

## METAUX LOURDS DANS LES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

## HEAVY METALS IN THE SEDIMENTS OF THE LOIRE ESTUARY

D. ROBBE<sup>1</sup>, P. MARCHANDISE<sup>1</sup> et D. GOULEAU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. B.P. 19, 44340 Bouguenais et <sup>2</sup>Université de Nantes,  
Laboratoire de Sédimentologie Marine 2, Chemin de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex, France

(Reçu mai 1985)

**Résumé**—Le comportement des éléments métalliques en estuaire est étudié à partir des teneurs mesurées dans les sédiments en 19 points de l'estuaire de la Loire. L'interprétation de l'étude, réalisée non pas d'après les résultats bruts mais par comparaison de ceux-ci avec les différentes caractéristiques du sédiment, a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes.

Les teneurs sont dans l'ensemble faibles pour tous les métaux. Toutefois il existe divers apports notables mais dont l'impact reste très localisé à l'exception de ceux pris globalement de l'agglomération nantaise qui se font sentir sur tout l'estuaire en raison de la très forte homogénéisation se produisant dans ce milieu.

La salinité ainsi que la dégradation de la matière organique ne jouent qu'un rôle secondaire dans la diminution des teneurs en métaux observée de l'amont à l'aval. Cette diminution est essentiellement due à un mélange avec des sédiments marins peu chargés en métaux.

Les variations des teneurs observées entre 2 campagnes de prélèvements ne sont pas dues à une modification des rejets comme le laisse à penser l'étude des résultats bruts, mais résultent des changements dans la composition des sédiments qui peuvent selon les saisons piéger plus ou moins les éléments métalliques du fait des variations des teneurs en matières organiques.

**Mots clés**—métaux lourds, sédiments, estuaire

**Abstract**—Estuaries, being interfaces between fluvial and marine environments, are the scene of considerable physico-chemical and biological gradients which can have an effect on the distribution of metallic elements between the solid and dissolved phases. The purpose of the present study was to determine the relative influence of each parameter in this distribution.

The study included two series of samples (ICOLO 26 and ICOLO 32) taken by means of the Schipeck grab at 19 selected points of the estuary as indicated in Fig. 1.

Within the framework of this study we first investigated and were able to determine the origin and evolution of the metallic elements in the Loire estuary.

### *Pollution level*

Table 1 and Fig. 2 summarize the results: firstly, the metallic element contents are relatively low, indicating that pollution is not very strong. Secondly, the contents measured in the different samples vary considerably due to the great heterogeneity of sample composition and particle-size distribution.

### *Upstream-downstream evolution*

Figure 2 shows that the longitudinal profiles for metals are very similar to those obtained for the different characteristics of the sediments. Such an observation has already been made by various authors. Owing to the existence of these relationships, we believe, as do Boust *et al.* (1981), that it is preferable to interpret the results relative to metals obtained on a given site in terms of the various characteristics of the sediment. In Fig. 3, the metallic element contents (ICOLO 26 samples) is thus plotted against organic carbon. As shown in the figure, there is a very good relationship between the two parameters. Figures 2 and 3 indicate that the contents are uniform throughout the estuary with no evidence of further significant sedimentation this uniformity being due to tidal action. Owing to this uniformity, the impact of significant discharges is highly localized except for the wastewater from the city of Nantes as a whole, whose impact which is felt along the entire estuary.

The relationship between copper and volatile matter for the ICOLO 32 samples, as represented in Fig. 4, shows that the points fall into two groups, which are the same whatever the explanatory parameter involved. Though the results are more uniform for the ICOLO 26 than for the ICOLO 32 samples, Fig. 6 clearly shows that the "marine" points stand out in both series of samples. This is indicative of a reduction in contents in the downstream direction, especially noticeable beyond point B (Zn, Cr, Ni) or even M (Cd, Cu, Pb).

The seasonal evolution is clearly shown on the "metal-characteristic of sediment" graphs by the comparison of the slopes of the lines linking the same point sampled during the two sampling campaigns. The example of copper is shown in Fig. 7.

On the whole, analysis of the results derived from the study of one characteristic of the sediment, indicates that only limited enrichment or depletion occurs at a point over a period of time. This probably reflects a good constancy over time of the metallic flux in the estuary. There is little doubt that changes in the composition of the sediment, will cause changes in the trapping of the metallic flux. In this case, variations in contents do not reflect alterations in the metallic flux over the sediment, but the varying capacity of the sediment under investigation to trap the same polluting flux according to its own composition.

This study was also productive in the investigation of the various phenomena responsible for the reduction in metal contents during estuarial transit, which phenomenon can be expected to occur in a large number of estuaries.

The impact depends on the chemical properties of the element under investigation.

Solubilization of metallic elements due to increased salinity occurs but plays only a secondary role in the upstream-downstream reductions. This is presumably because of the low percentages of metal absorbed in relation to the total amount of metals associated with the sediments.

The reduction in metal contents related to the degradation of organic matter also occurs but it is of little significance compared with the overall phenomenon. The disappearance of metals associated with organic matter could well be related to salinity.

The considerable reduction of contents in the lower estuary markedly occurs downstream of the salinity front and precisely where the first sediments characteristic of the marine environment are encountered. Consequently, the most obvious parameter responsible for the reduction in the metallic element contents is the mixing of relatively laden fluvial sediment with "clean" marine sediments.

*Key words*—heavy metals, sediments, estuary

## INTRODUCTION

Les estuaires servent d'exutoire final à tout rejet. De ce fait, le flux métallique y est souvent très fort. Par divers phénomènes (rejet particulaire, adsorption, chélation, coprécipitation) ces éléments sont rapidement associés aux MES puis après décantation aux sédiments de fond. Comme par ailleurs, les estuaires représentent une interface entre le milieu fluvial et le milieu marin, il s'y produit de très forts gradients des paramètres physico-chimiques et biologiques pouvant avoir une incidence sur la répartition des éléments métalliques entre la phase dissoute et la phase solide. Ceci explique que de nombreuses études aient été réalisées sur le comportement des métaux associés aux sédiments en milieu estuarien (Förstner *et al.*, 1976; Martin *et al.*, 1976; Etcheber, 1978; Boust, 1981; Donard, 1983) et particulièrement en ce qui concerne l'estuaire de la Loire (Frenet, 1979; Galenne, 1974; Barbaroux, 1980; Yvon, 1982).

Ces études ont à peu près toutes montré que l'on observait une décroissance des teneurs en éléments métalliques lors du transit estuarien. Par contre, les interprétations des auteurs relatives à ce phénomène, divergent beaucoup. La dilution due à un mélange de deux stocks d'origines et de concentrations métalliques différentes a été invoquée par Müller et Förstner (1975), Salomons et Mook (1977), Salomons (1981) Jouanneau *et al.* (1982). Par contre, pour Frenet (1979), c'est l'augmentation de la salinité qui est responsable de la diminution des teneurs en métaux.

Le rôle du pH, primordial pour les phénomènes d'adsorption/désorption ne peut être invoqué pour expliquer la désorption estuarienne car il est généralement admis que l'adsorption augmente avec le pH (Millward, 1980; Robbe et Marchandise, 1982). D'autres invoquent le *Eh* (Bothner *et al.*, 1980), la minéralisation de la matière organique (De Groot *et al.*, 1971).

Le problème de la diminution des teneurs en métaux lors du transit estuarien semble donc être un phénomène très complexe. En effet, il est probable que chaque auteur, à quelques exceptions près, ait raison et que tous ces paramètres jouent effectivement un rôle dans ces phénomènes, encore faut-il pouvoir déterminer le poids relatif de chacun d'entre eux dans le phénomène global. C'est le but de notre étude.

## METHODOLOGIE

### *Prélèvement*

Cette étude est basée sur 2 campagnes de prélèvements: ICOLO 26 réalisée en juin 1982 et ICOLO 32 effectuée en février 1983. Les prélèvements, reportés sur la Fig. 1 ont été réalisés à partir du navire océanographique Cote d'Aquitaine à l'aide d'une benne schipec.

Les 5 cm supérieurs des prélèvements ont seuls été conservés et placés en glacière jusqu'au retour au laboratoire.

Dès l'arrivée en laboratoire, les échantillons ont été scindés en 2 parties:

- une conservée humide pour dosage de la teneur en eau et détermination de la granulométrie et de la minéralogie,
- une lyophilisée pour les autres analyses.

### *Analyses*

La détermination de la teneur en eau a été faite par séchage à 105°C jusqu'à poids constant. Le dosage de la matière organique a été fait selon 2 méthodes:

détermination des matières volatiles par perte au feu (séchage à 525°C pendant 2 h),

détermination du carbone organique par analyseur Oceanography International (oxydation chimique du  $C_{org}$  après dégazage du  $CO_2$  minéral et détection infrarouge du  $CO_2$  produit).

La granulométrie est faite par tamisage jusqu'à 44  $\mu m$  sur une tamiseuse en phase humide sans détruire les matières organiques. Le dosage des carbonates a été réalisé avec un alcalimètre de Schroeder. Le dosage total des éléments métalliques a été fait sur la phase granulométrique inférieure à 2 mm (la séparation étant opérée sur un tamis nylon) par absorption atomique en flamme ou en four selon les éléments et les concentrations, sur des appareils Perkin-Elmer 272 et 5000 après calcination à 550°C suivie d'une reprise

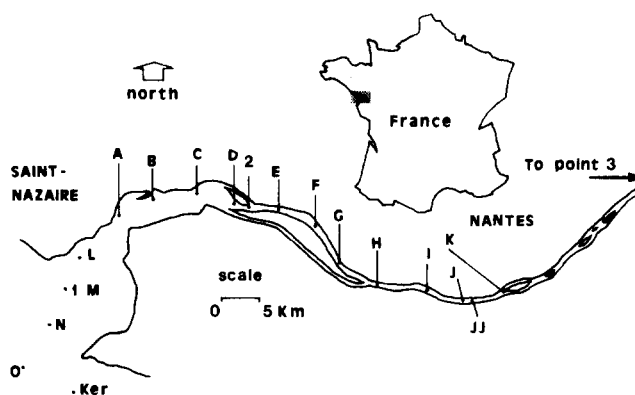


Fig. 1. Implantation des points de prélèvement.

Fig. 1. Location of sampling points.

HCl-HF. Pour les minéralisations sélectives nous avons appliqué le schéma mis au point par Meguellati (1982).

## RESULTATS

### Niveau de pollution

Nous avons reporté dans le Tableau 1 les minimum, maximum et la moyenne obtenus pour tous les prélèvements à l'exception du point 3 situé à l'amont de la marée dynamique.

Ce tableau montre, d'une part que les teneurs sont relativement faibles par rapport à celles mesurées dans des matériaux non pollués (Martin et Meybeck, 1979) et qu'il n'y a donc pas de pollution notable et, d'autre part que les résultats présentent une forte variabilité due à la forte hétérogénéité tant en granulométrie qu'en composition des prélèvements.

### Evolution amont-aval

**Campagne ICOLO 26.** Les résultats de mesures concernant divers paramètres obtenus pour la campagne ICOLO 26 sont reportés sur la Fig. 2.

On observe pour les métaux des profils en dents de scie peu significatifs mais en liaison étroite avec les diverses caractéristiques des sédiments comme l'ont d'ailleurs montré de très nombreux auteurs. En raison de l'existence de ces relations, divers auteurs analysent les résultats normalisés par rapport à un élément constitutif du sédiment. Al est l'élément le

plus souvent utilisé (Boust, 1981; Bruland *et al.*, 1974, Cauwet *et al.*, 1980; Eisma *et al.*, 1978; Salomons, 1981) toutefois certains auteurs normalisent parfois les résultats par rapport à d'autres éléments: Fe (Boust, 1981), Ti (Barbaroux, 1980), Cs (Ackermann, 1980), Sc (Cauwet *et al.*, 1980; Nelson, 1979),  $C_{org}$  (Filipek *et al.*, 1981), M.V. (Williams *et al.*, 1978). Nous avons montré (Robbe, 1983) qu'une telle méthodologie pouvait parfois conduire à des résultats erronés car les relations métaux-caractéristiques du sédiment passaient rarement par l'origine. De ce fait, il existe un terme constant dans la relation métal-paramètre explicatif qui a d'autant plus de poids sur la valeur normalisée (métal/paramètre explicatif) que la teneur en éléments métallique est faible. De ce fait, nous pensons avec Boust *et al.* (1981) qu'il est préférable d'analyser graphiquement les résultats obtenus sur un site donné.

Ainsi, nous avons reporté sur la Fig. 3, les teneurs en éléments métalliques obtenues pour la campagne ICOLO 26 en fonction du  $C_{org}$ . On voit nettement sur cette figure qu'il existe une très bonne relation entre ces 2 paramètres excepté en ce qui concerne le point 3 (amont de la marée dynamique). Ceci signifie que les teneurs sont très homogènes dans tout l'estuaire sans apport notable pouvant être mis en évidence, cette homogénéisation étant due au battement des marées. On note toutefois que l'estuaire est très enrichi en Pb et Zn et à degré moindre en Cu et appauvri en Cd par rapport à la Loire fluviale. Les modifications des teneurs en éléments métalliques sont essentiellement dues aux rejets de l'agglomération nantaise. On constate également sur cette figure qu'une telle méthode d'interprétation permet de comparer des échantillons dont les caractéristiques sédimentologiques sont très différentes.

**Campagne ICOLO 32.** Une analyse identique réalisée avec les résultats de la campagne ICOLO 32 fait ressortir des résultats sensiblement différents. Ainsi, il apparaît pour tous les éléments métalliques 2 groupes de points comme en témoigne la relation Cu-M.V. reportée sur la Fig. 4. Les deux groupes de points

Tableau 1. Teneurs en éléments métalliques (en  $\text{mg kg}^{-1}$ ) observées dans les sédiments de fond de l'estuaire de la Loire. Campagnes ICOLO 26 et 32  
Table 1. Contents of metallic elements (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) observed in sediments at the bottom of the Loire estuary. ICOLO series 26 and 32

	Minimum	Maximum	Mean	$\sigma$
Zn	14	279	176,8	78
Cd	0,01	0,8	0,34	0,19
Cu	1,6	44,75	27,0	13,8
Pb	12,9	80,5	52,4	25,9
Cr	18	125	93,8	25,1
Ni	14,8	56	42,7	9,6

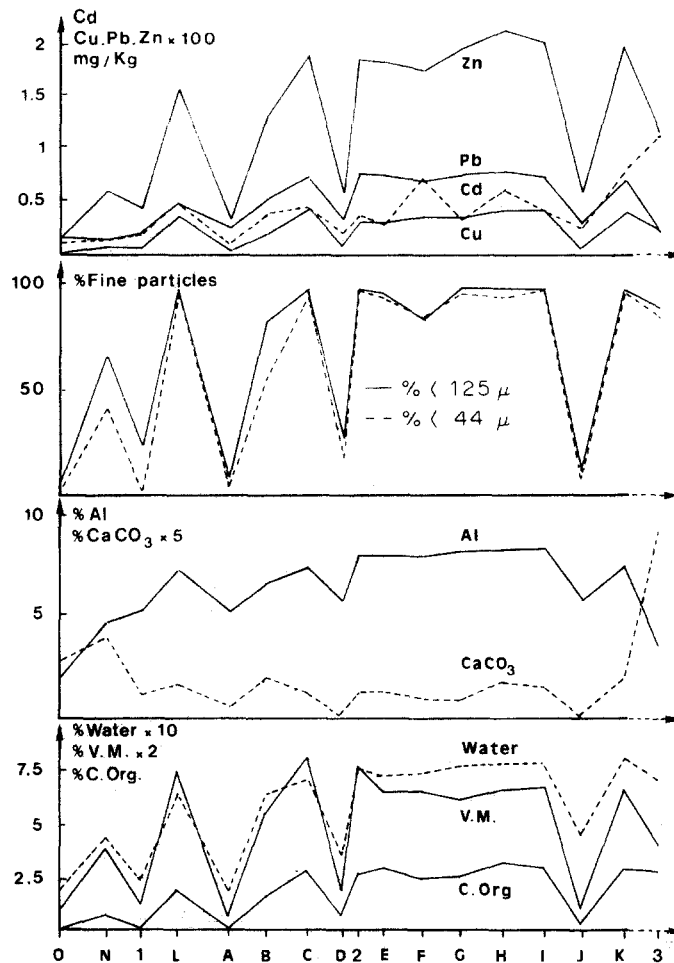


Fig. 2. Campagne ICOLO 26. Profils longitudinaux en éléments métalliques et quelques caractéristiques du sédiment.

Fig. 2. ICOLO 26 series. Longitudinal profiles of metallic elements and sediment characteristics.

(amont: K-L et aval: M-Ker) se retrouvent d'ailleurs quel que soit la paramètre explicatif utilisé:

Cu = 1,09%	M.V.	+ 0,94	$r = 0,973$	point	M-Ker
					(3 mesures)
1,14		+ 20,49	$r = 0,583$	point	L-K
					(16 mesures)
5,15%	Al	- 27,00	$r = 0,964$	point	M-Ker
					(3 mesures)
6,28		- 15,38	$r = 0,659$	point	L-K
					(16 mesures)
0,35%	eau	- 5,65	$r = 0,997$	point	M-Ker
					(3 mesures)
0,57		- 4,22	$r = 0,622$	point	L-K
					(16 mesures)
0,13%	< 44 μ	- 2,88	$r = 0,890$	point	M-Ker
					(3 mesures)
0,18		+ 17,35	$r = 0,408$	point	L-K
					(16 mesures)

Les relations liant le Cu aux divers paramètres pour les points amont ne sont pas très bonnes ( $r = 0,41-0,65$  selon le paramètre considéré) car dans

cette zone le problème est encore plus complexe. Ceci est bien mis en évidence lorsque l'on suit l'évolution des points d'amont en aval: Fig. 5. On observe pour Cu ainsi que pour Pb un enrichissement au point JJ (égoût de Nantes) par rapport au point amont (K). Cet enrichissement se fait sentir jusqu'en H. De H à M on retrouve des teneurs à peu près identiques à teneurs en M.V. constantes bien qu'il semble exister une très légère décroissance amont-aval. Enfin de M à la vasière de Keroise (Ker), les teneurs sont beaucoup plus faibles, situation qui se retrouve à propos du Cd et du Pb. Pour le Zn, on observe un comportement à peu près identique si ce n'est que l'impact de l'égoût (JJ) ne se fait sentir que jusqu'au point J situé à 300-400 m. De même les faibles teneurs du bas estuaire remontent jusqu'au point B. Enfin, pour le Ni (ainsi que le Cr), il ne semble pas y avoir de rejet notable au niveau de l'égoût de Nantes (JJ) et comme pour le Zn, les faibles teneurs du bas estuaire remontent jusqu'au point B. On voit donc que l'impact d'un rejet peut être plus ou moins important au point de vue géographique selon l'élément considéré.

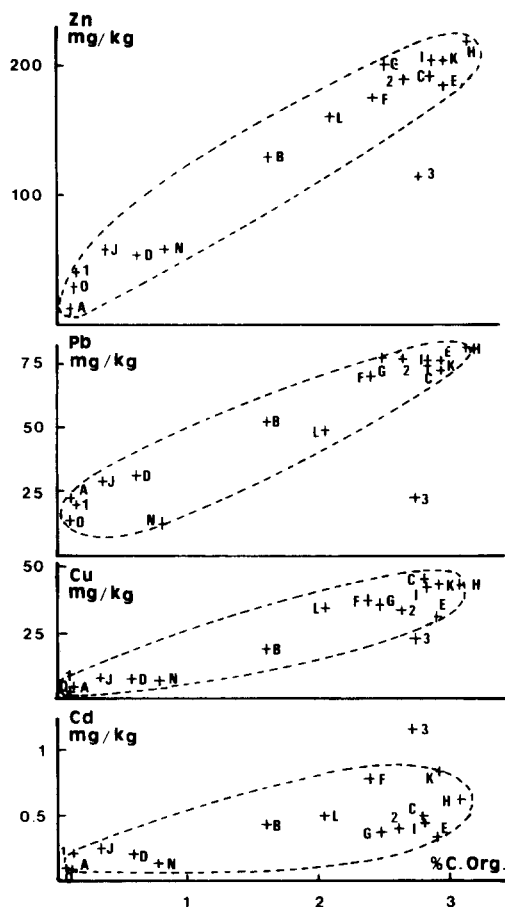


Fig. 3. Campagne ICOLO 26. Relations liant les éléments métalliques au  $C_{org}$ .

Fig. 3. ICOLO 26 series. Relationship between metallic elements and  $C_{org}$ .

Comparaison des campagnes ICOLO 26 et ICOLO 32. Devant l'incohérence des résultats obtenus pour les 2 campagnes, homogénéité des résultats dans tout l'estuaire pour ICOLO 26 et diminution systématique des teneurs à l'aval pour ICOLO 32, nous avons reporté sur le même graphique les résultats des 2 campagnes. L'exemple du Cu est présenté sur la Fig. 6.

Bien que les résultats soient beaucoup plus homogènes pour ICOLO 26 que pour ICOLO 32, on voit que les points "marins" se détachent comme pour la deuxième campagne.

Il faut noter pour ICOLO 26 que le rejet provenant

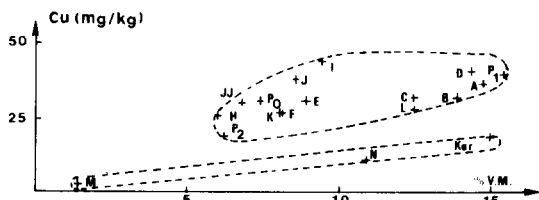


Fig. 4. Campagne ICOLO 32. Relation liant le Cu au pourcentage de M.V.

Fig. 4. ICOLO 32 series. Relationship between Cu and percentage of volatile matter.

de l'égoût (non prélevé) ne se fait pas sentir aux points situés immédiatement à l'aval (points J et I) car ces points avaient été prélevés sur la rive gauche lors de la première campagne alors que l'égoût est situé sur la rive droite. On voit donc là encore que les rejets même importants restent très localisés.

L'exemple le plus caractéristique de cet impact localisé des rejets nous est fourni par le rejet industriel de Pb situé à Paimboeuf. Une usine rejette en cet endroit (entre les points C et D) environ 700 kg/an de Pb. Deux prélèvements effectués dans l'axe du courant, l'un 5 m à l'aval ( $P_2$ ) et l'autre 40 m à l'amont ( $P_1$ ) contenaient respectivement 1135 et 1550  $mg\ kg^{-1}$  de Pb. Par contre, un troisième prélèvement ( $P_0$ ) situé à l'aval du rejet, mais 50 m plus près de la berge, ne contenait que 47  $mg\ kg^{-1}$  de Pb.

On voit donc que malgré son importance, ce rejet n'a un impact que sur quelques dizaines de mètres et ceci uniquement dans l'axe du courant.

*Evolutions saisonnières*

Cette évolution est bien mise en évidence par la comparaison des pentes des droites liant un même point prélevé lors des 2 campagnes sur les graphiques

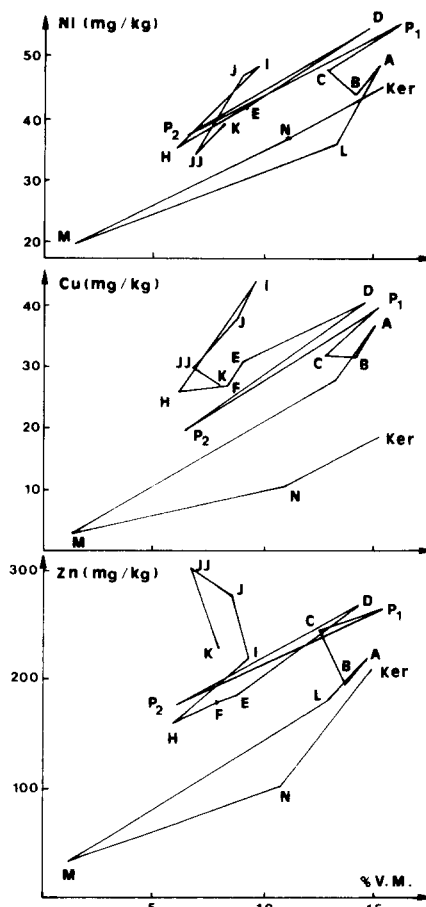


Fig. 5. Campagne ICOLO 32. Relations entre divers métaux et le pourcentage de M.V.

Fig. 5. ICOLO 32 series. Relationships between various metals and percentage of volatile matter.

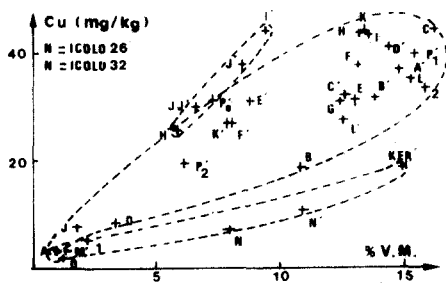


Fig. 6. Campagnes ICOLO 26 et 32. Cu en fonction du pourcentage de M.V.

Fig. 6. ICOLO 26 and 32 series. Cu in function of percentage of volatile matter.

métal-caractéristique du sédiment. L'exemple du Cu est donné sur la Fig. 7.

En ce qui concerne les points 1-M, L, A, F et H la pente est à peu près constante (2,09–2,62) et très proche de la pente moyenne de la corrélation Cu–M.V. (2,27) tous points confondus. Elle ne s'en écarte que de peu pour les points C, D et K (2,98–3,38). Seuls les points J, B, E, I et à un degré moindre N s'écartent notablement de la pente moyenne. Cela s'explique aisément pour J et I qui, prélevés du même côté de l'égoût de Nantes lors de la 2ème campagne, sont soumis au flot de ce rejet ce qui n'était pas le cas lors de la 1ère campagne. L'enrichissement observé en B et E et le léger appauvrissement observé en N paraissent plus délicats à expliquer.

Globalement on constate donc en exploitant les résultats par rapport à une caractéristique du sédiment qu'il ne se produit que peu d'enrichissement ou d'appauvrissement en un point d'une époque à un autre. Ceci traduit probablement une bonne constance dans le temps du flux métallique auquel est soumis l'estuaire.

Par contre, si la composition du sédiment change, ce dernier pourra piéger plus ou moins le flux métallique. C'est ce que l'on observe dans le secteur des points E–K diminution des teneurs en M.V. de 12,5–13,5% à 8–9,5% (en excluant les points I et J

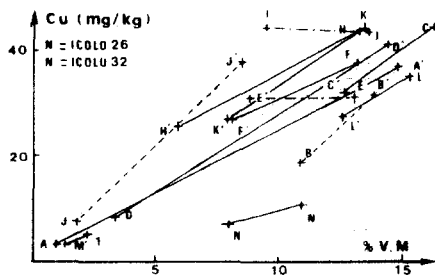


Fig. 7. Comparison des relations Cu–M.V. pour des prélèvements effectués à 2 époques différentes.

Fig. 7. Comparison of relationships Cu–V.M. for samples taken at two different times.

d'ICOLO 32 soumis au rejet de l'égoût) provoquant une diminution notable des teneurs en Cu: 31,5–44 mg kg<sup>-1</sup>, moyenne 39,3 mg kg<sup>-1</sup> pour ICOLO 26 et 27–31 mg kg<sup>-1</sup>, moyenne 28,4 mg kg<sup>-1</sup> pour ICOLO 32. Ces résultats concernent des échantillons contenant plus de 80% de particules < 44 μ et qui sont donc relativement homogènes. Ces variations ne traduisent donc pas une modification du flux métallique subi par les sédiments mais indiquent uniquement le plus ou moins grand pouvoir de piégeage des sédiments soumis à un même flux polluant, en fonction de la composition des sédiments soumis à ce flux.

#### DISCUSSION DES RESULTATS

Les causes invoquées pour expliquer les diminutions des teneurs observées vers l'aval de l'estuaire, divergent notablement d'un auteur à l'autre. Ceci est probablement dû au fait que pratiquement aucune donnée ne concerne le poids respectif de chaque paramètre, problème que nous allons essayer d'éclaircir.

#### Salinité

Ce facteur est souvent invoqué comme paramètre essentiel régissant la floculation, ce qui est incontestable, et la désorption en estuaire ce qui est probable mais l'importance de ce phénomène est certainement surestimée.

D'après Le Douarec (1978), le front de salinité correspondant à 1% d'eau de mer se situe en période de crue (débit supérieur à 1500 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) entre la Ramée et le Gabon (point D–E) selon le coefficient de marée et peut remonter en période d'étiage prononcé jusqu'à Nantes.

*Influence sur la sédimentation des Phyllites.* D'après le profil longitudinal en phyllites que nous avons obtenu pour la campagne ICOLO 26 (Fig. 8), on retrouve bien dans l'estuaire le schéma classique obtenu par divers auteurs (Galenne, 1974; Barbaroux, 1981): stabilité de la kaolinite, augmentation des illites (I) à partir de Cordemais due à la salinité et diminution des complexes gonflants (S.C.) ce qui provoque à partir du Pellerin une diminution du rapport S.C./I par sédimentation différentielle, la constance du rapport S.C./I dans la zone amont traduisant l'homogénéisation des sédiments du lit principal surtout lors des crues.

*Influence sur les teneurs en éléments métalliques.* D'après ce qui précède, le front de salinité est toujours situé à l'amont de la zone où l'on rencontre des sédiments à faibles teneurs en éléments métalliques. *A priori*, la salinité n'est pas responsable de la diminution des teneurs ce qui est en désaccord avec les observations de Frenet (1979) à propos de Hg.

En fait, la salinité ne pourra libérer par échange d'ions que les métaux associés aux sédiments sous forme échangeable. De façon à évaluer la fraction de métaux échangeable, nous avons réalisé quelques

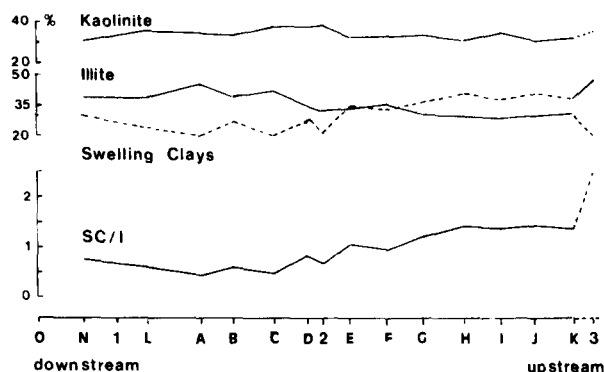


Fig. 8. Profil minéralogique de l'estuaire de la Loire.

Fig. 8. Mineralogical profile of the Loire estuary.

minéralisations sélectives selon le schéma proposé par Meguellati *et al.* (1982, 1983) et Meguellati (1982)—Tableau 2.

On voit que les métaux adsorbés inexistant à l'amont de Nantes apparaissent à l'aval de l'agglomération puis disparaissent entre les points 2 et C c'est-à-dire à la limite la plus aval du front de salinité. Il est donc probable que les 2 phénomènes soient liés mais les quantités d'éléments adsorbés, de l'ordre de quelques % sont trop faibles pour que la différence soit perceptible au niveau des minéralisations totales, ce que nous avons observé lors d'essais laboratoire (Robbe et Marchandise, 1982).

#### Dégradation de la matière organique

L'importance de ce facteur peut également être mise en évidence par les minéralisations sélectives en examinant les résultats obtenus en ce qui concerne les métaux liés à la M.O. (Tableau 3).

Tout comme pour les adsorbés, on note l'apparition de métaux liés à la M.O. à l'aval de Nantes (sauf pour Cu pour lequel cette forme existait

à l'amont) et diminution ou disparition entre les points 2 et B. Pour cette phase également, les quantités concernées sont très faibles. Il est probable que la dégradation de la M.O. due au temps de transit estuarien soit responsable d'une partie de la diminution des teneurs en métaux observée d'amont en aval mais d'une faible partie seulement. De plus, la disparition des métaux liés à cette phase se produisant vers la limite aval du front de salinité, on ne peut exclure a priori, une liaison entre les 2 phénomènes d'autant plus que les teneurs totales en M.O. ne diminuent pas dans cette zone, ce qui n'implique pas toutefois qu'il ne se produise pas une telle dégradation.

#### Remontée marine

Un mélange de sédiments pollués venant de l'amont avec des sédiments propres venant du large est depuis 5 ou 6 ans de plus en plus invoqué pour expliquer la diminution des teneurs en éléments métalliques lors du transit estuarien. Divers caractéristiques des matériaux telles que la granulométrie et la minéralogie permettent d'évaluer cette remontée.

D'après Galenne (1974), les teneurs en carbonates, de l'ordre de 50% dans la Loire fluviale, chutent brutalement à 14% à l'amont de Nantes. Dans l'estuaire, les teneurs oscillent entre 6 et 15%. Elles sont plus élevées à partir d'un banc de Bilho et de la vasière de Corsept (point B) dans les sédiments soumis à une influence marine. Il faut noter que notre courbe des teneurs en carbonates (Fig. 2) recoupe tout à fait les observations de Galenne. En ce qui concerne les phyllites, Galenne (1974) et Barbaroux (1980) notent qu'il existe un seuil majeur au niveau de Saint Nazaire-Mindin (aval point A) difficilement franchissable par les argiles marines. De plus, d'après cet auteur, Saint Nazaire représente un seuil granulométrique majeur jouant un rôle de filtre: c'est un point moyen entre la poussée fluviale amenant les matières grossières plus en aval et la poussée marine introduisant les matériaux grossiers en amont jusqu'à Montoir (point B).

Tableau 2. Métaux adsorbés déterminés par minéralisation sélective sur des échantillons d'ICOLO 26 (en %)

Table 2. Adsorbed metals determined by selective mineralization on samples of ICOLO 26 (in %)

Metals	Samples							
	3	K	J	2	C	B	L	1
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	0	0	0	6,9	0	0	0	0
Cu	0	4,1	4,2	1,8	0	0	0	0

Tableau 3. Métaux liés à la matière organique déterminés par minéralisation sélective sur des échantillons d'ICOLO 26 (en %)

Table 3. Metals combined with organic matter determined by selective mineralization on samples of ICOLO 26 (in %)

Metals	Samples							
	3	K	J	2	C	B	L	1
Zn	0	3,7	4,2	3,5	2,1	0	0	0
Cu	17,8	15,8	15,8	9,2	8,3	9,1	8,1	8,1
Pb	0	1,8	2	0,6	0	0	0	0

Globalement, nous voyons donc que tous les paramètres permettant d'affirmer qu'il existe bien une remontée de sédiments marins dans l'estuaire de la Loire, concordent pour fixer cette remontée à Montoir, point B de notre étude à partir duquel on note justement une diminution nette des divers éléments métalliques associés aux sédiments. Il est vraisemblable que cette remontée de sédiments marins soit la cause essentielle de la diminution observée dans les teneurs en éléments métalliques. En effet, parmi les autres paramètres, le pH ne peut être invoqué puisque ce paramètre croît d'amont et aval et aurait donc tendance à précipiter les métaux. Quant au Eh, nous ne nions pas son rôle mais il s'agit d'une mesure très délicate et peu fiable au niveau des sédiments. Dans l'état actuel des possibilités de mesures de ce paramètre, il ne nous paraît donc pas raisonnable d'étudier le rôle de ce paramètre en raison de l'incertitude sur les mesures.

### CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis dans un premier temps de connaître l'origine et le comportement des éléments métalliques dans l'estuaire de la Loire.

Teneurs dans l'ensemble faibles pour tous les métaux,

Apports amont très forts en Cd. Pour les autres éléments, fort enrichissement à partir de l'agglomération nantaise particulièrement en Zn et Pb, Très forte homogénéisation dans l'estuaire rendant l'impact des rejets importants très localisé à l'exception de ceux, pris globalement, de l'agglomération nantaise, qui se font sentir sur quasiment tout l'estuaire.

Diminution amont-aval surtout sensible à partir du point B (Zn, Cr, Ni) ou même M (Cd, Cu, Pb).

Cette étude nous a également permis d'appréhender l'importance des divers phénomènes responsables des diminutions des teneurs en métaux lors du transit estuarien phénomènes probablement généralisables à un grand nombre d'estuaires.

L'impact géographique dépend de l'élément considéré (plus important pour Cd, Cu et Pb que pour Zn, Cr et Ni) et donc de ses caractéristiques chimiques (Ni beaucoup plus difficilement insolubilisé que Pb par exemple),

La solubilisation d'éléments métalliques par augmentation de la salinité existe mais ne joue qu'un rôle secondaire dans les diminutions amont-aval vraisemblablement en raison de faibles pourcentages de métaux adsorbés par rapport à la quantité totale des métaux liés aux sédiments.

La diminution des teneurs en métaux liés à la dégradation de la matière organique existe également mais reste de faible importance par rapport au phénomène global; il est possible que la disparition des métaux liés à la M.O. soit en relation avec la salinité.

La diminution importante des teneurs dans le bas

estuaire se produit nettement à l'aval du front de salinité et juste à l'endroit où l'on rencontre les premiers sédiments caractéristiques du milieu marin. Le phénomène majeur provoquant la diminution des teneurs en éléments métalliques est donc le mélange de sédiments fluviatiles relativement chargés avec des sédiments marins "propres".

*Remerciements*—Nous remercions le GRECO "Interaction Continent-Océan" pour avoir financé partiellement cette étude, ainsi que le personnel navigant du Cote d'Aquitaine pour son aide efficace lors des prélèvements.

### BIBLIOGRAPHIE

- Ackermann F. (1980) A procedure for correcting the grain size effect in heavy metals analysis of estuarine and coastal sediments. *Envir. Technol. Lett.* **1**, 518-527.
- Barbaroux L. H. (1980) Evolution des propriétés physiques et chimiques des sédiments dans le passage continent-océan. L'effet estuarien (Estuaire de la Loire et ses parages). Thèse ès Sciences, Université de Nantes.
- Bothner M., Jahnker R., Peterson M. et Carpenter R. (1980) Rate of loss from contaminated estuarine sediments. *Geochim. cosmochim. Acta* **44**, 273-288.
- Boust D. (1981) Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Caen.
- Boust D., Jouanneau J. M. et Latouche Cl. (1981) Méthodologie d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenus dans les sédiments estuariens et littoraux. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine* **30**, 71-86.
- Bruland K. W., Bertine K., Koide M. et Goldberg E. D. (1974) History of metal pollution in southern California coastal zone. *Envir. Sci. Technol.* **8**, 425-432.
- Cauwet G., Elbaz F., Jeandel C., Jouanneau J. M., Lapaquellerie Y., Martin J. M., et Thomas A. (1980) Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans l'estuaire de la Gironde en période de crue. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, **27**, 5-33.
- De Groot A. J., De Goeilj J. J. et Zeger S. C. (1971) Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geol. Mijnbouw* **50**, 393-398.
- Donard O. (1983) Biogéochimie et hydrodynamique d'un système estuarien macrotidal. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, 1887, Université de Bordeaux.
- Eisma D., Van Der Gaast S. J., Martin J. M. et Thomas A. J. (1978) Suspended matter and bottom deposits of the Orinoco delta: turbidity, mineralogy and elementary composition. *Neth. J. Sea Res.* **12**, 224-251.
- Etcheber H. (1978) Etude de la répartition et du comportement de quelques oligo-éléments métalliques (Zn, Pb, Cu et Ni) dans le complexe fluvio-estuarien de la Gironde. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Bordeaux I, 1455.
- Filipek L. H., Chao T. T. et Carpenter R. H. (1981) Factors affecting the partitioning of Cu, Zn and Pb in boulder coatings and stream sediments in the vicinity of a poly-metallic sulfide deposit. *Chem. Geol.* **33**, 45-64.
- Förstner V., Müller G. et Stoffers P. (1976) Heavy metals contamination in estuarine and coastal sediments: sources, chemical association and diagenetic effect. *Biochemistry of Estuarine Sediment*, UNESCO, pp. 49-69.
- Frenet M. (1979) Phénomène de fixation-désorption du mercure sur les argiles dans les eaux à salinité variable. Application à l'estuaire de la Loire. Thèse docteur ès sciences, Université de Nantes.
- Galenne B. (1974) Les accumulations turbides de l'estuaire de la Loire. Etude de la crème de vase. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Nantes.
- Jouanneau J. M., Etcheber H. et Latouche C. (1982) Appauvrissement et décroissance des éléments métalli-



- ques liés aux matières en suspensions. *Trace Metal in Sea Water*. Plenum Press, New York.
- Le Douarec P. (1978) L'intrusion saline dans l'estuaire interne de la Loire Etude du front de salinité et de ses variations saisonnières. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Nantes.
- Martin J. M. et Meybeck M. (1979) Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* **7**, 173-206.
- Martin J. J., Meybeck M., Salvadori F. et Thomas A. (1976) Pollution chimique des estuaires: état actuel des connaissances. CNEXO Rapport Scientifique et Technique No. 22.
- Meguelliati N. (1982) Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Meguelliati N., Robbe D., Marchandise P. et Astruc M. (1982) Intérêt des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *J. fr. Hydrol.* **13**, 275-287.
- Meguelliati N., Robbe D., Marchandise P. et Astruc M. (1983) A new chemical procedure in the fractionation of heavy metals in sediments. Interpretation. In *Proceedings of the International Conference "Heavy Metals in the Environment"*, Vol. 2, pp. 1090-1093. C.E.P. Consultants, New York.
- Millward G. E. (1980) The absorption of Cd by iron (III) precipitates in model estuarine solutions. *Envir. Technol. Lett.* **1**, 394-399.
- Müller G. et Förstner V. (1975) Heavy metals in sediments of the Rhine and Elbe estuaries: mobilization of mixing effect. *Envir. Geol.* **1**, 33-39.
- Nelson L. A. (1979) Minor elements in the sediments of the Thames estuary. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* **9**, 623-629.
- Robbe D. (1983) Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, 1846, Université de Bordeaux I.
- Robbe D. et Marchandise P. (1982) Etude en laboratoire de la précipitation et de l'adsorption de Pb et Cu dans. *Proceedings des 17<sup>èmes</sup> journées de l'Hydraulique*, question II, rapport No. 15.
- Salomons W. (1981) Impact of civil engineering on the pathways of heavy metals from river to the Southern North Sea. In *Proceedings of the International Conference "Heavy Metals in the Environment"*, pp. 359-362. C.E.P. Consultants, New York.
- Salomons W. et Mook W. G. (1977) Trace metal concentrations in estuarine sediments: mobilization, mixing or precipitation. *Neth. J. Sea Res.* **11**, 119-129.
- Williams S. C., Simpson H. J., Olsen C. R. et Bopp R. F. (1978) Sources of heavy metals in sediments of the Hudson river estuary. *Mar. Chem.* **6**, 195-213.
- Yvon B. (1982) Etude des métaux (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) dans les eaux et les matières en suspension de la basse-Loire. Thèses 3<sup>e</sup> cycle, Université de Nantes.