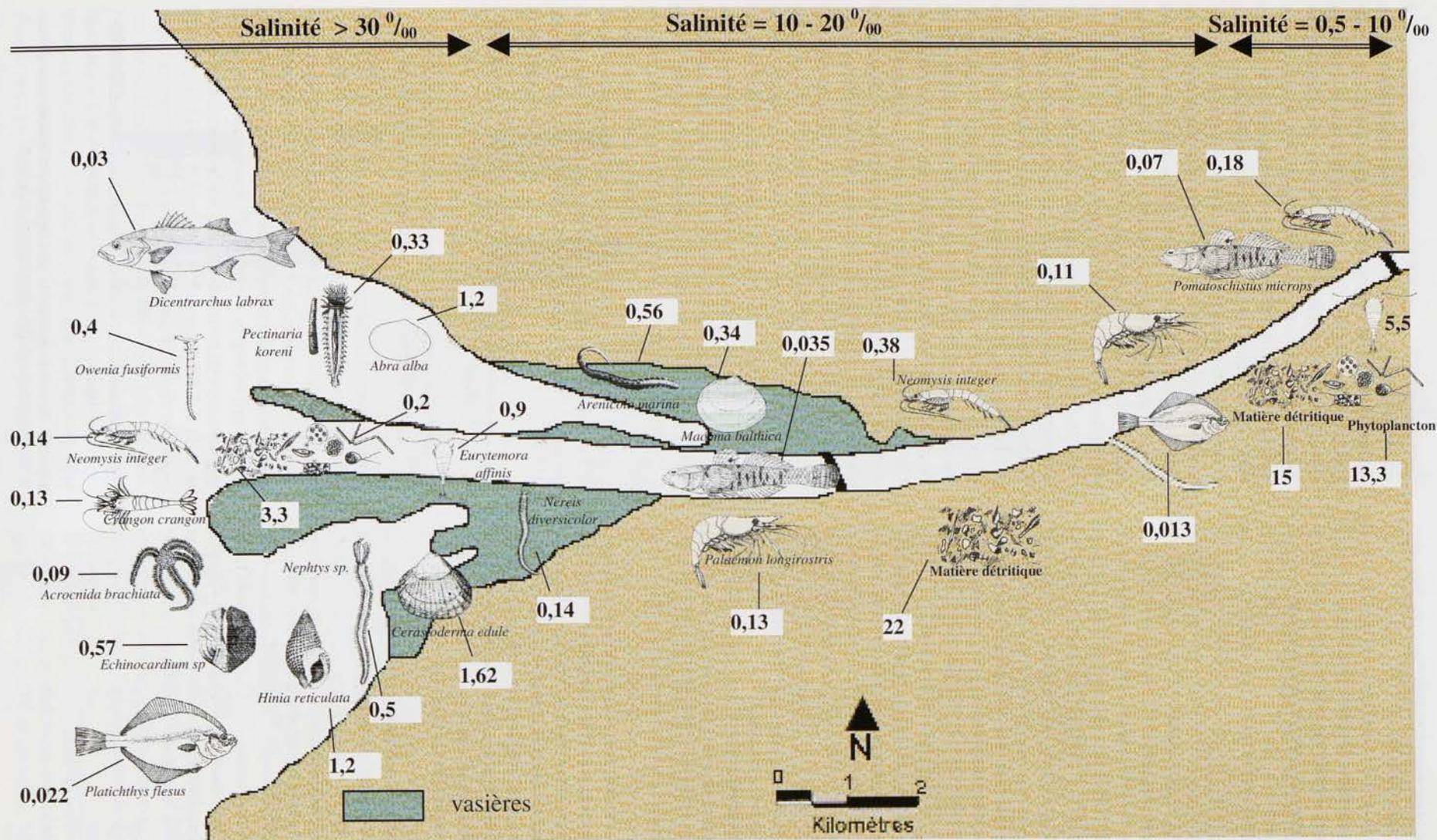


Figure 9 - Concentrations moyennes en cadmium ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) mesurées dans les échantillons prélevés le long du gradient de salinité dans l'estuaire de la Seine.

**Rôle des organismes planctoniques et suprabenthiques dans le cycle biogéochimique du cadmium dans l'estuaire de la Seine**

L'importance du rôle joué par les organismes vivant dans la colonne d'eau dans le cycle biogéochimique du cadmium a été estimée pour deux zones clés de l'estuaire : la zone oligohaline à l'interface eau douce-eau de mer et la zone haline à l'interface estuaire-baie de Seine. Sur ces deux zones, au cours d'un cycle annuel, des prélèvements mensuels ont permis, en couplant les données concernant les biomasses et les concentrations en cadmium mesurées dans les espèces, d'estimer les quantités de cadmium fixées dans le compartiment biologique planctonique et suprabenthique. Globalement, du fait des très fortes biomasses, notamment en copépodes et en espèces suprabenthiques, présentes dans la zone oligohaline, les quantités de cadmium associées au compartiment biologique sont bien plus élevées en zone oli-

gohaline (comprises entre 100 et 900 ng Cd/m<sup>3</sup>) qu'en zone haline (comprises entre 10 et 70 ng de Cd/m<sup>3</sup>) (fig. 11). Ces valeurs permettent d'estimer les pourcentages de cadmium fixés par les organismes dans la colonne d'eau par rapport au cadmium total fixé par l'ensemble des particules en suspension. Dans les deux zones, cette fraction reste faible (fig. 12). Elle est généralement inférieure à 1 % dans la zone oligohaline où la turbidité est très forte, mais sous-estimée dans notre étude du fait que le phytoplancton n'a pu être prélevé dans cette zone. Dans la zone haline où la turbidité est plus faible, le plancton fixe en hiver moins de 1 % du cadmium particulaire, ce pourcentage augmente au printemps et en été, période de fortes productivités planctoniques, pour atteindre par exemple 8 % au moment de fortes poussées de diatomées. Dans l'ensemble, les flux de cadmium transitant dans les organismes planctoniques et suprabenthiques de l'estuaire restent faibles. Ils peuvent être estimés par exemple pour l'ensemble de la zone haline à moins de 1 kg par an.

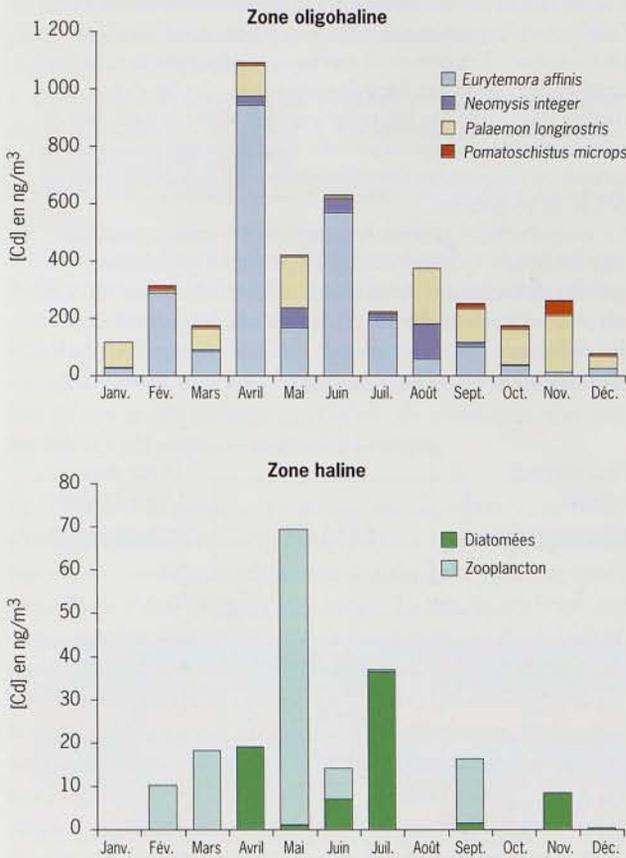


Figure 11 - Variations saisonnières des quantités de cadmium (ng/m<sup>3</sup>) mobilisées par les espèces planctoniques et suprabenthiques des zones haline et oligohaline de l'estuaire de la Seine.

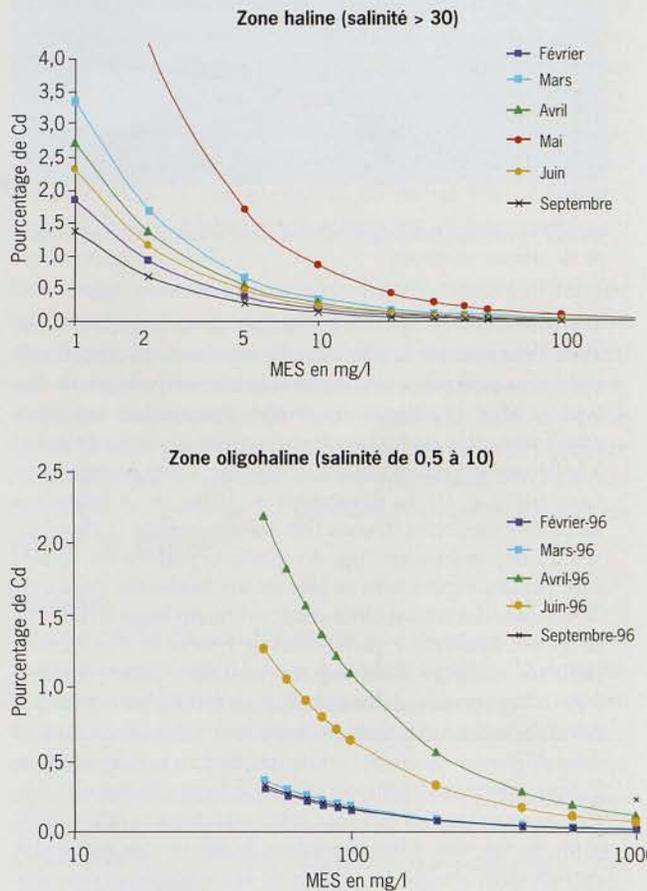


Figure 12 - Évolution du pourcentage de cadmium associé aux particules biologiques (calculé par rapport au cadmium total mesuré dans les MES totales) en fonction de la salinité, de la saison et de la concentration en MES.

### Comportement du cadmium en milieu estuarien

Les forts gradients physicochimiques rencontrés en milieu estuarien (matières en suspension, salinité, pH, éléments majeurs) sont responsables des changements de phase que va rencontrer le cadmium au cours de son transit vers l'océan (fig. A).

En ce qui concerne ce métal, une des caractéristiques communes à la plupart des estuaires macrotidaux est une augmentation puis une baisse des concentrations en cadmium dissous en fonction de la salinité (Boyle *et al.*, 1982; Elbaz-Poulitchet, 1987; Boutier *et al.*, 1993; Chiffoleau *et al.*, 1994). Au sein d'un même estuaire, ce maximum de cadmium dissous peut être observé pour différents régimes hydrauliques et à différentes saisons.

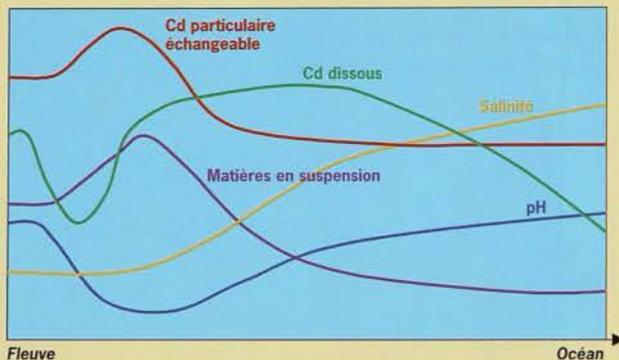


Figure A - Évolution schématisée des principales variables contrôlant le devenir du cadmium en estuaire.

Les variations temporelles des flux de cadmium entrant dans l'estuaire ou la présence d'une source ponctuelle de cadmium pourraient expliquer « la bosse en cadmium dissous ». Mais la plupart des études réalisées sur le terrain attribuent cette évolution caractéristique (courbe en cloche) à la désorption du cadmium lié aux particules entrant dans l'estuaire (fig. B). La désorption est le fait de la formation de chlorocomplexes dissous très stables lorsque la chlorinité (salinité) augmente (fig. A). Cette hypothèse est confirmée par des expériences en laboratoire basées sur l'ajout de  $^{109}\text{Cd}$  dans des échantillons résultant du mélange d'eau brute (phase dissoute + particules) de rivière et d'eau brute prélevée au large (Comans & Van Dijk, 1988; Turner, 1996). Les travaux réalisés par Turner (1996) montrent que l'évolution du coefficient de distribution de cadmium ( $K_d$ ) dans différents estuaires est une fonction de la salinité, dont l'allure générale est schématisée sur la figure B. Pour les différents estuaires, les  $K_d$  sont très variables aux faibles salinités du fait des différences dans la nature des particules entrant dans chaque estuaire et de la composition des eaux de rivière. Mais l'évolution des  $K_d$  en fonction de la salinité est similaire et converge vers des valeurs comparables aux salinités élevées.

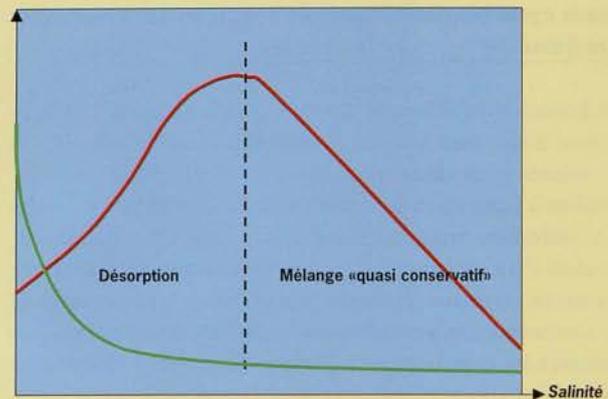


Figure B - Évolution « typique » de la concentration en cadmium dissous (en rouge) et du  $K_d$  (en vert) dans un estuaire.

Des études en laboratoire (Li *et al.*, 1984; Baliestrieri & Murray, 1986) et en estuaire (Balls, 1989; Turner *et al.*, 1992; Morse *et al.*, 1993; Turner *et al.*, 1994) ont montré une relation inverse entre le  $K_d$  et la concentration en MES. Différentes hypothèses ont été envisagées pour expliquer ce phénomène : l'existence d'artefacts expérimentaux, la formation de complexes dissous stables avec des ligands (organiques) produits aux fortes teneurs en MES; la présence de particules de faibles capacités d'adsorption issues de la remise en suspension (augmentation des concentrations en MES) de sédiments.

Le comportement général du cadmium à l'interface eau douce-eau salée fait que les estuaires peuvent représenter des sources de cadmium dissous non négligeables pour les eaux côtières adjacentes. À titre d'illustration, la figure C montre les différences, pour les grands estuaires français, entre les flux de cadmium dissous entrants et ceux qui sortent.

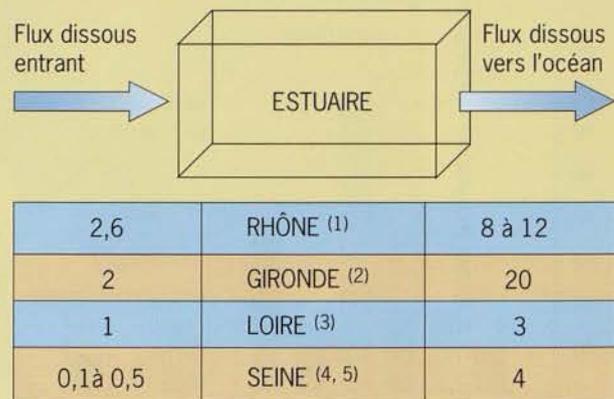


Figure C - Importance des processus estuariens sur les flux de cadmium (en t/an) vers l'océan. (1) Elbaz-Poulitchet *et al.*, 1987; (2) Boutier *et al.*, 1989; (3) Boutier *et al.*, 1993; (4) Cossa *et al.*, 1994; (5) Chiffoleau *et al.*, 1994.

## Chapitre IV

### Outils mis en œuvre pour comprendre et prédire

La seule mesure des concentrations totales du cadmium dans les différentes fractions opérationnelles ne permet pas une « visualisation » directe des espèces (biodisponibles) présentes dans le milieu. Conjointement aux mesures réalisées sur le terrain, la modélisation est un outil de choix pour intégrer la variabilité du milieu estuarien et la diversité des processus en jeu. Il permet de simuler les variations spatio-temporelles de la spéciation du cadmium. En parallèle, les expériences *in vitro* permettent de quantifier l'effet d'une variable clé mise en évidence par les mesures de terrain (salinité, pH...), de tester une hypothèse de modélisation (réversibilité des réactions d'adsorption par exemple) ou de mesurer des paramètres non accessibles directement. Les principaux résultats montrent que :

- Il y a peu de différences dans les propriétés d'adsorption (vis-à-vis du cadmium) des particules de l'estuaire. Leurs propriétés de surface, liées à leurs caractéristiques géochimiques, expliquent en grande partie les résultats obtenus ;
- La cinétique d'adsorption du cadmium est relativement rapide (un pseudo-équilibre est atteint en 4 h environ) et cette adsorption est très partiellement réversible ;
- La fraction colloïdale a peu d'influence sur la distribution du cadmium ;
- Il existe une fraction de cadmium particulaire « non échangeable » qu'il faut intégrer lors des comparaisons mesures/modèle et dans la prise en compte, par MOCO, de la réversibilité partielle des processus d'adsorption.

L'étude de sensibilité du modèle indique qu'il faut tenir compte du fait qu'aux faibles salinités les résultats des simulations sont très sensibles au pH et à la concentration en MES.

Étant donné la non-conservativité du cadmium et la complexité du milieu estuarien, il paraissait opportun de développer un modèle mathématique décrivant le comportement de ce métal en milieu estuarien. La biodisponibilité du cadmium étant contrôlée par sa spéciation, le modèle doit non seulement reproduire la distribution du cadmium entre les phases dissoute et particulaire, mais il doit aussi évaluer la concentration des différentes espèces présentes. L'élaboration de ce modèle (MOCO : modèle de complexation de surface) repose sur les connaissances acquises par le travail de terrain (processus dominants et variables clés) et des expériences en laboratoire (évaluation de paramètres non mesurables directement). Afin de mieux comprendre les processus qui affectent le transfert et la spéciation du cadmium, MOCO a été couplé au modèle de transport multivariable (SAM). Cet outil est décrit de façon plus précise dans le fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion ».

Les objectifs du modèle sont :

- de décrire la dynamique du cadmium et de prévoir sa spéciation dans l'estuaire ;
- d'établir les relations entre les variations des apports (anthropiques ou naturels) et les concentrations de cadmium résultantes ;

- de mettre en relief les variables et les processus les plus importants sur le devenir et la biodisponibilité du cadmium ;
- de pouvoir estimer l'efficacité ou les conséquences de mesures d'aménagement ;
- de contribuer à l'analyse et à la prévision de la qualité de l'eau (en ce qui concerne les contaminants métalliques) dans le cadre des mesures de protection de l'estuaire ;
- d'aider à l'optimisation des programmes de surveillance.

#### Simulation du comportement et de la spéciation du cadmium (modèle Moco)

##### Principe du modèle

La spéciation du cadmium au cours de son transit estuarien a été simulée grâce à un modèle de complexation de surface. Ce type de modèle traite l'adsorption du cadmium sur les particules comme une formation de complexes avec des groupes fonctionnels de surface (hydroxydes). Les espèces dissoutes sont calculées à partir de la résolution des équilibres qui décrivent la complexation du métal avec différents ligands dissous (chlorures, hydroxydes, sulfates, composés organiques).

Le modèle permet soit de prendre en compte différents constituants des particules naturelles (oxyhydroxydes, matière organique) en tant que phases adsorbantes individuelles, soit de traiter les particules globalement (capacités d'adsorption moyennes). Les hypothèses de base de cette approche sont que toutes les réactions atteignent l'équilibre instantanément et qu'elles sont complètement réversibles.

Le tableau 10 présente les réactions pouvant être prises en compte par le modèle.

##### Validation

Afin de valider l'approche utilisée et d'examiner ses limites, le modèle a été utilisé pour simuler, à partir de données obtenues sur le terrain, la distribution (dissous/particulaire) du cadmium dans trois estuaires français : la Seine, la Loire et la Gironde.

Ce sont les données mesurées lors des campagnes (Boutier *et al.*, 1989, 1993 ; Chiffolleau *et al.*, 1994 ; Cossa *et al.*, 1994 ; Boutier *et al.*, 1996 ; Chiffolleau *et al.*, campagnes réalisées dans le cadre du programme Seine-Aval) qui ont été utilisées pour les simulations.

La validation\* repose sur la comparaison des mesures de cadmium (dissous et particulaire) réalisées sur le terrain et des concentrations simulées. Le modèle calcule, pour une concentration de cadmium total donnée par les mesures réalisées sur le terrain, les concentrations des différentes espèces (dissoutes et particulaires) à l'équilibre. Pour plus de clarté, les différentes espèces de cadmium dissous (cadmium libre, cadmium complexé avec les chlorures, les sulfates ou les

Tableau 10 - Processus pris en compte par le modèle.

Complexation du cadmium avec différents ligands dissous : chaque équilibre est défini par une constante de complexation (les constantes utilisées sont celles issues des travaux de Dzombak & Morel, 1987, et de Comans & Van Dijk, 1988).		
$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+$		[Cl <sup>-</sup> ] (mol/l) calculée à partir de la salinité.
$Cd^{2+} + 2Cl^- = CdCl_2$		
$Cd^{2+} + 3Cl^- = CdCl_3^-$		
$Cd^{2+} + 4Cl^- = CdCl_4^{2-}$		
$Cd^{2+} + OH^- = Cd(OH)^+$		[OH <sup>-</sup> ] (mol/l) calculée à partir du pH.
$Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$		
$Cd^{2+} + 3OH^- = Cd(OH)_3^-$		
$Cd^{2+} + 4OH^- = Cd(OH)_4^{2-}$		
$Cd^{2+} + SO_4^{2-} = CdSO_4$		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mol/l) mesurée ou calculée à partir de la salinité en supposant la conservativité.
$Cd^{2+} + 2SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_2^{2-}$		
$Cd^{2+} + 3SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_3^{4-}$		
$Cd^{2+} + 4SO_4^{2-} = Cd(SO_4)_4^{6-}$		
Complexation avec de la « matière organique dissoute » : « Cd <sup>2+</sup> + MOD = CdMOD »		[MOD] (mol/l) mesurée ou calculée à partir de la salinité en supposant la conservativité.
Réactions de surface : adsorption du cadmium sur différents types de phases adsorbantes ou à la surface d'une particule « globale ».		
$S-OH_2^+ = S-OH + H^+$	Ka1	Ka1 et Ka2 sont les constantes d'acidité qui contrôlent la tendance des sites de surface à céder ou à capter des protons.
$S-OH = S-O^- + H^+$	Ka2	
<i>Sites « oxydes »</i> $S-OH + Cd^{2+} = S-OCd^+ + H^+$	Kox	Kox et Kor sont des constantes de complexation de surface déterminées expérimentalement (bibliographie). La concentration en sites de surface (mol/l) est calculée à partir de la densité de sites (mol/g) de la phase considérée et sa teneur (g/g) mesurée dans les MES (g/l).
<i>Sites « organiques »</i> $S-OH + Cd^{2+} = S-OCd^+ + H^+$	Kor	
<i>Particule « globale »</i> $S-OH + Cd^{2+} = S-OCd^+ + H^+$	Kglo	Kglo est une constante déterminée expérimentalement. La concentration totale en sites de surface (mol/l) est déterminée d'après l'évaluation en laboratoire de la densité de sites de surface (mol/g) et la concentration en MES (g/l).

hydroxydes) ne sont pas présentées. Les résultats sont exprimés sous forme de cadmium « dissous total » (somme de toutes les espèces dissoutes) et de cadmium « particulaire ». Le cadmium particulaire calculé par le modèle correspond à la fraction « adsorbée ». Ces résultats exprimés en pourcentage et en concentration sont comparés avec les mesures obtenues sur le terrain afin de valider la pertinence des hypothèses du modèle et d'en voir les limites.

À titre d'illustration, les figures 13, 14 et 15 présentent la comparaison des résultats de terrain et du modèle, exprimés en pourcentage de cadmium dissous. Ces simulations ont été réalisées en ne tenant compte que des oxydes de fer comme adsorbants et en considérant que tout le cadmium particulaire mesuré est susceptible d'être désorbé. Ces comparaisons montrent que le modèle reproduit de façon correcte la distribution de cadmium en milieu estuarien. Il existe cependant, par rapport aux mesures, des écarts ponctuels significatifs. Les premiers résultats obtenus indiquent que les hypothèses prises en compte sont pertinentes. Le modèle peut expliquer une grande partie de l'information en considérant uniquement les variations de trois ligands inorganiques (chlorures, sulfates, hydroxydes), en tenant compte de l'effet du pH et en traitant les processus d'adsorption/désorption à l'aide d'un modèle de complexation de surface.

Il existe malgré tout des écarts ponctuels importants entre les données de terrain et les résultats du modèle. Différentes possibilités peuvent expliquer ces distorsions :

- les simplifications qui ont été faites (un seul type de phase

adsorbante, propriétés de surface constantes, pas de ligand organique...);

- la non-prise en compte de certains processus (floculation, dissolution/précipitation, assimilation de cadmium par le phytoplancton...);

- le manque de données (capacité d'adsorption et propriétés de surface des particules naturelles...) qui nous a obligés à utiliser des résultats issus de la bibliographie;

- l'hypothèse de l'équilibre atteint instantanément par toutes les réactions et celle de la réversibilité totale de l'adsorption. De plus, il faut noter que cette comparaison présente un biais lié au calcul du pourcentage de cadmium dissous mesuré à partir de la quantité de cadmium total mesurée. Dans ce calcul, tout le cadmium particulaire mesuré est considéré comme « mobilisable », ce qui est peu réaliste car il existe une fraction de cadmium liée à la matrice cristalline ou à des phases particulières peu labiles. Ces fractions géochimiques ne participant pas aux réactions d'adsorption/désorption, il serait utile d'évaluer leur importance et leur variabilité au sein de l'estuaire.

D'autres simulations ont été effectuées en tenant compte de l'évaluation des caractéristiques globales des particules (surface spécifique, densité de sites de surface, constante de complexation de surface) et de la présence d'une fraction de cadmium particulaire non échangeable. Leurs résultats sont en cours d'exploitation.

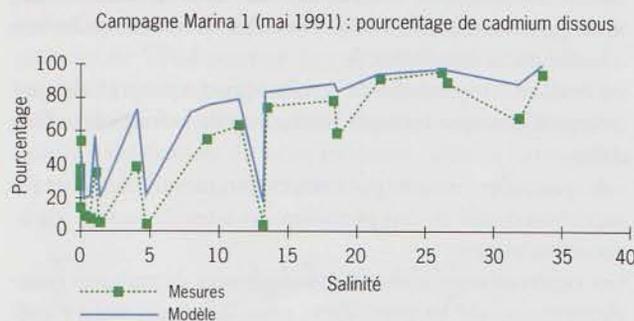
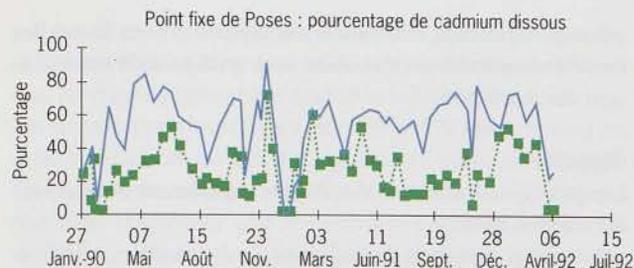


Figure 13 - Comparaison mesures-modèle. Données Seine (Cossa et al., 1994; Chiffoleau et al., 1994).

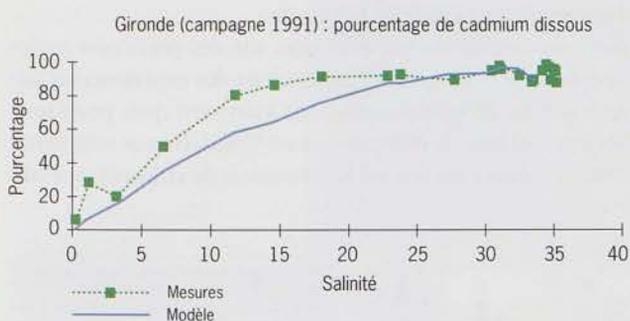
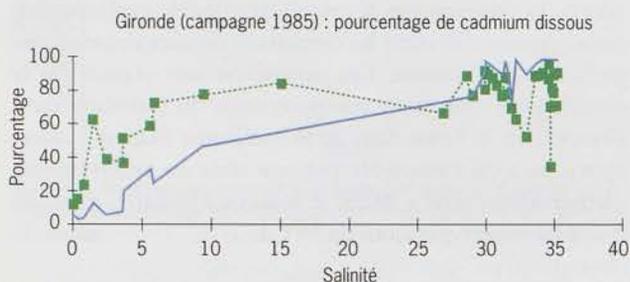


Figure 14 - Comparaison mesures-modèle. Données Gironde (Boutier et al., 1989; 1996).

### Étude de sensibilité

L'étude de sensibilité a pour but de quantifier la réponse du modèle aux variations des données d'entrée. Ces données sont de plusieurs types :

- les variables du milieu obtenues directement, ou calculées, à partir des données de terrain (salinité, pH, sulfates, MES) ;
- les variables du milieu qui pourraient avoir un rôle sur la spéciation du cadmium et qui n'ont pas été considérées dans

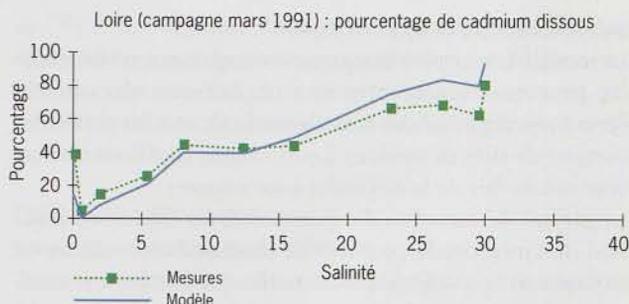


Figure 15 - Comparaison mesures-modèle. Données Loire (Boutier et al., 1993).

le modèle lors des simulations (ligands organiques dissous par exemple) ;

- les paramètres non mesurables directement, issus d'études expérimentales ou choisis *a priori* (pourcentage d'oxydes « adsorbants », nombre de sites actifs sur les particules, constantes de complexation des sites de surface...).

Cette démarche permet de :

- quantifier la contribution de chacune des données d'entrée aux écarts qui ont été observés entre les mesures de terrain et les résultats du modèle ;
- mettre en évidence les données « incontournables » qu'il faut pouvoir mesurer avec précision (sur le terrain ou expérimentalement).

### Sensibilité aux variables du milieu

La sensibilité du modèle aux variables du milieu, c'est-à-dire aux concentrations des différents ligands dissous (inorganiques, organiques) et particulaires qui entrent en jeu dans la spéciation du cadmium est présentée afin d'examiner leur importance et d'étudier le comportement du cadmium lorsque leur concentration varie de façon notable, comme dans un estuaire par exemple.

Les résultats de tests indiquent pour :

- les ligands inorganiques dissous, les sulfates ont une faible influence sur les résultats du modèle, tandis que les chlorures ont un rôle majeur sur la distribution de cadmium entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les hydroxydes (pH) n'ont un effet important que pour les faibles salinités ;
- les ligands organiques dissous si leur concentration est faible, la distribution de cadmium ne dépend que des autres ligands. En particulier, pour une concentration en MES et un pH constants, c'est la salinité qui régit la spéciation du cadmium. À partir d'une concentration seuil (de l'ordre de  $10^{-8}$  M), le cadmium se désorbe pour former un complexe organique dissous. La prépondérance des complexes organiques est d'autant plus forte que la concentration en MES et le pH sont faibles.

La valeur seuil de concentration à partir de laquelle les complexes organiques sont dominants dépend non seulement de la concentration des autres ligands, mais aussi de la constante de complexation choisie pour le ligand organique. Dans l'étude de sensibilité, nous avons pris une constante de stabilité du complexe Cd-ligand organique de l'ordre de celle de composés de type EDTA.

### Sensibilité aux paramètres du modèle

Le modèle fait appel à des paramètres qui caractérisent soit les processus (constante de complexation de surface, constantes d'acidité des sites de surface), soit les particules (densité de sites de surface). Leurs valeurs sont souvent mal connues du fait de la difficulté à les mesurer.

La gamme de variation des paramètres est choisie en fonction de l'incertitude probable de mesure de ces valeurs ou en fonction de la variabilité naturelle que l'on peut rencontrer. Les résultats des tests montrent que :

- le nombre de sites actifs de surface et la constante de complexation de ces sites vis-à-vis du cadmium ont une importance non négligeable, notamment lorsque les teneurs en MES sont fortes et que la salinité est faible. Leurs valeurs doivent être déterminées avec suffisamment de précision et leurs variabilités au sein du milieu doivent être connues ;
- si l'on tient compte de la présence d'un ligand organique dissous (voir précédemment), sa constante de complexation vis-à-vis du cadmium aura de l'importance, conjointement avec sa concentration. En faisant varier cette constante de  $10$  à  $10^{10}$ , pour une concentration du ligand organique fixée à  $10^{-8}$  M, on observe des variations importantes du pourcentage de cadmium dissous. Ces variations seront d'autant plus importantes que les teneurs en MES et la salinité sont faibles et que le pH est fort.

### Approche expérimentale

La mise au point du modèle nécessite des données recueillies *in situ* et des informations tirées d'expériences *in vitro*. Les premières (campagnes de mesures des formes dissoutes et particulaires à différentes saisons et pour différents régimes hydrauliques) apportent des connaissances sur les processus majeurs qui gouvernent la distribution spatiale et temporelle du cadmium. Les secondes permettent « d'isoler » les variables clés mises en évidence (par exemple : effet de la salinité, du pH sur la distribution de cadmium), d'évaluer la cinétique des processus (vitesse pour atteindre un pseudo-équilibre, type de cinétique), d'évaluer certains paramètres du modèle non mesurables directement (capacité d'adsorption des particules de la Seine, importance de la fraction de cadmium non échangeable) et de vérifier la validité des hypothèses du modèle.

### Principe

Les expériences menées en laboratoire, ou à bord lors des campagnes, sont basées sur l'utilisation d'un isotope radioactif du cadmium ( $^{109}\text{Cd}$ ). Cet isotope a le même comportement que le cadmium naturel. Une quantité connue de  $^{109}\text{Cd}$  est rajoutée à l'échantillon (milieu expérimental ou prélèvement d'eau brute). Après un temps d'incubation fixé, l'échantillon marqué est filtré. Pour déterminer la distribution de  $^{109}\text{Cd}$  dans les conditions expérimentales définies, l'activité (= concentration) de  $^{109}\text{Cd}$  est mesurée dans la phase dissoute et dans les particules recueillies sur le filtre. Grâce à leur sensibilité et à leur spécificité, les méthodes d'analyse radiochimiques permettent de n'utiliser que de très faibles concentrations de

traceurs radioactifs, inférieures aux concentrations naturelles de l'élément stable étudié, donc sans qu'il y ait de modification des équilibres.

### Objectifs

Les principaux objectifs des études expérimentales qui ont été menées sont :

- de valider certaines des hypothèses du modèle : vérification de la cinétique de l'adsorption-désorption (peut-on traiter ces processus comme des réactions quasi instantanées ?) et de la réversibilité de l'adsorption (tout le cadmium adsorbé est-il désorbable ?) ;
- d'évaluer l'importance de certains processus qui n'ont pas été modélisés (par exemple l'influence de la fraction colloïdale) ;
- de quantifier certains paramètres non mesurables directement (constante de complexation des sites de surface vis-à-vis du cadmium).

Ces expérimentations sont accompagnées de mesures complémentaires sur les particules : granulométrie, surface spécifique, densité de sites de surface, composition chimique (teneur en carbonates, carbone organique, éléments majeurs et traces). Une partie des données obtenues (isothermes d'adsorption de  $^{109}\text{Cd}$  en fonction de la salinité, du pH...) sont utilisées pour simuler les expériences avec le modèle MOCO. La comparaison des résultats (modèle-expérimentations) permet d'évaluer les constantes de complexation des particules de l'estuaire. Ces paramètres sont utilisés par le modèle pour simuler le comportement du cadmium dans l'estuaire de la Seine. Lors de la campagne Marina 7, cette approche a été complétée par une série de prélèvements d'échantillons (eau + MES) le long de l'estuaire, marqués immédiatement par ajout de  $^{109}\text{Cd}$ .

### Principaux résultats obtenus

Expériences en laboratoire et « *in situ* »

Ces expériences ont été effectuées sur des particules prélevées le long de l'estuaire. Les résultats des expériences d'adsorption en laboratoire (fig. 16) montrent que, pour tous les échantillons, le pourcentage en  $^{109}\text{Cd}$  dissous augmente avec la salinité du fait de la formation de chlorocomplexes

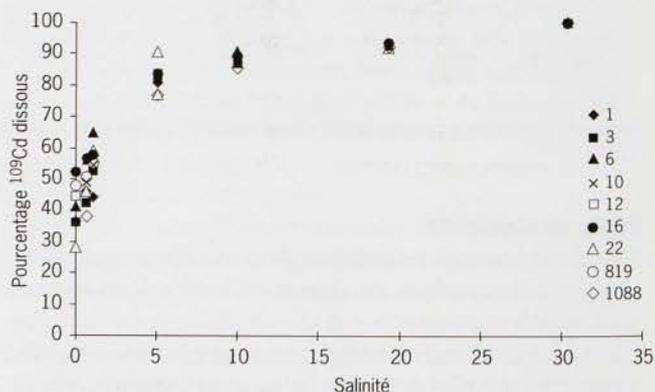


Figure 16 - Expérience d'adsorption (temps de contact : 4 h) sur différents sédiments de surface : pourcentage de  $^{109}\text{Cd}$  dissous en fonction de la salinité.

stables. Il est à noter que les « capacités d'adsorption » des différents échantillons sont relativement homogènes, mais que les écarts augmentent quand la salinité diminue. Les deux types d'expérience (fig. 16 et 17) montrent qu'un pseudo-équilibre est atteint rapidement (quelques heures). En ce qui concerne la désorption du cadmium, les données obtenues traduisent une réversibilité partielle, à l'échelle de 24 heures, des processus de sorption (voir glossaire : adsorption). Le temps d'adsorption semble avoir de l'importance sur la désorption. Les données obtenues montrent que plus le temps de contact (d'adsorption) est long, plus la quantité de  $^{109}\text{Cd}$  pouvant être désorbée est faible. Lors de la campagne Marina 7, l'influence de la fraction colloïdale sur la partition entre les phases dissoute et particulaire a été étudiée de façon indirecte, grâce à l'utilisation

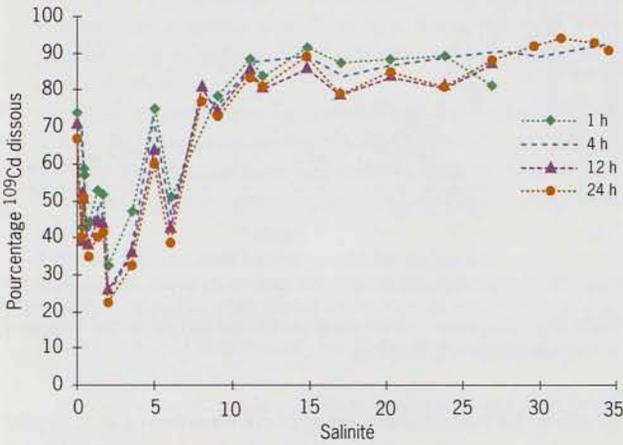


Figure 17 - Marquage des échantillons prélevés lors de la campagne Marina 7 : évolution du pourcentage de  $^{109}\text{Cd}$  dissous en fonction de la salinité et du temps d'adsorption.

de  $^{109}\text{Cd}$ . Les données obtenues ont montré que la fraction colloïdale n'a pas d'influence significative sur la distribution du cadmium. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus sur le cadmium « naturel » et présentés dans le chapitre III.

Comparaison des résultats : terrain-expérimentaux-modèle (Moco)

Trois types de données ont été obtenus lors de la campagne Marina 7 (fig. 18) : la partition entre les phases dissoute et particulaire du cadmium « naturel » ; celle de  $^{109}\text{Cd}$  « *in situ* » au bout d'un temps d'adsorption donné (fig. 17) ; la partition de cadmium à l'équilibre, simulée avec MOCO, pour chaque point échantillonné. La constante de complexation des sites de surface vis-à-vis du cadmium a été obtenue par ajustement, à partir des expériences sur des particules collectées le long de l'estuaire, en utilisant MOCO (fig. 18). La comparaison des trois types de données (fig. 19) montre qu'il y a un bon accord entre les résultats des expérimentations et de la simulation (MOCO). Par rapport aux mesures de cadmium naturel, il y a une très forte surestimation (sous-estimation) des pourcentages de cadmium dissous (particulaire), mais il y a une bonne reproduction de l'évolution des pourcentages en fonction de la salinité (jusqu'à 25). Une explication possible est le fait que l'on compare des données différentes. Dans le cas des **mesures de terrain**, le cadmium particulaire (CdP) est la concentration mesurée dans la fraction opérationnelle ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) et qui peut être représentée par la somme de deux fractions de cadmium, non déterminées analytiquement :

- une fraction de cadmium non échangeable (CdPNE), liée à la matrice cristalline et à une phase particulaire non labile dans les conditions physicochimiques rencontrées dans l'estuaire ;

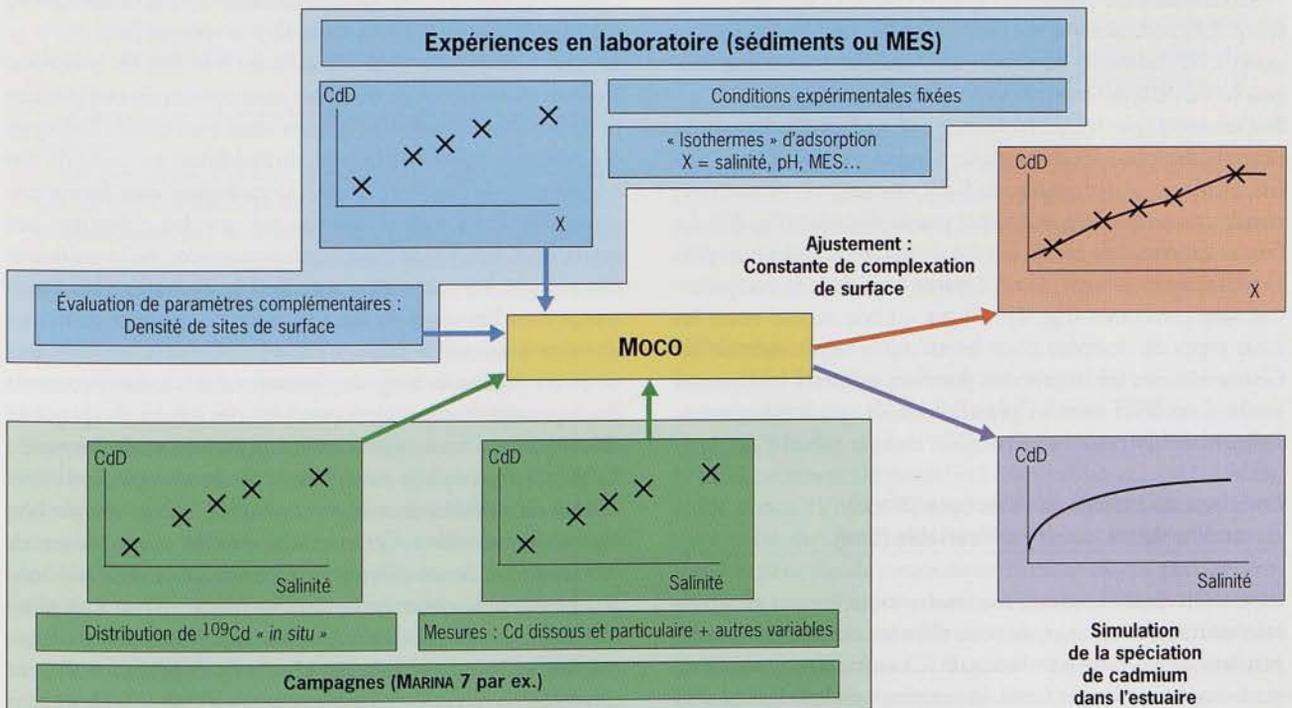


Figure 18 - Complémentarité et utilisation des données obtenues par les expériences, la modélisation et les campagnes.

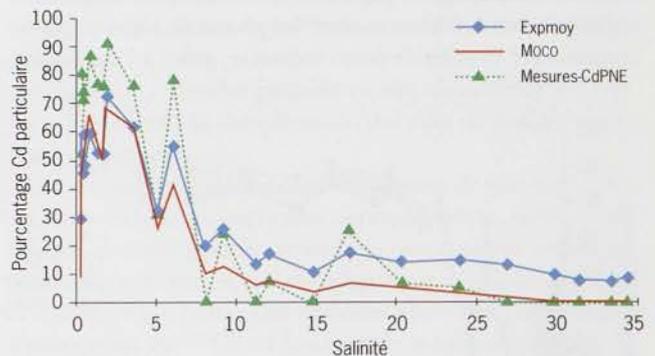
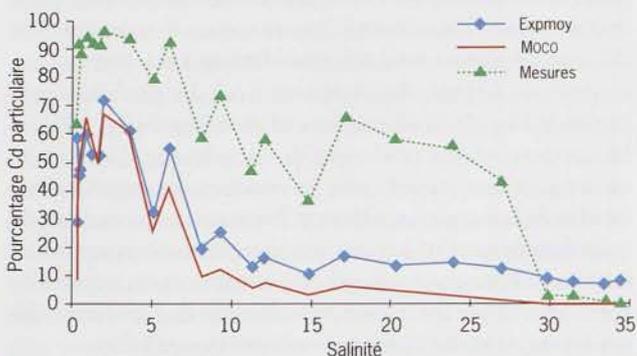
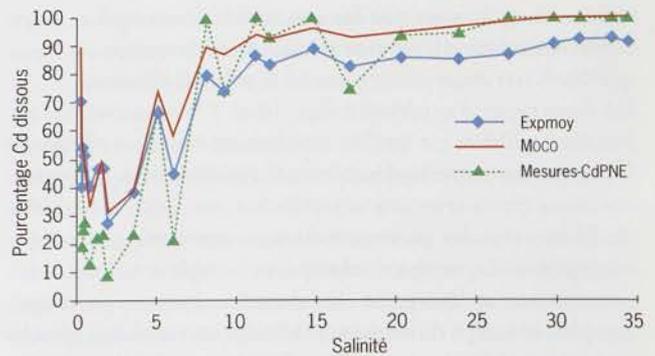
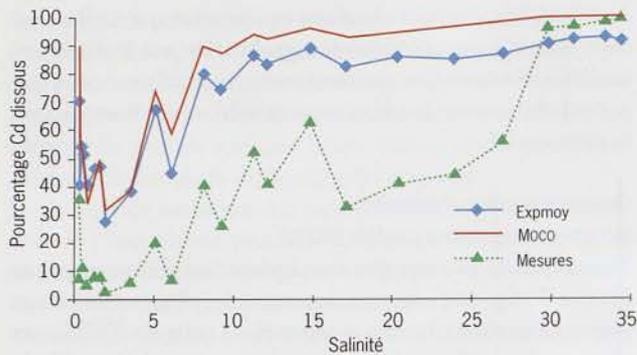


Figure 19 - Comparaison des résultats des mesures de terrain, des expérimentations « *in situ* » (moyenne des résultats obtenus pour des temps d'adsorption de 1 h, 4 h, 12 h et 24 h) et du modèle Moco.

Figure 20 - Comparaison des résultats des mesures de terrain, des expérimentations « *in situ* »/modèle Moco en tenant compte d'une fraction de cadmium particulaire non échangeable (CdPNE) soustraite au cadmium particulaire « terrain » (fraction particulaire > 0,45 µm).

- une fraction échangeable (CdPE) correspondant au cadmium « fraîchement » adsorbé qui n'aurait pas eu le temps de migrer vers des sites de surface plus « profonds » ou de s'associer à des phases peu labiles.

Dans le cas des expérimentations « *in situ* », CdP est le  $^{109}\text{Cd}$  adsorbé au bout d'un temps donné et mesuré sur le filtre. La concentration en CdP calculée par MOCO correspond à du cadmium adsorbé « à l'équilibre » (qui doit être proche de celle déterminée expérimentalement).

Si l'on recalcule les pourcentages de cadmium dissous et particulaire pour les données de terrain en retranchant une fraction non échangeable au CdP mesuré, on obtient un meilleur accord entre les trois types de données (fig. 20). La fraction retranchée est de l'ordre de 80 % du cadmium particulaire total mesuré. Il est à noter que, dans la comparaison sans correction (fig. 19), il y a un bon accord entre les trois types de données pour les salinités supérieures à 30. Ce résultat est lié au fait que pour ces salinités les concentrations en MES sont les plus faibles, ce qui implique une influence réduite de la valeur CdP dans le calcul.

#### Couplage du modèle géochimique (Moco) au modèle de transport multivariable (SAM)

Le modèle SAM simule le mouvement des masses d'eau, le transport et le mélange de tout élément dissous ou en suspension dans l'eau (voir fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion »). Le couplage du modèle SAM et du modèle MOCO (appliqué au cadmium) consiste à suivre dans l'estuaire le comportement du cadmium dissous et par-

ticulaire. Le contaminant est apporté en amont par le fleuve ou par d'autres rejets intra-estuariens ; il est transporté par les courants ; il se mélange au fur et à mesure avec les masses d'eau issues d'autres sources ; il chute sur le fond lorsqu'il est adsorbé sur des particules, il se remet en suspension avec celles-ci quand il y érosion ; il se désorbe des particules quand il a plus d'affinité avec un autre ligand dissous, etc.

Le couplage permet donc de simuler à la fois les processus hydrodynamiques et de transport caractéristiques de l'estuaire et de la période étudiée et les processus purement chimiques qui affectent le comportement du cadmium au cours de son transit entre le fleuve et la mer. Le cadmium sous forme dissoute, lié à un ligand dissous tel que les chlorures par exemple, n'aura pas le même comportement que le cadmium adsorbé sur les particules, susceptible de rester plus longtemps dans l'estuaire du fait des cycles de dépôt et de remise en suspension. Or, le partage entre les phases dissoute et particulaire évolue le long de l'estuaire du fait des processus d'adsorption-désorption, dépendants des conditions physico-chimiques qui varient en fonction du temps et de l'espace. L'objectif du couplage est de décrire ce comportement interactif et de parfois mieux comprendre les évolutions que l'on observe sur le terrain. Celles-ci sont en effet une conséquence de l'ensemble de ces différents processus. Le modèle fait donc le lien entre la caractérisation des mécanismes au niveau quasi microscopique (complexation, équilibres thermodynamiques) et leur manifestation à l'échelle de l'estuaire. Il peut contribuer à une hiérarchisation des processus et des sources en évaluant leur influence respective sur les résultats dans telle ou telle zone, à telle ou telle période de l'année (par

## Caractéristiques techniques du couplage

### SAM-3D + Moco

Les variables d'état transportées par les courants, eux-mêmes calculés par le modèle hydrodynamique, sont les suivantes :

- la salinité : variable dissoute conservative ;
- les matières en suspension : deux fractions sont différenciées par leur vitesse de chute ;
- le cadmium dissous total : somme de toutes les espèces dissoutes ;
- le cadmium adsorbé : sur les fractions particulières « légère » et « lourde » ;
- le cadmium particulaire non désorbable (sur les fractions légères et/ou lourdes).

Les variables forcantes sont les suivantes :

- le pH qui est considéré par défaut comme uniforme sur tout l'estuaire et constant dans le temps. Mais, pour certaines périodes, des variations du pH en amont sont introduites à partir de mesures ;
- les sulfates pourraient être considérés comme des variables d'état, dissoutes et conservatives. Ils sont pris ici en tant que variable forcante, calculés directement à partir de la salinité par simple dilution entre l'amont et l'aval en fonction de la salinité.

Les conditions aux limites sont les suivantes.

- En aval :
  - pour les hauteurs d'eau : calcul automatique à partir de la recombinaison harmonique des ondes de marée, en fonction de la date et de l'heure ;
  - pour les concentrations : valeur limite au large constante.
- En amont :
  - pour les débits d'eau : valeur journalière mesurée ;
  - pour les concentrations :
    - salinité nulle,
    - matières en suspension : calculées en fonction du débit, ou bien mesurées à Poses à partir de la mi-1996. La répartition entre les deux fractions (lourdes ou légères) est arbitraire et dépend du débit (50 % de « lourdes » en étiage et 70 % en crue),
    - cadmium non échangeable (fraction du cadmium particulaire total),
    - cadmium total : calculées à partir d'une formulation basée sur les mesures réalisées lors de l'étude pilote des apports en contaminants par la Seine (Cossa *et al.*, 1994). Le partage entre cadmium dissous et cadmium adsorbé est calculé par

MOCO à partir des concentrations des ligands au même moment à Poses.

Les conditions initiales sont les suivantes.

- Dans l'eau :
  - salinité : nulle en amont et égale à la concentration du large dans la baie. Gradient linéaire entre les pk 327 et 339 ;
  - matières en suspension nulles ;
  - cadmium dissous constant et faible ;
  - cadmium adsorbé nul (pas de particules en suspension).
- Dans les sédiments :
  - couche de sédiment initial entre les pk 321 et 337 ;
  - concentration en cadmium adsorbé le plus souvent non nulle (0 à 2 nmole/g de sédiment).

La circulation de densité en aval ne se met en place qu'après plus d'un mois de simulation. Les résultats sont donc analysés seulement après au moins deux mois de modélisation. Cette période préliminaire est réalisée parfois en ne calculant que les matières en suspension et la salinité et en ne commençant le couplage que quelques semaines avant les campagnes de mesures, ou bien en faisant tourner le modèle couplé pendant toute la saison.

Les hypothèses principales qui sont à la base du couplage sont les suivantes :

- la réaction d'adsorption-désorption est supposée parvenir instantanément à l'équilibre. Le partage des différentes espèces est réalisé en chaque point et à chaque pas de temps, sans tenir compte d'une cinétique ;
- la réaction est totalement réversible (tout le cadmium adsorbé est désorbable) ;
- les capacités d'adsorption des particules sont homogènes tout le long de l'estuaire et sont actuellement les mêmes pour les fractions « légères » et « lourdes » ;
- il n'est tenu compte d'aucun processus (adsorption-désorption, dissolution-précipitation, etc.) dans les couches de sédiment déposé.

La validité des hypothèses est testée à partir d'expérimentations, mais certaines seront aussi testées avec le modèle, en y intégrant de nouveaux processus (introduction de la cinétique, transformation progressive du cadmium désorbable et cadmium non désorbable, capacités d'adsorption différentes pour les deux types de particules...).

Les paramètres et coefficients du modèle couplé sont les mêmes que ceux utilisés dans MOCO lorsqu'il est appliqué seul à partir de mesures ponctuelles. Des variations autour des valeurs moyennes, tirées des expériences en laboratoire et de la littérature, sont testées.

exemple, influence des apports amont, influence de la position du bouchon vaseux par rapport à la salinité).

Si les résultats du modèle sont cohérents avec ce qui est observé (validation), il peut être utilisé pour suivre l'évolution du cadmium dans le temps et dans l'espace sur des périodes de temps longues (épisodes de crue, cycle lunaire de marée, etc.). Même si les stratégies d'échantillonnage sont bien choisies pour décrire ce comportement, il est difficile de le suivre dans son ensemble et avec cette précision à partir de mesures sporadiques. De plus, s'il est validé, le modèle couplé est capable de calculer les flux nets qui sortent de l'estuaire, les quantités stockées au fond dans les zones de vasières, les périodes où ces masses sont exportées vers le large.

## Démarche

Le modèle MOCO a d'abord été couplé au modèle unidimensionnel SAM-1D, qui couvre l'estuaire de Poses à Honfleur, en période de fort étiage, pour tester la faisabilité et le comportement du modèle (Thouvenin *et al.*, 1997). Mais, étant donné l'objectif de calcul de flux et de bilans, il est nécessaire de simuler la dynamique du cadmium sur de longues périodes de temps (échelle saisonnière), pendant lesquelles les conditions physicochimiques varient. MOCO a donc été couplé au modèle de transport hydrosédimentaire bidimensionnel (SAM-2D) qui est capable de reproduire l'évolution du bouchon vaseux dans l'estuaire aval et la baie orientale. Ce modèle couvre l'estuaire de l'aval du Havre jusqu'à Poses. Ses résultats ont été comparés aux profils

longitudinaux de cadmium dissous et particulaire mesurés pendant plusieurs campagnes de mesures Marina.

Mais le modèle bidimensionnel montre des imperfections dans le calcul des matières en suspension et de la salinité dans la baie, notamment pendant les périodes où l'estuaire est stratifié. Il est difficile, de plus, de maintenir un bouchon vaseux réaliste sur une échelle de temps supérieure au mois.

Le modèle tridimensionnel (SAM-3D) a donc été utilisé pour mieux reproduire l'évolution des variables du milieu à l'échelle saisonnière. Le couplage est réalisé en se servant de deux grilles de calcul (voir fascicule « Les modèles : outils de connaissance et de gestion »). La première, dite « fine », est couramment utilisée pour l'étude du transport des sédiments fins. La seconde, dite « grossière », donne des résultats moins précis puisqu'elle discrétise la bathymétrie de façon plus rudimentaire en lissant un certain nombre de variations de plus petite échelle. Mais le nombre moins important de mailles permet des temps de calcul plus abordables et donne la possibilité de simuler des périodes de temps plus longues.

La comparaison des résultats du modèle avec les mesures issues des campagnes Marina, qui couvrent différentes conditions d'étiage, de débit moyen et de crue, permet de vérifier la cohérence du modèle.

Une analyse sur les incertitudes du modèle est en cours pour évaluer les intervalles de confiance des résultats, en fonction de l'outil utilisé et compte tenu des approximations et hypothèses faites, des données et des informations imprécises.

### Résultats obtenus

Les caractéristiques des simulations qui sont réalisées avec le modèle SAM-3D + MOCO sont brièvement présentées dans l'encart « Caractéristiques techniques du couplage SAM-3D + MOCO ».

À l'heure où nous mettons sous presse, les travaux ne sont pas suffisamment avancés et finalisés pour être présentés dans le détail ici. Seuls des exemples sont cités.

### Comparaison modèle - mesures

Plusieurs campagnes de mesures réalisées au cours du programme Seine-Aval sont disponibles pour vérifier les résultats du modèle. Elles correspondent à différentes périodes de l'année, avec différents débits, et permettent donc une bonne validation du modèle dans des conditions variables. Les mêmes coefficients et paramètres du modèle sont utilisés pour chaque campagne.

Pendant la campagne Marina 5 (février 1995), en crue, deux points fixes autour de Honfleur avaient été réalisés, permettant une « comparaison des résultats pendant un cycle de marée. Un exemple de comparaison, pour le point situé au niveau du pont de Normandie, est présenté sur la figure 21. On observe des salinités mesurées plus fortes que celles calculées par le modèle. Cette discordance est due à un décalage vers l'aval du front de salinité simulé. Les matières en suspension sont d'un ordre de grandeur correcte, avec une forte stratification entre la surface et le fond. Le cadmium dissous est également correctement reproduit, tandis

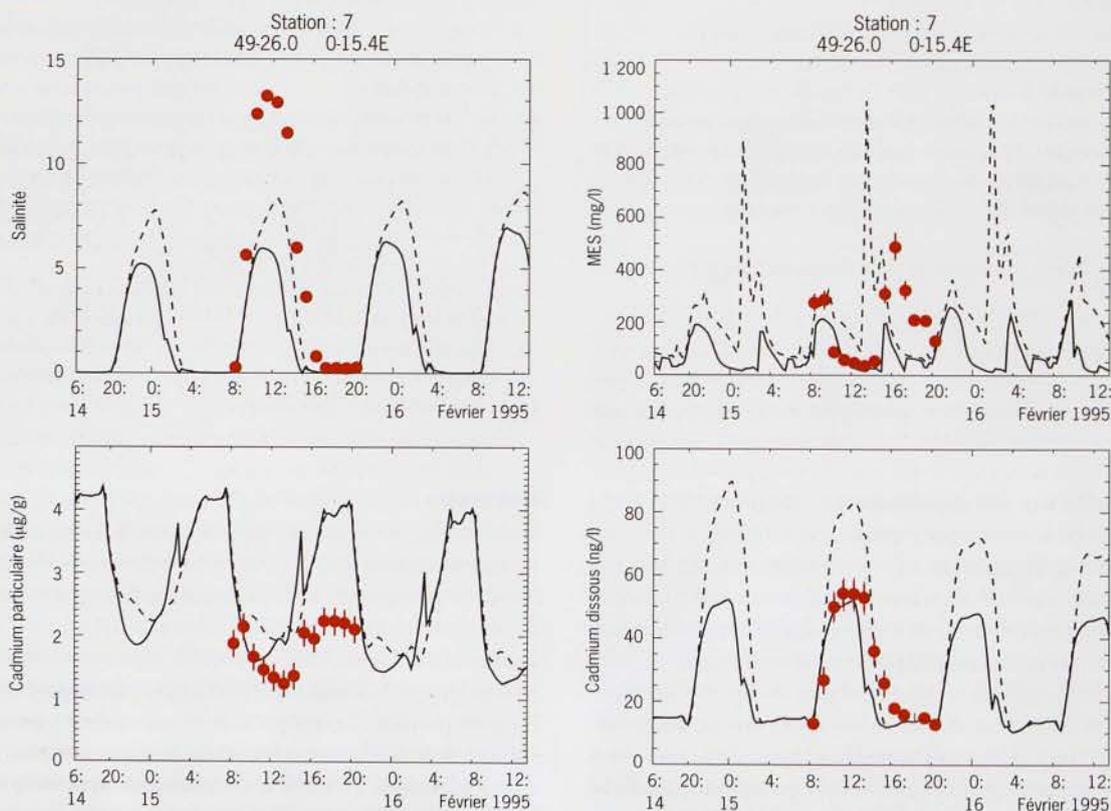


Figure 21 - Point fixe à Honfleur (campagne Marina 5). Évolution de la salinité, des MES et de la distribution de cadmium au cours du temps. Comparaison des mesures (points rouges) et des résultats du modèle (courbe pleine : surface, courbe en tireté : fond).

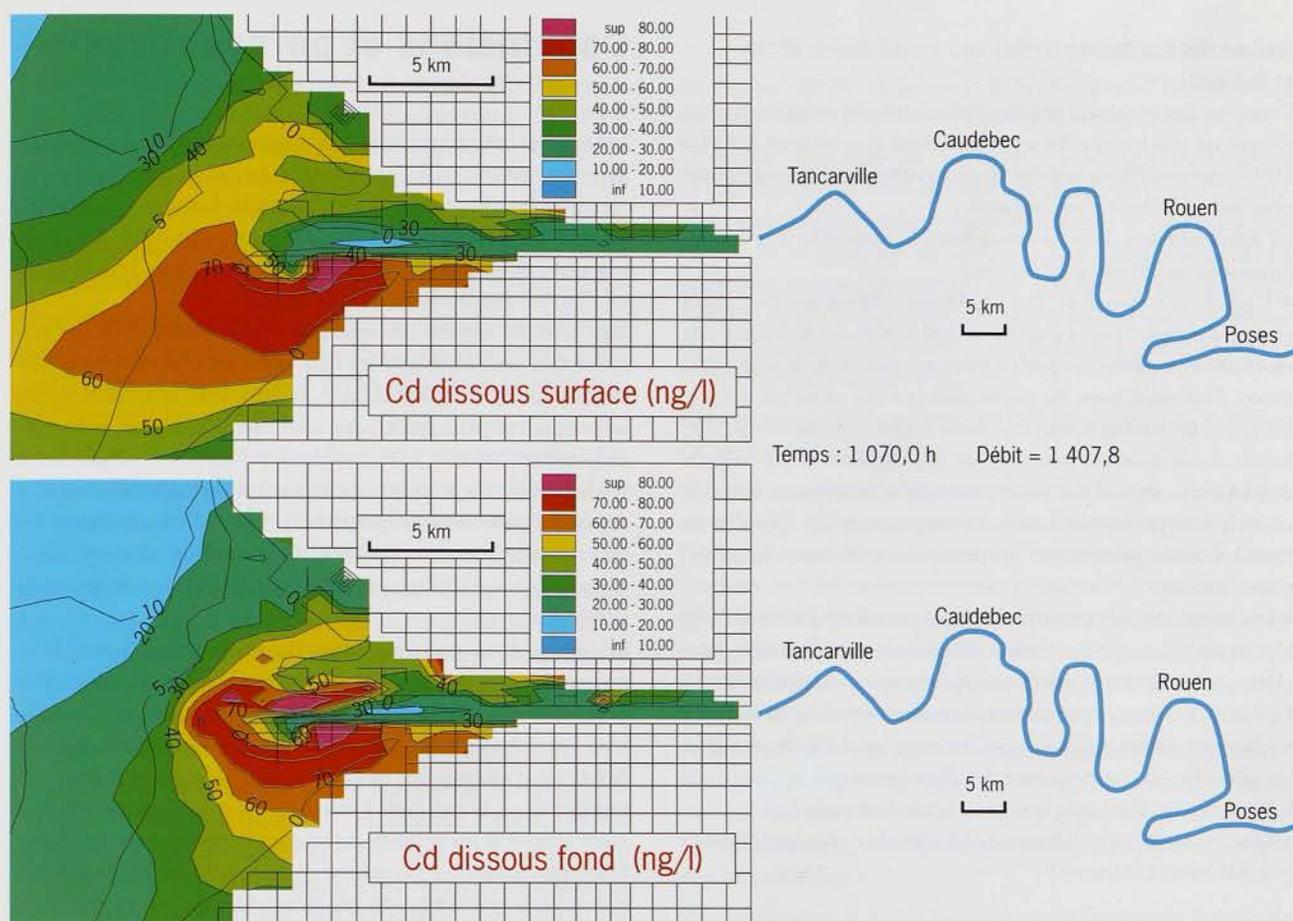


Figure 22 - Exemple de résultats du couplage SAM-3D + Moco. Isoconcentrations de cadmium dissous, à pleine mer et en crue, en surface et au fond (Marina 5).

que le cadmium adsorbé, comparé à des mesures de cadmium particulaire total, est trop fort.

Un exemple de résultats du couplage SAM-3D + MOCO est présenté sur la figure 22.

#### Analyse de sensibilité

L'étude en cours montre :

- l'influence du pH dans la partie amont de l'estuaire. Pendant certaines périodes d'étiage, le pH varie de façon importante du fait des conditions d'oxygénation variables (zone hypoxique). Le cadmium dissous se désorbe lorsque le milieu devient plus acide et que les sites d'adsorption amphotères sont occupés préférentiellement par les ions  $H^+$ . Le pH est une variable forçante. Ses variations sont mal connues et conduisent à une incertitude sur le processus d'adsorption-désorption dans l'estuaire amont ;
- l'incertitude sur la quantité de cadmium particulaire échangeable, qui introduit également des imprécisions sur les résultats et une difficulté pour la comparaison des résultats avec les mesures ;
- l'importance des conditions à la limite amont en crue. L'évaluation des quantités de matière injectées dans l'estuaire est difficile, tant du point de vue matières en suspension que cadmium désorbable. La formulation qui calcule les flux entrants en fonction du débit n'est pas valide pour toutes les crues. Or, le modèle montre que, pendant ces périodes, le flux de cadmium dissous sortant de l'estuaire est

essentiellement lié à la désorption des particules qui arrivent du fleuve ;

- la sensibilité des résultats à la condition initiale en période d'étiage. Cette fois, le cadmium qui se désorbe est lié à la quantité de cadmium adsorbé qui s'est stockée dans le bouchon vaseux et les vasières pendant les périodes de crue ;
- l'influence prépondérante des concentrations en salinité et en matières en suspension, qui doivent être reproduites de façon correcte pour obtenir des concentrations en cadmium cohérentes ;

- la sensibilité des résultats aux paramètres du modèle MOCO, à savoir la constante de complexation, la surface spécifique et le nombre de sites actifs par unité de surface. Les expériences en laboratoire à partir des particules prélevées dans l'estuaire de la Seine permettent de réduire et de connaître l'intervalle d'incertitude sur ces valeurs. Ces paramètres restent néanmoins des caractéristiques globales, censées représenter en moyenne les particules de la Seine vis-à-vis de leur affinité pour le cadmium.

La validation du modèle sur plusieurs campagnes, en utilisant les mêmes paramètres, diminue les risques de compensation d'une erreur par une autre ayant un effet inverse. L'étude des différentes incertitudes, antagonistes ou qui vont dans le même sens, est nécessaire pour mieux évaluer leurs effets sur les résultats du modèle, afin de choisir l'outil et la stratégie de modélisation les plus cohérents en fonction des objectifs et des données disponibles.

Analyse des résultats en termes de concentrations, de flux et de bilans

L'analyse des résultats pendant plusieurs périodes de crue et plusieurs périodes d'étiage (au cours des années 1994 à 1997) permettra de suivre le comportement du cadmium pendant son transit amont-aval.

La modélisation devrait contribuer à répondre à certaines questions qui restent en suspens :

- L'étude du transfert des sédiments fins dans l'estuaire amont a montré l'accroissement des temps de résidence des matières en suspension par rapport au transit de la phase dissoute. Des piègeages de particules ont été observés sur les berges et les vasières dans certaines zones en période de crue, suivis d'une érosion progressive des dépôts en période de diminution des débits (voir fascicule « Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension »). Quelles en sont les conséquences sur le transit du cadmium dans l'estuaire amont ?
- Les variations des conditions d'oxygénation, induisant une légère acidification du milieu en période post-estivale, ont-elles une influence sur le comportement du cadmium à l'échelle de l'estuaire et sur son transfert vers la zone haline ?
- Quel est le décalage et quelles sont les différences selon les périodes de l'année entre les flux bruts qui arrivent par l'amont et les flux nets qui sortent de l'estuaire ?
- Quelles sont les variations générales du cadmium biodisponible dans l'estuaire ?

## Conclusions et perspectives

L'inventaire des niveaux de concentration du cadmium a permis de mettre en évidence que la Seine fait partie des estuaires les plus contaminés au monde. Les rejets industriels au sein de l'estuaire ayant nettement diminué, à l'heure actuelle, la majorité des apports de cadmium proviennent de l'amont (agglomération parisienne).

Au cours du transit estuarien, le comportement de cet élément fait que, alors que les flux entrants se font essentiellement sous forme particulaire, le flux vers la zone littorale adjacente est principalement sous forme dissoute, plus biodisponible.

L'étude des niveaux de concentration de cadmium dans le compartiment biologique montre que ce contaminant est bioconcentré, surtout au niveau du maillon phytoplanctonique, mais qu'il n'est pas biomagnifié le long de la chaîne trophique.

Les données acquises au cours du programme Seine-Aval, notamment l'identification des principaux mécanismes responsables des variations spatio-temporelles de sa distribution entre les phases dissoute et particulaire, ont permis de développer un modèle mathématique décrivant le comportement de ce métal dans l'estuaire. Ce modèle géochimique a été couplé à un modèle de transport multivariable (SAM). L'objectif actuel est de mieux comprendre les processus qui affectent la spéciation du cadmium lors de son transfert du fleuve vers l'océan. Ces processus de transport, dépôt, remise en suspension, stockage, adsorption-désorption sont très variables au sein de l'estuaire, en fonction du temps (cycle de marée, cycle lunaire...) et en fonction de l'espace. L'application du modèle couplé (SAM + MOCO) est en cours et montre l'importance d'une bonne connaissance des flux entrants et de la dynamique des sédiments de l'estuaire.

**Glossaire**

*Adsorption* : fixation physique et/ou chimique d'un atome ou d'une molécule à la surface d'un solide (adsorbant). Le terme de sorption englobe tous les types de processus pouvant conduire à la fixation d'un élément par la phase particulaire (adsorption, coprécipitation...).

*Benthique* : qualifie un organisme vivant fixé (sessile) au fond ou évoluant (vagile) à proximité (contraire de pélagique).

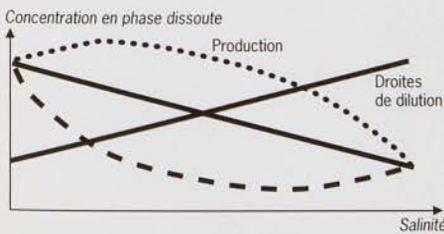
*Bioaccumulation* : capacité des organismes aquatiques à concentrer et à accumuler les substances chimiques à des concentrations supérieures à celles où elles sont présentes dans l'eau qui les environne.

*Bioamplification (ou biomagnification)* : augmentation des concentrations (exprimées par gramme de poids sec) d'un contaminant au fur et à mesure que l'on passe d'un maillon trophique inférieur à un maillon supérieur.

*Biodisponibilité* : la concentration totale d'un contaminant dans le milieu est rarement suffisante pour évaluer son effet sur les organismes vivants. Ce ne sont que certaines formes (voir *Spéciation*) qui pourront être assimilées par les organismes : par exemple, les formes libre ( $Cd^{2+}$ ) ou associée à certaines phases particulières (matière organique...).

*Cadmium* : métal blanc ductile et malléable. Numéro atomique 48. Masse atomique 112,40. Densité 8,64. Ce métal fait partie du groupe 2B de la classification périodique. Sa structure électronique conduit, par oxydation, à la formation de  $Cd^{2+}$ . Principales utilisations : alliages pour la protection des métaux, pour les plaques des accumulateurs alcalins et dans les réacteurs nucléaires (absorption des neutrons). Utilisé en peinture comme pigment. À l'état naturel, le cadmium est associé aux minerais du zinc.

*Conservativité* : comportement d'un composant chimique qui va « passer à travers » un estuaire sans être impliqué dans un processus de transformation qui le ferait soit changer de phase (dissous-particulaire), soit disparaître (assimilation par le phytoplancton, volatilisation, par exemple), soit apparaître. S'il existe un processus qui altère la concentration d'un contaminant au cours du transit estuarien, ce contaminant est dit non conservatif ou réactif. Par exemple, si l'on trace la concentration d'un contaminant dissous en fonction de la salinité, on aura une droite de dilution de pente positive ou négative (en fonction du rapport des concentrations dans l'eau douce et dans l'eau de mer) s'il a un comportement conservatif. Si le contaminant est réactif, on obtiendra une



courbe concave (s'il existe un processus d'enlèvement) ou convexe (s'il existe un processus de production).

*Contaminant-polluant* : un composé chimique est « classé » comme contaminant s'il est présent dans l'environnement sans provoquer d'effets toxiques pour l'écosystème, il devient un polluant dès qu'il est toxique pour le milieu où il se trouve.

*Désorption* : retour en solution d'un atome ou d'une molécule qui était fixé à la surface d'un solide (voir *Adsorption*).

*Diagenèse* : ensemble des processus biologiques, chimiques et physiques qui transforment un sédiment en roche sédimentaire. Cette transformation débute dès le dépôt des particules et se poursuit au cours de leur enfouissement. La diagenèse précoce correspond aux transformations se déroulant à des températures peu élevées, dans les premiers mètres de la colonne sédimentaire. À ce stade, les pores sont encore remplis d'eau interstitielle.

*Élément trace* : élément dont la concentration dans le milieu est inférieure à 100 ppm.

*Estuaire* : zone de transfert entre le milieu fluvial et l'océan, soumise à l'influence plus ou moins importante de la marée. C'est une zone de mélange entre les eaux douces et les eaux marines dont les caractéristiques physicochimiques (salinité, pH, éléments majeurs et traces, concentration en particules) sont très différentes. Ce mélange va induire un gradient très important des propriétés physicochimiques des eaux, variable dans l'espace et dans le temps.

*Flux* : les flux bruts sont les quantités d'un élément apportées, par unité de temps, par la rivière à son estuaire. Tandis que les flux nets sont les quantités apportées par l'estuaire au milieu marin, c'est-à-dire ce qui quitte effectivement la région estuarienne.

*Kd* : coefficient de distribution d'un élément entre les phases dissoute et particulaire déterminé opérationnellement par la mesure des concentrations de l'élément dans la phase « dissoute » (CD) après filtration (0,45 µm) et la phase particulaire (CP) recueillie sur le filtre. Le Kd est le rapport de ces deux mesures :  $Kd (l/g) = CP (en\ masse/g) / CD (en\ masse/l)$ .

*Ligand* : partie d'un complexe (édifice chimique covalent formé à partir de deux éléments, ions ou molécules. Par exemple :  $CdCl^+$  est un complexe formé par  $Cd^{2+}$  et le ligand  $Cl^-$ ). Le ligand peut être organique (molécule organique) ou minéral ( $Cl^-$  par exemple).

*Oligoélément* : métal ou métalloïde présent en faible quantité (à l'état de trace) dans les tissus vivants et nécessaire au métabolisme.

*Pélagique* : organisme vivant en pleine eau (contraire de benthique).

*Spéciation* : distinction entre les différentes formes physicochimiques d'un élément dans le milieu, par exemple: formes dissoutes, colloïdales et particulières. Au sein des formes dissoutes : les différents complexes minéraux et organiques. Au sein des formes particulières : élément associé aux oxydes de fer, aux carbonates, à la matrice cristalline...

*Toxicité* : effet des polluants chimiques sur les organismes et les écosystèmes, décelable à court terme (mortalité immédiate ou différée) et à long terme (génotoxicité, cancérogenèse).

*Validation d'un modèle* : comparaison (visuelle et/ou statistique) de mesures (de terrain ou expérimentales) avec les résultats d'un modèle. Cette validation est réalisée avec plusieurs séries de mesures effectuées dans différentes conditions.

Réalisation, mise en page : XLC (02 98 30 50 07)

Achévé d'imprimer sur les presses de Cloître Imprimeurs

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval  
ISBN 2-84433-027-4 / Dépôt légal 4<sup>e</sup> trimestre 1999

© 1999, Ifremer. Tous droits de reproduction, même partielle,  
par quelque procédé que ce soit, sont réservés pour tous pays.

Crédits photos : A. Guerrier, couverture.



## Laboratoires participants au programme Seine-Aval

### Cellule antipollution

- **Service de la navigation de la Seine**  
Île Lacroix  
71, avenue Chastellain  
76100 Rouen

### Cellule de suivi du littoral haut normand

16, quai Casimir Delavigne  
76600 Le Havre Cedex

### Cemagref

- **Division qualité des eaux**  
14, avenue de Saint-Mandé  
75012 Paris

### Cergrene

- **École nationale  
des ponts et chaussées**  
6-8, avenue Blaise Pascal  
Cité Descartes Champs/Marne  
77455 Marne-la-Vallée Cedex 2

### CHU Rouen

- **Laboratoire de virologie**  
1, rue de Germont  
76031 Rouen Cedex

### CIG - École des Mines de Paris

- **Centre d'informatique géologique**  
35, rue Saint-Honoré  
77305 Fontainebleau

### Ifremer

Direction de l'environnement  
et de l'aménagement littoral

- **Département Del/EC**  
BP 70  
29280 Plouzané
- **Département Del/PC**  
BP 21105  
44311 Nantes Cedex 3
- **Département Del/PC**  
BP 330  
83507 La Seyne/Mer Cedex

### IPSN

- **Laboratoire d'études  
radio-écologiques  
de la façade atlantique**  
Rue Max-Pol Fouchet - BP 10  
50130 Octeville

### Muséum national d'histoire naturelle

- **Laboratoire de biologie  
des invertébrés marins  
et malacologie**  
57, rue Cuvier  
75231 Paris Cedex 05

### Parc naturel régional de Brotonne

- **Mission patrimoine naturel**  
Maison du Parc  
76940 Notre-Dame-de-Bliquetuit

### Université de Caen

- **Laboratoire de morphodynamique  
continentale et côtière -  
UPRES - A 6143 CNRS**
- **Groupe ornithologique normand  
(GONm)**
- **Laboratoire de biologie  
et biotechnologies marines**  
Esplanade de la Paix  
14032 Caen Cedex

### Université du Havre

- **Laboratoire d'écotoxicologie**  
25 rue Philippe Lebon,  
BP 540  
76600 Le Havre Cedex
- **Laboratoire de mécanique**  
Centre havrais d'études  
et de recherche  
Quai Frissard - BP 265  
76055 Le Havre Cedex
- **Cirtai**  
BP 1123  
76063 Le Havre Cedex

### Université de La Rochelle

- **Laboratoire de biologie  
et biochimie**  
**Pôle sciences et technologie**  
Avenue Marillac  
17042 La Rochelle Cedex 1

### Université libre de Bruxelles

- **Groupe de microbiologie  
des milieux aquatiques**  
Campus de la Plaine  
CP 221  
B 1050 Bruxelles

### Université de Lille

- **Laboratoire de chimie  
analytique et marine  
UPRES - A 8013 ELICO**  
Bâtiment C 8  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex
- **Station marine de Wimereux  
UPRES - A 8013 ELICO**  
28, avenue Foch  
BP 80  
62930 Wimereux

### Université Pierre et Marie Curie

- **Laboratoire d'hydrobiologie**  
12, rue Cuvier  
75005 Paris
- **Laboratoire CNRS -  
UMR Sisyphe 7619**  
4, place Jussieu, tour 26, 5<sup>e</sup> étage  
75005 Paris
- **Institut d'hydrologie  
et de climatologie**  
**Laboratoire de chimie analytique**  
4, place Jussieu, boîte courrier 122  
75252 Paris Cedex 5

### Université de Rennes 1

- Laboratoire de zoologie  
et d'écophysiologie**  
**UA INRA et UMR 1853 du CNRS**  
Campus Beaulieu  
Avenue du Général Leclerc  
35042 Rennes Cedex

### Université de Rouen

- **Laboratoire de morphodynamique  
continentale et côtière -  
UPRES - A 6143 CNRS**
- **Laboratoire de microbiologie  
du froid**
- **Laboratoire de biologie végétale  
et écologique**  
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex



## 10 ► Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire

Dans le cadre du programme Seine-Aval, le cadmium a été particulièrement étudié en ce qui concerne le niveau de contamination de l'estuaire et les processus qui contrôlent la spéciation de ce contaminant au cours du transit estuarien. Les résultats obtenus sur le terrain et expérimentalement ont permis de développer un modèle mathématique permettant de comprendre la dynamique du cadmium dans l'estuaire de la Seine.

*Within the framework of the «Seine-Aval» program, cadmium was particularly studied with regard to the level of contamination of the estuary and the processes which control the speciation of this contaminant during estuarine transit. The results obtained on the field and in experiments made it possible to develop a mathematical model to simulate and understand the dynamics of cadmium in the estuary.*

**Cette collection présente l'ensemble des résultats du programme Seine-Aval. Chaque fascicule de cette collection a été élaboré de manière à pouvoir être lu indépendamment des autres.**

Chaque année, l'essentiel de l'information scientifique produite est consigné dans des rapports thématiques et de synthèse pouvant être consultés auprès de la cellule de coordination du programme :

### Programme Seine-Aval

Université de Rouen (Régis Hocdé)  
Laboratoire de morphodynamique continentale et côtière  
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex  
e-mail : regis.hocde@univ-rouen.fr  
tél. 33 (0)2 35 14 65 27 - fax 33 (0)2 35 14 70 22



programme scientifique  
**Seine-Aval**

- 1 - Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes
- 2 - Courants, vagues et marées : les mouvements de l'eau
- 3 - Sables, chenaux, vasières : dynamique des sédiments et évolution morphologique
- 4 - Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension
- 5 - L'oxygène : un témoin du fonctionnement microbiologique
- 6 - Contaminations bactérienne et virale
- 7 - Patrimoine biologique et chaînes alimentaires
- 8 - La contamination métallique
- 9 - Fer et manganèse : réactivités et recyclages
- 10 - Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire**
- 11 - La dynamique du mercure
- 12 - Les contaminants organiques qui laissent des traces : sources, transport et devenir
- 13 - Les contaminants organiques : quels risques pour le monde vivant ?
- 14 - Des organismes sous stress
- 15 - Zones humides de la basse vallée de la Seine
- 16 - Les modèles : outils de connaissance et de gestion
- 17 - La résistible dégradation d'un estuaire

Région Haute-Normandie  
25, boulevard Gambetta, BP 1129,  
76174 Rouen Cedex, France  
tél. 02 35 52 23 31 - fax 02 35 52 22 38

Agence de l'Eau Seine-Normandie  
51, rue Salvador-Allende  
92027 Nanterre Cedex  
tél. 01 41 20 16 00 - fax 01 41 20 16 89

Éditions Ifremer  
BP 70, 29280 Plouzané, France  
tél. 02 98 22 40 13 - fax 02 98 22 45 86  
e-mail : editions@ifremer.fr

**Diffusion : ALT Brest  
Service Logistique  
3, rue Édouard Belin  
BP 23 29801 Brest Cedex 9  
tél. 02 98 02 42 34 - fax 02 98 02 05 84**

ISBN 2-84433-028-2 Programme Seine-Aval  
ISBN 2-84433-027-4  
**35 F - 5,34 €**



9 782844 330277