

N° d'ordre : 1251

50376  
1985  
133

50376  
1985  
133

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**

mention

SPECTROCHIMIE

par

Pascal

FLAMENT



*Les Métaux-Traces Associés aux Aérosols  
Atmosphériques : Apports au Milieu Marin  
du Littoral Nord-Pas de Calais*

SOUTENUE LE 29 JANVIER 1985, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. BRIDOUX

PRESIDENT

M. AUGER

RAPPORTEUR

MM. GERVOIS

EXAMINATEURS

FRONTIER

WARTEL

BUAT-MENARD

DEHAIRS

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis  
M. WARTEL Michel  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman  
Chimie inorganique  
Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre



Emmitouflé contre le froid régnant à 4000 m. au-dessus de Paris, GAY LUSSAC prélève un échantillon d'air, tandis que BIOT relève une température. Cette ascension, la première effectuée dans un but scientifique, eut lieu en août 1804.

*A Michelle et Julien*

*Témoignage d'affection et de reconnaissance*

*A Monsieur le Professeur WARTEL*

*Hommage respectueux*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la responsabilité de Monsieur le Professeur Michel WARTEL. Je lui exprime toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant un sujet qui, à l'époque, constituait une orientation nouvelle pour le laboratoire.*

*Monsieur M. BRIDOUX, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je lui en suis très reconnaissant.*

*Je remercie également Monsieur le Professeur GERVOIS, Président de la Délégation Régionale de l'Association pour la prévention de la Pollution Atmosphérique et Monsieur S. FRONTIER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, de leur participation à ce Jury. Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur FRONTIER pour m'avoir un moment accepté dans son laboratoire. Sa grande compétence dans le traitement des données, jointe à celle de Monsieur A. LEPRETRE, ont permis une exploitation rationnelle de l'étude granulométrique.*

*Je tiens d'autre part à exprimer toute ma gratitude à Monsieur P. BUAT-MENARD, Chargé de Recherches au Centre des Faibles Radioactivités (CNRS-CEA) à Gif sur Yvette et à Monsieur F. DEHAIRS, Chargé de Recherches au Laboratorium voor Analytische Scheikunde, Vrije Universiteit Brussel, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Le soutien amical de Messieurs Yves AUGER et Emile PUSKARIC, Maîtres-Assistants à l'U.S.T.L., ne s'est jamais démenti durant ces trois années et m'a permis de travailler dans une ambiance chaleureuse et détendue. J'ai pu également apprécier leur rigueur et leur compétence. Je remercie très sincèrement Yves AUGER de sa présence dans le Jury.*

*Je tiens par ailleurs à remercier toutes les personnes qui ont pris part à l'élaboration de ce travail:*

*\* Monsieur Pierre DEVRAINNE a grandement contribué à cette étude par sa compétence dans le domaine du traitement de l'information.*

\* Madame Geneviève LEMAN m'a largement fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la Spectrométrie d'Absorption Atomique.

\* Messieurs Jean Claude FISCHER et Serge NOEL m'ont cordialement aidé par leur participation aux campagnes de prélèvement et leurs précieux conseils.

\* Monsieur Alain LEPRETRE du Laboratoire d'Ecologie Numérique de l'U.S.T.L. m'a initié à l'Analyse des Données.

\* Monsieur André DESCAMPS a beaucoup fait pour l'accomplissement de ce travail, tant par sa participation aux missions en mer ou sur le terrain que par son soutien amical.

\* Madame C. GRARE et Monsieur B. PAPILLON m'ont fait bénéficier de leurs compétences techniques.

\* Madame L. SAINLEGER s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

Ont également participé à cette étude:

\* Messieurs DECLE, LE MAGUER, MARIETTE et MENNESSIER

\* Le personnel de la Station Marine de Wimereux

\* L'équipage du navire océanographique SEPIA II

J'associe à ces remerciements tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine dont j'ai pu apprécier l'amicale sympathie, en particulier Madame F. CABESTAING, Messieurs A. BOUGHRIET, G. DELESALLE et R. NGANOU-KOUTOUZI.

Je rassemble enfin dans une même pensée tous ceux qui, durant ces trois années, m'ont accordé leur soutien affectif

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui financier du Centre National pour l'Exploitation des Océans et de l'Etablissement Public Régional (Contrats N° 81/6632 et 83/116).

## SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: LES AEROSOLS: CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES.....	5
A. Généralités.....	9
B. Granulométrie.....	12
C. Comportement.....	14
D. Origine.....	19
1. L'aérosol d'origine marine.....	21
2. L'aérosol terrigène.....	28
3. L'aérosol anthropique.....	30
CHAPITRE II: LES METAUX TRACES ASSOCIES AUX AEROSOLS DU LITTORAL	
NORD - PAS DE CALAIS.....	41
A. Etude par filtration totale.....	45
1. Etude comparée des différents sites.....	50
2. Etude globale du littoral.....	60
3. Conclusion.....	65
B. Etude par impaction à cascade.....	65
1. Principe de l'impaction à cascade.....	65
2. Paramètres granulométriques choisis.....	69
2a. M.S.F.....	70
2b. M.M.D.....	71
2c. D.M.P.....	71
3. Répartition granulométrique des métaux traces.....	72
4. Analyse statistique des résultats.....	76
4.a. Analyse Factorielle des Correspondances.....	76
4.b. Classification hiérarchique ascendante.....	79
4.c. Tableau des données.....	80
4.d. Résultats.....	83
4.e. Conclusions.....	97
CHAPITRE III: FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES.....	99
A. Flux de retombées sèches.....	101
B. Flux de retombées globales.....	107
1. L'acidité.....	108
2. La conductivité. Les anions majeurs.....	111

	PAGES
3. Les métaux.....	116
4. Discussion.....	126
C. Flux émis par la surface de la mer.....	132
1. Approche de la spéciation de Cd, Pb et Cu.....	134
2. Enrichissements à l'interface air-mer.....	138
3. Calcul du flux d'émission.....	141
4. Temps de résidence à l'interface air-mer.....	143
CHAPITRE IV: ETUDE ISOTOPIQUE DU PLOMB ASSOCIE AUX AEROSOLS.....	147
A. Généralités.....	149
1. Le plomb et la santé.....	149
2. Les sources de plomb atmosphérique.....	151
B. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateur de son origine.....	157
1. Géochimie isotopique du plomb.....	157
2. Applications.....	161
3. Résultats.....	163
4. Conclusion.....	167
CONCLUSIONS.....	171
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE I: METHODOLOGIE	
I. Réduction des contaminations.....	I
1) Les réactifs.....	I
2) Le matériel.....	II
3) L'atmosphère ambiante.....	III
4) Les opérateurs.....	IV
II. Techniques de prélèvement.....	IV
1) Aérosols.....	IV
2) Retombées sèches et humides.....	V
3) Microcouche de surface et eau de mer sous-jacente....	VI
III. Traitement des échantillons.....	VI
1) Filtration des matières en suspension.....	VI
2) Minéralisation des particules.....	VII
IV. Analyse des métaux traces.....	IX
1. Précision des dosages.....	IX
2. Conditions opératoires.....	XI
3. Appareillage utilisé.....	XIV

V. Analyse des sels minéraux.....	XIV
1. Conditions opératoires.....	XIV
2. Appareillage utilisé.....	XV
VI. Analyse isotopique du plomb atmosphérique.....	XV
VII. Etude par microscopie électronique analytique.....	XVI
ANNEXE II: PRESENTATION GRAPHIQUE des concentrations moyennes en métaux traces dans les aérosols du littoral en fonction de la direction du vent.....	XIX
ANNEXE III. SUIVI GRANULOMETRIQUE: Fonction masse-taille, diamètre moyen pondéré et diamètre median massique.....	XXIX



L'étude des aérosols atmosphériques, c'est à dire des particules en suspension dans l'air, est récente. Elle s'est développée au cours des années soixante sous l'impulsion des gouvernements inquiets des conséquences des explosions nucléaires stratosphériques. Depuis, "l'aérosologie" a acquis ses lettres de noblesse et est considérée à présent comme une discipline à part entière.

Les travaux entrepris sur les aérosols, ont permis de préciser un certain nombre de leurs propriétés. Il est ainsi établi qu'ils contribuent à la formation des hydrométéores (nuages, pluie, rosée,...) et qu'ils assurent, d'une certaine manière, la fertilité des continents.

En contrepartie, les aérosols produits par les activités humaines sont parfois responsables d'épisodes de pollution atmosphérique dont l'incidence préoccupe les toxicologues.

Bien que l'abondance de matière dans les aérosols ne dépasse pas quelques dizaines de microgrammes par mètre cube d'air, leur influence sur le cycle des constituants majeurs de l'eau de mer (Na, K, Mg, Ca, S, Cl) va être importante. Aussi lorsque les instances régionales confièrent au CNEXO la responsabilité d'un programme de recherches sur l'environnement du littoral pour évaluer l'impact de l'évolution du tissu urbain et du développement industriel de ces dernières années, les apports atmosphériques au milieu marin figuraient-ils parmi les thèmes abordés.

Le travail entrepris dans ce cadre concerne plus spécialement les métaux de transition, éléments en trace (moins de 10 µg/kg) dans l'eau de mer et dont le cycle marin est encore mal connu. Notre choix s'est porté sur les métaux traces fer, zinc, plomb, cuivre, cadmium et manganèse, ainsi que sur l'aluminium et le sodium traceurs respectivement des aérosols terrigènes et marins et ultérieurement sur le potassium. Parmi ces métaux, certains assurent un rôle essentiel dans les fonctions métaboliques (Na, K, Al, Fe). Les autres présentent, lorsque leur abondance atteint un certain seuil, des risques pour les organismes vivants en général provoquant, chez l'homme en particulier, toute une série d'affections profondes allant du saturnisme (plomb) et de la maladie itaï-itaï (cadmium) aux désordres psychiques et neurologiques (manganèse) en passant par les nécroses du foie ou les anémies (cuivre) et par les retards de croissance ou les cas d'infantilisme (zinc).

Il est de même acquis que ces métaux favorisent, chez les mammifères marins et les poissons, l'apparition et le développement de nécroses diverses dues à des déficiences immunitaires, telles que les ulcérations tégumentaires observées en Mer du Nord.

Cette mer, vaste de 580 000 km<sup>2</sup> et réputée pour être très poissonneuse (4,5% de la pêche mondiale), tend à devenir l'éégout de l'Europe. Chaque année, 450 000 tonnes de métaux lourds s'y déversent aux côtés de dizaines de millions de tonnes de déchets anthropiques de toute nature qui risquent, à terme, de compromettre gravement l'équilibre écologique de ce milieu marin.

L'étude développée sur le littoral Nord - Pas de calais s'insère dans cette problématique. Son objectif est triple:

- \* quantifier l'apport atmosphérique de métaux traces au milieu marin sur la frange côtière
- \* cerner l'origine des métaux étudiés en appréhendant au mieux les sources locales
- \* déterminer dans quelle mesure la retombée atmosphérique de métaux traces influe sur leur devenir dans le milieu marin. Il s'agira, pour le cadmium, le plomb et le cuivre, d'estimer leur temps de résidence à l'interface air-mer

Dans ce mémoire, nous nous proposons de rappeler dans un premier temps un certain nombre de données fondamentales relatives aux aérosols en soulignant leurs caractéristiques principales, leurs comportements et leurs origines.

Nous examinerons par la suite l'abondance des métaux traces dans les aérosols du littoral, ainsi que leur distribution masse-taille. Les résultats seront discutés et comparés à d'autres travaux menés sur des sites limitrophes. L'analyse statistique des données granulométriques permettra de préciser l'origine et le comportement des métaux.

Dans le troisième chapitre nous réaliserons un bilan des apports en métaux au milieu marin, par voie sèche et humide. Les flux ainsi calculés seront discutés. De même, nous déterminerons la charge anionique des retombées globales. Nous effectuerons également une première approche du devenir de Pb, Cd et Cu à l'interface air-mer. Le flux d'origine marine ainsi que leur temps de résidence dans la microcouche superficielle seront estimés.

Le dernier chapitre sera consacré à l'origine du plomb associé aux aérosols. Le principe de la variation de l'abondance relative des isotopes stables en fonction de l'origine du plomb sera appliqué, dans l'hypothèse où les rejets des automobiles et des processus industriels expliquent en totalité les teneurs rencontrées.



CHAPITRE I

LES AEROSOLS:

CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES



Le terme générique d'aérosol atmosphérique s'applique à toute matière particulaire, liquide ou solide, en suspension dans l'air. En pratique on admet que ces particules ont des diamètres compris entre 0,001 et 100  $\mu\text{m}$ . Leur devenir est lié, à un moment ou à un autre de leur histoire, aux lois des cycles biogéochimiques, entre les différents réservoirs naturels que sont la lithosphère, l'hydrosphère, la biosphère et l'atmosphère. Entre chacun de ces réservoirs sont définis des interfaces, zones frontières où se produisent les discontinuités dans l'évolution des abondances relatives des éléments (Fig. I-1).

Parmi ces frontières, l'interface air-mer, qui recouvre 70% du globe, constitue l'une des principales zones à prendre en considération dans l'étude des cycles naturels. C'est ainsi qu'il a déjà été établi que l'atmosphère, notamment par le biais des aérosols, joue un rôle prédominant en géochimie marine. En effet, on considère que les aérosols sont produits, soit au cœur même de l'atmosphère par suite de réactions chimiques de conversion gaz-particules comme l'oxydation photochimique de l'anhydride sulfureux ou les transformations subies par le plomb tétraéthyl, soit aux différentes frontières du réservoir atmosphérique. Citons, dans ce dernier cas:

- l'arrachement mécanique de la fraction superficielle des sols non protégés par un couvert végétal (GOLDBERG, 1976)
- le relargage, par les végétaux, de particules riches en métaux (BEAUFORD et al., 1977)
- les émissions volcaniques (LEPEL et al., 1978)
- l'activité industrielle et domestique en général (LANTZY et MACKENZIE, 1979)
- l'injection dans l'air marin de gouttelettes qui, après dessiccation sous l'action du vent, donnent naissance à de fines particules (MORELLI, 1977).

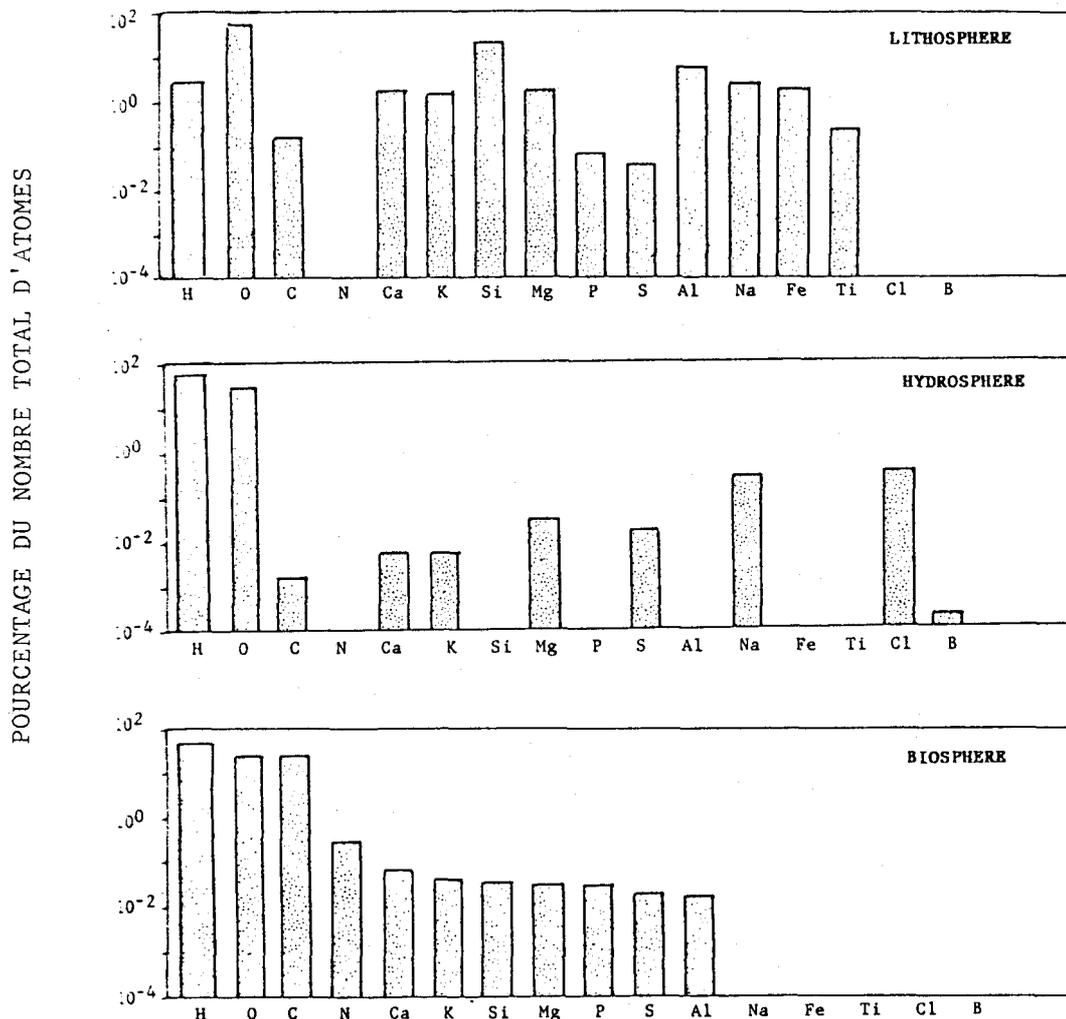


FIGURE I-1: Abondances des principaux éléments dans la lithosphère, l'hydrosphère et la biosphère (d'après DEEVEY, 1970)

Ces différents types d'émissions mettent en jeu des quantités de matière considérables (la source marine pourrait contribuer, à elle seule, pour 40 à 60%, à la masse totale de l'aérosol naturel). Ces particules, disséminées par les vents dans la troposphère, sont véhiculées par les masses d'air avant de retomber éventuellement à des distances plus ou moins importantes de leur point d'injection. C'est ainsi qu'en se servant, comme traceurs, de particules radioactives libérées lors des campagnes nucléaires stratosphériques, les premiers océanographes nucléaires, parmi

lesquels J. LABEYRIE et R. CHESSELET en France, ont mis en évidence une retombée de matière particulaire sur la mer. Il a été avancé (LABEYRIE et JEHANNO, 1974) que ce transport atmosphérique pouvait contribuer à renouveler le stock d'éléments nutritifs, voire assurer la fertilité de certains sols. A l'opposé, il provoquerait, en particulier par les métaux-traces, la contamination d'écosystèmes éloignés des sources: BUAT-MENARD (1981) a montré que, par l'intermédiaire de la matière en transit vers les fonds marins, les retombées atmosphériques du plomb, essentiellement anthropique, et du sélénium, d'origine volcanique, ont perturbé la vie benthique.

Ainsi, ce qui est déjà vrai pour la contamination de l'océan par le plomb peut l'être, à plus ou moins long terme, par les autres métaux-traces. Il est connu en effet (BUAT-MENARD, 1981) que ceux-ci s'intègrent rapidement au cycle biologique lors de leur passage dans le pélagos, la biomasse étant abondante en zone euphotique, et qu'ils possèdent une grande capacité à s'adsorber sur les particules en suspension dans la colonne d'eau avant d'être entraînés plus ou moins vite vers les sédiments (Fig.I-2). Même si, d'une part, un certain nombre de modèles ne rendent qu'imparfaitement compte de la spéciation des métaux-traces dans l'eau de mer (MOREL et MORGAN, 1972; LION et LECKIE, 1981) et si, d'autre part, celle-ci réinjecte après les avoir absorbées des quantités importantes de métaux dans les basses couches de l'atmosphère par l'intermédiaire de l'interface, rôle sur lequel nous reviendrons en détail ultérieurement, il apparaît dès à présent que les aérosols atmosphériques sont, pour les écosystèmes marins, des vecteurs importants de métaux, supérieurs, en particulier, aux fleuves et aux rivières.

Afin d'évaluer, pour une zone déterminée qui sera dans notre étude le littoral Nord - Pas de Calais, ces apports de métaux atmosphériques, nous nous proposons de rappeler un certain nombre de données fondamentales sur les aérosols quant à leur effet, leur constitution et leur comportement.

#### A) GENERALITES

Les aérosols se caractérisent par leur composition chimique, leur concentration et leur distribution granulométrique.

La composition chimique est définie essentiellement en terme d'abondance élémentaire. On distingue les éléments majeurs (carbone, oxygène,

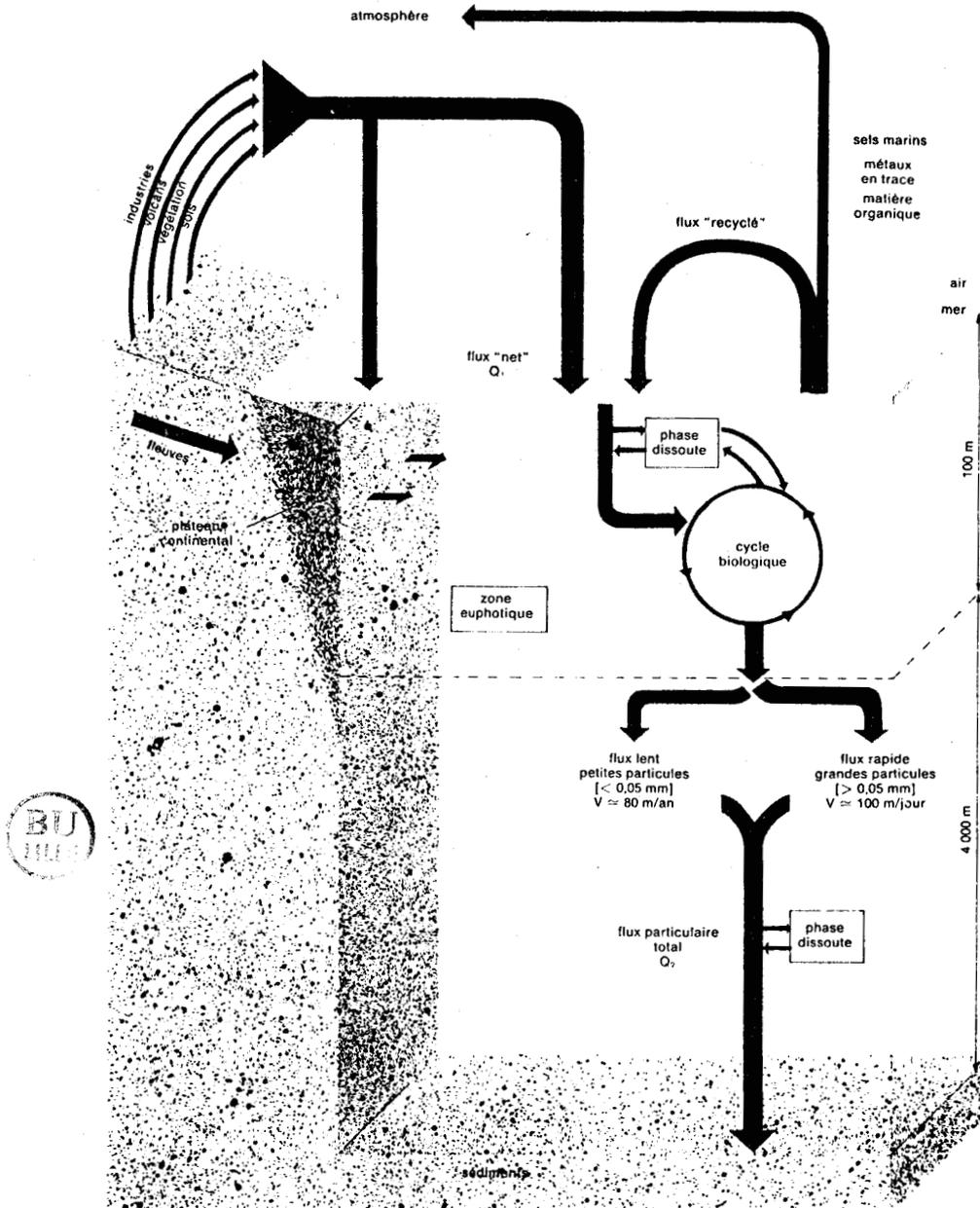


Figure I-2: Le cycle marin des métaux-traces  
(D'après BUAT-MENARD 1981)

azote, soufre ...) des éléments en trace (métaux de transition, etc...). La concentration pondérale des premiers atteint  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , alors que celle des seconds dépasse rarement quelques centaines de  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Les aérosols sont notamment susceptibles d'affecter la santé humaine. Même si le cloisonnement des métaux en éléments toxiques ou non

est aujourd'hui dépassé - SCHWARZ (1977) parle pour chacun d'eux de "fenêtre de concentration" en deçà de laquelle il y a déficience et au delà toxicité pour le corps humain - il est bien connu que le cadmium et surtout le plomb présentent une large gamme de risques. Pour ce dernier métal, il est admis, parmi les différents apports possible à l'organisme, que la voie pulmonaire puisse intervenir jusqu'à 20% dans la constitution de la plombémie (BOUDENE, 1980). Or le pourcentage de rétention dans les poumons dépend très étroitement de la granulométrie des particules. Il a été trouvé maximum au niveau du tractus pulmonaire inférieur pour des particules de l'ordre du micron, celles supérieures à 5  $\mu\text{m}$  étant éliminées avant de parvenir aux alvéoles.

Les aérosols affectent également la qualité de notre environnement en influençant la visibilité et le climat. La figure (I-3) montre l'importance de la diffusion de la lumière solaire suivant la taille des particules. Le maximum de diffusion est observé lorsque le diamètre moyen des particules et la longueur d'onde de rayonnement incident sont du même ordre de grandeur, c'est à dire pour des particules de taille comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  dans le visible. Enfin, il est admis que les aérosols jouent un rôle essentiel dans la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. Cette condensation se trouve grandement facilitée par la présence de certaines particules - appelées noyaux de condensation - dont le rayon est compris entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  et qui interviennent dans la formation des hydrométéores (brumes, brouillards, nuages) et des précipitations.

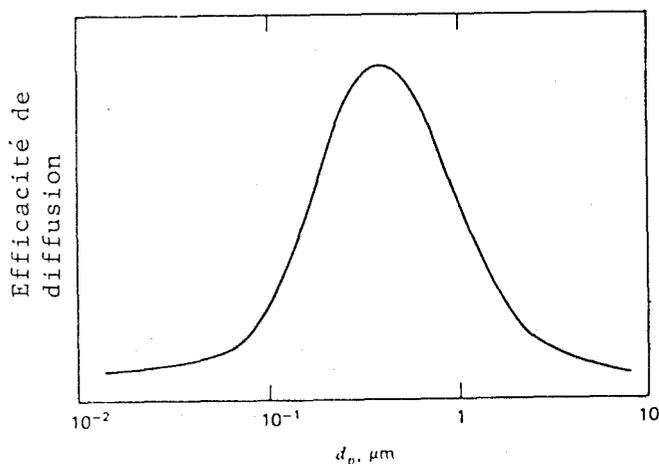


Figure I-3: Etude de la diffusion en fonction de la taille des particules (D'après FRIEDLANDER, 1977)

En résumé, nous pouvons constater que, pour chacun des rôles joués par les aérosols dans notre environnement - santé humaine, précipitation, visibilité - la taille des particules qui les constituent est un facteur essentiel. Nous nous proposons donc, dans les paragraphes suivants, de préciser la distribution granulométrique des aérosols et d'en voir l'évolution en fonction de leur comportement.

## B) GRANULOMETRIE

Si  $N$  représente la concentration en nombre de particules de rayon inférieur à  $r$ , la distribution granulométrique des aérosols suit une loi log normale  $f(N) = dN/d(\log r)$ . Selon JUNGE (1963), cette distribution pour un aérosol "naturel" peut être définie par:

$$dN/dr = (c/2,3) r^{-(\beta+1)}$$

où  $c$  et  $\beta$  sont des constantes. L'expérience montre que  $\beta$  varie, notamment en fonction des conditions météorologiques et oscille autour de 3 (CHOULARTON et al., 1982).

Une telle distribution ne se vérifie bien que loin de toute source de matière particulaire et concerne en fait le bruit de fond ("background aerosol") présent dans la troposphère moyenne et supérieure. Ce bruit possède un maximum vers  $0,2 \mu\text{m}$  (MADELEINE et RENOUX, 1974).

Le spectre des tailles de particules des aérosols atmosphériques est très large. En fait, le physicien a l'habitude de classer ces particules en 3 catégories:

- les noyaux d'Aitken ( $0,001 < r < 0,1 \mu\text{m}$ )
- les "grosses" particules ( $0,1 < r < 1 \mu\text{m}$ )
- les particules "géantes" ( $r > 1 \mu\text{m}$ )

La figure I-4 illustre, à partir des mesures effectuées par WITHBY (1980) sur différents sites en Californie, une telle distribution. L'auteur attribue à chaque classe une source différente:

- les particules les plus fines sont générées principalement par des réactions de conversion gaz-particules, les gaz étant d'origine naturelle (émissions volcaniques, polymérisations

des terpènes exsudés par les végétaux (WENT, 1960) ou anthropiques (oxydation photochimique de  $\text{SO}_2$ , ...)

- la classe intermédiaire résulte de la coagulation des particules précédentes, soit par suite de chocs (agitation brownienne), soit parce que les charges statiques sont différentes
- les particules les plus grosses sont injectées directement dans l'atmosphère par l'érosion éolienne des sols (GILLETTE et al., 1978) ou par le "pétillage" de la mer.

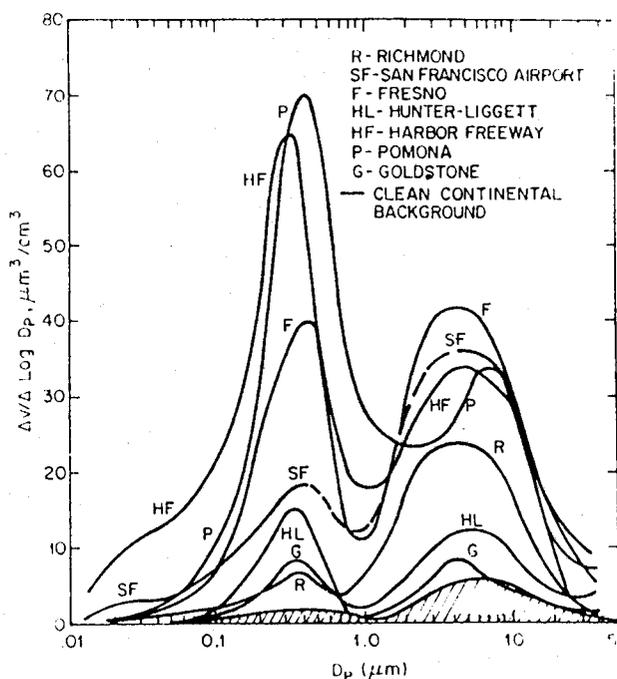


Figure I-4: Spectres granulométriques de différents aérosols californiens. (D'après WHITBY, 1980)

Même si la concentration en nombre des noyaux d'Aitken peut être importante dans certains types d'aérosols, la masse qu'ils représentent reste très faible au vu de la masse globale. Aussi, compte tenu des difficultés techniques que pose leur détection, ne nous intéresserons nous qu'aux deux derniers types de particules qui assurent l'essentiel du transfert de matière atmosphérique et qui peuvent être captées aisément par filtration.

### c) COMPORTEMENT

Les courants atmosphériques qui véhiculent les aérosols sont extrêmement complexes. Globalement, les déplacements de l'air peuvent être décrits:

- à l'échelle d'une centaine de kilomètres, par le vent synoptique représenté sur les cartes météorologiques.
- à l'échelle aérologique, échelle de quelques centaines de mètres au dessus du sol, par les courants ascendants thermiques et la turbulence due à la nature du sol qui ont une grande importance dans la dispersion des aérosols.

La turbulence atmosphérique qui va assurer la diffusion de l'aérosol dans les basses couches de l'atmosphère apparaît comme la superposition de déplacements verticaux et de mouvements advectifs liés à la direction et à la force du vent. Dans l'étude entreprise sur le littoral Nord - Pas de Calais, nous devons aussi prendre en compte l'existence, notamment en situation anticyclonique, d'un régime particulier de vent côtier. Il résulte de la différence de température entre le sol et la mer et s'établit le jour, de la mer vers la terre au niveau du sol et de la terre vers la mer en altitude. Ce phénomène s'inverse la nuit. Ces brises de mer (ou de terre) apparaissent principalement l'été et sont masquées par le régime général des vents les autres saisons.

Durant le transport des aérosols, différents paramètres tendant à en modifier le spectre granulométrique vont intervenir. Parmi eux la coagulation, la sédimentation, l'humidité atmosphérique, la stabilité de l'atmosphère et les précipitations sont les plus importants.

Nous avons déjà signalé que la coagulation résulte des chocs liés à l'agitation des molécules du gaz porteur. Les particules les plus fines peuvent se rencontrer ou s'associer à des plus grosses. Il en résulte une diminution du nombre des particules et surtout un glissement du spectre granulométrique vers les tailles les plus élevées. FRIEDLANDER et HIDY, (1969) montrent ainsi, qu'après 4 minutes, le maximum de la courbe de distribution d'un aérosol de combustion de tabac se déplace de  $0,2 \mu\text{m}$  à  $0,5 \mu\text{m}$  (Fig. I-5).

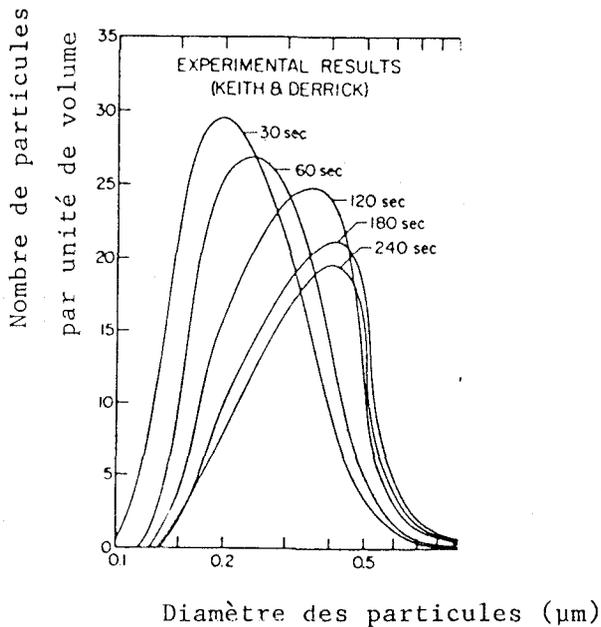


Figure I-5: Vieillissement d'un aérosol de tabac. (D'après FRIEDLANDER et HIDY, 1969)

$D_p$ en $\mu m$	vitesse limite cm/s
0,1	$8,5 \cdot 10^{-5}$
0,3	$4,2 \cdot 10^{-4}$
1	$3,5 \cdot 10^{-3}$
2	$1,28 \cdot 10^{-2}$
3	$2,75 \cdot 10^{-2}$
5	$7,8 \cdot 10^{-2}$
10	0,3
20	1,2

TABLEAU I-1  
d'après GUICHARD et MADELEINE  
(1975)

A l'autre extrémité du spectre granulométrique, les grosses particules sont d'autant mieux éliminées par sédimentation que leur taille est plus importante. Le tableau (I-1) montre l'accroissement en fonction du diamètre, des vitesses limites de chute calculées théoriquement à l'aide de la loi de Stokes. Ainsi, par élimination en fonction du temps des particules de taille extrême, la coagulation et la sédimentation vont-elles tendre à stabiliser l'aérosol dans une gamme de taille 0,1 - 10  $\mu m$ .

La répartition granulométrique d'un aérosol peut aussi être modifiée de façon significative par l'existence de conditions stables ou instables dans l'atmosphère. Ces conditions types de stabilité se définissent par rapport à la notion de gradient adiabatique sec qui caractérise le taux de refroidissement d'une particule s'élevant adiabatiquement dans l'atmosphère, soit environ  $1^\circ C$  pour 100m. La comparaison de ce gradient avec la structure verticale des températures réelles qui se trouve liée aux facteurs météorologiques (condensation, couverture nuageuse, gel, évaporation, etc...) permet de définir une atmosphère stable, indifférente ou instable suivant que la décroissance observée

est respectivement inférieure, égale ou supérieure à ce gradient. CHOULARTON et al. (1982) ont montré récemment que, dans des conditions de stabilité au demeurant peu favorables à la diffusion des aérosols dans l'atmosphère, le nombre de particules de diamètre inférieur à  $3 \mu\text{m}$  a tendance à s'accroître. Le mode de distribution se trouve alors déplacé vers les fines particules.

Les variations de l'humidité relative ambiante contribuent également à modifier le profil granulométrique de l'aérosol. Celui-ci est en effet constitué de particules de différents sels comme les sulfates, les nitrates, les chlorures qui possèdent une hygroscopicité plus ou moins marquée. Ces particules peuvent donc évoluer avec l'humidité pour passer de l'état de particules sèches à celui de gouttelettes saturées dont le diamètre sera environ deux fois plus gros que celui du polycristal initial, puis à celui de gouttelettes de taille croissante (Fig. I-6). Inversement pour un air ambiant de plus en plus sec, la taille de ces gouttelettes décroît. Le retard à la cristallisation généralement observé (Fig. I-6) s'accompagne, pour certains auteurs (FACY, 1951) d'une minuscule "explosion" qui amène une multiplication considérable des particules. Cette dernière hypothèse reste cependant controversée (JUNGE, 1958).

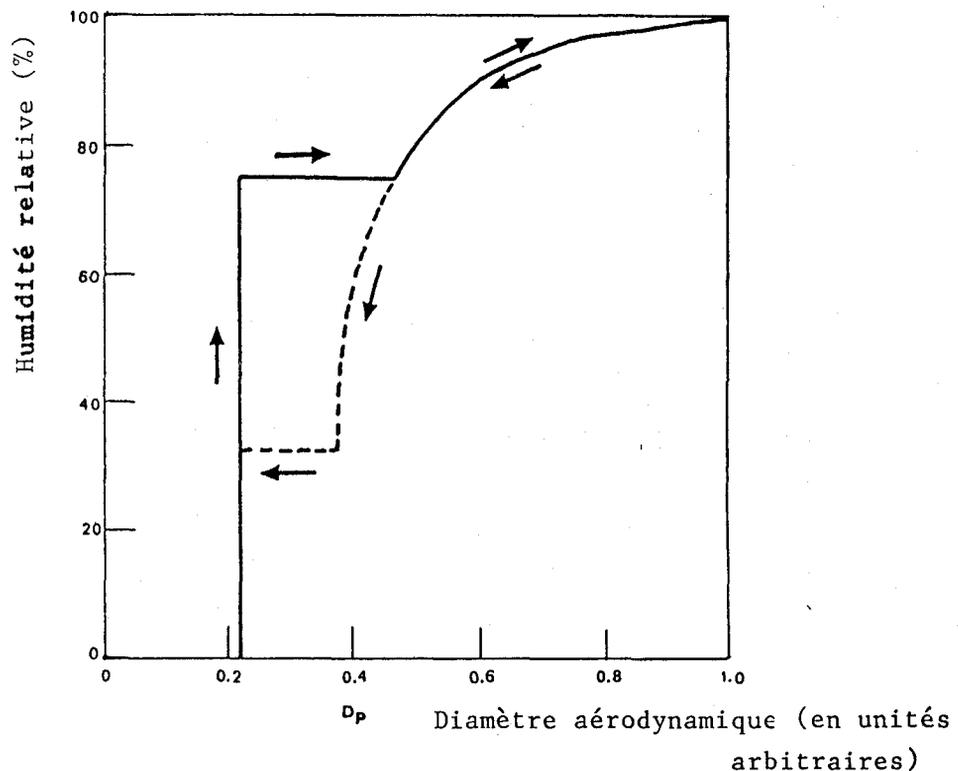


Figure I-6: Evolution de la taille d'une particule en fonction de l'humidité de l'air (D'après JUNGE, 1963)

Enfin, comme pour l'humidité relative, les nuages et les précipitations affectent la structure des aérosols puisqu'ils se forment à partir de ces derniers. Par ailleurs ils vont concourir au nettoyage de l'atmosphère en éliminant partiellement ces aérosols. Notons cependant que vont être mise en jeu, dans ces phénomènes, non seulement la structure granulométrique de l'aérosol, mais aussi sa composition chimique et la solubilité des particules.

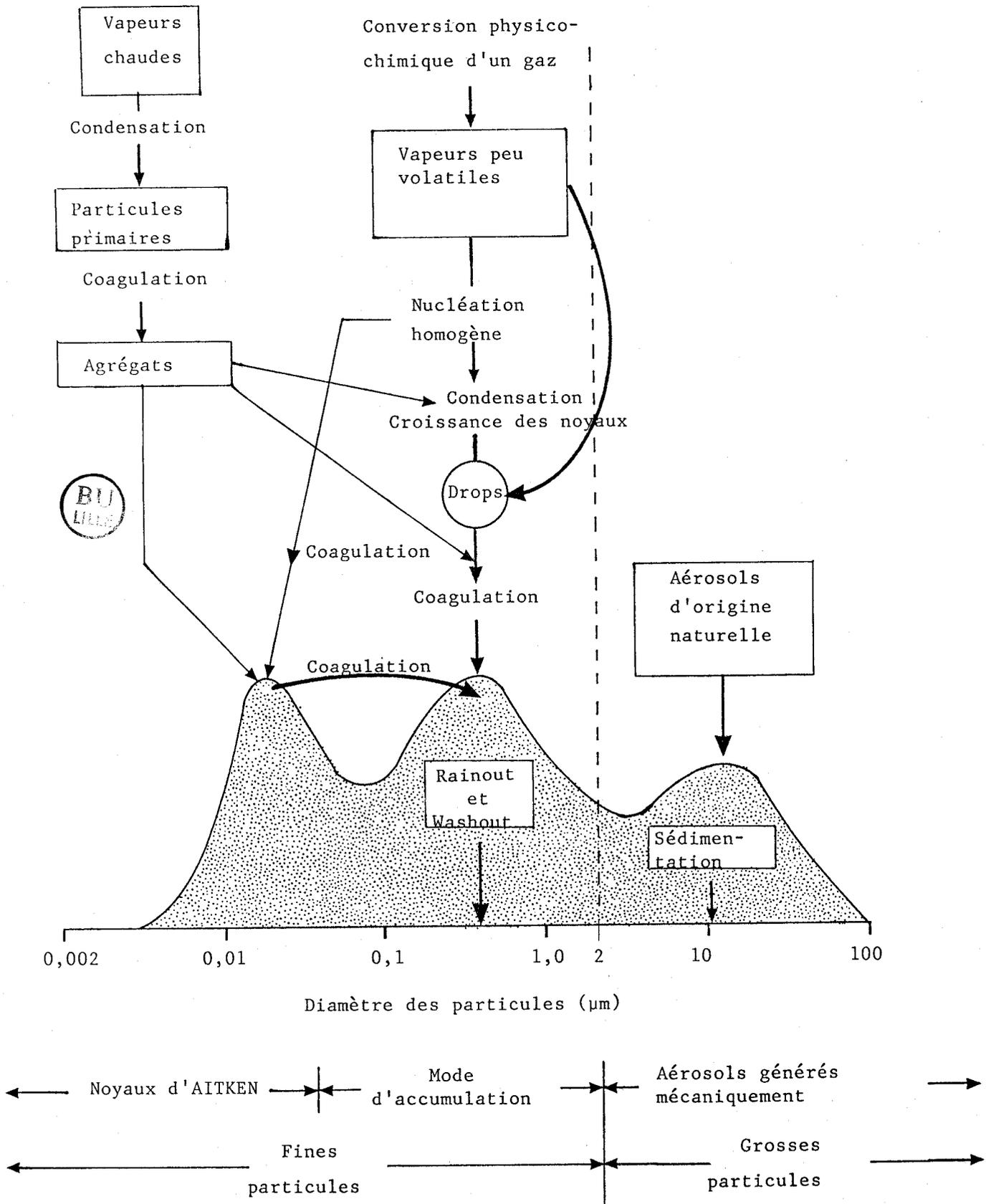
En ce qui concerne la formation du nuage, nous avons déjà signalé que la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique est facilitée par la présence de noyaux. Cette fixation d'eau se fait par déliquescence si la particule est un sel hygroscopique, ou par adsorption si elle présente des microporosités. Les particules concernées sont des noyaux d'Aitken ou leurs agglomérats dont la taille est comprise entre 0,2 et 2  $\mu$  m. Elles sont les germes des gouttes (qui vont atteindre plusieurs microns) constituant les nuages. On a pu ainsi constater que les nuages continentaux se développent sur un spectre de noyaux plus nombreux et plus petits que celui des nuages maritimes (SQUIRE et TWOMEY, 1960).

Le nettoyage de l'atmosphère par voie humide s'effectue selon deux modes connus sous les noms de "rain out" et de "wash out".

Le "rain out" consiste en la capture des particules par les gouttelettes des nuages en cours de croissance. Les constituants solubles de l'aérosol -et probablement les petits plus facilement que les gros - se trouvent ainsi incorporés aux gouttes. Cet effet de filtration de l'air lors du déplacement du nuage a donc une incidence sur l'évolution du niveau de la pollution atmosphérique particulaire.

Le "wash out", quant à lui, est le piégeage des particules pendant la précipitation, entre les nuages et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit par entraînement par les filets d'air déplacés lors de la chute des gouttes. L'interception est fonction de la taille de la goutte d'eau, de celle de la particule et de leurs vitesses respectives. On a pu évaluer empiriquement qu'une pluie uniforme tombant à un taux de 1 mm par heure durant 15 minutes éliminera près de 30% des particules de 10  $\mu$  m dans le volume d'air qu'elle traverse. L'efficacité de cette élimination décroît avec la taille de la particule et deviendrait négligeable pour des tailles inférieures à 2  $\mu$  m. On remarque donc que l'effet de "wash out" - habituellement reconnu comme peu efficace en regard de l'effet de filtration par les nuages - ne concerne pas la même gamme de taille de particules.

FIGURE I-7: Mécanismes de formation des aérosols  
(D'après WHITBY, 1977)



La figure I-7 rassemble l'essentiel des données fournies dans ce chapitre sur les aérosols et relatives à son mode de formation, son évolution et son élimination. Nous avons, en particulier, montré que le spectre granulométrique d'un aérosol soumis au transport atmosphérique était une caractéristique évolutive. Si les états de stabilité et d'humidité de l'atmosphère ont des effets réversibles sur la distribution en taille des particules qui le composent, il n'en est plus de même pour les autres paramètres étudiés (sédimentation, coagulation, pluie...) qui l'affectent définitivement et concourent à son élimination progressive de l'atmosphère. Aussi a-t-on établi pour les aérosols, la notion de temps de résidence dans le réservoir atmosphérique définie par le rapport  $X/(dX/dt)$  où X représente la masse de particules en suspension dans l'atmosphère et  $dX/dt$  la masse de particules injectées ou éliminées de ce réservoir par unité de temps. Au vu des incertitudes liées au calcul de X et de  $dX/dt$ , cette image de la "durée de vie" des particules reste très controversée (MARTELL et MOORE, 1974). On considère, en général, que le temps de résidence moyen n'excède pas dans la troposphère 10 jours pour les particules qui subsistent le plus longtemps (mode d'accumulation 0,2 à 2  $\mu\text{m}$ ).

#### D) ORIGINES

Nous avons déjà signalé que les aérosols trouvaient leur source, pour une part, dans des réactions de conversion gaz-particule, pour une autre, plus importante, aux frontières du réservoir atmosphérique. Le tableau (I-2) (MORELLI, 1977) donne des valeurs indicatrices des différents flux de matière injectée ou produite dans l'atmosphère et relatifs aux particules de rayon inférieur à 20  $\mu\text{m}$ . Il conviendrait d'y ajouter le flux de poussières cosmiques estimé être très faible ( $1,6 \cdot 10^5$  tonnes/an, VOSTERS, 1971) et celui résultant de l'émission directe d'aérosols par les plantes. BEAUFORD et al. (1975) ont en effet mis en évidence, en laboratoire, l'existence d'aérosols submicroniques par la présence de métaux lourds (Zn, Pb, Cu) au voisinage des feuilles de pois après que les racines aient été au contact de solutions contenant ces métaux. Il est probable que le flux de particules ainsi émises à l'échelle planétaire n'est pas négligeable au vu de l'importance de la couverture végétale des continents. A notre connaissance il n'a pas encore été estimé.

Sources de particules	Références	Production en 10 <sup>6</sup> T.an <sup>-1</sup>	
		Naturelle	Humaine
<b>A) Emission directe</b>			
Poussières du sol	-GOLDBERG (1971) -ROBINSON et ROBINS (1971) -PETERSON et JUNGE (1971)	300 (100 - 500)	
Sels marins	-BLANCHARD (1963)	1650 (300 - 3000)	
Emissions volcaniques	-GOLDBERG (1971) -PETERSON et JUNGE (1971)	80 (25 - 150)	
Activités industrielles	-STATISTICAL YEARBOOK (1975)		200
Feux de forêts	-ROBINSON et ROBINS (1971) -HIDY et BROCK (1970)		70
TOTAL (A)		2030	270
<b>B) Emission indirecte (conversion gaz - particules)</b>			
Sulfates à partir de H <sub>2</sub> S	-GOLDBERG (1971) -PETERSON et JUNGE (1971) -ROBINSON et ROBINS (1971)	160 (130 - 200)	
Sulfates à partir de SO <sub>2</sub>	-GOLDBERG (1971) -PETERSON et JUNGE (1971)		165 (130 - 200)
Nitrates à partir de NO <sub>x</sub>	-PETERSON et JUNGE (1971) -ROBINSON et ROBINS (1971)	250 (60 - 430)	27,5 (25 - 30)
Sels d'ammonium à partir de NH <sub>3</sub>	-PETERSON et JUNGE (1971) -ROBINSON et ROBINS (1971)	170 (80 - 270)	
Aérosols organiques	-PETERSON et JUNGE (1971) -ROBINSON et ROBINS (1971) -SCEP Report (1970)	140 (75 - 200)	52,5 (15 - 90)
TOTAL (B)		720	245
TOTAL (A + B)		2750	515

TABEAU 1-2: Estimation des différents flux de matière particulaire  
(D'après MORELLI, 1977)

Les chiffres entre parenthèses représentent les valeurs extrêmes

En conséquence, il apparaît donc pour l'instant, à l'échelle du globe que:

- \* le flux lié à l'activité humaine en général intervient pour environ 15% du flux global.
- \* La majeure partie des aérosols d'origine naturelle a une source marine. Ceux qui ne proviennent pas de cette source (environ 30%) sont d'origine détritique (particules les plus grosses) ou issus de réaction de conversion (particules fines de sulfates, nitrates, sels d'ammonium,...).

Remarquons que l'importance relative de ces différentes émissions de particules doit fluctuer dans le temps, l'abondance des aérosols naturels étant par exemple étroitement liée aux facteurs météorologiques. Par ailleurs elle sera, en dépit du brassage atmosphérique, modulée plus ou moins fortement par l'environnement local. Sur le site particulier qui sera étudié - le littoral Nord Pas de Calais - nous pouvons donc prévoir à priori que l'aérosol côtier résultera notamment de la juxtaposition d'influences marine, anthropique (région à vocation urbaine et industrielle avec les sites de Boulogne, Calais, Dunkerque, etc...) et terrigène, cette dernière étant naturelle (érosion des sols) ou pas (exploitation de carrières, parcs à pondéreux, entassement des stériles, etc...). Nous allons donc examiner ici, d'une façon générale, ces principales composantes de la matière particulaire atmosphérique en essayant d'en décrire la nature.

### 1) L'Aérosol d'origine marine

Ce type d'aérosol n'est en réalité qu'une partie de l'aérosol marin constitué par l'ensemble de la matière particulaire en suspension dans l'atmosphère marine sans distinction de ses origines. Cette matière résulte en effet de la superposition, à la source marine, du bruit de fond atmosphérique et des poussières d'origine continentale qui peuvent être transportées sur des milliers de kilomètres (PROSPERO et al., 1970). Le mélange de ces différents aérosols rend donc difficile la connaissance de la seule source marine, même très loin des côtes. Aussi les approches expérimentales ont-elles été nombreuses: aux expérimentations en laboratoire qui recréent plus ou moins exactement l'ensemble des conditions réelles hydro et aérodynamiques existant autour de la zone interfaciale, se sont

ajoutées des études menées in situ, soit à bord de radeaux laboratoires (MORELLI et al., 1974), soit plus récemment avec le B.I.M.S. (Bubble Interfacial Microlayer Sampler) (PIOTROWICZ et al., 1979), le prélèvement d'aérosol étant réalisé dans ce dernier cas sous la protection de rideaux d'azote.

Il est évident que la matière particulaire d'origine marine ne peut être qu'engendrée à l'état liquide. Or la production d'embruns à partir de l'interface résulte de mécanismes différents:

- un mécanisme direct qui conduit à l'arrachement de particules liquides du milieu. Ce phénomène a notamment lieu chaque fois que la force du vent devient appréciable ( $> 4$  sur l'échelle de Beaufort). En effet, dans ce cas, le vent provoque l'apparition de crêtes qui, si elles sont assez minces, se séparent de la masse et sont entraînées. Les gouttes de gros diamètre ainsi libérées sont ensuite fractionnées soit par chocs, soit par "atomisation" (RANGER et NICHOLLS, 1972).
- des mécanismes indirects qui résultent de l'éclatement de bulles à la surface. Ces bulles ont de multiples origines: on a constaté que leur formation était liée à l'activité biologique dans le milieu marin et pouvait même, dans une plus faible mesure, résulter de l'impact des gouttes de pluie à la surface de la mer (une goutte de pluie de 2 mm de diamètre produit de 50 à 100 bulles transportées à des profondeurs comprises entre 2 et 4 cm; MORELLI, 1977). Mais l'origine des bulles la plus fréquente est liée à l'existence de "moutons", surface d'aspect blanc résultant de l'emprisonnement de l'air dans l'eau à la suite de l'affaissement des crêtes des vagues. Le nombre de "moutons" augmente en mer avec la force du vent. Quelle que soit cette dernière, les zones de vagues déferlantes au voisinage des côtes vont apparaître donc comme des sites privilégiés de formation de bulles et par suite d'aérosols d'origine marine.

En effet, l'ensemble des bulles formées va assurer le drainage vers la surface des différents constituants présents dans la colonne d'eau qu'elles traversent, favorisant leur concentration dans la couche ultrasuperficielle. Arrivées en surface, les embruns seront alors générés (Fig. I-8):

- \* d'abord par rupture du film liquide subsistant entre bulle et surface. Cette rupture se produit quand l'épaisseur est

de l'ordre du micron (MAC INTYRE, 1974<sub>a</sub>). Le film éclate alors en "film drops" dont les diamètres seraient faibles et indépendants de la taille de la bulle (MASON, 1954).

\* Ensuite, par éjection vers le haut d'un petit nombre de "jet drops" dont les diamètres sont généralement supérieurs à quelques microns (la taille des gouttelettes émises serait de l'ordre du dixième de celle de la bulle qui leur a donné naissance - BLANCHARD, 1963). Ces "jet drops" sont formées à partir d'une colonne d'eau qui jaillit du fond de la bulle. (Fig. I-8).

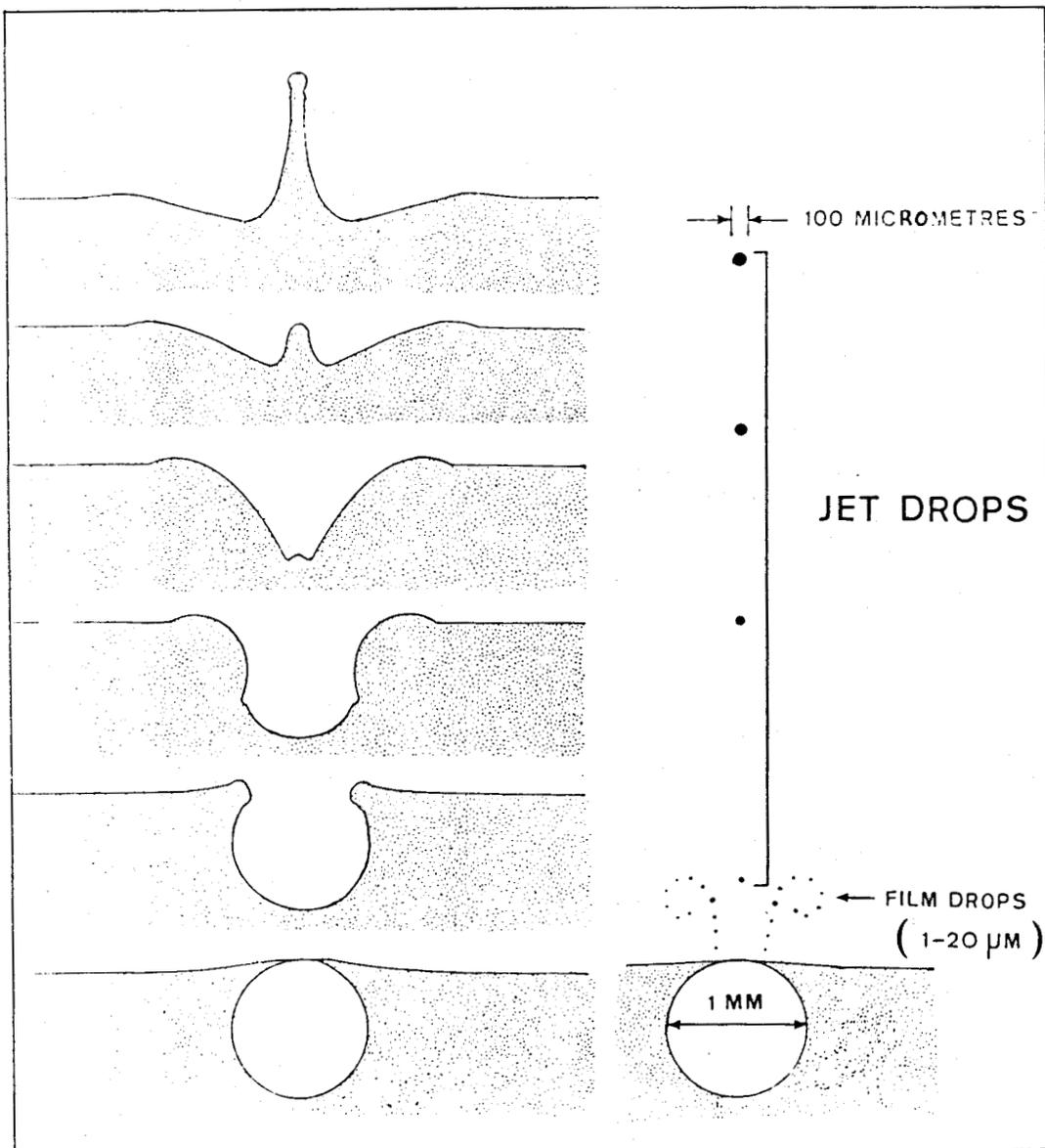


Figure I-8: Différentes étapes de la rupture d'une bulle éclatant à la surface. Schéma des gouttes produites. (D'après MAC INTYRE, 1974 b)

En résumé, le spectre granulométrique de l'aérosol d'origine marine apparaît constitué, lors de sa formation:

- d'embruns résultants de l'arrachement des particules liquides dont la taille ( $> 100 \mu\text{m}$ ) les voue à des temps de résidence très courts
- de "jet-drops" de diamètres généralement supérieurs à  $5 \mu\text{m}$ . Bien qu'en petit nombre, les particules issues de ce type de gouttes constitueraient environ 90% de la masse de l'aérosol issu du pétillage de la mer (JUNGE, 1972).
- de "film drops" très nombreuses, de diamètre inférieur à  $1 \mu\text{m}$ .

Le spectre réel observé (COANTIC, 1977) sera évidemment continu et ne pourra être qu'une image du spectre de formation, image plus ou moins déformée par les paramètres qui influencent dans le temps la structure des aérosols (facteurs météorologiques, coalescence, sédimentation, etc...), et que nous avons précédemment décrits.

Il est connu que la composition chimique de l'aérosol marin s'écarte plus ou moins de celle de l'eau de mer. Cette évolution se traduit par un enrichissement de certains constituants par rapport au sodium, élément choisi comme "traceur" du milieu marin puisqu'il y est de loin le plus abondant (84% de la masse des cations présents contre 2,8% dans la lithosphère - IVANOFF, 1972).

On a longtemps attribué cette évolution à la présence de particules d'origine continentale. En fait il apparaît que cette influence doit être minimisée. Des travaux (WORKSSAC, 1972; SYMPOSIUM, 1974) prouvent que la formation d'aérosols d'origine marine est accompagnée d'un déplacement des rapports d'abondances ioniques de l'eau de mer, c'est à dire d'une variation des concentrations des différents ions. Plusieurs explications ont été avancées pour comprendre ce "fractionnement ionique". Pour certains (FACY, 1951) il se ferait au niveau des gouttelettes émises dans l'atmosphère, la séparation des différents sels s'effectuant, suivant leur hygroscopicité, par cristallisations fractionnées. D'autres auteurs, plus récemment, estiment que le fractionnement a déjà eu lieu lors du départ des constituants du milieu marin. Les hypothèses mettent en jeu:

- un mécanisme de séparation des ions à l'interface fonction du gradient thermique qui résulte de l'évaporation. Les ions les plus lourds se concentreraient sur la face froide (surface) (KOMABAYASHI, 1964).
- des mobilités différentes pour les ions contenus dans le film de surface, les gros ions qui se déplacent plus difficilement étant éjectés dans l'atmosphère sous la poussée de la bulle (BLOCH et LUECKE, 1972)
- un entrainement par la vapeur d'eau des ions hydratés (NEMERJUK, 1969)
- un gradient de concentration spécifique de chaque ion induit par la tension superficielle de l'eau de mer (BLOCH et LUECKE, 1972).

En fait, la nature chimique de l'aérosol d'origine marine sera considérablement affectée par la nature et l'épaisseur du film superficiel. Celui-ci peut être:

- soit d'origine artificielle: il s'agit alors principalement d'hydrocarbures. On estime que, répandus uniformément sur toutes les mers, les rejets pétroliers constitueraient un film de 58 Å d'épaisseur (GARRETT, 1971). Dans les zones marines très fréquentées voisinant le littoral Nord - Pas de Calais, l'épaisseur de ces films doit être nettement plus importante.
- soit d'origine naturelle. Leur présence reflète largement l'activité biologique de la couche d'eau sous-jacente ("slicks"). Leur épaisseur moyenne, déterminée par des mesures optiques (BAIER et al., 1974) serait comprise entre 100 et 300 Å.

Dans ce dernier cas, le film apparaît constitué de substances organiques tensioactives issues des acides humiques marins. MAC INTYRE (1974 c) observe que le fort pouvoir complexant de ces substances leur permet de fixer des ions et de s'associer à un grand nombre de particules, débris cellulaires, colloïdes... Cette propriété, jointe au fait que les bulles drainent en surface par adsorption sur la pellicule organique qui les entoure différents constituants et particules présents dans la colonne d'eau, contribue à assurer, dans le film, une concentration plus ou moins

élevée de certains éléments. L'explosion des bulles assure ensuite un effet de microtome, les gouttelettes projetées contenant une proportion plus ou moins appréciable du film et générant un aérosol de composition chimique différente de celle du milieu marin.

De nombreuses données bibliographiques confortent aujourd'hui ces dernières hypothèses. Ainsi, à partir d'expérimentation *in vitro* ou *in situ*, a-t-on mis en évidence dans l'aérosol, des fragments de film issus de l'interface (BLANCHARD, 1964), des micro-organismes (bactéries marines, phytoplancton, diatomées, ...; AUBERT, 1974) et différents types de substances organiques - notamment des acides gras - habituellement trouvés en surface (BARGER et GARRETT, 1970). L'enrichissement, dans l'aérosol, des constituants majeurs de l'eau de mer a été calculé par de très nombreux auteurs: citons entre autres, MORELLI (1977) pour K, Ca et Mg, WILLKNISS et BRESSAN (1972) pour K, SETO et DUCE (1972) pour l'iode, NGUYEN Ba CUONG et al. (1976) pour les sulfates... D'autres travaux ont montré que l'enrichissement:

- \* présente un minimum pour les particules de tailles intermédiaires et est accentué pour celles situées aux extrémités du spectre granulométrique (notamment pour les plus petites), (BARKER et ZEITLIN, 1972).
- \* est corrélé à différents paramètres: il croît avec l'addition de substances humiques à l'eau de mer (pour K, Ca, Mg - HOFFMAN, 1975) et avec le développement de la biomasse marine (pour le carbone organique - HOFFMAN et DUCE, 1976).

Généralement, les valeurs d'enrichissement trouvées restent faibles. On peut donc imaginer que les constituants minéraux majeurs de l'aérosol d'origine marine seront, dans des proportions voisines, les mêmes que ceux de l'eau de mer, soit, selon DUCE et al. (1983): Cl, Na, Mg, S, Ca et K; (Tableau I-3).

L'abondance des métaux-traces dans cet aérosol est également gouvernée par le fractionnement chimique en zone interfaciale. L'enrichissement observé (HOFFMAN et al., 1972; CHESSELET et al., 1976; WALLACE et DUCE, 1975; VAN GRIEKEN et al., 1974;...) est largement supérieur à celui des éléments majeurs, alcalins ou alcalino-terreux, connus pour être peu chélatés. Une des approches les plus originales pour la mesure de l'enrichissement en métaux traces de l'aérosol reste la technique proposée par

ELEMENT	CONCENTRATION (mg.kg <sup>-1</sup> )	ABONDANCE RELATIVE PAR RAPPORT AU SODIUM	REFERENCE
Na	1,1.10 <sup>4</sup>	1,0	GOLDBERG (1963)
Mg	1,4.10 <sup>3</sup>	0,13	GOLDBERG (1963)
S	9.10 <sup>2</sup>	0,08	BREWER (1975)
Cl	1,9.10 <sup>4</sup>	1,80	GOLDBERG (1963)
K	3,8.10 <sup>2</sup>	0,03	GOLDBERG (1963)
Ca	4,0.10 <sup>2</sup>	0,04	GOLDBERG (1963)
Al	1,0.10 <sup>-3</sup>	9.10 <sup>-8</sup>	HYDES (1979)
Mn	6,0.10 <sup>-5</sup>	5,5.10 <sup>-9</sup>	KLINKHAMMER et BENDER (1980)
Fe	2,0.10 <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>-7</sup>	BREWER (1975)
Cu	6,0.10 <sup>-5</sup>	5,5.10 <sup>-9</sup>	BOYLE et al. (1981)
Zn	5,0.10 <sup>-6</sup>	4,5.10 <sup>-10</sup>	BRULAND (1980)
Pb	1,0.10 <sup>-5</sup>	9.10 <sup>-10</sup>	SCHAULE et PATTERSON (1981)
Cd	2,0.10 <sup>-7</sup>	1,8.10 <sup>-11</sup>	BRULAND (1980)

TABLEAU I-3: Abondance de quelques éléments dans l'eau de mer  
(D'après DUCE et al., 1983)

PIOTROWICZ (1977). Elle a permis d'établir une relation entre la longueur du trajet des bulles vers la surface et l'enrichissement en Zn et Cu (le fer ne serait pas corrélé) dans l'aérosol. Enfin LAMBERT (1981) montre, avec l'utilisation du microscope électronique sur des prélèvements de microcouche, que l'adsorption sur la matière organique de fer et de zinc rend compte des enrichissements trouvés.

Afin de pouvoir, dans la suite de notre travail, évaluer l'enrichissement en certains métaux traces qui pourraient être d'origine marine, nous avons fait figurer (Tableau I-3) leur abondance dans l'eau de mer.

## 2) L'Aérosol terrigène

L'aérosol terrigène -encore appelé "continental détritique" - est constitué de particules arrachées par le vent à la surface des sols qui ne sont pas protégés par un couvert végétal. Les particules ainsi générées sont souvent de taille supérieure au micron.

A l'image des aérosols d'origine marine où l'abondance relative de certains éléments se trouve accrue par rapport à celle trouvée dans le milieu d'origine, la composition de l'aérosol terrigène pourrait être différente de celle du sol. L'existence, à l'interface sol - air, d'un double fractionnement physique et chimique, est d'ailleurs signalée: RAHN (1976) montre que la distribution masse - taille des particules d'un aérosol terrigène devient, 1 mètre au dessus du sol dont il provient, bimodale. Elle se distingue de celle du sol par l'apparition d'un mode plus fin de particules dont la composition chimique peut différer de celle, globale, du sol. Par ailleurs MILLER et al. (1972) observent, lors d'expériences en laboratoire, que le rapport Si/Al dans l'aérosol est deux fois plus petit que dans le sol. A l'inverse, l'abondance relative des terres rares y serait plus grande (RAHN, 1976).

En fait, en l'absence d'un plus grand nombre de données sur les phénomènes d'interface, nous assimilerons la composition chimique de l'aérosol terrigène à celle du sol ou des roches. Nous avons pensé, dans un premier temps, la définir à partir de la nature des sols de la région. Globalement, ce manteau peut être décrit à partir:

- \* des cailloutis, formations de silex arrachés à la craie, qui occupent des surfaces importantes en Flandre.
- \* des limons -ou lèss - dus à l'accumulation de fines poussières surtout siliceuses, argileuses et calcaires.

Les dépôts lèssiques comprennent généralement une partie supérieure décalcifiée (terre à briques), la partie inférieure (ergeron) pouvant contenir des concrétions calcaires. Les compositions chimiques de ces dépôts sont données dans la tableau I-4 (DELATTRE et al., 1973).

Les lèss forment un recouvrement quasi continu sur le Nord de la France, à l'exception du Bas Boulonnais très érodé (formations essentiellement calcaires, marnes ferrugineuses) et de la plaine maritime. A cet

CONSTITUANT	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Terre à brique	72,9	11,8	5,56	1,01	1,89	0,73	2,03	0,44
Ergeron	67,7	7,90	3,99	1,18	8,47	0,93	1,53	0,64

Unité: Pourcentage massique

TABLEAU I-4: Composition chimique du lœss du Nord. Carrière de DEULEMONT (D'après DELATTRE et al., 1973).

état naturel, il convient d'ajouter des sources détritiques anthropiques résultant:

- \* de l'accumulation de roches stériles -essentiellement schistes et grès - (terrils) qui jalonnent le bassin minier.
- \* de l'exploitation des carrières (craie phosphatée, marbres et pierres calcaires du Boulonnais)
- \* de travaux routiers d'envergure (autoroute A 26 en 1982 et 1983).

La variété des sources -naturelles ou non - rend donc difficile la détermination d'une composition moyenne des sols. Par ailleurs même si l'influence terrigène locale risque d'être prépondérante il sera possible d'observer la présence, dans l'aérosol, de particules très fines, possédant de longs temps de résidence et pouvant donc provenir de sources éloignées, de nature différente. Aussi, au risque de ne pas prendre en compte certaines caractéristiques locales, nous a-t-il semblé plus judicieux de prendre comme image de la composition chimique de l'aérosol terrigène celle, moyenne, des sols ou des roches. Nous avons choisi ces dernières bien que moins répandues et surtout moins érodables que les sols. En effet, chimiquement

elles sont mieux connues, notamment en ce qui concerne les métaux traces.

Nous avons reporté (Tableau I-5) les concentrations élémentaires proposées par MASON (1966) ainsi que l'abondance relative des métaux traces calculée par rapport à l'aluminium: cet élément, aisément dosable et très abondant dans les sols et les roches, a été choisi comme référence dans un souci de normalisation de nos résultats.

ELEMENT	ABONDANCE DANS LA CROÛTE TERRESTRE (p.p.m.)	ABONDANCE RELATIVE PAR RAPPORT A L'ALUMINIUM
Al	81300	1,0
Na	28300	0,35
Fe	50000	0,62
Mn	950	0,012
Zn	70	$8,6 \cdot 10^{-4}$
Pb	13	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Cu	55	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Cd	0,2	$2,5 \cdot 10^{-6}$
K	25900	0,32
Ca	36300	0,45
Cl	130	$1,6 \cdot 10^{-3}$
S	260	$3,2 \cdot 10^{-3}$
N	20	$2,5 \cdot 10^{-4}$
P	1050	$1,3 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU I-5: Abondances de quelques éléments dans la croûte terrestre (d'après MASON, 1966).

### 3) L'Aérosol anthropique

Les activités humaines concourent à la charge particulaire de

l'atmosphère lors de l'utilisation, de l'élaboration et des traitements des métaux. Ainsi, le travail des surfaces cultivées (utilisation d'engrais riches en métaux traces: 91 mg de Cd.kg<sup>-1</sup> engrais phosphaté australien, recyclage des boues concentrées des stations d'épuration, ...), l'activité des usines chimiques et parachimiques, l'utilisation et le raffinage des combustibles naturels vont-ils constituer les différentes sources anthropiques potentielles. Nous les avons précisées dans le tableau I-6, en

	Métallurgie - Alliages
<b>Cu</b>	Insecticides - Industries textiles - Tanneries Industries pharmaceutiques - Traitement de surface
	Métallurgie (association avec alliage Pb, Cu, Ag, Ni). Electro - dépôt. Céramiques et verres - Cimenteries
<b>Cd</b>	Industrie chimique: fabrication du soufre, du charbon actif, produits photographiques, plastiques.
	Métallurgie, galvanoplastie, usines d'incinération Imprimerie
<b>Zn</b>	Caoutchouc, industries pharmaceutiques Industrie chimique: teinture, pigment, produit luminescent, insecticide.
	Carburants, raffinerie de pétrole
<b>Pb</b>	Engrais, pesticides Verrerie - Peinture - Poudres et Explosifs - Imprimerie - Papeterie - Accumulateur
	Traitement de minerais, métallurgie
<b>Fe</b>	Fabrique de colorants, peinture, verre, céramique
	Traitement de minerais, élaboration de ferro-manganèse, métallurgie
<b>Mn</b>	Verre - céramique - peinture - vernis - agriculture

TABLEAU I-6: Secteurs d'activités industrielles à l'origine  
de rejets de métaux dans l'environnement  
(D'après FORSTNER (1981), MARTIN J.M. (1976))

rappelant pour les métaux traces étudiés, les secteurs d'activités susceptibles de rejeter des flux de matière importants (par voie atmosphérique et aqueuse).

A partir de plusieurs hypothèses et sur la base de nombreuses données bibliographiques, LANTZY et MACKENZIE (1979) estiment, à l'échelle mondiale, le flux d'émissions industrielles à  $2.10^8$  tonnes/an. Il est probable que ces dernières années le développement technologique a contribué à diminuer ce chiffre par la mise en place de technologies propres, par le renouvellement des outils de production, voire par l'amélioration de l'efficacité des dépoussiéreurs (les teneurs résiduelles sont passées de 0,15 g de poussières/m<sup>3</sup> vers 1970 à un niveau compris actuellement entre 0,05 et 0,10). La valeur proposée pour le flux peut donc être raisonnablement considérée aujourd'hui comme une estimation maximale. Dans ces conditions, la source industrielle apparaît contribuer, pour les métaux répertoriés dans le tableau I-7, pour plus de 20% à la charge particulaire atmosphérique du globe.

ELEMENT	FLUX CONTINENTAL (A)	FLUX VOLCANIQUE (B)	FLUX ANTHROPIQUE * (C)	$(\frac{C}{A+B+C})\%$
Al	356500	132750	72000	13
Fe	190000	87750	107000	28
Mn	4250	1800	3160	34
Cu	100	93	2630	93
Cd	2,5	0,4	55	95
Zn	250	108	2346	87
Pb	50	8,7	20300	> 99

\* Emissions industrielles + combustion des fuels fossiles

TABLEAU I-7: Emissions atmosphériques naturelles et anthropiques à l'échelle mondiale, en  $10^2 T. an^{-1}$   
(D'après LANTZY et MACKENZIE, 1979)

Ce dernier chiffre appelle quelques remarques:

\* il reflète essentiellement le comportement des métaux les plus abondants. En effet, bien qu'il soit admis que le temps de résidence des aérosols naturels puisse être deux fois plus court que celui des rejets atmosphériques industriels (GOLDBERG, 1971), l'examen du tableau I-7, métal par métal, montre que la distribution particulière des éléments lithophiles Fe, Mn et surtout Al est faiblement, voire peu perturbée par les émissions urbaines ou industrielles. Les flux naturels de ces éléments sont en effet déjà importants. Par contre les flux anthropiques sont beaucoup plus grands que les flux naturels pour les éléments traces dits atmosphériques (Cu, Cd, Zn, Pb...). Ceux-ci sont émis soit sous forme vapeur (PIPERNO, 1975), soit associés à des particules de très fine granulométrie les rendant susceptibles d'être transportés sur de grandes distances et favorisant leur accumulation dans le réservoir atmosphérique (on admet par exemple que pour les fonderies, 25% du plomb, zinc et cadmium se retrouve associé à des particules inférieures à 0,74  $\mu\text{m}$ ).

\* Il masque des disparités importantes: si on admet, avec ROBINSON et ROBBINS (1971) qu'environ 90% des activités anthropiques du monde sont concentrées dans l'hémisphère nord, on doit s'attendre à ce que l'impact de ces activités - notamment dans l'Europe du nord-ouest - y soit beaucoup plus marquée.

Constatant que les compositions des aérosols urbains de l'Europe et des Etats Unis présentent de grandes similitudes, LANTZY et MACKENZIE (1979) suggèrent que les activités anthropiques, par leur nombre et leur variété, doivent conduire à des émissions qui, globalement, seront de nature voisine pour chaque pays industrialisé. Mais la connaissance de cet aérosol anthropique "type" ne peut en aucun cas être utilisé, à plus faible échelle, pour l'étude de l'atmosphère d'une région comme le Nord de la France, marquée par des activités propres et influencée par son proche environnement. Nous nous sommes donc intéressés aux activités industrielles du Nord - Pas de Calais et à celles des pays voisins.

Le récent travail de PACYNA (1984) donne, pour les pays européens limitrophes, une estimation des émissions atmosphériques en métaux traces

prenant en compte tout un éventail de données relatives à la composition des minerais et des combustibles utilisés, à la nature des différentes techniques, à la variété des produits finis, à la qualité des installations de dépoussiérage, etc... Dans le tableau I-8, la part prise par chaque grand type d'activités anthropiques dans les émissions de Cd, Cu, Zn, Pb et Mn, est exprimée en Tonne.an<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'étude détaillée, pays par pays, met en évidence la prédominance de 3 sources situées dans l'extrême est de l'Europe (Pologne et Russie), dans le Benelux et en Allemagne Fédérale.

ELEMENT SOURCE	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Centrales thermiques	101	1377	1011	1138	1316
Combustion des fuels fossiles	155	2038	1378	1652	1824
Combustion du bois	25	1500	-	562	4590
Combustion de l'essence	31	-	92	74300	-
Exploitation des mines	1	192	275	1090	460
Métallurgie primaire					
* Cu - Ni	595	7850	-	9250	2500
* Zn - Cd	1550	440	-	7880	48800
* Pb	8	120	-	10450	180
Métallurgie secondaire:					
* Cu	2	61	-	55	660
* Zn	-	-	-	-	2630
* Pb	1	-	-	387	150
Usines sidérurgiques et Aciéries	58	1710	10770	14660	10250
Incinération des déchets	84	260	114	804	5880
Epannage des engrais	27	77	-	6	230
Cimenteries	15	-	-	746	-
<b>TOTAL</b>	<b>2653</b>	<b>15625</b>	<b>13640</b>	<b>122980</b>	<b>79470</b>

TABLEAU I-8: Emissions d'éléments traces dues aux activités humaines, en Europe, durant l'année 1979, en T.an<sup>-1</sup>  
(D'après PACYNA, 1984)

Nous n'avons rassemblé dans le tableau I-9 que les données concernant les pays voisins en vue de juger leur influence sur la région du Nord. On peut estimer que les émissions régionales -qui ne représentent qu'une partie des valeurs apparaissant dans la première ligne de ce tableau-sont inférieures aux rejets de la Belgique, de l'Allemagne et de la Grande Bretagne. Cette faiblesse apparait accentuée dans le cas du cuivre, moins nette dans celui du plomb. Par ailleurs si les zones industrielles de la Ruhr d'une part, du Yorkshire et du Pays de Galles d'autre part restent assez éloignées du Nord de la France, on peut imaginer que les rejets importants en provenance des bassins de Mons, Charleroi, Namur seront susceptibles d'interférer avec les émissions régionales.

	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
FRANCE	170	450	1192	10545	6127
BELGIQUE	171	613	613	3986	4736
ALLEMAGNE FEDERALE	328	1552	2054	9308	11689
ROYAUME - UNI	99	580	1032	10098	3488
PAYS - BAS	88	105	253	2427	3067
<b>TOTAL EUROPEEN*</b>	1884	8965	10826	79158	58720

\* hormis l'U.R.S.S.

TABLEAU I-9: Emission d'éléments traces par quelques pays européens en 1979 (T.an<sup>-1</sup>)

La nature même des émissions dans le Nord - Pas de Calais n'est évidemment pas connue pour ce qui est des métaux traces (exception faite pour le plomb dont nous parlerons dans les chapitres suivants). Par contre

la localisation de certains rejets atmosphériques et leur importance sont signalées dans un récent rapport (D.R.I.R., 1984) établi sur la base de contrôles d'installations polluantes, réalisés en 1982 et 1983 par les industriels eux-mêmes ou par des organismes agréés par le Ministère de l'Environnement. Ces contrôles portent sur les émissions d'anhydride sulfureux, d'oxyde d'azote et les rejets de poussières. Nous en donnons un bref aperçu.

Les rejets d'anhydride sulfureux (370 000 T/an) sont imputables aux secteurs résidentiel et tertiaire (16%) et surtout industriel (82%). Le littoral y contribue pour 25%. Le tableau I-10 montre la part prépondérante prise dans ces rejets par la production d'électricité et la sidérurgie

Branches d'activité industrielle	Emissions en t/an	%
- Sidérurgie et première transformation de l'acier	55.000	18
- Chimie et traitement du pétrole et de ses dérivés	32.000	10,5
- Industrie agro-alimentaire	30.000	9,9
- Plâtre - Chaux - Ciment	15.000	4,9
- Céramique et matériaux de construction	3.000	1
- Industrie extractive	3.000	1
- Industries mécaniques et électriques	11.000	3,6
- Industrie textile - cuir - habillement	20.000	6,6
- Verre	14.000	4,6
- Papier - carton	18.000	5,9
- Métaux et demi-produits non ferreux	5.000	1,6
- Caoutchouc	1.000	0,5
- Génie civil - Bâtiment	3.000	1
- Production d'électricité	91.000	29,9
- Autres activités	3.000	1

TABLEAU I-10: Rejets d'anhydride sulfureux dans la région Nord -  
Pas de Calais selon les branches d'activité industrielle.  
(D'après D.R.I.R., 1984)

et à un degré moindre par les branches chimie, agroalimentaire et textile. Le tableau I-11 reprend la liste des établissements ayant les plus importants rejets.

ETABLISSEMENTS	REJETS EN T/AN
PENARROYA à NOYELLES GODAULT (62)	17.900
* USINOR à DUNKERQUE (59)	17.740
Centrale Thermique d'HORNAING (59)	16.050
Centrale Thermique LES ANSEREUILLES (59)	16.000
Centrale Thermique de BOUCHAIN (59)	15.800
* Raffinerie B.P. à DUNKERQUE (59)	12.000
Centrale thermique de PONT sur SAMBRE (59)	11.800
* Raffinerie des Flandres à MARDYCK (59)	11.000
Centrale thermique de COURRIERES (62)	7.350
* Centrale Thermique de DUNKERQUE (59)	6.500
* TIOXIDE à CALAIS (62)	6.400
ROQUETTE à LESTREM (62)	6.100
Centrale Thermique de VIOLAINES (62)	5.650
B.S.N. à BOUSSOIS (59)	5.200
Centrale Thermique de COMINES (59)	3.600
* COPENOR à MARDYCK (59)	2.800
S.P.M. à HAUBOURDIN (59)	2.750
Sucrierie de LILLERS (62)	2.500



\* Etablissement situé sur le littoral

TABLEAU I-11: Principaux établissements ayant rejeté de l'anhydride sulfureux en 1982 dans la région Nord - Pas de Calais (D'après D.R.I.R., 1984)

Il apparaît d'autre part:

- que les principales sources d'émission d'oxydes d'azote (120000 T.an<sup>-1</sup>) concernent l'utilisation des combustibles fossiles. Elles contribuent pour 10% de ces rejets en France et se partagent de façon sensiblement égales entre l'industrie, les

centrales thermiques et la circulation automobile.

- que les rejets de poussières (59 000 T.an<sup>-1</sup>) ont pour origine soit les installations de combustion, soit les produits solides pulvérulents mis en œuvre dans les processus industriels. Comme précédemment, la production électrique et la sidérurgie sont les secteurs les plus concernés (Tableau I-12). Nous avons regroupé dans le tableau I-13 les principaux émissaires par secteur d'activité.

Branches d'activité industrielle	Emissions de t/an	%
- Sidérurgie et première transformation de l'acier	16.000	28,85
- Chimie et traitement du pétrole et de ses dérivés	1.000	1,81
- Industrie agro-alimentaire	1.000	1,81
- Plâtre - Chaux - Ciment	1.500	2,80
- Céramique et matériaux de combustion	600	1,08
- Industrie extractive	500	0,93
- Industries mécaniques et électriques	250	0,45
- Industrie textile - cuir - habillement	300	0,50
- Verre	1.800	3,25
- Papier - carton	250	0,45
- Métaux et demi-produits non ferreux	900	1,62
- Caoutchouc	50	0,09
- Génie civil - Bâtiment	100	0,18
- Production d'électricité	29.600	53,38
- Autres activités	1.500	2,80

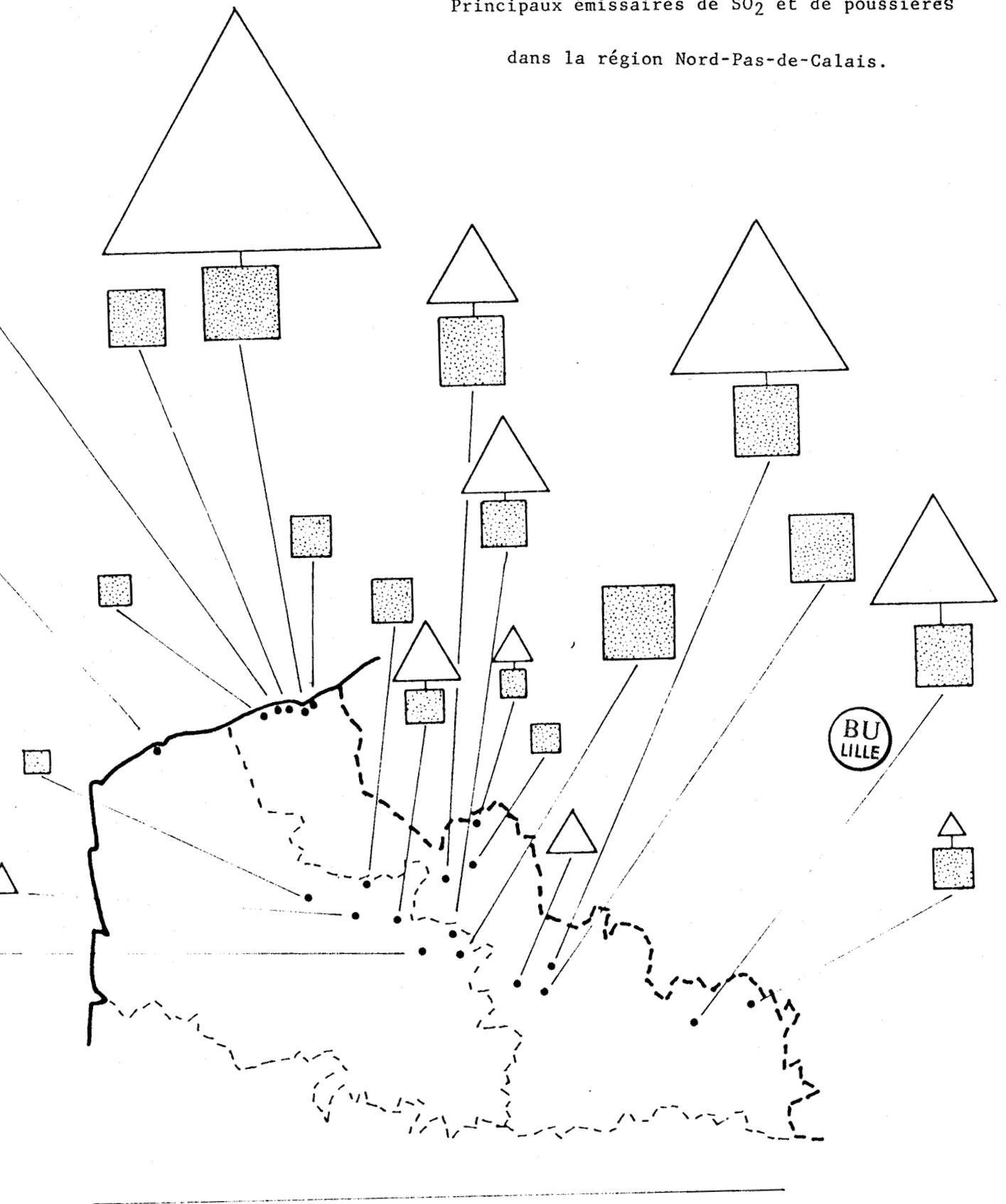
TABLEAU I-12: Rejets de poussières dans la région Nord - Pas de Calais selon les branches d'activité industrielle.

(D'après D.R.I.R., 1984)

FIGURE 1-9

Principaux émissaires de  $\text{SO}_2$  et de poussières

dans la région Nord-Pas-de-Calais.



Emissions de  $\text{SO}_2$



Emissions de poussières

ETABLISSEMENTS	REJET T/AN
<b>Centrales thermiques</b>	
HORNAING (500 MW) (59)	7.460
PONT sur SAMBRE (500 MW) (59)	5.000
Les ANSEREUILLES (500 MW) (59)	3.400
COURRIERES (250 MW) (62)	3.220
VIOLAINES (250 MW) (62)	2.740
<b>Cimenteries</b>	
D'ORIGNY à BIACHE St VAAST (62)	380
Ciments Français à BARLIN (62)	244
<b>Incinération</b>	
* PETITE SYNTHÉ (59)	240
WASQUEHAL (59)	215
<b>Chimie, Parachimie et Sidérurgie</b>	
* USINOR à DUNKERQUE (59)	10.600
* RAFFINERIES DES FLANDRES à MARDYCK (59)	1.200
B.S.N. à BOUSSOIS (59)	900
VERRERIES à QUIEVRECHAIN (59)	300

\* Usine située sur le littoral

TABLEAU I-13: Principaux émissaires de poussières par secteur d'activité en 1982 dans le Nord - Pas de Calais (D'après D.R.I.R., 1984)

Ce dernier constat apparait très similaire à celui établi pour les émissions de SO<sub>2</sub> (Fig. I-9). On peut donc en conclure qu'il reflète bien l'activité industrielle régionale et que les émissions de métaux traces les plus importantes seront, hormis les sites urbains et toute nature confondue, localisées dans ces mêmes zones industrielles.

CHAPITRE II

LES METAUX TRACES ASSOCIES AUX AEROSOLS

DU LITTORAL NORD - PAS DE CALAIS



Le comportement des métaux traces associés aux aérosols du littoral a été appréhendé:

- \* d'une part par filtration "totale" c'est à dire sans séparation des particules suivant leur taille

- \* d'autre part par impaction en cascade afin d'étudier leur distribution granulométrique.

Les prélèvements ont été effectués aussi près que possible du front de mer (en général sur la plage même) de manière à extrapoler le flux de retombée à une bande marine de quelques miles. La méthodologie développée est décrite en annexe I.

Compte tenu du fait que nous devons prendre en considération, à l'échelle régionale, aussi bien les sites à forte ou moyenne concentration industrielle et urbaine que les sites ruraux ou protégés, notre choix s'est porté (Figure II-1) sur:

- \* Bray-Dunes (51°03' N, 2°32' E) et Gravelines (51°00' N et 2°11' E) en Flandre Maritime
- \* Calais (50°58' N, 1°51' E)
- \* Tardingen - Site des 2 caps - (50°50' N, 1°40' E) et Wimereux (50°45' N, 1°39' E) dans le Boulonnais
- \* Fort Mahon Plage (50°20' N, 1°35' E) dans le Marquenterre.

Les postes installés sur ces sites présentent des caractéristiques semblables, à savoir:

- \* être à une distance > 50 m de toute habitation ou voie de passage risquant d'amener un apport de métaux traces non représentatif
- \* être à proximité d'une station météorologique afin de bénéficier de données précises quant à la pluviométrie, la vitesse et la direction du vent, l'humidité relative, etc... A cet effet,

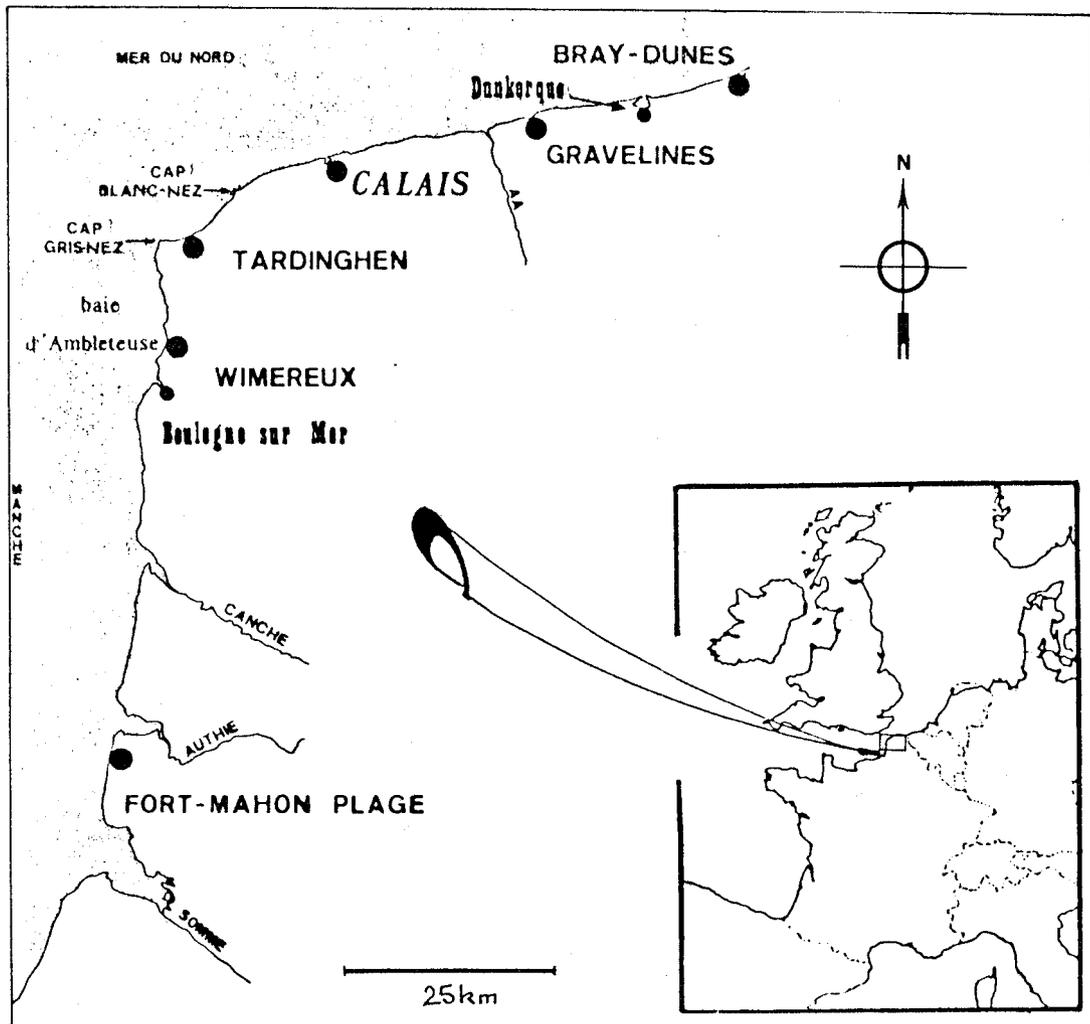


FIGURE II-1: Emplacement des sites de prélèvement.

nous avons sollicité les stations de Boulogne/mer, Dunkerque et Le Touquet

\* être à des distances analogues des centres urbains et/ou des complexes industriels afin de juger de l'influence réelle, à l'échelle du littoral, des principales sources de matière particulaire. En règle générale, une distance minimale de 5 km a été respectée.

De janvier 1982 à janvier 1984, les aérosols ont été collectés par filtration "totale" à Bray-Dunes, Gravelines, Tardinghen, Wimereux

et Fort Mahon Plage. Cet ensemble de données a été complété par quatre suivis en continu de quelques jours à Wimereux, Tardinghen et Calais. Durant la même période, nous avons réalisé un certain nombre de prélèvements par impaction en cascade sur les sites précédents. Ces données sur la granulométrie de l'aérosol côtier ont été complétées par des prélèvements effectués au large de Boulogne, Gravelines et Dunkerque à l'aide du N.O. SEPIA II et du navire LA MOUETTE du Port autonome de Dunkerque. Enfin un prélèvement par impaction en cascade a eu lieu près d'Usinor Dunkerque, sous l'influence directe des rejets de hauts-fourneaux.

#### A) ETUDE PAR FILTRATION TOTALE

126 échantillons ont été recueillis, à intervalle de temps réguliers sur les différents sites depuis janvier 1982. Quatre campagnes de prélèvements - soit 53 échantillons supplémentaires - ont également été menées à Wimereux (12-19/09/1982 et 16-28/05/1984), à Tardinghen (12-19/09/1982) et à Calais-Fort Vert (12-19/03/1984).

A partir du traitement informatique des résultats d'analyse (micro-ordinateur TRS 80 modèle III équipé de lecteurs de disquettes 5 pouces et associé à un traceur de courbes), nous avons pu représenter graphiquement les concentrations moyennes en métaux traces dans les aérosols échantillonnés sur les différents sites en fonction de la direction du vent sur la base d'une rose de 36. Les graphes obtenus sont rassemblés en annexe II.

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, nous avons regroupé les directions du vent par secteur de 60°. Les moyennes arithmétiques des concentrations alors obtenues sont présentées:

- \* soit sous forme de tableaux: II-1 pour les valeurs brutes et II-2 après pondération des chiffres précédents par la fréquence des vents calculée sur la base des données météorologiques.
- \* soit graphiquement (Fig. II-2 à II-6): le diamètre du cercle représente le trajet advectif effectué en 1 journée par une particule pour une vitesse moyenne du vent de 5 m.s<sup>-1</sup>. Le rayon des secteurs de 60° centrés sur chaque site est proportionnel à la concentration de l'élément pour des vents en provenance de ce secteur.

TABLEAU II-1: Concentrations moyennes par secteur de 60°

C = $\frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$ (C en ng/m <sup>3</sup> )									
	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	K
<b>FORT MAHON</b>									
330° - 30°	2571±110	195±15	508±35	148±10	3,7±1,0	0,7±0,6	233±13	21±2	/
30° - 90°	312±18	228±18	544±38	114±9	4,8±1,2	2,8±1,5	244±15	32±4	58±19
90° - 150°	691±45	364±26	650±40	132±10	14,3±3,0	3,4±1,8	177±10	/	/
150° - 210°	1620±78	169±12	121±12	91±9	10±1,7	2,0±1,1	198±12	4±1	27±12
210° - 270°	3550±145	259±20	141±14	58±7	11,7±2,0	0,2±0,2	140±8	2±1	299±33
270° - 330°	2371±85	350±25	195±20	29±4	7,5±1,5	6,5±3	175±10	/	330±35
<b>WIMEREUX</b>									
330° - 30°	2640±115	228±22	219±21	42±6	4,5±0,9	1,8±0,9	83±8	19±2	/
30° - 90°	1886±76	732±30	1513±75	451±23	40±4,0	3,6±1,9	430±21	95±7	670±70
90° - 150°	605±42	390±28	670±45	190±14	24±2,5	1,1±0,8	173±11	135±11	345±39
150° - 210°	1272±56	244±19	199±20	67±8	4,8±1,4	4,0±2,0	97±6	315±20	197±29
210° - 270°	2736±122	187±14	209±21	41±5	6,7±1,3	0,9±0,5	76±7	211±17	117±18
270° - 330°	1931±78	517±30	217±21	113±9	7,5±1,3	1,25±0,7	236±13	28±4	/

$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$ (C en ng/m <sup>3</sup> )	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	K
---	----	----	----	----	----	----	----	----	---

TARDINGHEN

30" - 30"	2919±110	403±28	419±31	121±10	15±1,6	2,7±1,4	214±12	/	/
30" - 90"	981±52	540±32	838±55	423±20	37±3,5	3,2±1,7	465±22	261±22	/
90" - 150"	786±48	318±23	646±60	203±16	17±1,9	5,2±2,4	250±15	/	/
150" - 210"	1120±60	286±21	401±30	135±11	12±1,4	0,7±0,6	147±9	355±30	273±30
210" - 270"	1528±65	180±15	125±12	49±6	2,6±0,7	1,9±1,1	76±5	8±1	67,5±16
270" - 330"	2315±82	173±14	189±20	50±6	3±0,5	0,6±0,5	81±8	4±1	/

GRAVELINES

350" - 50"	1198±60	734±25	1062±60	123±10	30±3,5	2,6±1,4	217±11	25±3	286±31
50" - 110"	1828±74	912±35	2759±110	1196±65	128±7,4	4,2±2,0	1145±50	56±5	1320±91
110" - 170"	958±50	483±30	903±62	179±14	30±3,0	2,5±1,4	321±15	36±3	329±39
170" - 230"	1191±55	215±18	320±27	36±4	3,5±1,0	0,8±0,7	140±7	28±2	/
230" - 290"	2377±85	367±30	320±27	72±9	10,8±1,4	0,8±0,6	93±7	16±2	314±36
290" - 350"	1852±75	129±12	213±20	95±7	6,4±1,6	0,80±0,8	103±9	87±6	83±15

BRAY-DUNES

350" - 50"	2926±131	386±28	885±60	119±11	34±4,0	2,3±1,6	139±11	4±1	298±28
50" - 110"	1428±62	913±40	2224±105	792±45	127±6,5	10,5±3,4	420±21	/	/
110" - 170"	1101±52	1342±45	621±38	150±15	22±2,8	5,7±2,8	204±12	59±5	/
170" - 230"	1522±65	201±18	378±25	73±7	14±1,4	2,4±1,6	137±9	28±3	/
230" - 290"	2825±128	363±30	1116±70	406±21	11,5±1,4	6,2±3,0	478±30	70±6	808±71
290" - 350"	3790±155	343±28	452±42	232±18	4,7±1,0	3,8±1,9	80±7	/	/



TABLEAU II-2: Concentrations moyennes pondérées par les fréquences de vent

		$\bar{C}_1 = \sum(f_{aect} \cdot C)$	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	K
		Préquence des vents									
FORT MAHON											
130° - 30°	0,109		280	21	55	16	0,4	0,08	25	2,3	/
30° - 90°	0,132		41	30	72	15	0,6	0,37	32	4,2	8
90° - 150°	0,195		135	71	127	26	2,8	0,66	35	/	/
150° - 210°	0,157		254	27	19	14	1,6	0,31	31	0,6	4
210° - 270°	0,251		891	65	35	15	2,9	0,05	35	0,5	75
270° - 330°	0,156		370	55	30	5	1,2	1,01	27	/	51
19 Valeurs		$\bar{C}_1$ ng/m <sup>3</sup>	1971	269	338	91	9,5	2,48	185	11,7*	198*
			± 84	± 20	± 25	± 8	± 1,8	± 1,31	± 11	± 1,8	± 26
WIMEREUX											
350° - 50°	0,155		409	43	34	7	0,7	0,28	13	3	/
50° - 110°	0,110		207	80	166	50	4,4	0,40	47	10	74
110° - 170°	0,198		120	77	133	38	4,7	0,22	34	27	133
170° - 230°	0,219		279	53	44	15	1,0	0,87	21	69	43
230° - 290°	0,214		585	40	45	9	1,4	0,19	16	45	25
290° - 350°	0,104		201	53	23	12	0,8	0,13	25	3	/
37 Valeurs		$\bar{C}_1$ ng/m <sup>3</sup>	1801	346	445	131	13	2,09	156	157	371*
			± 193	± 22	± 31	± 10	± 2	± 1,12	± 10	± 12	± 35

$C_i = \sum (f_{\text{sect}} \cdot C)$		Nn	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	K	
<b>TARDINCHEN</b>											
Préquence des vents											
130° - 30°	0,115	394	54	56	16	2,0	0,36	29	/	/	
30° - 90°	0,142	139	77	119	60	5,2	0,45	66	37	/	
90° - 150°	0,152	119	48	98	31	2,6	0,79	38	/	/	
150° - 210°	0,181	203	52	73	74	2,2	0,13	27	64	49	
210° - 270°	0,272	416	49	34	13	0,7	0,52	21	2	18	
270° - 330°	0,118	273	20	22	6	0,4	0,07	10	1	/	
20 Valeurs		$\bar{C}_i$ ng/m <sup>3</sup>	1544	300	402	150	13,1	2,32	191	146*	122*
			± 71	± 22	± 29	± 11	± 1,5	± 1,32	± 11	± 13	± 10

<b>GRAVELINES</b>											
350° - 50°	0,159	222	53	169	20	4,8	0,41	34	4	45	
50° - 110°	0,130	238	118	359	155	17,0	0,55	149	7	172	
110° - 170°	0,126	121	61	114	23	3,8	0,31	40	5	41	
170° - 230°	0,298	355	64	95	11	1,0	0,25	42	8	/	
230° - 290°	0,188	447	69	60	14	2,0	0,25	42	8	59	
290° - 350°	0,099	183	13	21	9	6,3	0,08	10	9	8	
33 Valeurs		$\bar{C}_i$ ng/m <sup>3</sup>	1566	378	818	232	34,9	1,80	292	36	463*
			± 65	± 25	± 47	± 16	± 2,6	± 1,06	± 16	± 3	± 43

<b>BRAY-DUNES</b>											
350° - 50°	0,155	453	60	137	21	5,3	0,36	22	0,6	46	
50° - 110°	0,125	185	114	278	99	16	1,31	52	/	/	
110° - 170°	0,124	136	166	77	19	2,7	0,71	25	7	/	
170° - 230°	0,302	460	61	114	22	4,2	0,72	41	8	/	
230° - 290°	0,190	537	69	212	77	2,2	1,18	91	13	153	
290° - 350°	0,104	394	36	47	24	0,5	0,39	8	/	/	
17 Valeurs		$\bar{C}_i$ ng/m <sup>3</sup>	2165	506	865	262	30,9	4,67	239	37*	/
			± 95	± 29	± 53	± 17	± 2,6	± 2,27	± 15	± 4	

### 1) Etude comparée des différents sites

Compte tenu de la grande variabilité des concentrations trouvées, nous avons été amenés à distinguer, pour le littoral, la façade Ouest (Manche) de la Flandre Maritime (Mer du Nord).

\* En ce qui concerne la façade Ouest, soit les sites de Fort Mahon Plage, Wimereux et à la limite de Tardinghen, situé entre les deux Caps, on observe les concentrations en métaux traces les plus faibles (Fig. II-7) exception faite pour le manganèse et, dans une très faible mesure, pour le cadmium. Il semble donc que l'influence anthropique anglaise reste faible - exception faite peut-être pour le zinc (Fig. II-3).

Parmi ces trois sites, le plus éloigné de la façade Nord du littoral - soit Fort Mahon Plage - subit les retombées sèches les moins importantes (Annexe II). Mis à part le potassium pour lequel nous n'avons pas réalisé un ensemble assez significatif d'analyses, tous les métaux y sont à leur concentration minimale. Notons cependant une légère exception pour la teneur en zinc plus élevée, imputable à des vents de secteur Sud-Sud ouest (Fig. II-2). Nous constatons d'ailleurs que les aérosols, portés par ces mêmes vents, s'appauvrissent en zinc vers les régions situées plus au Nord (Wimereux et Tardinghen), attestant ainsi la présence probable d'une émission de zinc au sud de la région étudiée. Enfin, la teneur élevée en cadmium et constatée sur un seul échantillon doit, à notre avis, être attribuée à un cas de pollution accidentelle, même s'il est reconnu que les sédiments des baies d'Authie et de la Canche présentent des teneurs élevées en cadmium (Institut Pasteur, 1982).

Les échantillons prélevés à Tardinghen et Wimereux se caractérisent par des concentrations souvent peu importantes. Nous ferons, quant à eux, 2 remarques:

- le poste de prélèvement de Tardinghen est éloigné d'au moins 10 km de toute concentration industrielle ou urbaine importante, contrairement au site de Wimereux. Or les concentrations de plomb, zinc et - à un degré moindre de cadmium et de cuivre - y sont plus importantes. La figure II-4 montre que cet accroissement des teneurs est lié à l'ensemble des zones urbaines et industrielles de la Flandre. Comme cette influence se ressent également sur le site de Wimereux, situé à une distance à peu près équivalente, nous attribuerons donc plus précisément l'augmentation en plomb et zinc constatée à Tardinghen à la

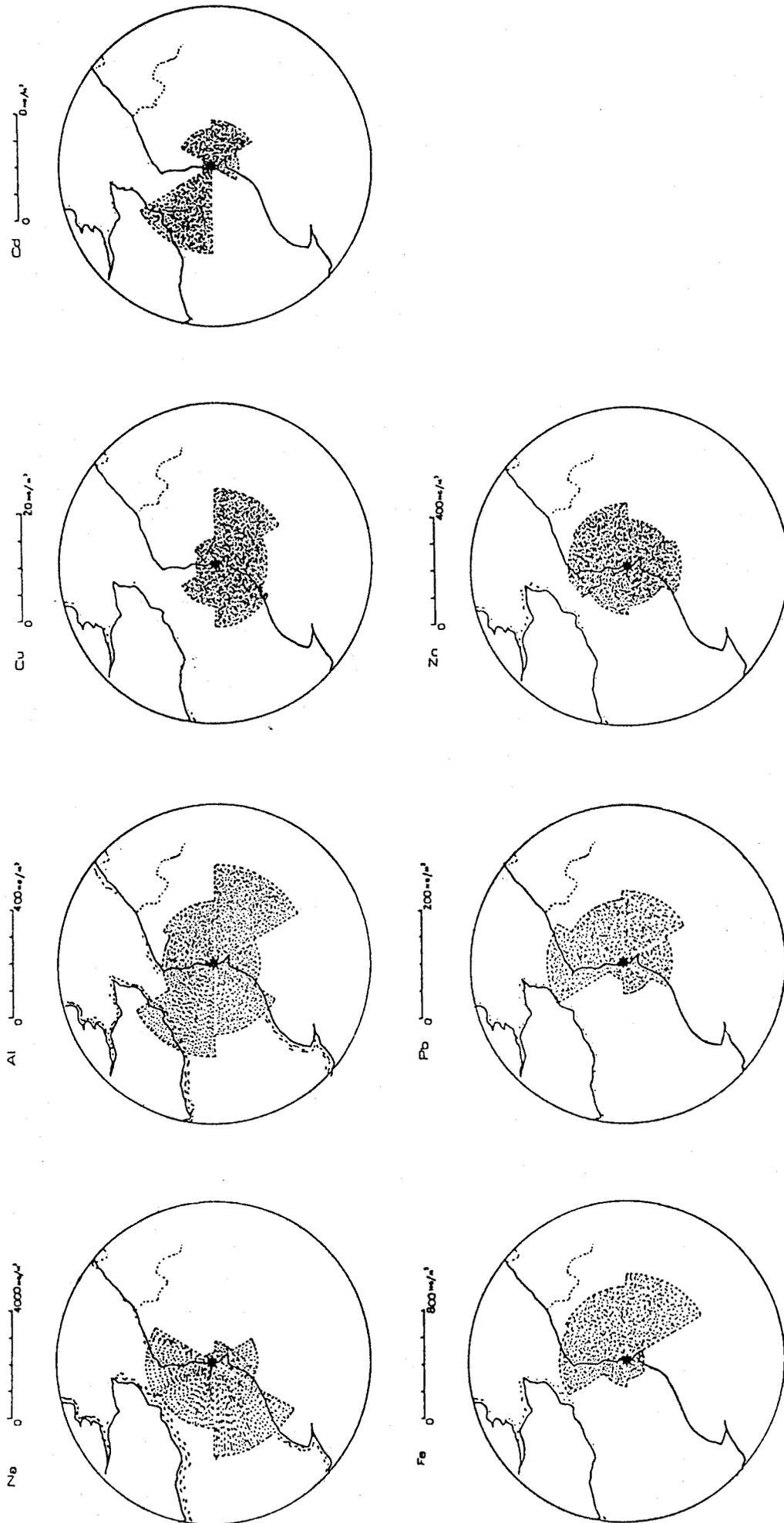


FIGURE II-2: Concentrations moyennes par secteur de 60° pour le site de Fort Mahon Plage

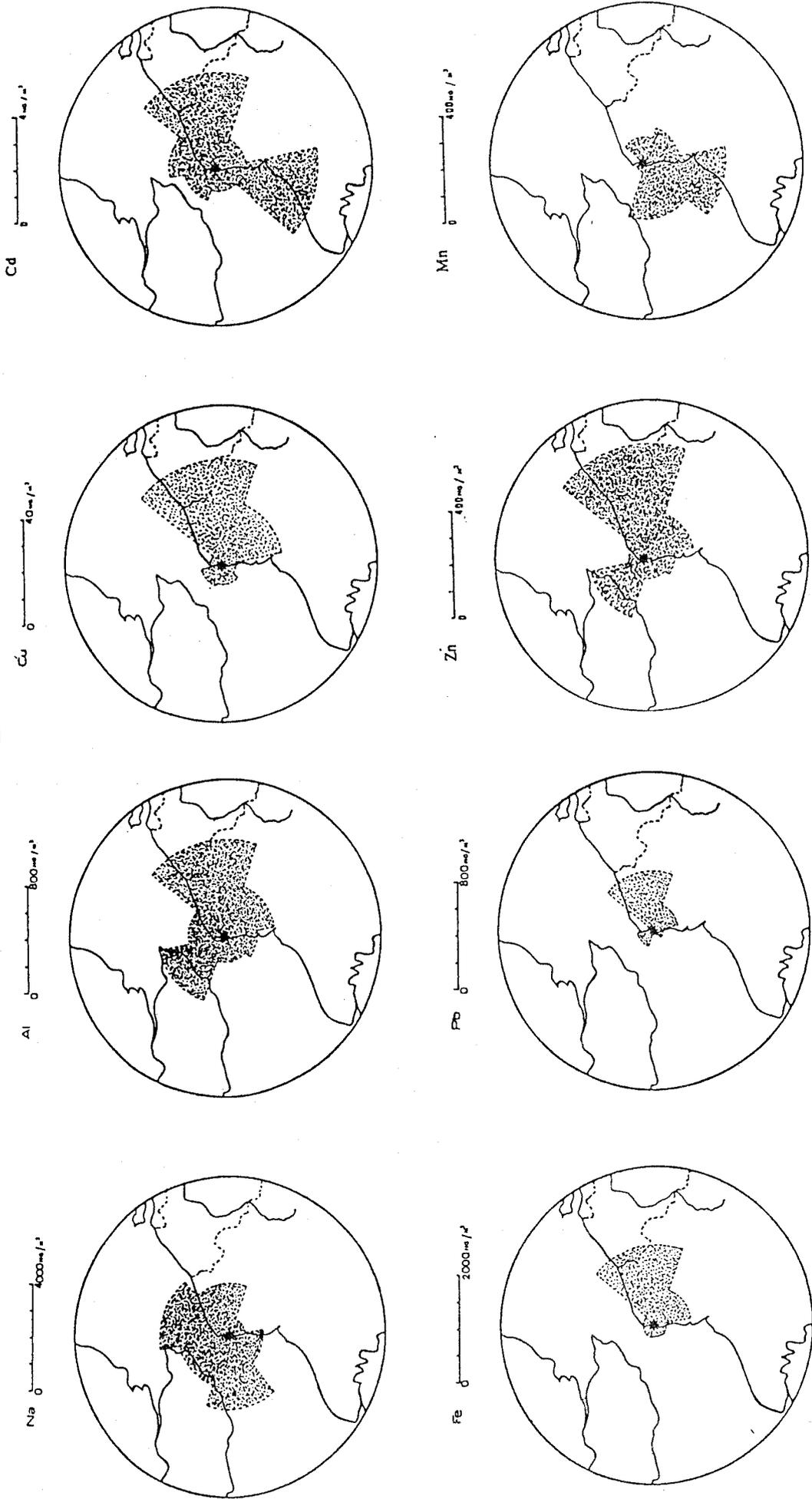


FIGURE II-3: Concentrations moyennes par secteur de 60° pour le site de Wimereux

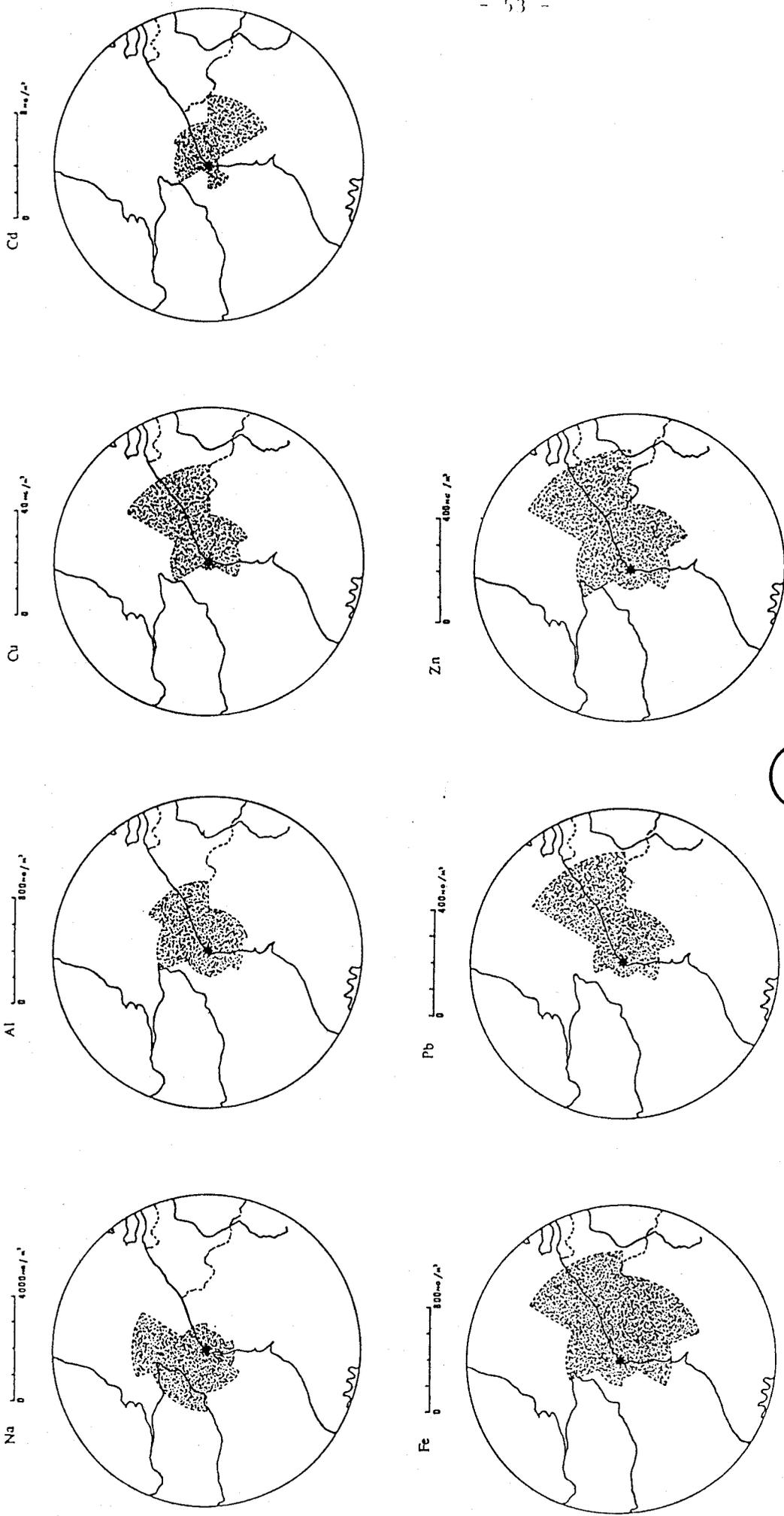


FIGURE II-4: Concentrations moyennes par secteur de 60° pour le site de Tardighen

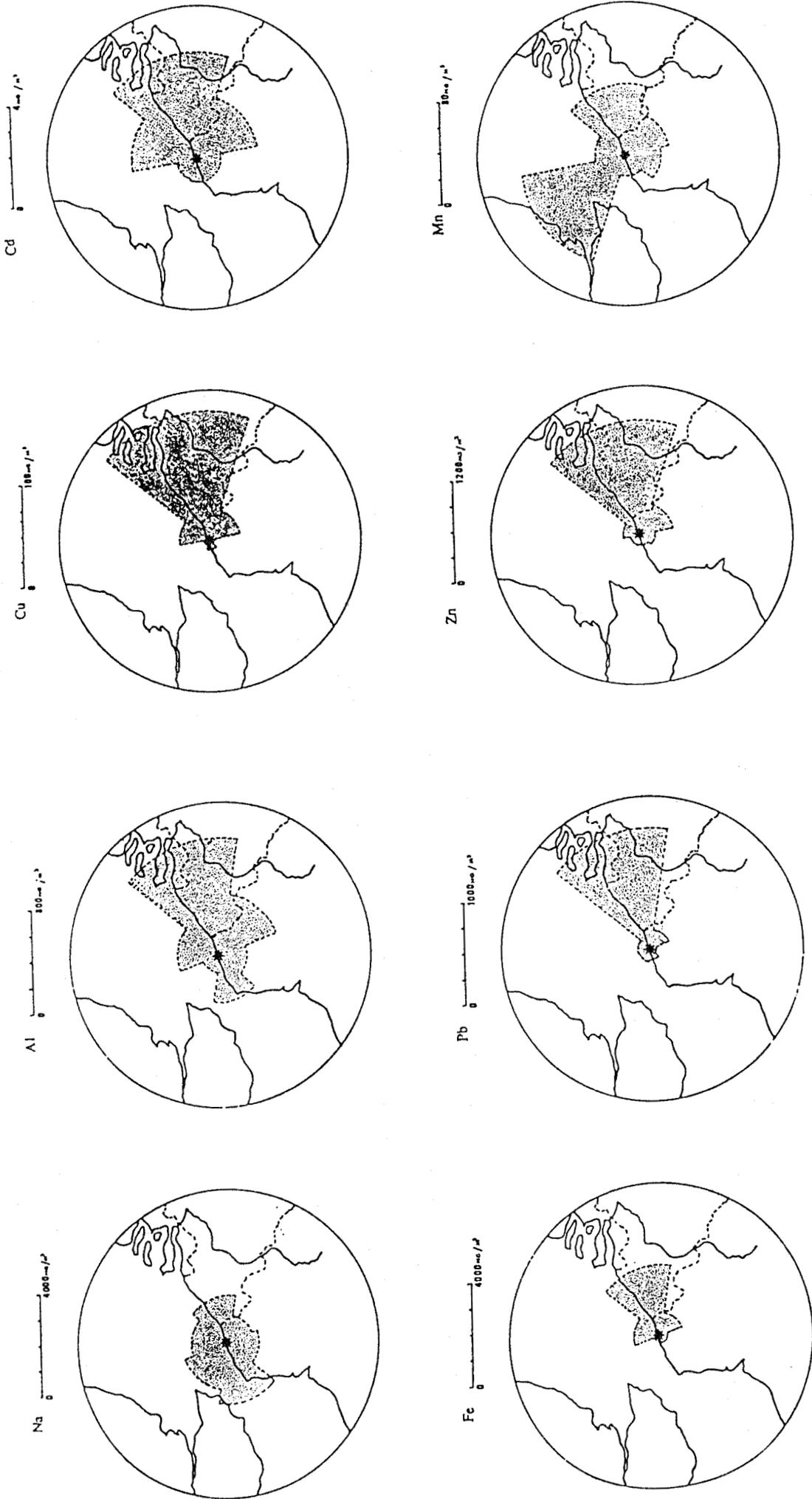


FIGURE II-5: Concentrations moyennes par secteur de 60° pour le site de Gravelines

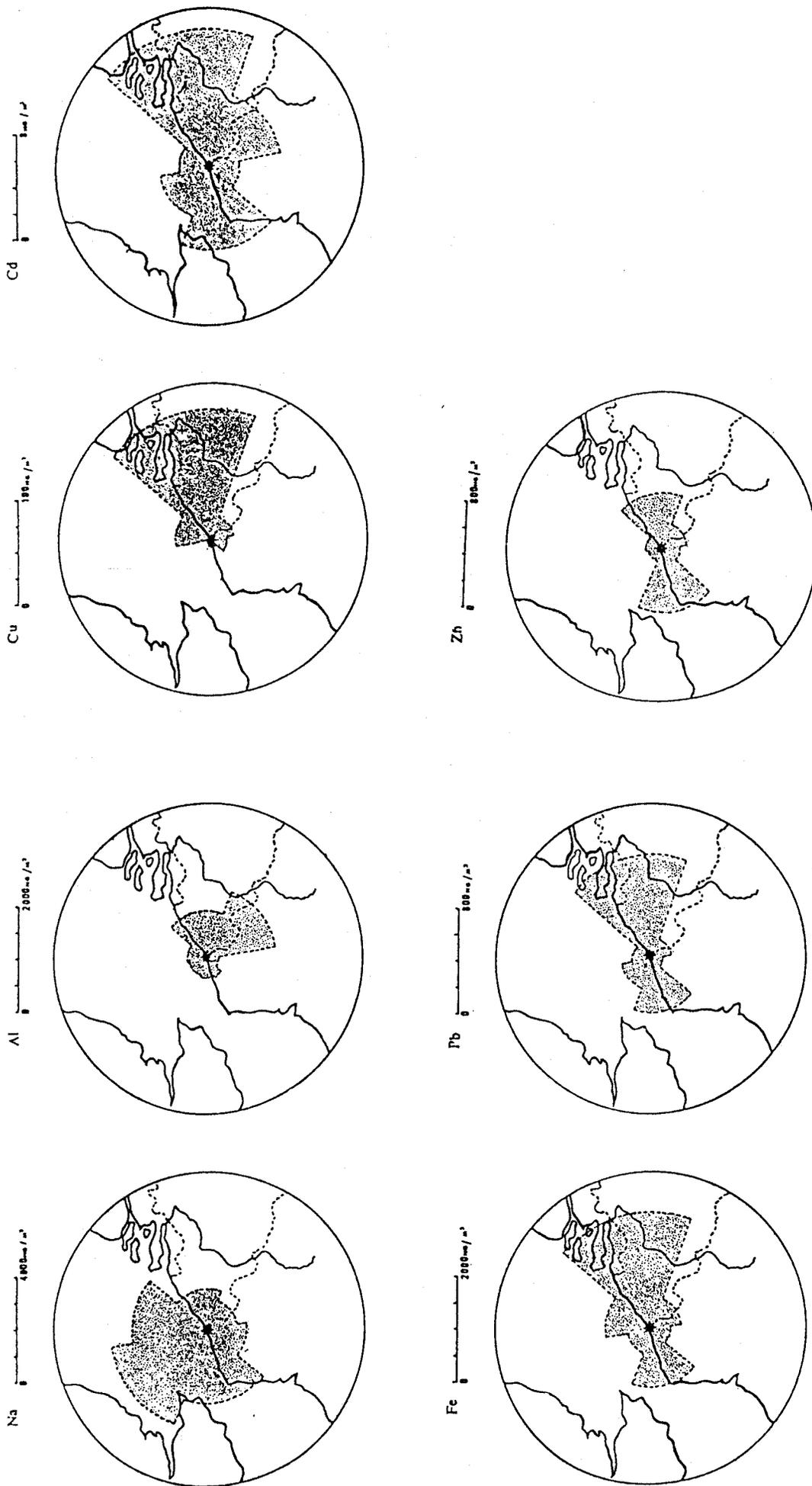


FIGURE II-6: Concentrations moyennes par secteur de 60° pour le site de Bray-Dunes



région calaisienne toute proche. Nous remarquerons d'ailleurs avec l'analyse des eaux de pluie recueillies à Calais, que ces mêmes métaux y sont relativement abondants.

- Les aérosols prélevés à Wimereux se caractérisent par des teneurs très élevées en manganèse, influençant, en l'absence de pluie, la qualité de l'air dans un rayon de plusieurs kilomètres (Fig. II-7 - Tardinghen). L'origine de ce métal est liée à la proximité immédiate d'unités de production de ferro-manganèse à Boulogne: les poussières résultant soit des coulées d'acier, soit du traitement physique du produit fini, sont véhiculées par des vents de secteur sud ouest d'origine marine et déposées plus ou moins rapidement.

Cette même source ne peut justifier à elle seule l'accroissement de la teneur en fer par rapport aux sites voisins de Tardinghen ou de Fort Mahon. La figure II-3 montre en effet que cet accroissement peut être imputé (secteur  $50^{\circ}$  -  $110^{\circ}$ ) aux Aciéries d'Isbergues et au complexe dunkerquois. Cette explication est d'autant plus vraisemblable que les teneurs en plomb et en zinc sont elles aussi accrues (Fig. II-3) pour des vents issus du même secteur. Or il est connu que les déchets industriels (poussières d'aciéries, scories de la métallurgie) contiennent par ordre de teneur décroissante du fer, du zinc et du plomb (D.R.I.R., 1984).

\* la façade sur la mer du Nord

Les aérosols prélevés y sont beaucoup plus chargés en particules vecteurs de métaux traces, exception faite du manganèse.

Compte tenu des phénomènes particuliers de brise de mer ou de terre, il apparaît que sur le site de Gravelines, les charges particulières les plus abondantes sont portées par des vents du secteur  $50^{\circ}$  -  $110^{\circ}$  (Fig. II-5) et émanant donc des poussières émises par la région dunkerquoise ou par toute zone industrielle située plus en amont. L'échantillonnage abondant dont nous disposons pour ce site montre d'ailleurs que les concentrations en métaux traces deviennent d'autant plus importantes que les vents sont modérés, voire faibles, établissant ainsi l'importance des sources locales. Remarquons ici que, lorsque certaines conditions météorologiques

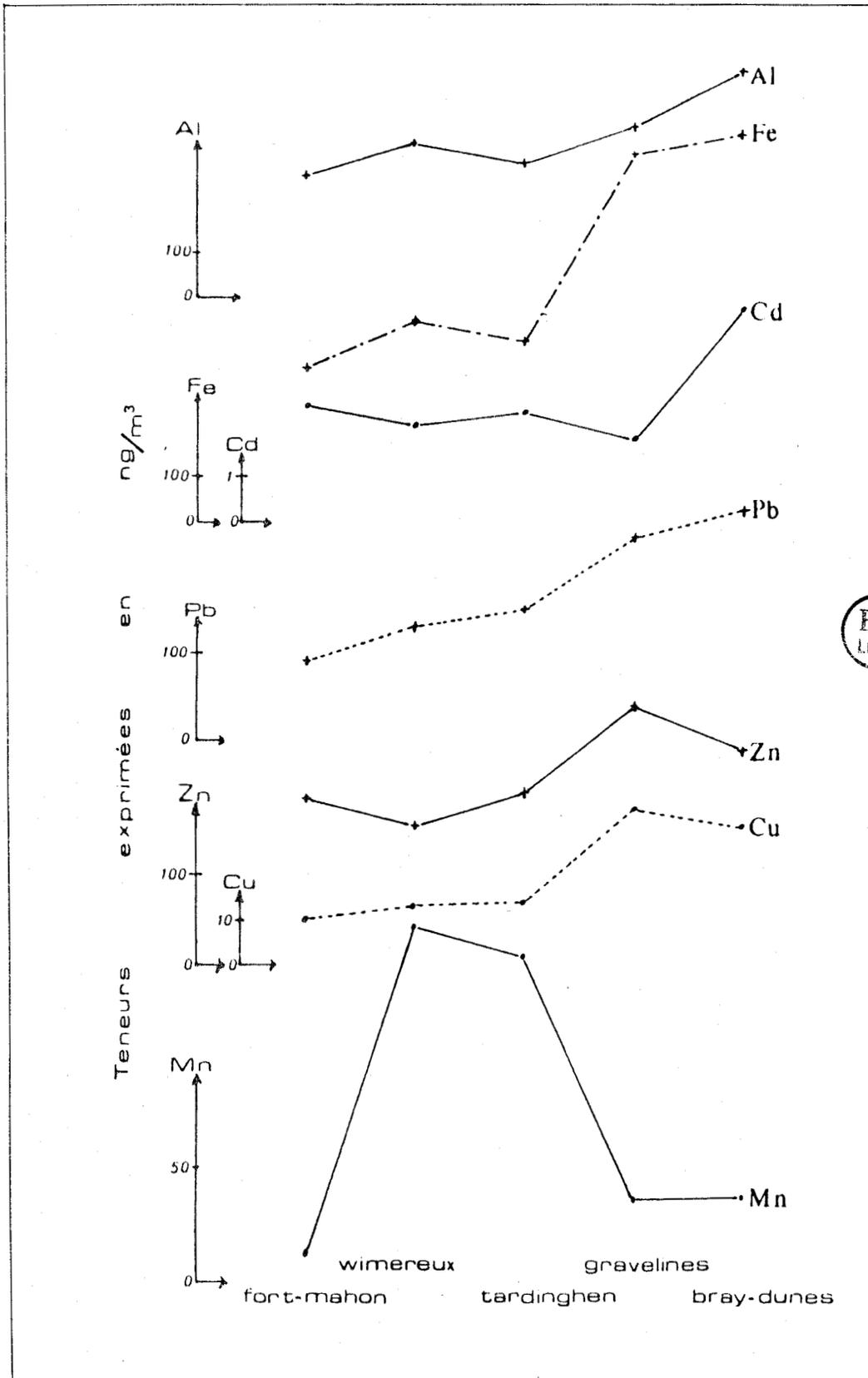


FIGURE II-7: Evolution des teneurs en métaux traces sur les différents sites du littoral Nord - Pas de Calais

sont réunies les seuils de tolérance recommandés dans le cadre de la qualité de la Vie pour des métaux toxiques comme le plomb (1500 ng/m<sup>3</sup> aux U.S.A., 2000 ng/m<sup>3</sup> en Europe) ont été dépassés lors de certaines de nos observations (près de 10% des cas) et ce, bien que ces prises d'échantillons soient éloignées de plusieurs kilomètres des sources potentielles.

Les mêmes remarques prévalent pour le site de Bray-Dunes, les concentrations observées, même pondérées par la fréquence des vents (dominantes SW), apparaissant supérieures à celles de Gravelines. Nous ferons deux remarques:

- l'analyse de la figure II-6 montre qu'à la différence de Gravelines, le site de Bray-Dunes est contaminé non seulement par les vents d'Ouest (secteur 230° - 290° région dunkerquoise), mais aussi par des vents d'est (secteur 50° - 110°, littoral et bassin minier belge). Cela justifie les concentrations maximales observées pour la plupart des métaux, notamment le cadmium (Tableau II-1). L'influence des activités industrielles belges apparaît d'ailleurs dans le tableau II-3, où nous avons comparé les rapports métal/aluminium obtenus pour des aérosols continentaux en Flandre Maritime (valeur moyenne entre les sites de Gravelines et de Bray-Dunes) et sur le bateau phare "West HINDER" au large des côtes belges (DEHAIRS et al., 1984).

		Na	Al	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn
DEHAIRS et al. (1984)	X  (ng.m <sup>-3</sup> )	1734	141	7,4	107	121	3,4	349	22,2
WEST HINDER	X / Al	/	/	0,05	0,76	0,86	0,024	2,5	0,16
NOS RESULTATS	X  (ng.m <sup>-3</sup> )	1239	361	24	241	210	2,6	654	28
Gravelines - Bray-Dunes	X / Al	/	/	0,07	0,67	0,58	0,007	1,8	0,08

TABLEAU II-3

Bien que, sur ce dernier site, l'échantillonnage ait été réalisé en mer, nous constatons en effet des concentrations importantes

et des rapports (métal)/(aluminium) élevés, notamment dans le cas du cadmium.

- A l'inverse, les concentrations en cuivre et surtout en zinc sont inférieures à l'est de Dunkerque à celles trouvées sur le site de Gravelines (Fig. II-7). Sans vouloir minimiser, même pour ces métaux, les apports dus aux pays limitrophes, nous pensons qu'une (ou plusieurs) émission importante de zinc est située à l'ouest de Dunkerque (éventuellement l'incinérateur de Petite Synthe). Cette source, conjuguée à d'autres situées près de Calais - comme l'analyse des eaux de pluie le mettra en évidence - justifie l'existence de ces teneurs élevées dans la région intermédiaire de Gravelines.

Enfin la comparaison des teneurs trouvées sur les deux sites nous a incité à calculer les émissions propres au complexe dunkerquois. Pour cela nous avons étudié ces teneurs dans les secteurs de direction de vent incluant l'axe Gravelines - Dunkerque - Bray-Dunes et considéré Gravelines comme point amont dans un cas (secteur 230° - 280°), comme point aval dans l'autre (secteur 50° - 110°). Les différences des concentrations pour un métal entre les postes aval et amont sont rassemblées dans le tableau II-4.

	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
50° - 110° C <sub>G</sub> -C <sub>B.D.</sub> (ng.m <sup>-3</sup> )	-1±75	535±215	404±110	1±14	-6,3±5,4	725±71	<56
230° - 290° C <sub>B.D.</sub> -C <sub>G</sub> (ng.m <sup>-3</sup> )	-4±60	796±97	332±30	0,7±2,8	5,4±3,6	385±37	54±8
différence moyenne (ng.m <sup>-3</sup> )	0	665±312	368±140	1±17	<0	555±108	/

TABLEAU II-4

Légende: C<sub>B.D.</sub> = concentration sur le site de Bray-Dunes

C<sub>G</sub> = concentration sur le site de Gravelines

Ces différences reflètent les émissions relatives au site dunkerquois. Trois remarques peuvent être faites:

- \* Certaines valeurs (Al, Cu) sont faibles. Nous concluons donc, non pas à une absence d'émission de ces métaux dans cette zone (30 km<sup>2</sup>), mais à un équilibre entre les flux d'émissions et de retombées.
- \* La valeur négative trouvée pour le cadmium dans le cas du secteur 50° - 110°, confirme bien que ce métal est issu, en partie, des pays limitrophes.
- \* Enfin l'activité de Dunkerque se traduit essentiellement - à une distance voisine de 10 km - par un accroissement des concentrations en fer, plomb et zinc (respectivement un surplus de 665, 368 et 555 ng/m<sup>3</sup>). Il est clair que cette augmentation sera plus importante au cœur de l'agglomération. Les valeurs légèrement différentes pour le fer et le zinc sur les deux premières lignes du tableau II-4 reflètent que les sites étudiés ne sont pas nécessairement équidistants des points d'émission. Nous l'avions déjà noté au sujet du zinc (Dunkerque Ouest). Il semble à l'inverse que pour le fer, l'activité de l'Acierie de Leffrinckoucke (Dunkerque est), proche du site de Bray-Dunes, contribue à donner une valeur supérieure à la différence  $|C_{B.D.} - C_G|$ .

## 2) Etude globale du littoral

Il était intéressant de connaître le degré "moyen" de contamination du littoral en vue de le confronter aux données bibliographiques et de calculer par la suite le flux de retombées atmosphériques.

Nous avons choisi une moyenne géométrique. On sait, en effet, que la distribution des concentrations d'un polluant dans l'air suit généralement une loi log-normale (GEORGOPOULOS et SEINFELD, 1982). On remarque, dans le tableau II-5 que, pour chaque site étudié systématiquement, la moyenne géométrique  $\mu_g$  est voisine de la médiane  $m$  de la distribution et reste toujours inférieure à la moyenne arithmétique  $\mu_a$ , sauf pour le cadmium. Ceci justifie donc l'utilisation de la moyenne géométrique qui accorde moins d'importance que la moyenne arithmétique aux fortes valeurs des concen-

SITE	n <sub>i</sub>	Na			Al			Fe			Zn			Pb			Cu			Cd		
		µg	m	µa	µg	m	µa	µg	m	µa	µg	m	µa	µg	m	µa	µg	m	µa	µg	m	µa
BRAY-DUNES	17	940	1915	1990	260	300	340	450	360	820	120	130	219	120	150	310	13	16	30	3,3	4,0	4,0
GRAVELINES	33	1060	1060	1600	275	283	418	465	380	1270	114	122	190	76	96	180	12	12	24	1,4	1,0	1,0
TARDINGHEN	20	945	1040	1610	89	104	237	152	225	362	57	72	151	91	98	151	6	6	14	1,5	1,0	1,0
WIMEREUX	37	1080	1330	2190	220	225	420	190	280	440	87	88	160	48	70	140	6	6	18	1,3	1,0	1,0
FORT MAHON	19	1190	1700	1990	220	216	260	280	315	365	106	119	150	72	84	97	7	6	11	1,9	2,0	2,0

n<sub>i</sub>: nombre d'observations par site

TABLEAU II-5: Moyennes géométriques (µg), médianes (m) et moyennes arithmétiques (µa) des distributions des concentrations, toutes directions de vent confondues, pour les sites de prélèvement ayant fait l'objet d'un suivi systématique de deux ans. (Unité : ng.m<sup>-3</sup>)



trations observées épisodiquement. Enfin, son emploi par de nombreux auteurs (RAHN, 1976; DEDEURWAERDER et al., 1983; etc...) facilitera la comparaison avec nos résultats.

La moyenne géométrique des 126 relevés répartis en cinq sites est calculée par la formule:

$$\mu_g = \exp \frac{\sum_{i=1}^5 n_i \ln \bar{C}_i}{\sum_{i=1}^5 n_i} \quad (\text{II-1})$$

L'écart type étant:

$$\sigma_g = \exp \left[ \frac{1}{\sum_{i=1}^5 n_i - 1} \sum_{i=1}^5 n_i (\ln \bar{C}_i - \ln \mu_g)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-2})$$

avec  $n_i$ : nombre de relevés effectués sur le site  $i$

$\bar{C}_i$ : concentration moyenne sur le site  $i$ , pondérée par la fréquence des vents

Les concentrations moyennes sont rassemblées dans le tableau II-6 ainsi que les enrichissements  $E_x$  normés à l'aluminium suivant la formule:

$$E_x = \frac{|X| / |Al|}{|X|_{\text{roche}} / |Al|_{\text{roche}}} - 1$$

Nous constatons que les enrichissements en métaux traces sur le littoral sont semblables à ceux obtenus à partir des données de DEDEURWAERDER et al. (1983) sur des sites belges proches de la frontière. Les concentrations apparaissent supérieures à celles considérées par PRIEST et al. (1981) comme représentatives du "bruit de fond moyen" des métaux traces en Belgique et très proches des valeurs trouvées par KRETZSCHMAR et COSEMANS (1979) pour un site côtier (Ostende) et par PEIRSON et al. (1974) à proximité immédiate de la côte de la Mer du Nord en Angleterre et en Hollande (Fig. II-8), (Tableau II-6).

D'autre part, la comparaison des enrichissements sur le littoral à ceux d'atmosphères typées montre:

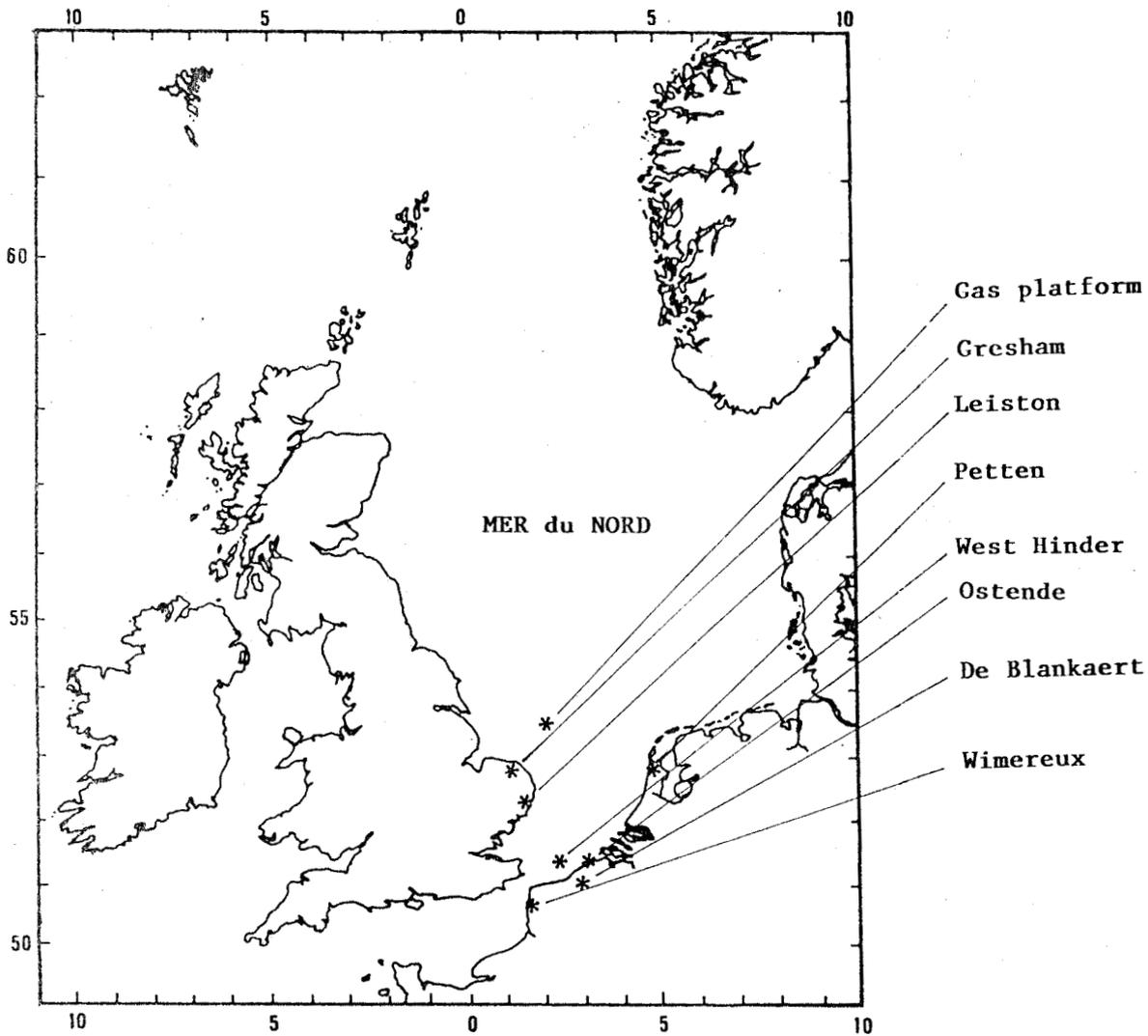


FIGURE II-8

\* que le littoral se différencie assez nettement des zones rurales (CAWSE, 1974)

\* que les enrichissements en fer, plomb et cuivre sont relativement proches de ceux relevés par LANTZY et MACKENZIE (1979) sur un site typiquement urbain.

\* que cette dernière influence n'est pas suffisante pour justifier des enrichissements en zinc et manganèse. Nous devons donc admettre pour ces métaux une composante industrielle, celle-ci intervenant également à priori pour les autres éléments.

L'importance des apports d'origine anthropique est d'ailleurs illustrée par l'évolution du rapport  $|Na| / |K|$ . On sait en effet que le

		Na	Al	Fe	Zn	Pb	Mn	Cu	Cd	K
CAWSE, 1975	Site typiquement rural	/	230	132 (-0,1)	25 (125)	41 (1110)	7 (1,6)	14 (89)	1,5	/
LANTY R.L. et MACKENZIE F.T. (1979)	Site typiquement urbain	/	2007	3710 (2)	359 (210)	790 (2460)	149 (5,3)	110 (80)	2	/
PEARSON D.H. et al. 1974	Influence marine (Iles Shetland)	/	57	63 (0,8)	31 (630)	30 (3290)	3 (3,5)	<10 (<260)	/	/
	Sites* limitrophes de la mer du Nord	2170	246	385 (1,5)	137 (650)	154 (3900)	23 (7)	<14 (<83)	/	/
PRIEST et al. 1981	BACKGROUND Aerosol (Belgique)	107	<104	260	/	93	10,5	3,6	0,37	131
NOS RESULTATS	og =	1761	351	539	206	162	59	18	2,3	290
	og =	1,13	1,20	1,44	1,28	1,43	2,59	1,67	1,34	1,65
	E =	/	/	(1,5±0,3)	(680±90)	(2800±500)	(12±3)	(76±14)	(2600±1800)	/
DEDEURWAERDER et al. (1983)	Bateau Phare "WEST HINDER"	2022	146	320 (2,6)	94 (750)	104 (4500)	18,6 (10)	9,0 (90)	2,9 (8100)	/
	Réserve naturelle de BLANKAERT	1191	386	323 (0,4)	174 (520)	77 (1250)	26,2 (5)	12,8 (48)	3,4 (3600)	/
KRETZCHMAR J.C. COSEMANS G. 1979	Jetée d'OSTENDE (1972 - 1977)	/	/	802	182	176	42,6	13,7	4,1	/

\* concerne LEISTON, GRESHAM, PETTEN et GAS PLATFORM

TABLEAU II-6

Concentrations en  $\text{ng.m}^{-3}$ . Les enrichissements apparaissent entre parenthèses

potassium atmosphérique possède plusieurs origines: à la source marine prépondérante, ( $|\text{Na}|/|\text{K}| = 27$  dans la mer, et proche de 25 dans l'aérosol d'origine marine) viennent s'ajouter celles résultant de l'action du vent (érosion des sols argileux, remise en suspension des engrais potassiques) et celles dues aux activités industrielles locales (combustion de fuels fossiles -  $|\text{Na}|/|\text{K}| = 15$  - dans les centrales thermiques, cimenteries,...). Ainsi toute diminution du rapport  $|\text{Na}|/|\text{K}|$  va-t-elle refléter une influence terrigène et surtout anthropique. Or la valeur trouvée pour le littoral est de 6,1.

### 3) Conclusion

En résumé, il est remarquable de constater que, malgré des échantillonnages différents dans l'espace et dans le temps, les concentrations moyennes en métaux traces observées sur le littoral restent extrêmement proches de celles mesurées dans les pays voisins. On peut donc raisonnablement penser qu'elles reflètent bien la composition moyenne des basses couches de l'atmosphère de la partie méridionale de la Mer du Nord, caractérisée

- 1) par une relative stabilité spatio-temporelle
- 2) par des enrichissements importants en métaux au caractère toxique prononcé (plomb et cadmium).

Les concentrations élevées de métaux traces dans la charge particulière traduisent une forte composante anthropique qui apparaît, dans l'étude détaillée de la région, plus accentuée sur la façade Nord que sur le littoral Manche, exception faite du manganèse. Ceci est en particulier vérifié pour le fer, le plomb et le zinc.

Remarquons enfin que les émissions de l'agglomération dunkerquoise font sentir leur influence jusque sur la façade ouest où elles viennent s'ajouter aux émissions spécifiques de la région de Boulogne-sur-Mer.

### B) ETUDE PAR IMPACTION EN CASCADE

32 échantillons ont été recueillis depuis avril 1982. Nous avons reporté, en annexe expérimentale, les méthodes analytiques utilisées. Par contre, il nous a paru intéressant, préalablement à l'examen des résultats, de rappeler le principe de l'impaction en cascade et de définir les notions de fonction masse-taille (M.S.F.), de diamètre moyen pondéré (D.M.P.) et de diamètre médian massique (M.M.D.) souvent utilisées et qui vont caractériser la répartition granulométrique d'un élément.

#### 1) Principe de l'impaction en cascade

L'impaction en cascade permet une collecte sélective des aérosols en fonction de la taille des particules à l'aide d'un ensemble de plaques munies de fentes calibrées.

Lorsqu'un jet d'air chargé de particules est dirigé perpendiculairement à une surface plane située à une distance  $S$  (Fig. II-9) du point

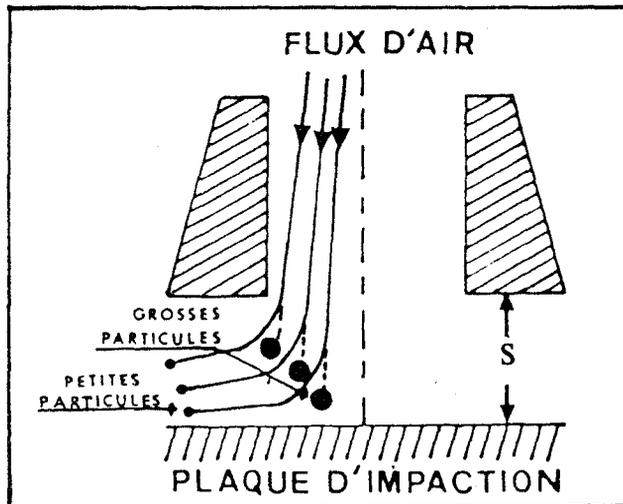


FIGURE II-9: Principe de l'impaction en cascade

de sortie du jet, les particules ayant acquis une quantité de mouvement suffisante vont s'extraire des lignes de courant et poursuivre leur trajectoire en direction de la plaque d'impaction. Les particules dont la quantité de mouvement à la sortie de la tuyère sera trop faible, seront soumises aux forces de viscosité et entraînées par le flux d'air vers l'étage suivant. L'appareil comporte plusieurs étages munis de fentes de largeur décroissante de manière à réaliser sur chaque étage une vitesse d'impaction supérieure à celle de l'étage précédent, à débit constant (Fig. II-10). On recueille ainsi les plus grosses particules sur le premier support et les plus fines sur le dernier.

La séparation se fait, non pas suivant la taille géométrique, mais d'après la taille aérodynamique qui prend également en compte la forme et la densité des particules. La calibration des impacteurs se fait en terme de "diamètre aérodynamique équivalent" défini comme étant la taille d'une particule sphérique de densité 1 ayant la même vitesse limite de chute que la particule échantillonnée.

Pratiquement, nous avons utilisé des impacteurs de type SIERRA modèle 235 (MARPLE et LIU, 1974) comportant cinq étages et un filtre arrêtant

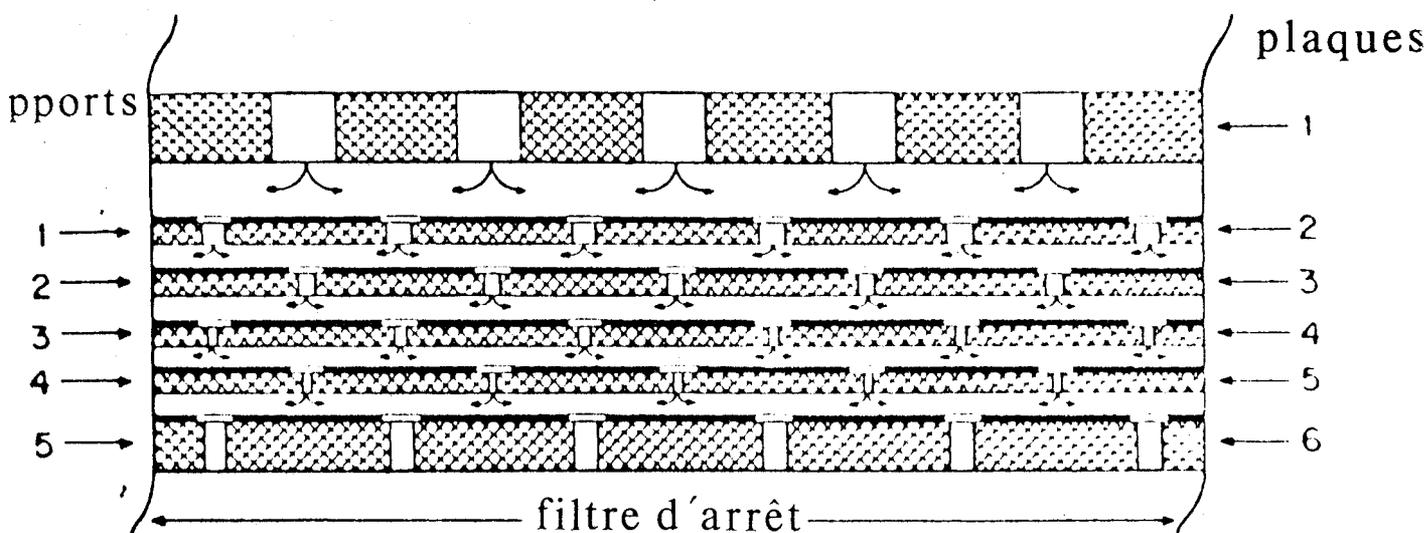


FIGURE II-10: Vue en coupe d'un impacteur SIERRA modèle 235

les particules non impactées ("back up"). La calibration du SIERRA modèle 235 a été effectuée par WILLEKE (1975) sous un débit de  $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  sur une surface de collection en fibre de verre GELMAN type A à l'aide de particules liquides ( $\rho_p = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Dans ces conditions, WILLEKE a déterminé expérimentalement le diamètre aérodynamique équivalent de chaque étage (noté  $D_{p,50}$ ), c'est à dire la taille minimale des particules collectées sur l'étage avec 50% d'efficacité de collection (Fig. II-11). Nous avons comparé dans le tableau II-7 ces valeurs à celles théoriques obtenues par MARPLE (1970). Selon KNUTH (1984), les écarts observés s'expliquent notamment par un réentrainement partiel des particules impactées et par une diminution de l'efficacité de capture liée à l'accumulation du matériau sur le substrat. Dans l'hypothèse où nous considérons une masse volumique des particules de  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , la valeur du diamètre de coupure du ième étage, notée  $iD_{p,50}$  est égale à celle obtenue par WILLEKE. Ce dernier n'ayant pu calibrer l'étage 5, nous avons déterminé  ${}^5D_{p,50}$  à partir de l'étage précédent. En effet, considérant:

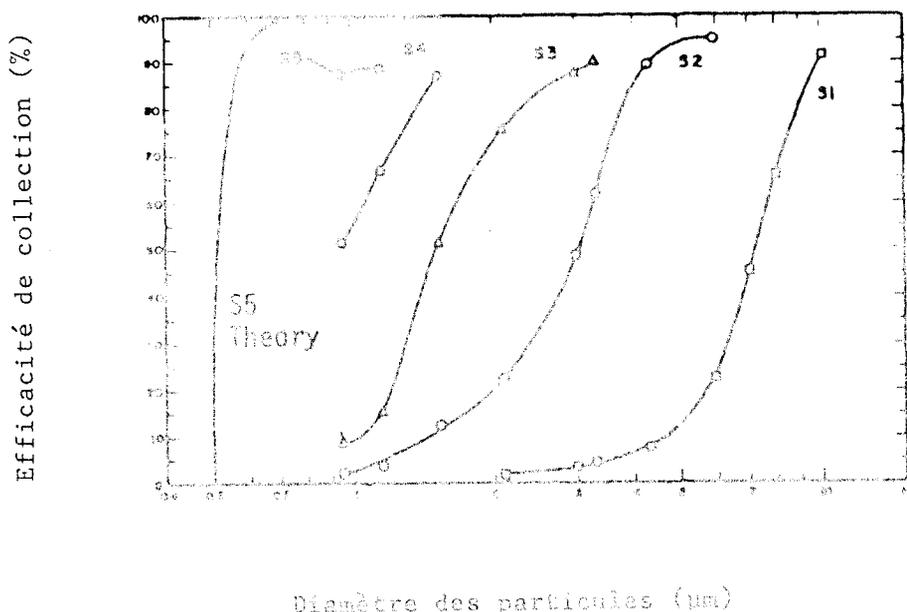


FIGURE 11-11: Courbes expérimentales d'efficacité de collection d'un impacteur SIERRA 235. Surface de collection en fibre de verre. (D'après WILLEKE, 1975).

Etage	Théorie	$D_{p,50}$	$D_{p,50}^*$
1	8,40	7,22	5,08
2	3,60	3,00	2,10
3	2,00	1,50	1,04
4	0,97	0,93	0,64
5	0,52	/	0,33

TABLEAU II-7: Diamètres de coupure sous un débit nominal de  $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Théorie: MARPLE (1970)

$D_{p,50}^*$ : WILLEKE (1975)

$D_{p,50}$ : Valeurs calculées pour  $\rho_p = 2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

\* que le rapport  $W/S$  (où  $W$  est la largeur de la fente et  $S$  la distance entre le plateau supérieur et la surface d'impaction) est, pour les étages 4 et 5, largement supérieur à 2.

\* que le nombre de Reynolds, défini par  $Re = \frac{2V_p W}{\mu}$  (où  $V$  est la vitesse de la particule et  $\mu$  la viscosité dynamique du gaz vecteur) est identique pour les deux étages, puisque les longueurs totales des fentes sont les mêmes, nous pouvons admettre que le nombre de Stokes à 50% d'efficacité ( $St_{50}$ ) est le même pour les étages 4 et 5 (MARPLE et LIU, 1974). Sachant que ce nombre se définit selon:

$$St_{50} = \frac{\rho_p C V D_{p,50}^2}{9 \mu W} \quad (II-3)$$

(où  $\rho_p$  est la masse volumique de la particule et C le coefficient de Cunningham), il vient:

$$\frac{{}^4C \quad {}^4V \quad {}^4D_{p,50}^2}{{}^4W} = \frac{{}^5C \quad {}^5V \quad {}^5D_{p,50}^2}{{}^5W}$$

La perte de charge créée par l'impacteur étant faible ( $\Delta P = 0,03 \text{atm}$ ), nous avons considéré que la pression était constante. L'expression du coefficient C devient, dans ces conditions, uniquement fonction de  $D_{p,50}$

$$C = 1 + \frac{0,16}{i_{D_{p,50}}} + \frac{0,055}{i_{D_{p,50}}} e^{-i_{D_{p,50}}/0,15} \quad (II-4)$$

Nous avons trouvé pour le cinquième étage, une valeur du diamètre de coupure  ${}^5D_{p,50} = 0,49 \mu\text{m}$ , proche de la valeur théorique proposée par MARPLE.

Afin d'appréhender de manière plus juste l'impaction par inertie des particules présentes dans l'atmosphère, nous avons voulu utiliser une valeur de la masse volumique plus conforme à la réalité. Dans un travail récent, SUGIMAE (1984) montre que la densité du silicium pour des particules inférieures à  $8 \mu\text{m}$  est proche de 1,8, valeur également trouvée pour des particules atmosphériques comme le manganèse, le cuivre et le zinc. WATSON et al. (1983) avaient d'ailleurs proposé une densité de 1,7 pour des particules submicroniques en général. A l'opposé, le silicium présent dans les grosses particules possède une densité  $d = 2,6$ . SUGIMAE justifie cette évolution par le fait que les agglomérats de noyaux d'Aitken, en emprisonnant de l'air, diminuent la densité des constituants de l'agrégat alors que les particules arrachées mécaniquement au sol gardent une densité proche de celle du matériau initial. Aussi pensons nous qu'une valeur de  $2 \text{g.cm}^{-3}$  reflètera bien, tout élément et toute taille confondus, la masse volumique moyenne d'une particule impactée. DEHAIRS et al. (1984) ont par ailleurs choisi cette valeur dans leurs calculs. Dans ces conditions, nous avons pu calculer les différents  $i_{D_{p,50}}^*$  à l'aide des relations II-3 et II-4 (Tableau II-7).

## 2) Paramètres granulométriques choisis

L'exploitation des données apportées par l'impaction en cascade s'est faite en terme de fonction masse-taille, de diamètre moyen pondéré

et de diamètre médian massique.

2-a) La fonction masse-taille ou "Mass Size Function" (M.S.F.)

La fonction masse-taille représente, pour un métal donné, la variation de la fraction massique sur chaque étage en fonction de  $D_{p,50}^i$ . Elle est définie par:

$$\frac{C_i / C_T}{(\log^{i+1} D_{p,50}) - (\log^i D_{p,50})} = f(\log D_{p,50}) \quad (II-5)$$

avec  $C_i$  : concentration ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) du métal considéré sur l'étage  $i$

$C_T$  : concentration totale ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) pour les cinq étages et le filtre d'arrêt.

Les histogrammes sont obtenus par traitement informatique des données analytiques et recueillis par un traceur de courbes. Nous donnons, figure II-12, un exemple type du tracé de la fonction masse-taille. L'aire

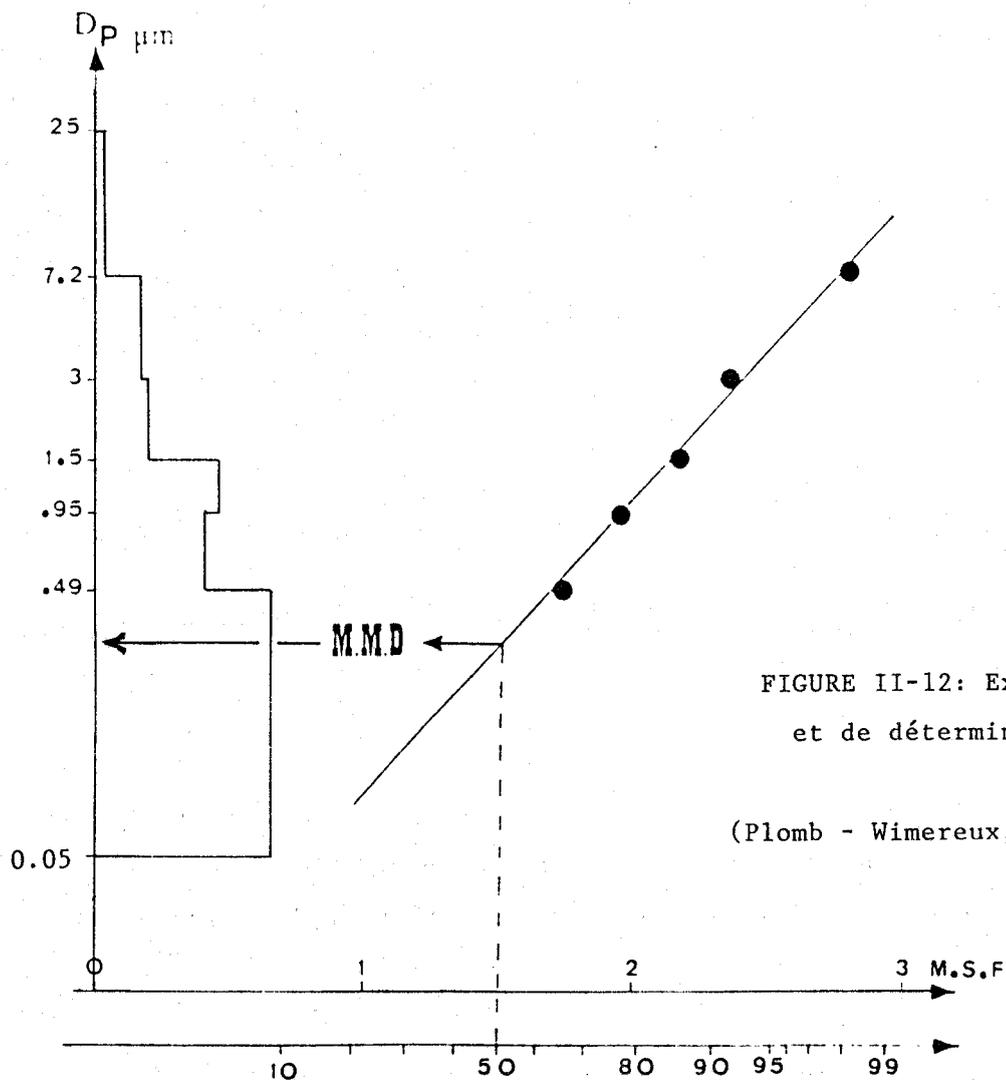


FIGURE II-12: Exemple de M.S.F. et de détermination de M.M.D.

(Plomb - Wimereux, le 15-11-1983)

comprise entre la courbe, l'axe des ordonnées et les bornes prises à 0,05 µm et 25 µm sera admise égale à 1. Remarquons enfin que cette courbe renseigne sur l'allure de la distribution granulométrique réelle de l'élément dans l'aérosol.

2-b) *Le diamètre médian massique ou "Mass Median Diameter" (M.M.D.)*

La distribution granulométrique d'un aérosol doit suivre une loi log-normale dite loi de JUNGE. Il en est de même pour la répartition granulométrique des abondances élémentaires (FRIEDLANDER, 1977). On peut le vérifier en constatant que, sur un graphe log-normal, la fraction massique cumulée non retenue sur chaque étage varie linéairement avec les valeurs de  $i_{D_{p,50}}$ . On accède alors au diamètre médian de la distribution (Mass Median Diameter ou M.M.D.), valeur du  $D_{p,50}$  correspondant à 50% de cumul (Figure II-12).

2-c) *Le diamètre moyen pondéré (D.M.P.)*

Dans le cas complexe, souvent observé, d'une distribution multimodale, l'utilisation du diamètre médian massique n'est plus adaptée pour rendre compte de la taille moyenne des particules. Nous avons préféré pour l'estimation du flux de retombée (Chap. III) la notion de diamètre moyen pondéré ou D.M.P. qui ne fait aucune hypothèse a priori sur la répartition granulométrique de l'élément.

Le D.M.P. de l'élément X est donné par la formule:

$$(D.M.P.)_X = \frac{\sum_{i=1}^n C_i i_{D_{p,50}}}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (II-6)$$

où  $C_i$  représente la concentration en  $ng.m^{-3}$  sur l'étage correspondant au diamètre de coupure  $i_{D_{p,50}}$ .

Nous examinerons dans un premier temps, pour chaque élément, les échantillons en terme d'allure de répartition granulométrique et de tendance centrale (M.M.D.), tout site confondu. Nous essaierons ensuite,

par analyse des données, d'étudier l'évolution des profils granulométriques.

### 3) Répartition granulométrique des métaux-traces

L'examen des fonctions masse-taille regroupées dans l'annexe III nous conduit à remarquer que:

- le plomb obéit à une distribution essentiellement monomodale fine (20 observations sur 32). Ceci est en accord avec différentes études menées dans des régions où l'activité humaine est intense et qui montrent que le plomb est porté par de fines particules inférieures au micron et d'origine anthropique.
- la distribution de l'aluminium et surtout du sodium sont au contraire du type monomodal gros et centré (respectivement 21 observations sur 32 pour l'aluminium et 21 sur 31 pour le sodium). Ceci corrobore l'idée selon laquelle l'aluminium, généré par l'érosion des sols et le sodium, produit par le pétillage de la mer, sont généralement sous la forme de grosses ou de moyennes particules supérieures au micron.

En ce qui concerne les autres métaux analysés, la situation est moins nette: les distributions rencontrées sont toutes bimodales ou multimodales et ne semblent pas se centrer systématiquement sur les modes de WHITBY (1977) (nucléation, coagulation ou arrachement). BERNSTEIN et al. (1977) remarquent d'ailleurs qu'en milieu urbain la plupart des éléments présentent une fonction masse-taille bimodale. Pour RAHN (1976) les éléments atmosphériques et/ou ceux ayant plusieurs sources majeures en zone urbaine peuvent présenter des fonctions multimodales, le M.M.D. de la distribution étant dans ce cas voisin de  $1 \mu\text{m}$ . (WHITBY et al. (1972) trouvent  $0,9 \mu\text{m}$  pour les aérosols de Los Angeles). Nous constatons pour notre part que les prélèvements effectués à proximité des grands complexes urbains et industriels de la côte (Boulogne, Calais, Dunkerque), les M.M.D. moyens sont proches du micron (Tableau II-8), exception faite des trois éléments précédemment décrits pour lesquels les fonctions masse-taille sont plus caractéristiques.

Par ailleurs la comparaison de nos résultats avec ceux de RAHN, souvent cités dans la bibliographie et obtenus à partir de nombreuses expériences (38 sites de prélèvement répartis de façon très éparse en majorité

ELEMENT	n <sub>i</sub>	M.M.D. (μm) (*)		M.M.D. (μm) (**)		ENRICHISSEMENTS E
		μ g	σ g	μ g	σ g	
Na	30	2,54	2,07	1,78	2,12	/
Al	14	2,19	1,81	1,52	1,83	0,0
Fe	30	1,42	1,60	0,98	1,61	1,5±0,3
Mn	24	1,00	2,59	0,69	2,62	12±3
Cd	15	1,41	1,89	0,97	1,92	2600±1800
K	13	1,05	1,86	0,72	1,88	/
Cu	29	0,86	2,67	0,59	2,83	76±14
Zn	30	0,96	1,65	0,66	1,67	680±90
Pb	26	0,41	1,69	0,28	1,70	2800±500

\* ρ<sub>p</sub> = 1 g.cm<sup>-3</sup>

\*\* ρ<sub>p</sub> = 2 g.cm<sup>-3</sup>

TABLEAU II-8: Valeurs moyennes (géométriques) des "Mass Median Diameters" et enrichissements sur le littoral Nord-Pas de Calais (Avril 1982-Juin 1984)

dans l'hémisphère Nord) (Tableau II-9) permettent quelques remarques:

- les valeurs que nous proposons sont, exception faite du plomb, inférieures. Par contre, les classements des éléments par taille aérodynamique croissante suivant RAHN:

Pb < Cu, Zn, < Cd, Mn, K < Fe < Na < Al

ou suivant les notres (ρ<sub>p</sub> = 1 g.cm<sup>-3</sup>)

Pb < Zn, Cu, Mn, K < Cd, Fe < Al < Na

Elément (M.M.D.) g	$\sigma$ g	Eg
Na	3,5	1,6
Al	4,9	1,3
Fe	3,2	1,5
Mn	2,3	1,6
Cd	2,2	2,8
K	2,6	1,8
Cu	1,8	1,8
Zn	1,7	2,0
Pb	0,4	1,5

TABLEAU II-9: Moyennes géométriques des M.M.D. et des enrichissements normés à l'aluminium en Europe du Nord-Ouest (D'après RAHN, 1976)

restent très semblables. Il est possible que le nombre d'observations relativement faible dont nous disposons pour le potassium dans nos échantillons (environ 50% par rapport aux autres métaux) altère légèrement la valeur que nous proposons comme M.M.D. moyen. De plus, la proximité de la mer pour l'ensemble de nos échantillons peut privilégier, par rapport aux sites d'échantillonnage plus diversifiés de RAHN, l'importance relative prise en taille par le sodium.

- Il est connu que les particules les plus fines possèdent les plus longs temps de résidence. Les enrichissements normés à l'aluminium (élément qui possède un M.M.D. important) peuvent donc, indépendamment du caractère atmosphérique ou lithophile des métaux-traces, être influencés par une sédimentation plus ou moins rapide des particules et croître lorsque la taille de celles-ci diminue. L'allure de la courbe  $E = f(\text{M.M.D.})$  (Fig. II-13) est semblable à celle établie par RAHN (1976). Le cadmium présente, dans les deux cas, un enrichissement élevé pour son M.M.D.

- A l'exception du cuivre, les facteurs d'enrichissement trouvés pour le littoral Nord - Pas de Calais apparaissent supérieurs à ceux de RAHN que nous pouvons considérer comme moyenne "représentative" de l'hémisphère Nord avant 1976. Si cette augmentation, en dehors de toute évolution des activités anthropiques, peut être liée à la taille plus fine des particules, elle doit être aussi le reflet d'une influence urbaine et industrielle marquée sur le littoral: en effet, la comparaison des enrichissements met en évidence des rapports voisins de 4 pour le manganèse (imputable essentiellement à la région de Boulogne), de 2,5 pour le zinc (région de Calais - Gravelines) et de 1,5 pour le plomb et le cadmium (ce dernier étant essen-

E.F. (croûte)

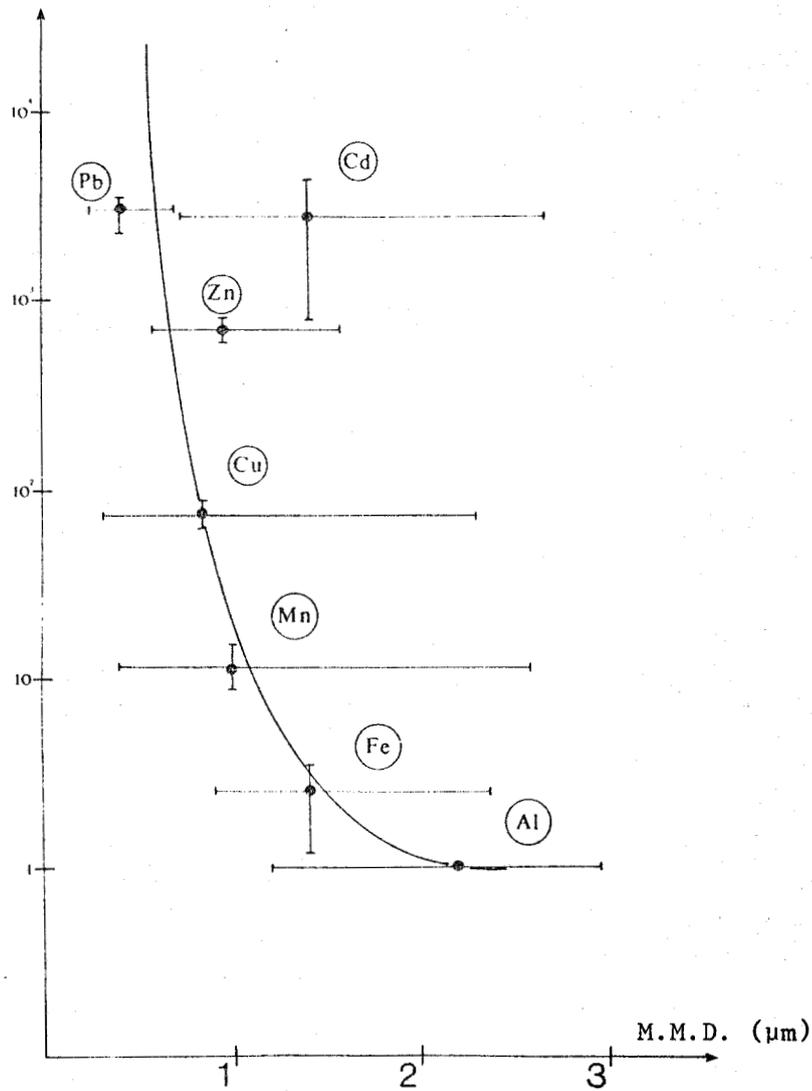


FIGURE II-13: Variation du facteur d'enrichissement

$$E.F. \text{ croûte} = \frac{(|X|/|Al|)_{\text{aérosol}}}{(|X|/|Al|)_{\text{croûte terrestre}}}$$

en fonction du M.M.D. ( $\rho_p = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ )

tiellement localisé sur le Nord-Est du littoral). Notons ici que ces derniers chiffres sont particulièrement importants au vu du caractère toxique présenté par ces métaux. Ce danger est renforcé, dans le cas du plomb, par la très faible taille de ces particules (M.M.D. = 0,28 μm sur le littoral) si on se rappelle qu'une majorité des particules de taille inférieure ou égale à 0,5 μm peut se fixer dans la région pulmonaire.

#### 4) Analyse statistique des résultats

L'analyse mathématique des données a, entre autres, comme principe de ne forger aucun modèle à priori. Il s'agit d'une méthode rigoureuse qui extrait des structures à partir d'un tableau soumis aux calculs. Du dossier de données, qui se définit comme la totalité des informations dont on dispose, on extrait les tableaux à traiter, ce qui, par contre, constitue un à priori dans la mesure où l'on décide d'éliminer tel relevé ou telle variable pour diverses raisons (contamination d'un échantillon, variable jugée peu intéressante, ...) (JAMBU, 1973).

Les mesures effectuées à l'aide des impacteurs en cascade constituent une description multivariable de l'aérosol côtier traduite par un ensemble de relevés (= prélèvements) et un ensemble de résultats d'analyses. Nous avons procédé à l'analyse multidimensionnelle de ces données par deux méthodes: une ordination réalisée par analyse factorielle des correspondances (A.F.C.) (CORDIER, 1965; BENZECRI, 1973) et une classification automatique.

##### *4-a) Analyse factorielle des correspondances*

Nous ne donnons ici qu'un aperçu de la méthode, renvoyant pour un exposé complet, à divers traités (BENZECRI et al., 1980; LEFEBVRE, 1976; LEBART et al., 1980; VOLLE, 1981; LEGENDRE et LEGENDRE, 1979; ...) Dans un tableau à double entrée  $K(i,j)$  appelé matrice (ou tableau) de données où les lignes  $i$  représentent les objets (= relevés = prélèvements) et les colonnes  $j$  les variables (= métaux soit en totalité, soit par catégories granulométriques), on associe à tout couple  $(i, j)$  la teneur du prélèvement  $i$  en métal  $j$ .

Si  $n$  représente le nombre de lignes et  $p$  le nombre de colonnes, tout relevé  $i$  est repéré dans un espace à  $p$  dimensions et inversement chaque variable  $j$  est repérée dans un espace à  $n$  dimensions. Le but de la technique factorielle sera de "résumer" l'ensemble des relevés et des métaux dans un espace de dimension réduite (par rapport à  $n$  ou  $p$ ) tout en ayant le souci de conserver le maximum de pertinence à la description.

##### *4-a-1) Distance du chi-deux généralisé*

Le tableau  $K(i,j)$  est transformé en un tableau  $P(i, j)$  où tous les couples  $k(i, j)$  ont été pondérés par la somme de la ligne ( $k_{i.}$ )

et de la colonne ( $k_{.j}$ ) à laquelle ils appartiennent. On a alors, pour chaque couple ( $i, j$ )

$$p(i, j) = \frac{k(i, j)}{K} \quad \text{avec } K = \sum_j k_{i.} \left( = \sum_i k_{.j} \right)$$

Chaque profil - relevé  $i$  sera donc formé non plus des teneurs absolues des différents métaux, mais de celles relatives par rapport à l'ensemble du tableau.

Le même raisonnement tient pour la description d'un métal à travers les différents relevés.

Les profils - relevés (ou les profils - variables) sont comparés par la distance entre 2 lois de probabilité, avec par exemple pour  $j$  et  $j'$ :

$$\chi^2(j, j') = \sum_i \frac{1}{k_{i.}} (p(i, j) - p(i, j'))^2$$

De même pour  $i$  et  $i'$ :

$$\chi^2(i, i') = \sum_j \frac{1}{k_{.j}} (p(i, j) - p(i', j))^2$$

La pondération par  $\frac{1}{k_{i.}}$  ( $\frac{1}{k_{.j}}$ ) permet d'atténuer le rôle des relevés caractérisés par de fortes concentrations métalliques.

#### 4-a-2) Axes factoriels

Il convient de rechercher la meilleure représentation possible de deux nuages de points (points - relevés et points - variables) correspondants aux espaces  $R^n$  et  $R^p$  en déterminant les axes principaux d'inertie de ces nuages, ce qui se ramène à une recherche des valeurs propres ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ ) de la matrice des  $\chi^2$  (matrice  $K$ ) et des vecteurs propres associés. On démontre que la multiplication de la matrice  $K$  par sa transformée  $K'$  permet d'obtenir pour les deux nuages  $R^n$  et  $R^p$ , après diagonalisation de  $K' \times K$ , les mêmes valeurs et vecteurs propres.

La première valeur propre extraite correspond au premier facteur de l'analyse et donne l'axe principal d'inertie du nuage de points. Cet axe, appelé  $F_1$ , est l'axe de dispersion maximale pour les deux nuages. La poursuite de l'analyse va conduire à la détermination successive des

axes  $F_2, F_3 \dots$ , tous perpendiculaires entre eux et dont les quelques premiers vont expliquer l'essentiel de l'inertie des nuages.

4-a-3) Lecture d'une A.F.C.

L'analyse factorielle fournit une représentation duale, c'est à dire qu'elle peut projeter dans un même plan principal les points - relevés et les points - variables.

La proximité de  $j$  et  $j'$  dans un plan de projection signifie que les variables sont fortement liées au sens de la métrique du chi-deux. De même, deux relevés  $i$  et  $i'$  proches auront des comportements voisins (en fréquence relative) vis à vis de l'ensemble des variables.

Par contre, la proximité d'un point - relevé et d'un point - variable doit s'interpréter avec prudence puisque ces points sont initialement dans des espaces différents. Par principe tout  $i$  est au barycentre des points  $j$  et réciproquement. Mais graphiquement cette double condition ( $i = \bar{j}$ ) et  $j = \bar{i}$ ) ne peut être assurée. Aussi, afin de permettre une représentation duale, devons-nous effectuer une transformation barycentrique en normant les coordonnées des points - relevés (ou - variables) à  $\sqrt{\lambda_1}, \sqrt{\lambda_2}, \sqrt{\lambda_3}, \dots$ , soit  $i = \sqrt{\lambda} \bar{j}$  ou  $j = \sqrt{\lambda} \bar{i}$ . La comparaison directe de la position des points sera alors possible.

Mais la seule observation des coordonnées des points - relevés et des points - variables est insuffisante, la masse de chaque point n'étant pas apparente. Aussi utilisons-nous les notions de contribution et de corrélation:

- la contribution absolue, notée CTR est la contribution du relevé (ou de la variable) à l'inertie totale de l'axe. Elle est comprise entre 0 et 100%. Elle traduit la conjonction entre masse et coordonnées. Plus celle-ci est élevée, plus le point correspondant aura contribué à l'élaboration de la structure (relevé ou variable "structurant (e)").
- la contribution relative ou corrélation, notée COR, indique la qualité de la représentation du point par sa projection sur l'axe. La somme des corrélations d'un point sur l'ensemble des axes est égale à 1 et un indice  $COR_1 + COR_2 = 0,8$  pour un point signifiera que celui-ci est bien représenté dans le plan des axes 1,2.

#### 4-b) Classification hiérarchique ascendante

Une classification d'objets ou de variables suivant un processus dichotomique comporte toujours une part d'arbitraire. Un algorithme de classification se compose de deux parties indépendantes: le calcul d'un indice de similarité entre objets et la constitution de classes d'objets ressemblants.

- Indice de similarité

Nous avons choisi de le fonder sur la projection des points dans les  $n$  premières dimensions de l'analyse factorielle. La distance inter-points (chi-deux) est calculée, ainsi que celle séparant les points les plus éloignés ( $d_{\text{Max}}$ ).

La similarité relative de 2 points est alors définie par:

$$S(i,i') = 1 - \frac{d(i,i')}{d_{\text{Max}}}$$

Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu les coordonnées suivant 10 axes exprimant de 95 à 100% de l'inertie du nuage de points.

-Une fois définies les ressemblances entre individus, les regroupements ont été opérés suivant l'algorithme général de classification de LANCE et WILLIAMS (1967). Celui-ci permet d'obtenir différentes méthodes de groupement combinatoire (Tableau III,10).

L'algorithme est le suivant:

$$D(h,g) = \alpha_j \cdot D(j,g) + \alpha_m \cdot D(m,g) + \beta \cdot D(m,j) + \gamma \cdot |D(j,g) - D(m,g)|$$

où:  $m, j, g$  sont les points ou groupes de points comparés

$D(m,j), D(m,g)$  et  $D(j,g)$  les distances entre ces points

$\alpha_m, \alpha_j, \beta$  et  $\gamma$  sont des paramètres variant en fonction du type de groupement appliqué.

Nous utiliserons, pour notre part, le groupement flexible avec  $\beta = -0,25$  qui, selon LEGENDRE et LEGENDRE (1979), assure une bonne conservation de l'espace de référence.

En conclusion, l'utilisation simultanée de ces deux types de présentation nous apparaît judicieuse. En effet, nous éviterons à la fois

Méthode de groupement	PARAMETRES			
	$\alpha_j$	$\alpha_m$	$\beta$	$\gamma$
Liens simples	1/2	1/2	0	-1/2
Liens complets	1/2	1/2	0	1/2
Poids proportionnels	1/2	1/2	0	0
Médian	1/2	1/2	-1/4	0
Groupement flexible	$\alpha_j + \alpha_m = 1 - \beta$ avec $\alpha_j = \alpha_m$		$-1 < \beta < 1$	0

TABLEAU II-10: Modèle général de LANCE et WILLIAMS (1967)

les erreurs liées aux effets de perspective dus à la projection sur un plan d'un nuage multidimensionnel et celles dues à une interprétation trop rapide de la seule classification hiérarchique qui présente souvent des effets de chaînage (JAMBU, 1980) tendant à faire ressembler des objets quelquefois très différents.

4-c) *Tableau des données*

Les résultats des analyses des 32 relevés décrits dans le tableau II,11 constituent le dossier d'étude. Huit métaux (Na, Al, Pb, Zn, Cu, Cd, Fe, Mn) ont été étudiés, exception faite du manganèse pour les relevés 26 à 32. Le potassium, mesuré épisodiquement, n'entre pas dans le cadre de cette analyse statistique.

Pour chaque métal, nous proposons la teneur en  $\text{ng.m}^{-3}$  sur les cinq étages d'impaction (classes 1 à 5) et sur le filtre total (classe 6). La structure du tableau général d'étude est décrite par le tableau II,12.

Numéro du relevé	Lieu du prélèvement	Date du prélèvement	Direction du vent	Force du vent (m.s <sup>-1</sup> )
1	Baie d'Ambleteuse	26.04.82	NORD EST	8
2	Baie d'Ambleteuse	27.04.82	NORD-NORD EST	7
3	Fort Mahon	12.07.82	NORD-NORD EST	5
4	Wimereux	14.09.82	NORD EST	2
5	Wimereux	15.09.82	SUD EST	2
6	Wimereux	20.09.82	NORD-NORD EST	7
7	Tardinghen	24.11.82	SUD OUEST	11
8	Gravelines	17.12.82	NORD OUEST	3
9	Baie d'Ambleteuse	21.04.83	SUD OUEST	4
10	Wimereux	21/22.04.83	SUD EST	5
11	Baie d'Ambleteuse	22.04.83	SUD EST	9
12	Wimereux	01.06.83	SUD OUEST	4
13	Wimereux	02.06.83	SUD-SUD OUEST	8
14	Baie d'Ambleteuse	06.06.83	EST-NORD EST	5
15	Wimereux	24.06.83	NORD-NORD EST	3
16	Large de Gravelines	27.06.83	NORD OUEST	7
17	Wimereux	07.07.83	SUD-SUD OUEST	3
18	Wimereux	15.11.83	OUEST	3
19	Large de Dunkerque	28.09.83	NORD-EST	4
20	Calais	13.03.83	NORD-EST	6
21	Calais	14.03.84	NORD-EST	6
22	Calais	14/15.03.84	NORD-NORD EST	9
23	Calais	19.03.84	NORD-EST	2
24	Baie d'Ambleteuse	25.04.84	EST	4
25	Dunkerque	08.06.84	NORD-NORD OUEST	4
26	Fort Mahon	08.06.82	NORD EST	4-5
27	Baie d'Ambleteuse	10.06.82	EST	5
28	Gravelines	22.06.82	EST-SUD EST	4
29	Bray-Dunes	30.06.82	OUEST	7
30	Tardinghen	07.07.82	SUD-OUEST	3
31	Baie d'Ambleteuse	16.09.82	EST	2
32	Wimereux	17.09.82	EST	1-2

BU  
LILLE

Tableau II-11 : Description des 32 relevés ayant fait l'objet de l'analyse factorielle des correspondances.



RELEVES	Na						Al			Pb				Mn					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3...	...	4	5	6	1	2	3	4	5	6
1																			
2																			
3																			
.																			
.																			
.																			
.																			
23																			
24																			
25																			
26																			
27																			
.																			
.																			
32																			Mn non analysé

TABLEAU II,12: Structure du tableau général d'étude: huit métaux (Na, Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb et Mn) répartis en 6 classes granulométriques (1 à 6) et 32 relevés (1 à 32)

Exemple de variable: Na 6 représentera le sodium dans la classe 6 (filtre total); Fe 3 le fer dans la classe 3 (3ème étage de l'impacteur), etc...

Du tableau général, on peut extraire trois types de matrices de données (Tableau II,13).

MATRICES	RELEVES CONCERNES	NOMBRE DE VARIABLES	TAUX D'INERTIE (%)				RELEVES EN POSITION SUPPLEMENTAIRE	VARIABLES EN POSITION SUPPLEMENTAIRE
			F 1	F2	F3	F4		
A	1 à 25	8	54,3	25,2	15,7	3,5	-	-
B	1 à 25	7	72,0	21,3	4,7	1,4	-	Mn
C	1 à 25	8 x 6	30,1	20,0	11,7	9,8	-	-
D	1 à 32	6 x 6	28,1	23,7	9,7	9,4	6, 29, 30, 31	Fe (1 à 6) et Mn (1 à 6)
E	1 à 32	6 x 6	26,0	19,4	14,1	10,1	6, 7, 29 et 30	Na (1 à 6) et Mn (1 à 6)
F	"Wimereux" et "Baie d'Ambleteuse"	8 x 6	30,9	20,8	16,8	10,5	-	-

TABLEAU II-13: Description des matrices supports de l'A.F.C.

Pour les matrices A et B les variables sont les métaux "totaux" sans discrimination granulométrique (somme des concentrations dans les six classes). Il y a donc 8 variables (8 métaux étudiés) ou 7 lorsque le Mn est placé en position de variable supplémentaire. En ce qui concerne les autres matrices (C à F), pour chaque métal intervient 6 classes granulométriques soit 8 x 6 variables pour la matrice C, 6 x 6 pour la D où les classes du fer et du manganèse sont placées en position de variables supplémentaires, etc...

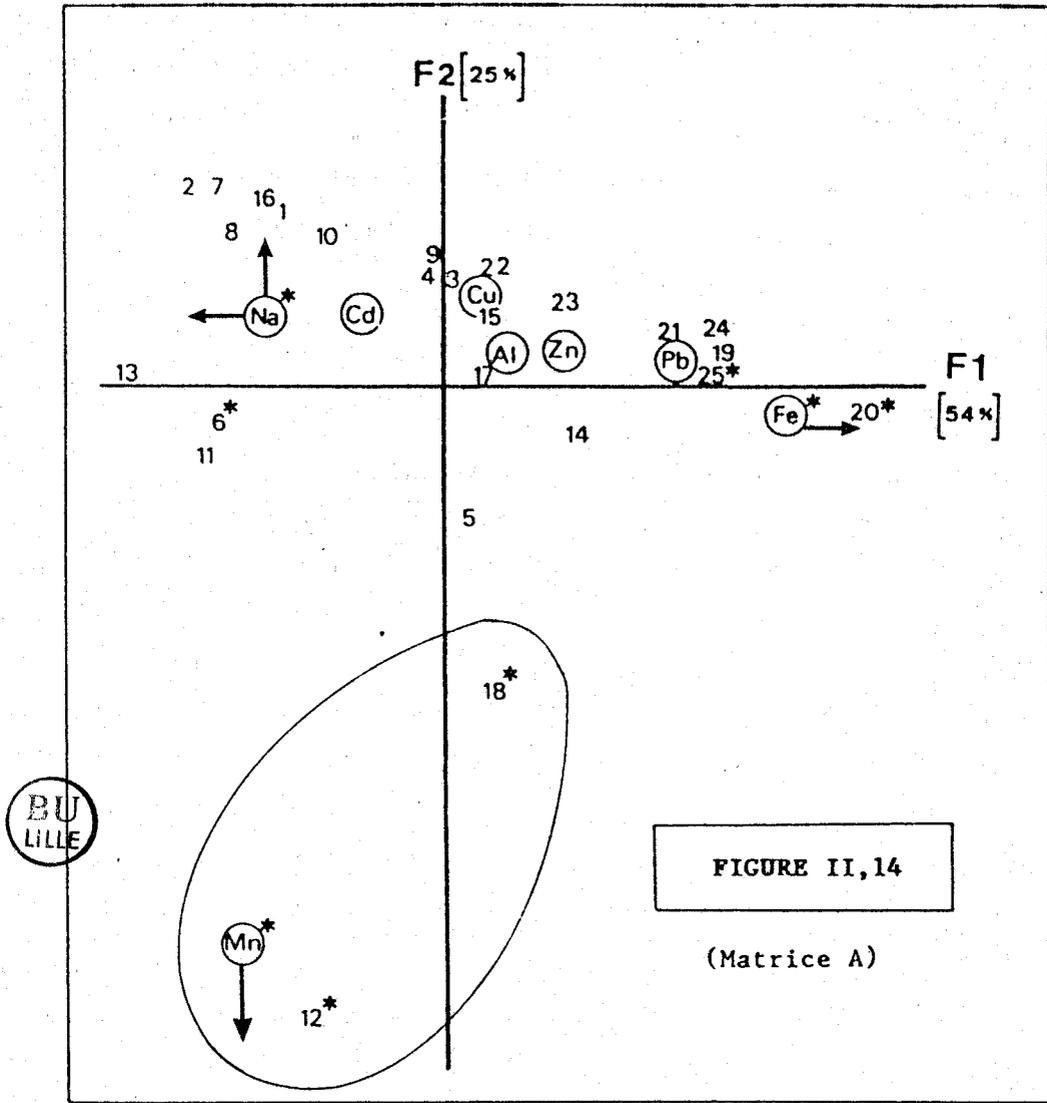
- Le premier concerne les matrices A et B. Celles-ci décrivent les relevés suivant leur teneur en métaux sans discrimination granulométrique (somme des concentrations sur les 5 étages et le filtre)

- Le second (matrice C, D, E) prend en compte les distributions en taille pour chaque élément.

- Le dernier (matrice F) ne traite que les relevés propres à la région de Boulogne (Wimereux et Baie d'Ambleteuse).

#### 4-d) Résultats

Nous allons décrire dans un premier temps le comportement original des variables Mn, Na, Fe à l'aide des matrices A, B et C. Nous examinerons



\* : Relevés et variables structurante(s)

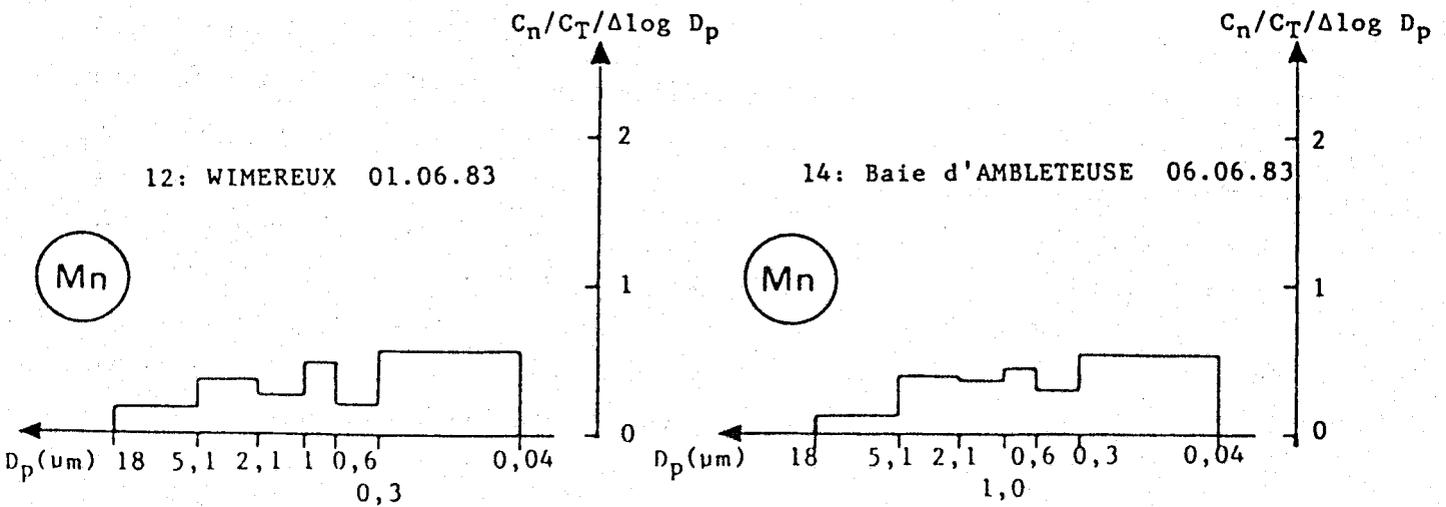


FIGURE II-15

ensuite le comportement de l'aluminium (matrice D), puis celui des autres métaux-traces étudiés (matrices E et F). Le programme d'ordination par A.F.C. effectuant la transformation barycentrique (voir supra), il est possible d'interpréter directement la proximité d'un point - relevé et d'un point - variable en termes d'association.

#### \* Le manganèse

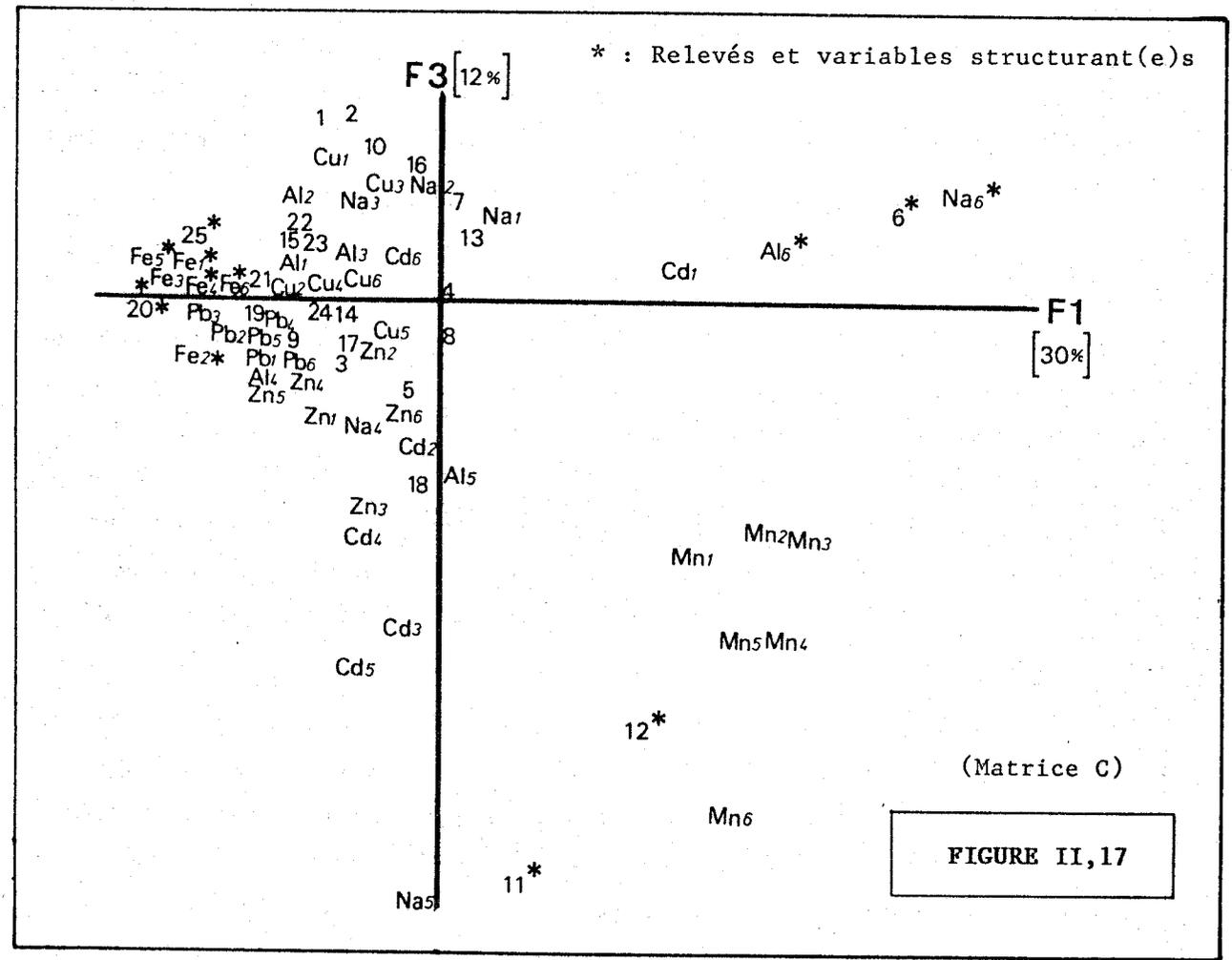
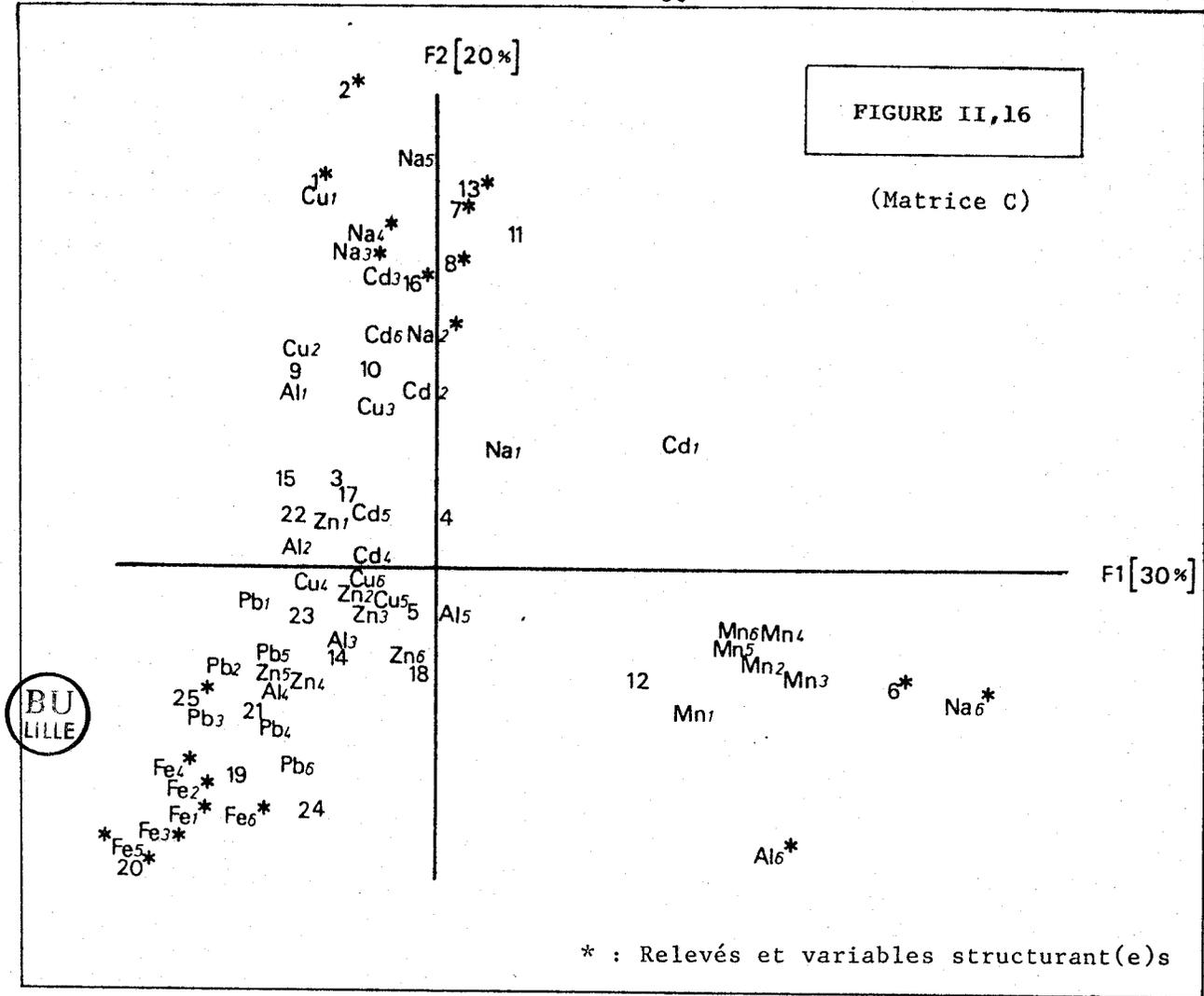
L'allure de la décroissance des valeurs propres de la matrice A indique que l'essentiel de l'information est concentré sur le plan factoriel FlxF2 avec près de 80% de l'inertie totale (Tableau II-13). La représentation correspondante (Fig. II,14) met en évidence une individualisation très nette du point représentatif du manganèse suivant l'axe F2 ( $CTR_{F2} = 86,9\%$ ,  $COR_{F2} = 0,864$ ). Celle-ci est due à l'évolution importante des concentrations ( $|Mn|_{max}/|Mn|_{min} = 1800$ ) entre relevés riches et pauvres en manganèse, traduisant ainsi la prépondérance de la source locale. (Les aciéries Paris-Outreau de Boulogne sur mer sont la seule unité de production de ferromanganèse située sur le littoral).

La variable Mn apparaît liée essentiellement aux relevés 12 et 18 (Wimereux). Les D.M.P. de ces deux échantillons (respectivement 1,4 et 1,7  $\mu m$ ) sont proches de celui obtenu pour le relevé 14 (1,3  $\mu m$ ) sous l'influence directe des rejets de l'aciérie. On remarquera d'ailleurs que les M.S.F. des relevés 12 et 14 présentent les mêmes profils (Fig. II,15).

La matrice C précise la granulométrie du manganèse dont les modalités apparaissent très liées dans les plans FlxF2 et FlxF3 (Fig. II,16 et II,17) et nettement différenciées des autres variables. La proximité des projections des points -variables du manganèse peut difficilement être interprétée comme la marque d'une certaine constance spatiale dans la distribution granulométrique de ce métal étant donné le poids pris par certains échantillons (5, 6, 11, 12, 18, ...) dans l'ensemble des relevés. Cependant les relevés riches en manganèse comme en d'autres métaux (5, 6, 11, ...) ne présentent pas de profil granulométrique suffisamment différent pour perturber l'agencement du nuage de manganèse. On observe donc une relative stabilité du spectre granulométrique à la source.

#### \* Le fer

Afin de mieux apprécier le comportement du fer (et du sodium)



dans l'analyse, nous avons placé le manganèse en position de variable supplémentaire. La matrice B (25; 7+1) est parfaitement décrite par le plan factoriel FlxF2 qui concentre la quasi totalité de l'information (93,3% de l'inertie totale; Tableau II,13).

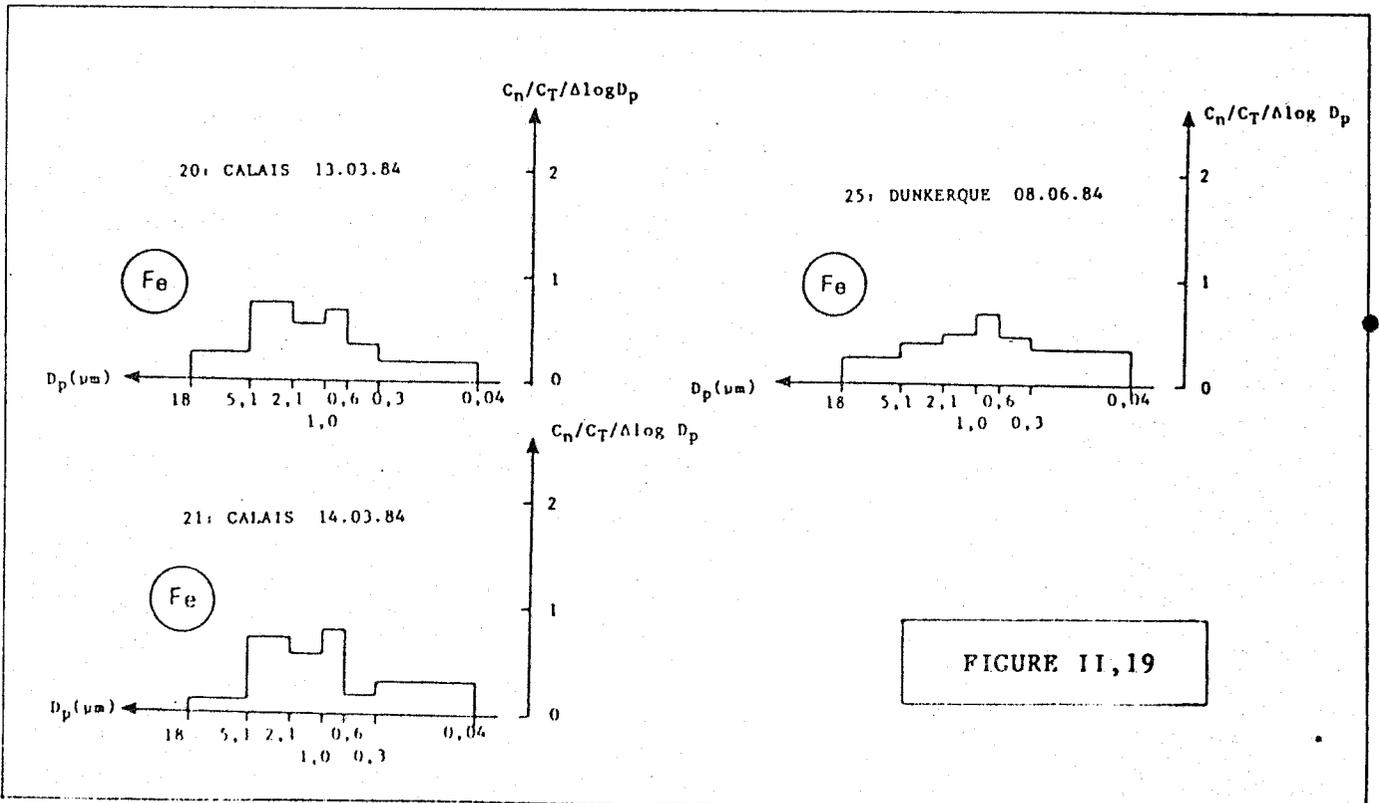
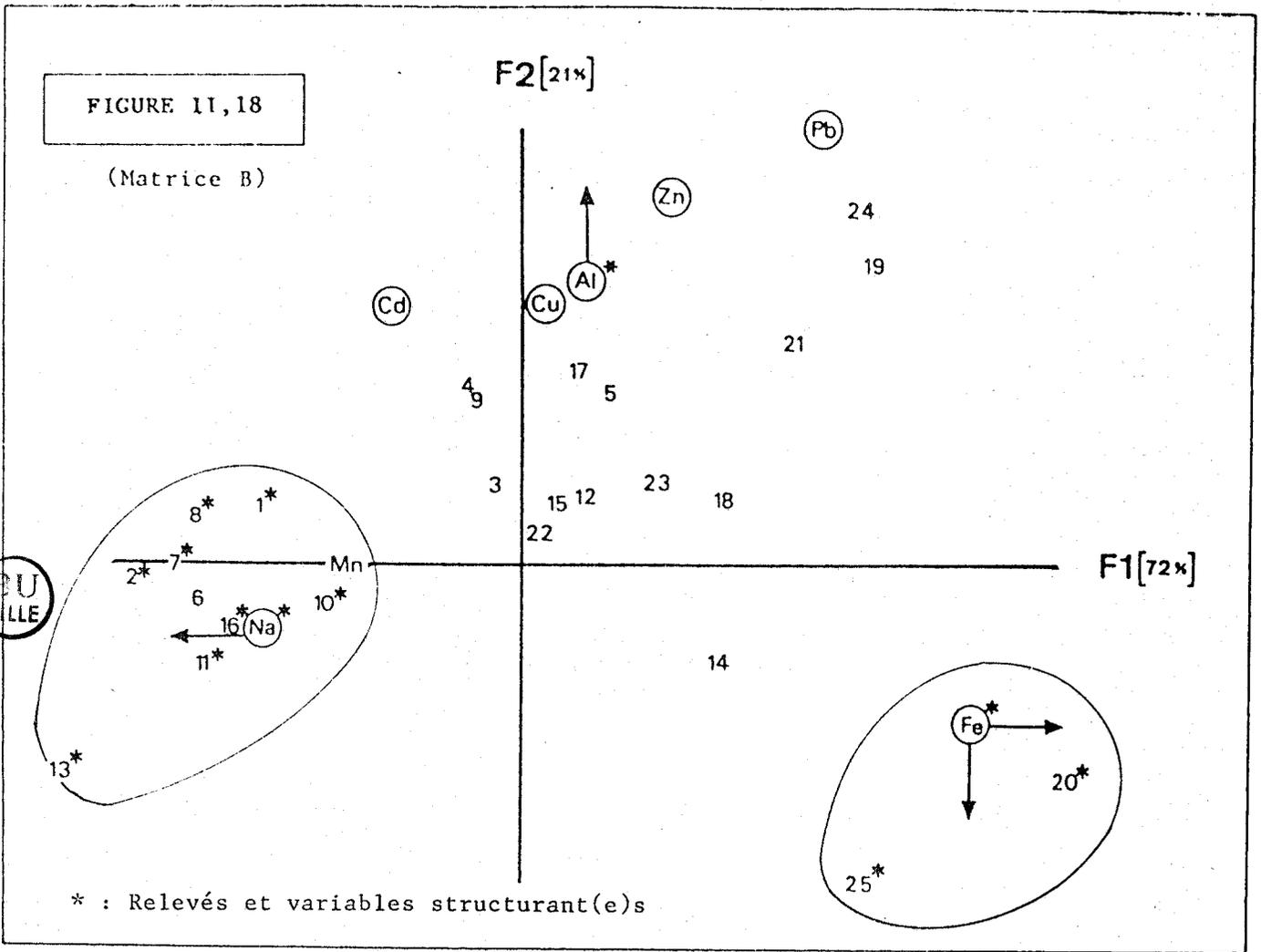
Le fer se différencie des autres variables:

- selon F1 (CTR = 56,7%; COR = 0,911) par opposition au sodium (CTR = 39,3%; COR = 0,947).
- selon F2 (CTR = 18,7%; COR = 0,089) essentiellement par opposition à l'aluminium (CTR = 41,4%; COR = 0,804)..

Les relevés 25 et 20 lui sont associés (Fig. II,18). Le premier concerne un prélèvement à proximité des hauts-fourneaux d'USINOR - Dunkerque, très riche en fer ( $6930 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Une étude du LECES (1981) établit que ce métal est d'ailleurs un excellent traceur des rejets atmosphériques de l'usine. Le second est relatif à un échantillon collecté à Calais par vent de secteur Est ( $6 \text{ m.s}^{-1}$ ) et donc sous l'influence potentielle de Dunkerque. La concentration en fer y est divisée par un facteur 2, (en limitant les émissaires aux hauts-fourneaux HF1, 2, 3 et 4), et une distribution bimodale (DMP =  $2,3 \mu\text{m}$ ) se substitue à la distribution monomodale centrée du relevé 25 (DMP =  $1,8 \mu\text{m}$ ) (Fig. II,19). Notons que le relevé 21 (CTR<sub>F1</sub> = 4,5%), effectué à Calais dans des conditions météorologiques analogues, confirme la décroissance de la concentration en fer et la bimodalité de la M.S.F.

Remarquons que l'apparition du second mode, centré entre 3 et  $7 \mu\text{m}$  ne peut pas être attribué à une évolution notable des conditions météorologiques (Tableau II,14) et que l'augmentation du D.M.P. sur les échantillons ne concerne, parmi les métaux étudiés, que le fer. Nous estimons que ce second mode est dû, soit à l'existence d'une autre source, soit à la formation d'agrégats. Notons enfin la position particulière, dans le plan FlxF2, du relevé 14 relatif aux rejets des aciéries de Boulogne sur mer. La bonne corrélation de ce relevé à l'axe F1 (COR = 0,80) montre qu'une certaine homogénéité des profils - variables existe entre les 2 zones d'activité sidérurgique étudiées.

Enfin l'examen des modalités granulométriques suivant les plans de projection FlxF2 et FlxF3 (Fig. II,16 et II,17) de la matrice C permet, à l'image des remarques précédemment faites pour le manganèse, de dégager une certaine homogénéité dans la granulométrie des émissions avec cependant une évolution moins importante des concentrations entre les relevés riches et les relevés pauvres ( $|\text{Fe}|_{\text{max}}/|\text{Fe}|_{\text{min}} = 200$ ).



Prélèvement	Direction du vent (°)	Force du vent (m.s <sup>-1</sup> )	Humidité de l'air (%)	Température (°C)
Calais 13 Mars 84 (Relevé n° 20)	40	6	85	2,4
Calais 14 Mars 84 (Relevé n° 21)	40	6	82	6,0
Dunkerque 8 Juin 84 (Relevé n° 25)	340	4	88	11,4

TABLEAU II-14: Conditions météorologiques lors des relevés n° 20, 21 et 25.

**\* Le sodium**

La variable sodium contribue, par opposition au fer, à la formation de l'axe F1 (CTR = 30,8%; COR = 0,804) de la matrice A. Dans le plan FlxF2 de la matrice B il est possible de définir, grâce à cette variable, une zone à dominante marine s'ordonnant autour de relevés effectués principalement sur la façade Ouest du littoral hormis les prélèvements 16 (en mer au large de Gravelines) et 8 (à Gravelines par vent de secteur Ouest).

Par opposition au fer et au manganèse, le sodium se caractérise par une dispersion des modalités dans les plans FlxF2 et FlxF3 de la matrice C donc par l'absence de profil - type. Nous constatons toutefois que le "gros" sodium (Na 1, 2 et 3) forme un groupe distinct (le degré de ressemblance est >80% dans le dendogramme, Fig. II,20) et qu'il s'oppose au sodium fin.

L'opposition persiste dans l'étude de la matrice D après élimination des relevés 6 et 30, riches en sodium "fin" (classe 6) et 29, riche en sodium "gros" (classe 1). Elle semble essentiellement imputable d'une part aux relevés 11, 26, 27 et 28 (groupe I), d'autre part aux relevés 1, 2, 7, 8, 10, 13, 16 et 25 (groupe II).

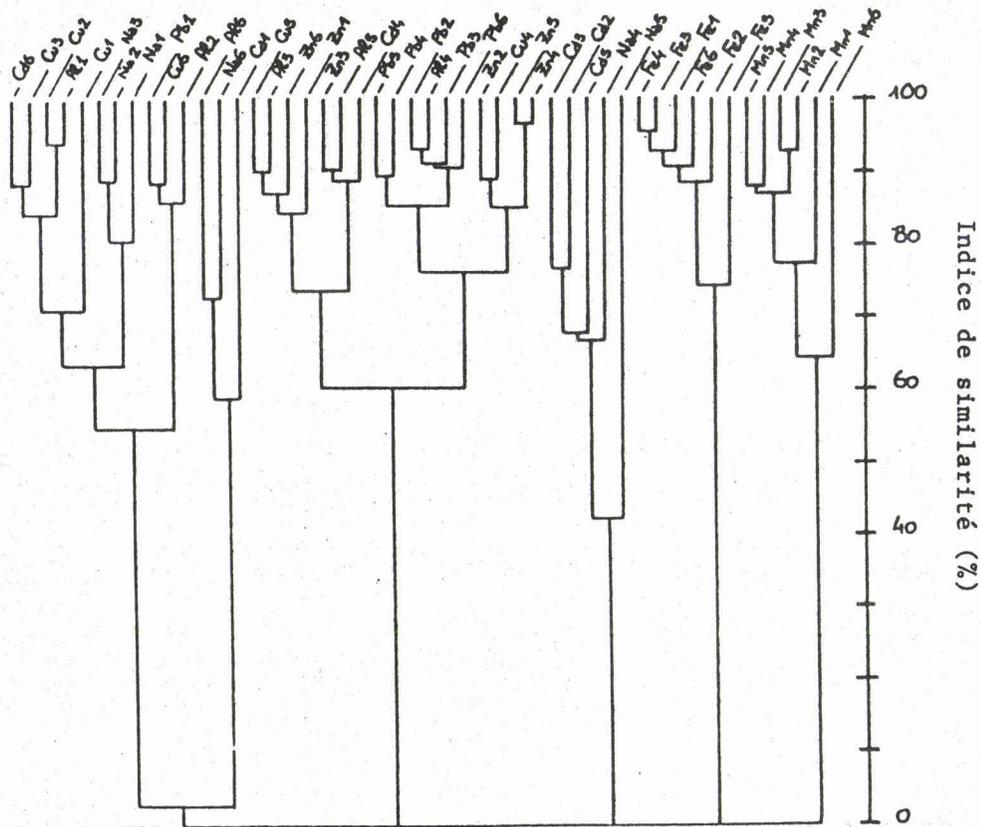


FIGURE II,20: Dendrogramme de la matrice C

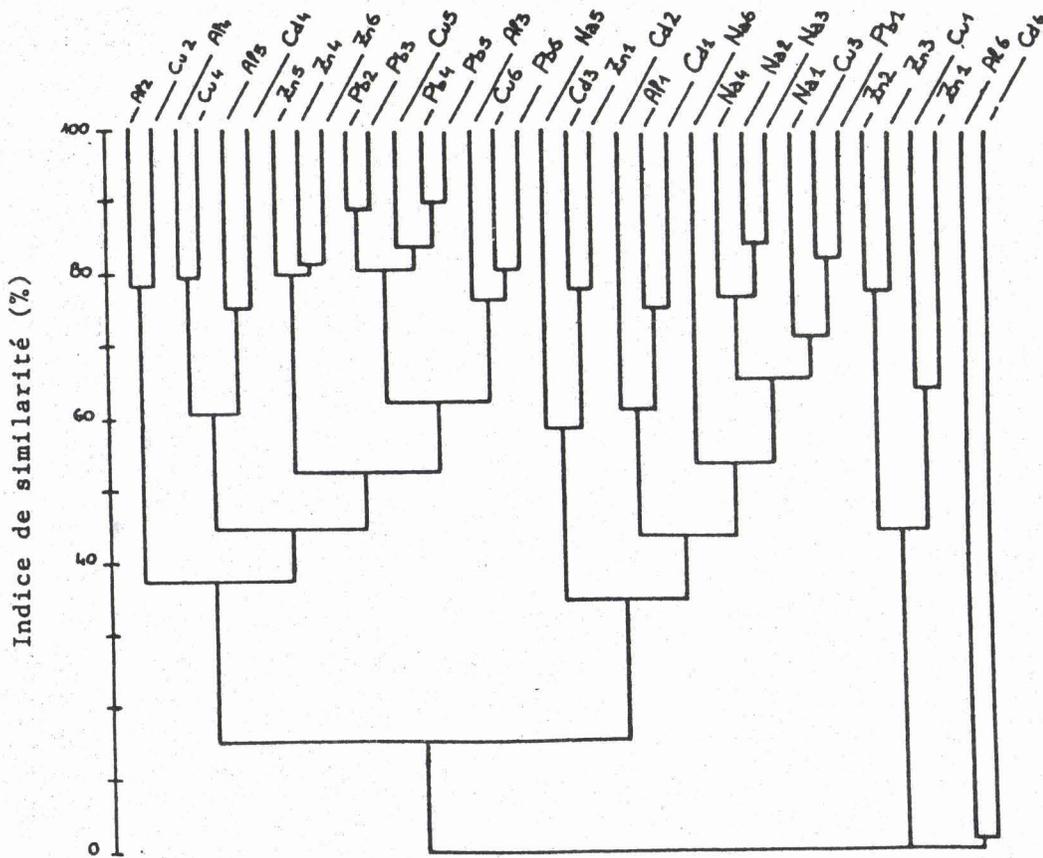


FIGURE II,22: Dendrogramme de la matrice D

\* : Relevés et variables structurant(e)s F3[10%]

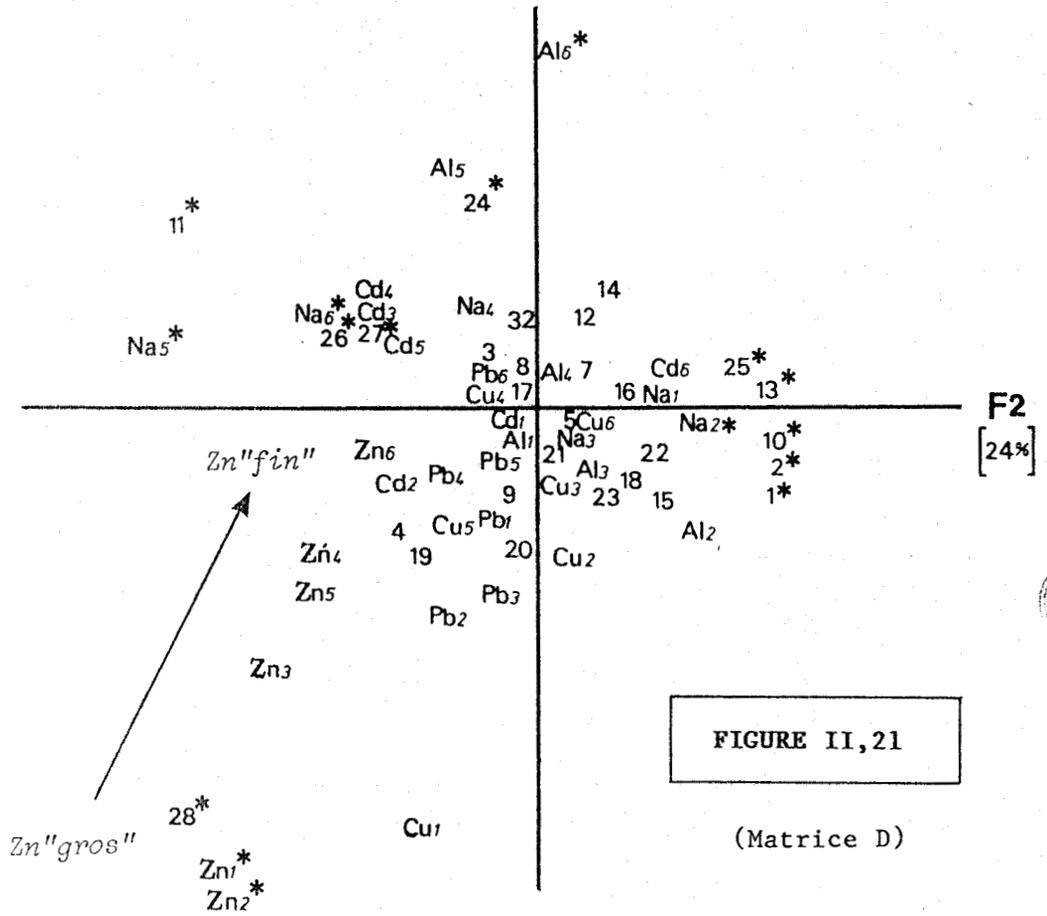
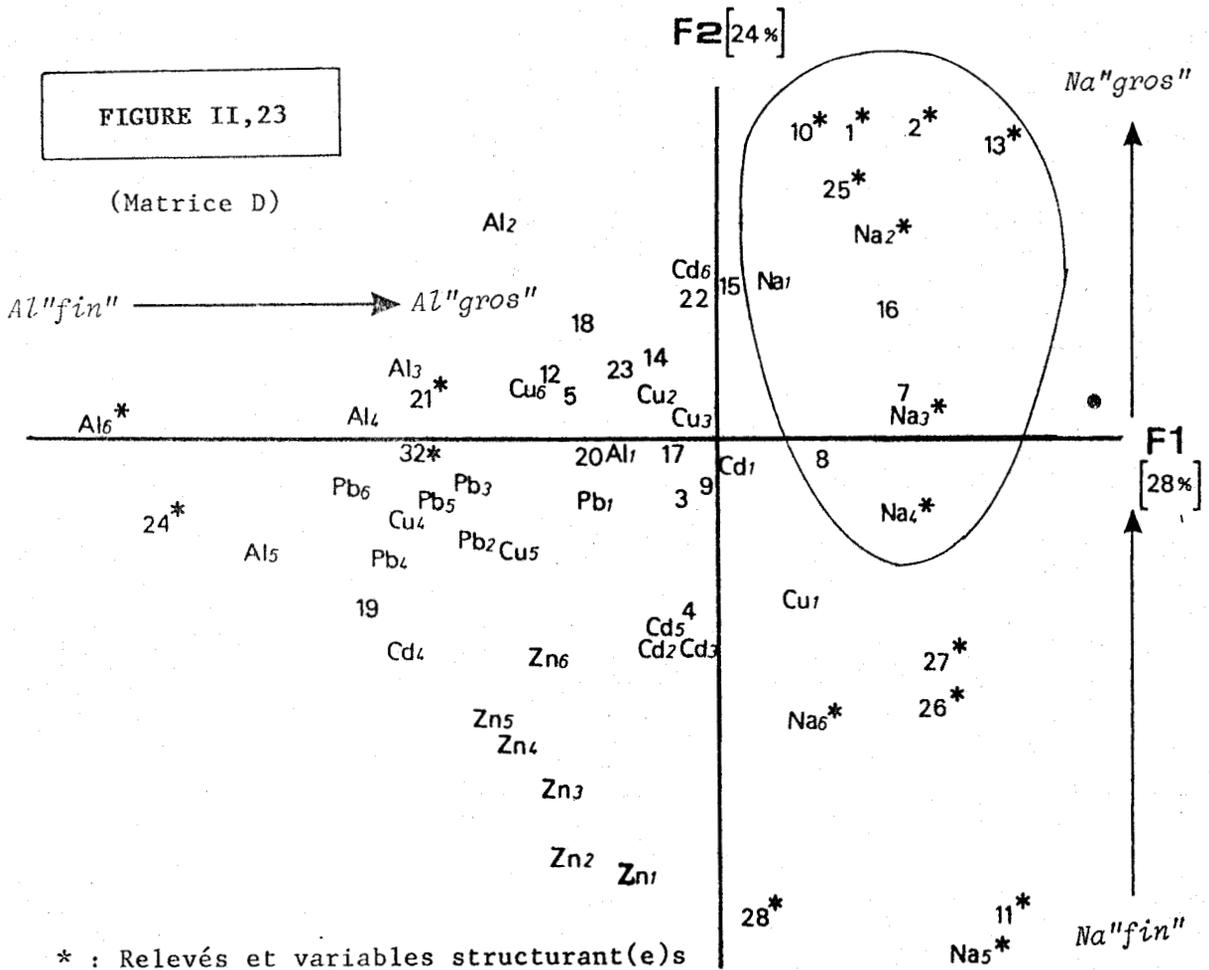


FIGURE II, 21

(Matrice D)

FIGURE II, 23

(Matrice D)



\* : Relevés et variables structurant(e)s

Na<sub>5</sub>\*, Na<sub>1</sub>\*, Na''fin''

Nous interprétons ces résultats:

- en observant que les relevés du groupe I (sodium "fin") ont tous été effectués sous des vents de secteur Est, par le fait que, dans cette direction, le sodium doit avoir un temps de résidence plus élevé et donc être lié à la fraction fine de l'aérosol.
- en remarquant que les prélèvements du groupe II ("gros" sodium) concernent des vents plutôt marins véhiculant sur de courtes distances de grosses particules générées par le pétillage de la mer. Ainsi, plus qu'une concentration élevée, la présence de ce type de particules témoignera d'une source marine proche. Une partie du plan FlxF2 (Fig. II,21) peut donc être affectée à une dominante marine organisée autour des modalités 1, 2, 3 et 4 du sodium (Fig. II,22).

#### \* L'aluminium

Le fer et le manganèse ayant été placés en position supplémentaire, une analyse préliminaire établit la présence de relevés très structurants (6, 29, 30, 31). Leur élimination aboutit à définir la matrice D (28, 36). Les deux premiers axes factoriels représentent 51,8% de l'inertie totale (Tableau II,12).

Aucune tendance remarquable ne se dégage quant au comportement de l'aluminium. Tout au plus peut-on noter, sur l'axe Fl, une opposition entre l'aluminium et le sodium probablement liée à leurs origines différentes. Par ailleurs, l'aluminium présente une dispersion importante de ses modalités qui s'ordonnent selon un gradient opposant les grosses particules aux fines suivant Fl. Aucun groupe homogène ne se dégage dans la structure granulométrique. Seules, comme l'indique le dendrogramme de la figure II,22, les modalités 4 et 5 ne sont pas trop dissemblables (degré de ressemblance > 60%). D'autre part, exception faite de la modalité 6 dont la position est imputable au seul relevé 24, on remarque que la classe 2 s'individualise en contribuant de manière notable aux cinq premiers axes factoriels ( $6\% < \text{CTR} < 19\%$ ). Il apparaît donc difficile de dégager, à l'image du sodium, une zone structurée de l'aluminium, qui serait terrigène.

#### \* Le plomb et le zinc

Le zinc se distingue des autres variables dans le plan F2xF3

de la matrice D (Fig. II,23) par une contribution de 47% à l'axe F3 le long duquel il s'ordonne selon un gradient "gros" → "fin". Cette structure particulière apparaît également dans les plans FlxF2 et F2xF3 de la matrice E (représentant respectivement 45,4% et 33,5% de l'inertie totale - Fig. II,24 et II,25). L'examen du dendrogramme correspondant (Fig. II,26) met en évidence, au côté du groupe homogène du fer (77% de similarité):

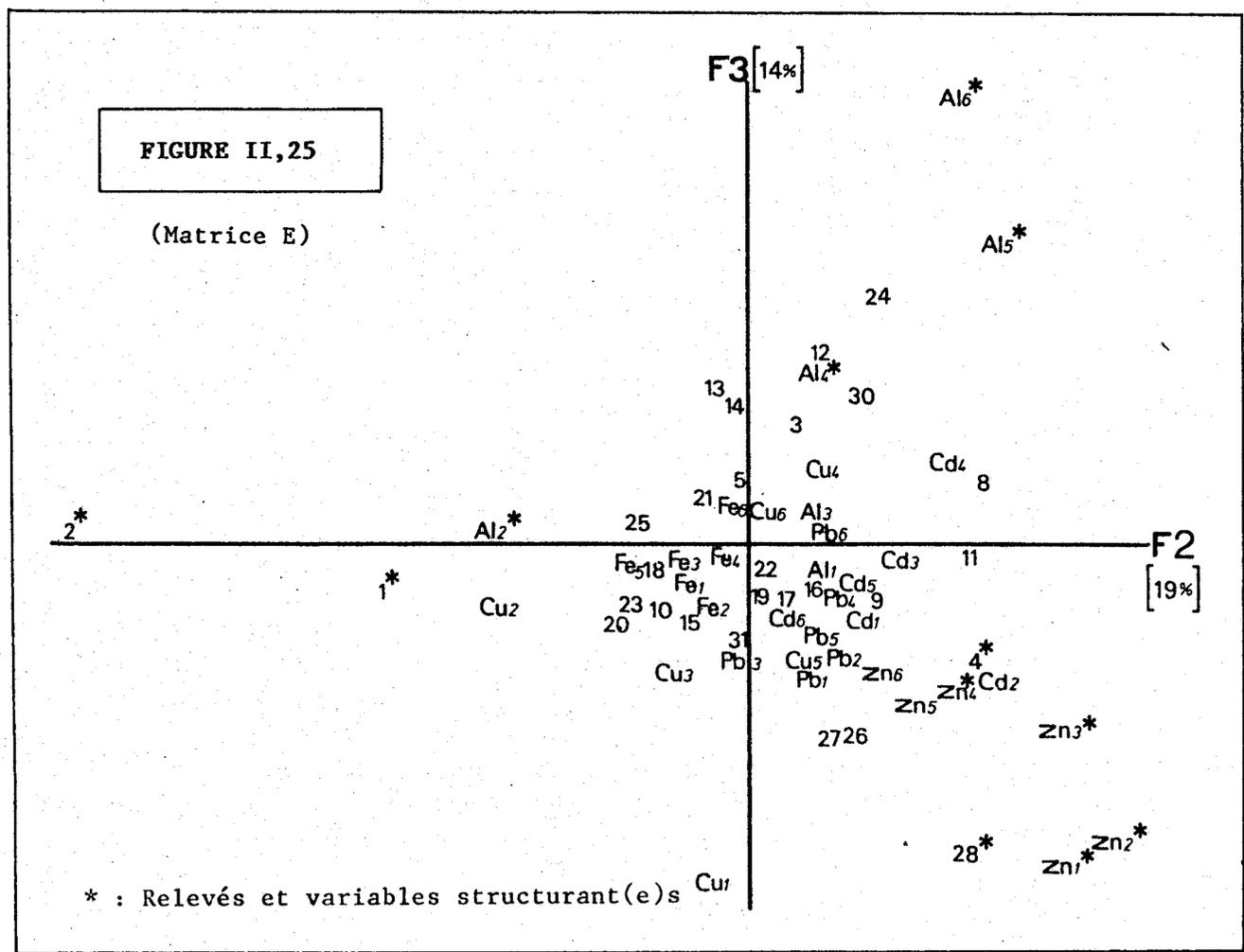
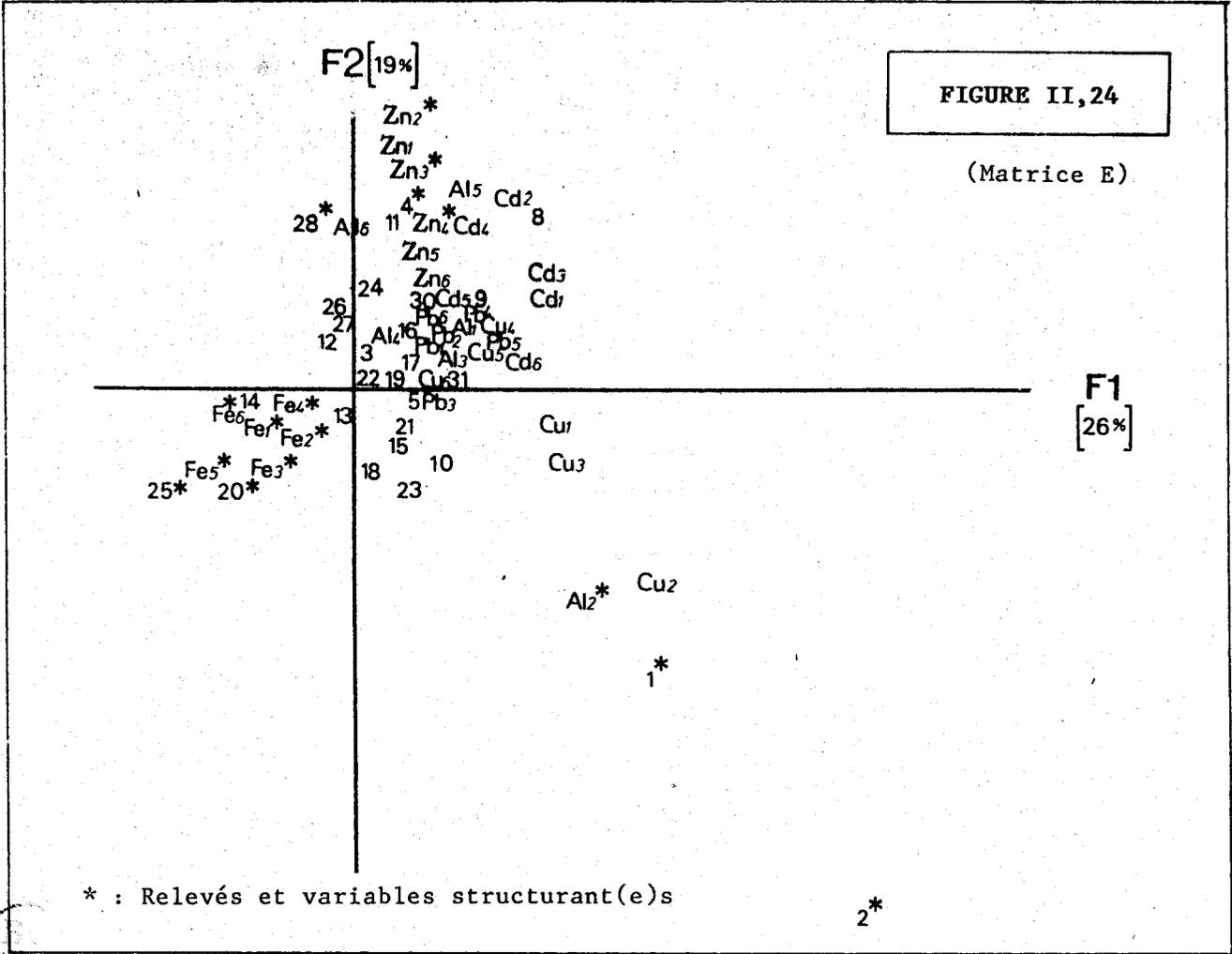
1) Un groupe formé des modalités 1, 2 et 3 du zinc. Cette position remarquable du "gros" zinc dans les plans FlxF2 et F2xF3 des matrices D et E est imputable au relevé 28, réalisé à Gravelines par vent de secteur Est-Sud est. La très faible teneur en plomb de cet échantillon, associée à une concentration élevée en zinc ( $934 \text{ ng.m}^{-3}$ , maximale sur l'ensemble des relevés) rend peu probable l'existence d'une origine sidérurgique (Usinor) pour ce relevé et s'explique plus probablement par les rejets de l'incinérateur de déchets de Petite Synthe (selon NRIAGU et DAVIDSON, 1979, les incinérateurs représenteraient 24% des émissions anthropiques mondiales de zinc).

2) Un groupe formé des classes 4, 5 et 6 du zinc associées au plomb 1 (82% de similarité), ce groupe rejoignant les autres classes du plomb vers 72% de similarité. Nous avons déjà signalé l'existence d'une dualité plomb - zinc (associés au fer) lors de l'étude par filtration totale et liée à l'activité sidérurgique dunkerquoise. Celle-ci est confirmée par la proximité des projections des modalités de ces trois métaux dans les plans FlxF2 et FlxF3 de la matrice C (Fig. II,16 et II,17). Par ailleurs, à l'échelle submicronique, cette dualité peut se justifier aussi par la présence, dans la région, d'unités de métallurgie du plomb. Il est connu en effet que les rejets atmosphériques de zinc par les fonderies de plomb représentent 31% des émissions de zinc anthropique à l'échelle mondiale (NRIAGU et DAVIDSON, 1979). DORN et al. (1976) ont aussi caractérisé du zinc submicronique dans les aérosols collectés à 1 puis 75 km d'une fonderie de plomb.

Du zinc peut également être injecté dans l'atmosphère par des processus d'abrasion tels que l'usure des pneus des automobiles comme l'ont constaté HUNTZICKER et DAVIDSON (1975) à Los Angeles. Associée au plomb d'origine automobile, cette composante peut également expliquer, en partie, le comportement dual de ces deux variables.

#### \* Le cuivre

L'examen des matrices précédentes (en particulier C et D) fait



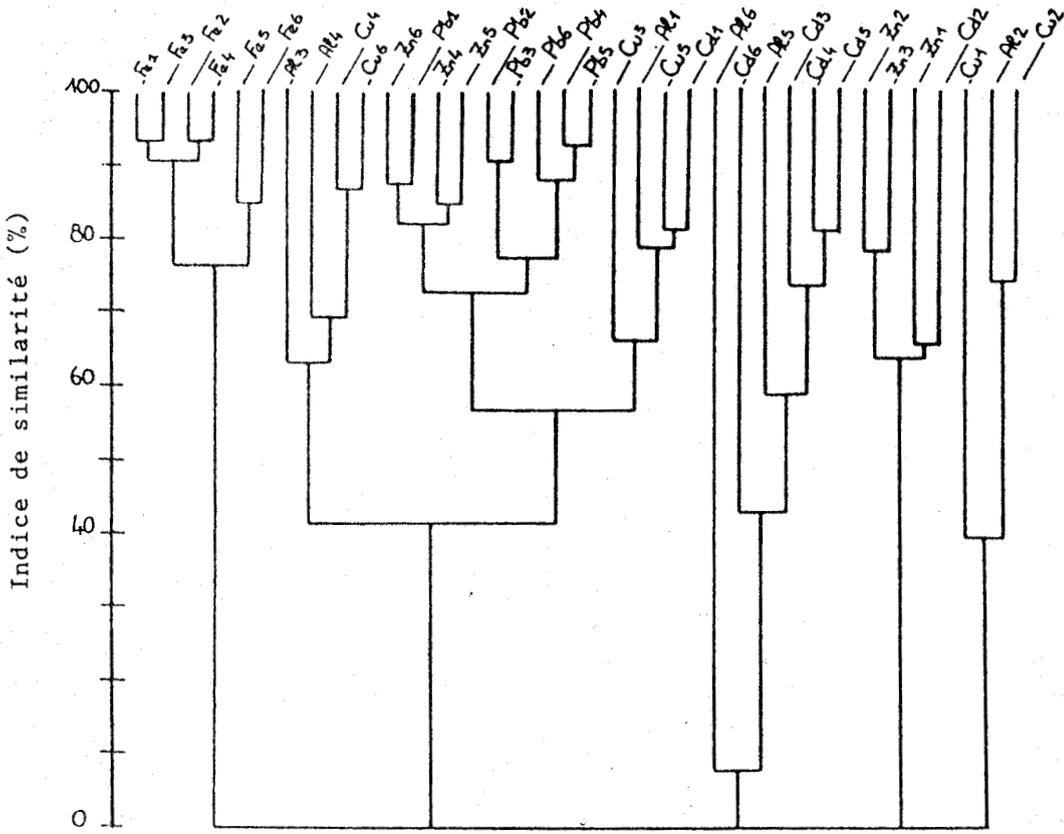


FIGURE II,26: Dendrogramme de la matrice E

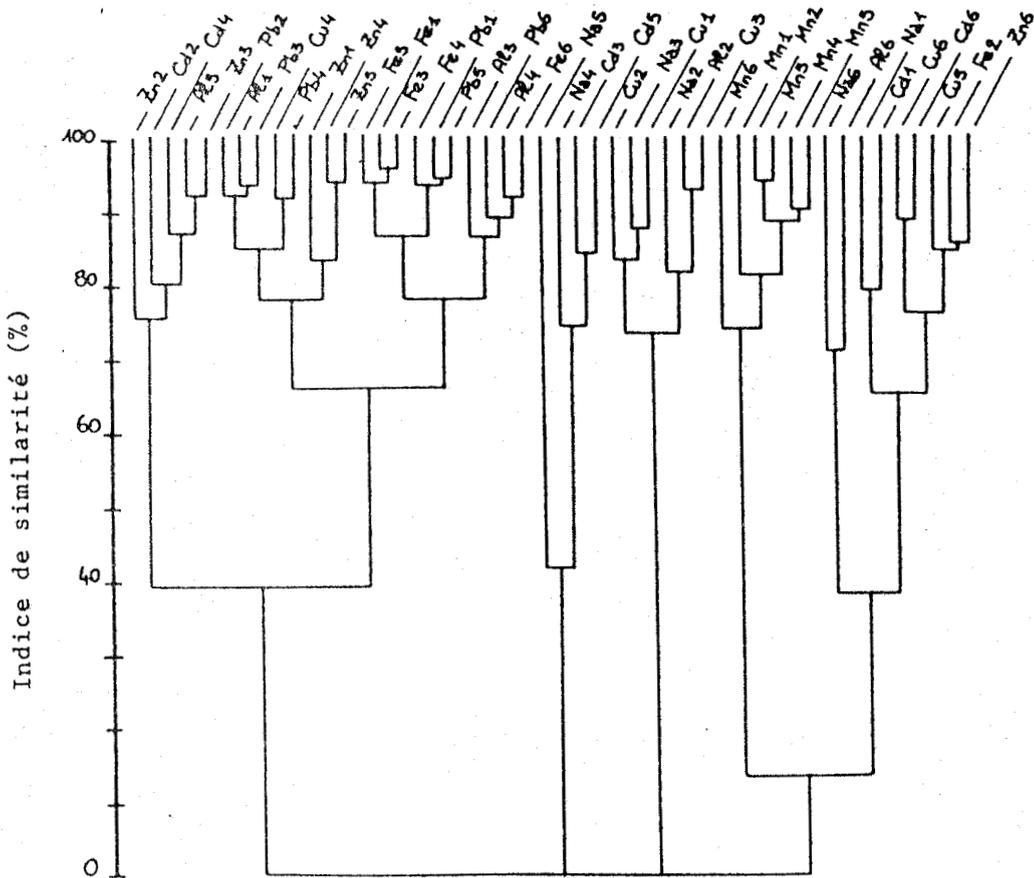
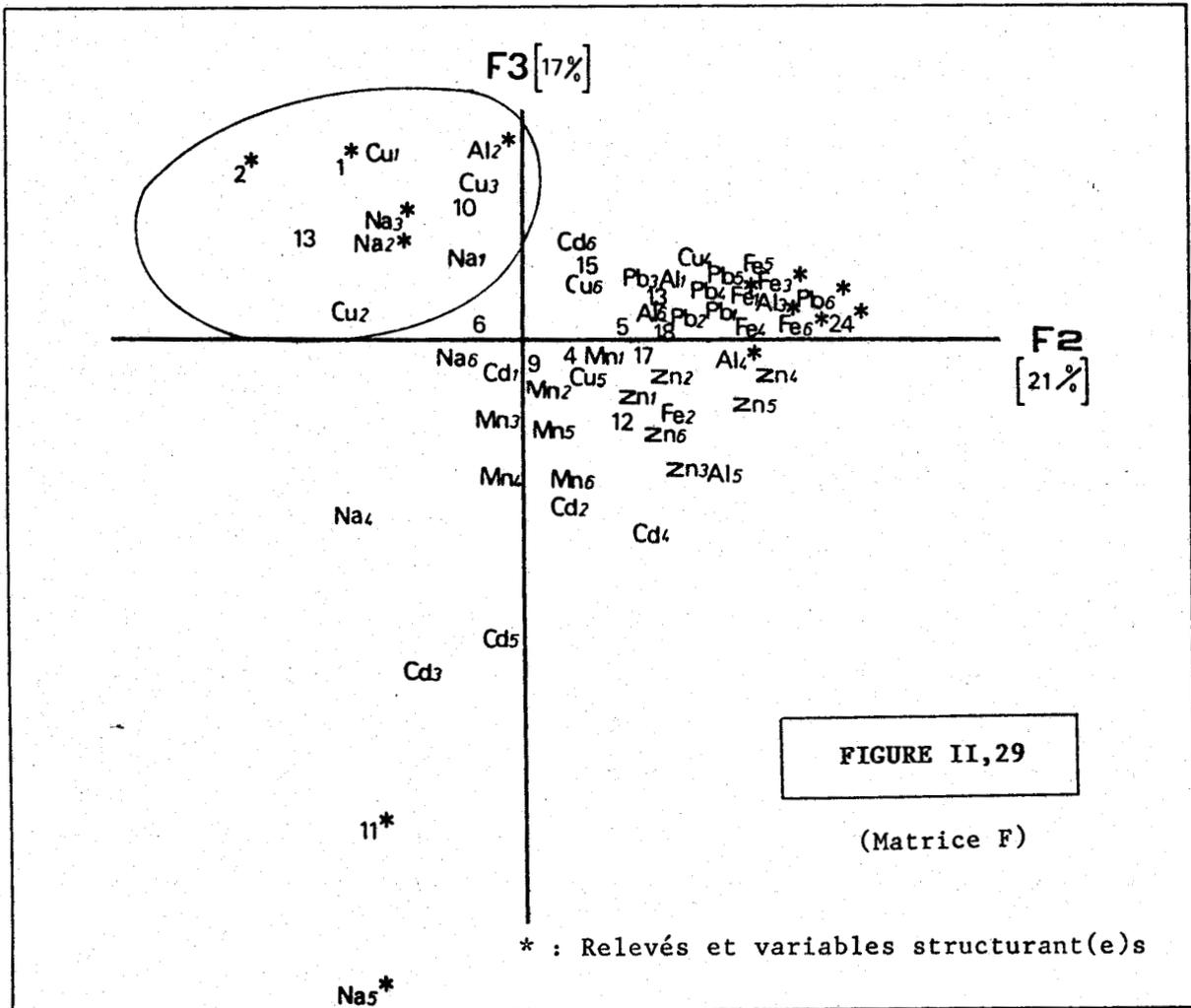
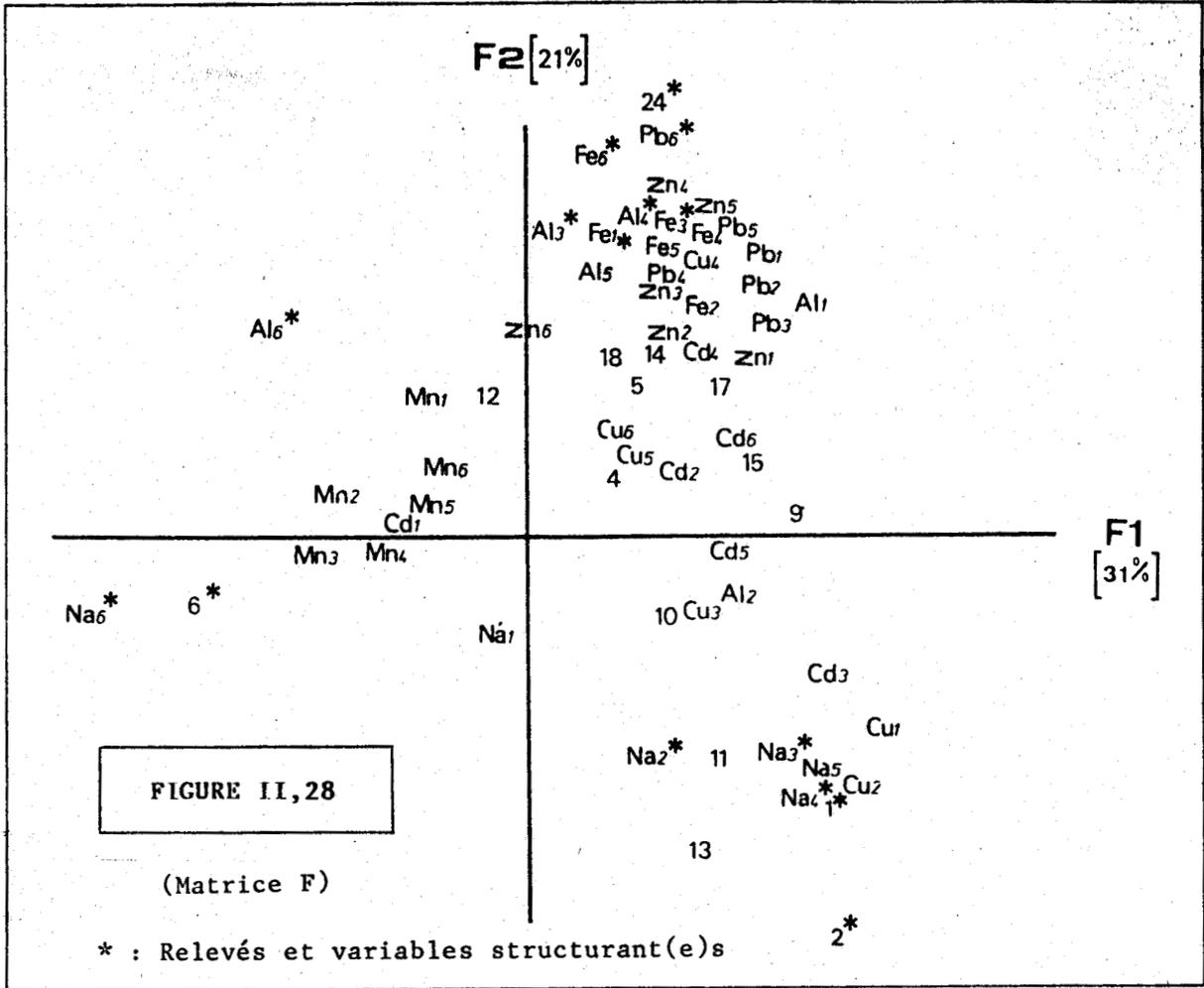


FIGURE II,27: Dendrogramme de la matrice F





apparaître une opposition entre le cuivre "fin" (4, 5 et 6), proche du pôle anthropique défini par Fe, Pb et Zn et le cuivre "gros" (1, 2 et 3) dont la position dans les différents plans factoriels se rapproche de celle du sodium. Cette dernière variable étant liée à une majorité de prélèvements effectués sur la façade ouest du littoral, le comportement particulier du cuivre associé à la fraction grossière de l'aérosol sera étudié sur les relevés des sites de Wimereux et Baie d'Ambleteuse. On obtient ainsi la matrice F (48, 15). Le dendrogramme correspondant (Fig. II,27) souligne l'existence d'un groupe (Cu 1, 2, 3 - Na 2, 3) à environ 73% de similarité tendant à montrer l'existence d'une émission de cuivre par la surface de la mer. Cette dualité cuivre - sodium apparaît également dans les plans F1xF2 et F2xF3 (Fig. II,28 et II,29). On peut essentiellement la relier aux profils des relevés 1 et 2 (structurants sur les 3 premiers axes factoriels).

Nous verrons par la suite que le cuivre possède un temps de résidence à l'interface air-mer relativement important (environ 45 mn) vis à vis, par exemple, du plomb présent surtout dans la phase particulaire. On peut donc penser qu'il y aura compétition, pour l'élimination de ce métal du milieu marin, entre la sédimentation et la formation d'aérosol à partir de la microcouche. L'émission de cuivre d'origine marine dans l'atmosphère a déjà été décelée de façon notable par CATTELL et SCOTT (1978) sur la côte australienne.

#### 4-e) Conclusion

L'étude granulométrique de l'aérosol côtier montre que:

\* les répartitions granulométriques du manganèse et du fer restent très typées. Le caractère localisé des émissions de manganèse permet d'interpréter la compacité du nuage de points comme la marque d'une stabilité du spectre granulométrique à la source. De même l'homogénéité des modalités du fer permet, compte tenu des différentes sources, de définir sur les plans de projections, une zone anthropique.

Le plomb - dont la distribution est généralement monomodale fine - et le zinc qui présente deux modalités distinctes, apparaissent assez liés et se rapprochent de cette zone anthropique.

\* L'aluminium et le sodium possèdent des distributions monomodales centrées sur les grosses particules. Ces deux métaux présentent une dispersion de leurs modalités. Cependant, le comportement homogène

des classes granulométriques représentatives du "gros" sodium ( $> 1 \mu\text{m}$ ) caractérise plus particulièrement l'aérosol d'origine marine. A cette composante de l'aérosol côtier il est possible d'associer le cuivre supérieur au micron, alors que le cuivre submicronique apparaît plus lié aux émissions anthropiques.

CHAPITRE III



FLUX DE RETOMBEES ATMOSPHERIQUES



L'étude entreprise dans le chapitre précédent sur l'importance de la charge particulaire en métaux-traces et sa distribution granulométrique va nous permettre d'établir un bilan quantitatif rendant compte des apports naturels et anthropiques par voie sèche de ces métaux en milieu marin via l'atmosphère. Ce bilan, une fois dressé, sera comparé au flux global des retombées sèches et humides calculé sur la base des analyses de prélèvements effectués par jauge d'OWEN. Enfin l'étude de la microcouche nous conduira à estimer la part prise dans ce bilan par la source marine.

#### A) FLUX DE RETOMBEES SECHES

Par définition le flux  $\phi_S$  de retombées sèches est égal au produit de la concentration moyenne  $|X|$  de l'élément considéré par la vitesse de dépôt sec  $v_D$  de la particule associée à l'élément.

$$\phi_S = v_D \cdot |X| \quad (\text{III},1)$$

Or la vitesse de dépôt sec est liée à la taille des particules. Le calcul du flux pour un élément nécessite donc que soient déterminés:

- (1) un paramètre cernant au mieux la taille moyenne
- (2) un modèle de dépôt atmosphérique particulaire permettant de déterminer alors  $v_D$ .

(1): Nous avons déjà constaté, lors de l'étude des aérosols par impaction en cascade, que la répartition granulométrique des abondances élémentaires n'obéissait généralement pas à une loi gaussio-logarithmique. Aussi le choix du diamètre massique median comme paramètre pouvant décrire la taille moyenne des particules ne nous a-t-il pas semblé judicieux. Nous

avons préféré utiliser le diamètre moyen pondéré (D.M.P.) qui ne fait pas d'a priori sur la distribution. Le D.M.P. est calculé suivant la relation II,6 pour des particules dont la masse volumique est assimilée à  $2 \text{ g.cm}^{-3}$ . La valeur moyenne  $d_p^{**}$  (Tableau III,1) pour l'élément X sera la moyenne géométrique de l'ensemble des valeurs de D.M.P. calculées pour cet élément sur les différents échantillons et figurant dans les tableaux de l'annexe III.

	$n_i$ (valeurs)	$d_p^{**}$	$d_p^*$	$\sigma$ g
Na	32	1,98	2,80	1,95
Al	31	1,97	2,79	2,38
Fe	32	1,42	2,01	1,74
K	15	1,32	1,87	1,95
Mn	24	1,22	1,73	2,15
Zn	30	1,02	1,44	1,99
Cu	31	0,97	1,37	2,72
Cd	32	0,81	1,15	3,37
Pb	31	0,49	0,69	2,32

TABLEAU III,1: Diamètres moyens pondérés pour des particules

$$\rho_p = 1 \text{ g.cm}^{-3} (d_p^*) \text{ et } \rho_p = 2 \text{ g.cm}^{-3} (d_p^{**})$$

Le mouvement d'une particule dans l'air étant lié au produit  $\rho d_p^2$ , nous avons calculé, à partir de  $d_p^{**}$  les diamètres aérodynamiques équivalents  $d_p^*$ . Ils sont rassemblés dans le tableau III,1.

Nous considérons enfin que, même si l'échantillonnage est légèrement plus important sur la façade ouest du littoral, il reste globalement représentatif de l'ensemble du littoral - tous les sites ayant été étudiés et de nombreuses directions de vent prises en compte -. Dans ces conditions nous adopterons les valeurs de  $d_p^*$  trouvées, pour le calcul du flux moyen sur la zone marine de l'ensemble du littoral Nord - Pas de Calais.

(2): De nombreux modèles ont été proposés pour rendre compte de la retombée des aérosols. On considère généralement que, loin de l'interface, le transport se fait essentiellement par diffusion turbulente d'efficacité infinie (la concentration est constante en fonction de l'altitude). En se rapprochant de l'interface, le mécanisme turbulent cède progressivement le pas à un mode de transfert moléculaire. Dans sa phase ultime, le problème du transfert se trouve compliqué par la rugosité de l'interface. De plus, la rugosité, dans le cas d'une surface liquide comme la mer, n'est pas une donnée géométrique stable mais une variable fonction à son tour de la structure hydro et aérodynamique de la zone interfaciale (ondes de capillarité).

La vitesse de dépôt des particules atmosphériques sur la mer dépendra donc non seulement de leur taille et de leur densité mais encore de la vitesse du vent dans la zone de diffusion turbulente, de la température et de l'humidité relative de l'air, des caractéristiques géométriques des vagues etc... SEHMEL et SUTTER (1974) ont montré que pour les particules de diamètre supérieur à  $1 \mu\text{m}$ , la vitesse de dépôt s'accroît avec la taille des particules et la vitesse du vent alors que pour les particules submicroscopiques, la force de sustentation annulant progressivement les effets conjoints du mouvement brownien et de la diffusion turbulente, la vitesse de dépôt se stabilise autour de  $0,01 \text{ cm.s}^{-1}$ .

Parmi les différents modèles avancés pour prévoir la vitesse de dépôt sec d'une particule sur une surface liquide (SEHMEL et SUTTER, 1974, MOLLER et SHUMANN, 1970, SLINN et SLINN, 1981) nous avons choisi d'utiliser le plus récent. Dans ce modèle, les transports par diffusion turbulente et brownienne, l'éventualité de dépôt par impaction, l'accroissement de la taille de la particule au voisinage de l'interface sont pris en considération.

Jusqu'à une cote prise arbitrairement égale à 10 mètres et correspondant à la hauteur où sont réalisés les échantillonnages, l'atmosphère est dissociée en deux zones (Fig. III,1):

- la couche inférieure (encore appelée sous couche diffusive ou couche de dépôt) bornée par l'interface. La turbulence atmosphérique est supposée y avoir une influence négligeable sur le transport moléculaire. On admet que la particule acquiert dans cette couche où la tension de vapeur est saturante une taille maximale.

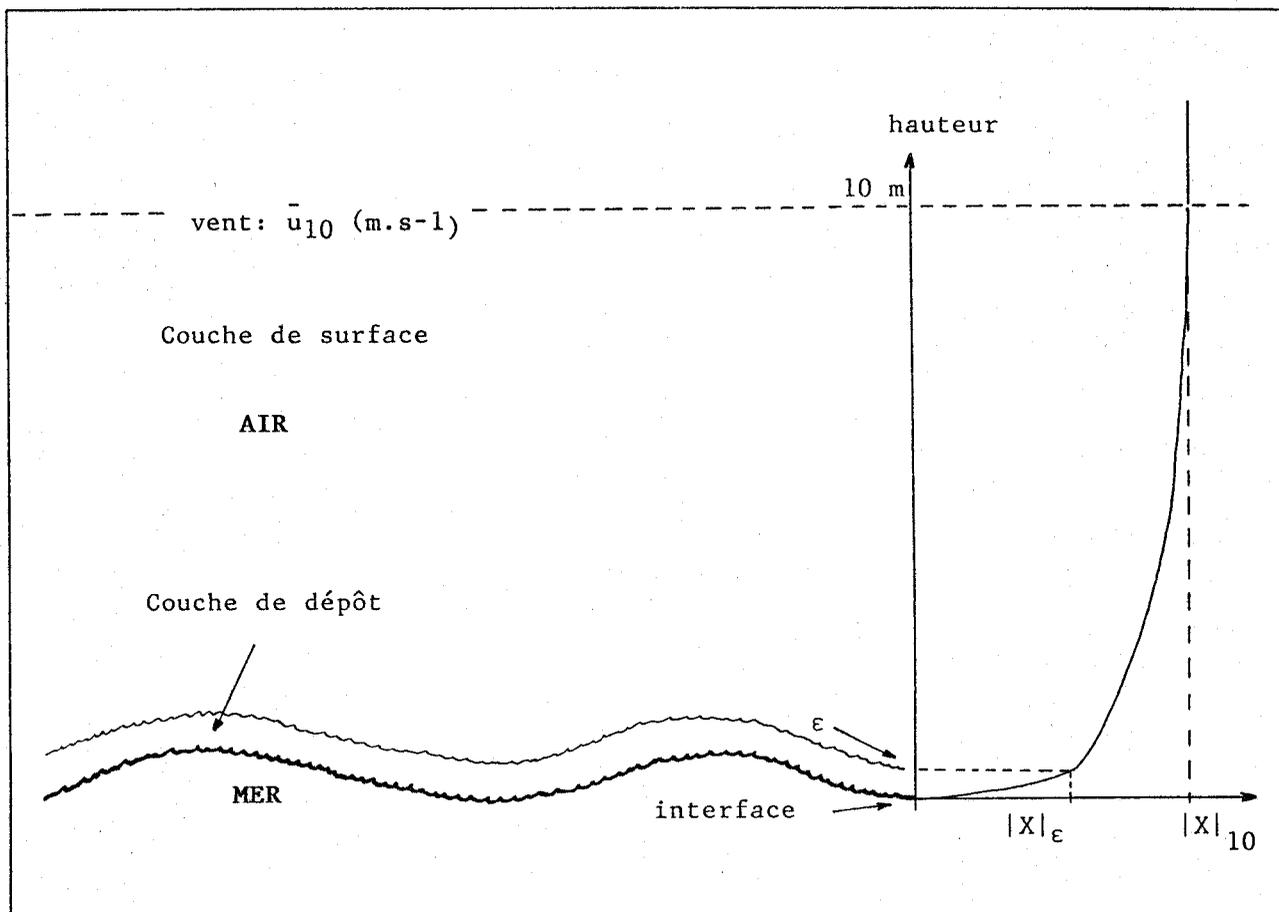


Figure III,1: Schéma du modèle à deux couches

- la couche supérieure (ou couche de surface) où la turbulence atmosphérique et la vitesse de chute sont supposées gouverner le transport particulaire.

Dans un plan de cote  $z$ , le flux  $\Phi$  de particules (compté positivement s'il est dirigé vers le bas) s'exprime selon:

$$\Phi = K' \frac{\partial |X|}{\partial z} + v_g |X| \quad (\text{III},2)$$

où  $|X|$  est la concentration de l'élément,  $K'$  la vitesse de transfert et  $v_g$  celle de sédimentation.

Le modèle à 2 couches peut alors être décrit de façon approchée par les équations:

$$\Phi_{10} = K'_S (|X|_{10} - |X|_\epsilon) + v_{gS} |X|_{10} \quad (\text{III},3)$$

$$\phi_{\epsilon} = K'_D (|X|_{\epsilon} - |X|_i) + v_{gD} |X|_{\epsilon} \quad (\text{III},4)$$

où les indices D et S sont affectés respectivement à la couche de dépôt et à la couche de surface, i à l'interface, 10 et  $\epsilon$  aux cotes supérieures des deux couches.

Le flux est constant à travers chaque couche. L'égalité des relations (III,3) et (III,4) conduit, en posant la concentration  $X_i = 0$ , à:

$$|X|_{\epsilon} = |X|_{10} \frac{K_S}{K_D + K'_S}$$

avec  $K_S = K'_S + v_{gS}$  et  $K_D = K'_D + v_{gD}$ .

En remplaçant  $|X|_{\epsilon}$  par sa valeur dans (III,4), il vient par identification à  $\phi_S = v_D |X|_{10}$

$$\frac{1}{v_D} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_S} - \frac{v_{gS}}{K_D K_S} \quad (\text{III},5)$$

Remarquons, dans cette expression, que les inverses des vitesses de transfert  $K'$  ou  $v_g$  étant assimilables à des résistances de transfert, la somme  $\frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_S}$  représente la résistance totale du milieu pendant le transfert de la particule de la cote 10 m à l'interface. D'autre part, nous constatons que si la sédimentation est le seul mode de transfert mis en jeu, la relation (III,5) vérifie bien  $v_D = v_g$

La détermination de la vitesse de dépôt selon (III,5) peut être faite une fois  $K'_S$ ,  $K'_D$  et  $v_g$  précisés. Les expressions choisies pour ces différentes vitesses sont:

$$K'_D = \frac{1}{\alpha} C_D \bar{u}_{10} |Sc^{-1/2} + 10^{-3/St}| \quad (\text{III},6)$$

où  $\alpha$  est la constante de VON KARMAN,  $C_D$  un coefficient de frottement pris égal à  $1,3 \cdot 10^{-3}$  (valeur calculée par KRAUSS (1972) pour des surfaces liquides),  $\bar{u}_{10}$  la vitesse moyenne du vent à 10 m de hauteur, Sc et St les nombres de SCHMIDT et de STOKES qui prennent en compte le transfert par diffusion et par impaction.

$$* K'_S = \frac{1}{1 - \alpha} C_D \bar{u}_{10}$$

$$* v_g = \frac{\rho_p g d_p^{*2}}{18\mu} C \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right) \quad (\text{III},7)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'air,  $\rho$  et  $\rho_p$  les masses volumiques respectives de l'air et de la particule (le terme  $\rho/\rho_p$  est négligeable devant 1) et  $C$  le coefficient de glissement de CUNNINGHAM déjà cité dans le chapitre II. Au vu de la gamme de taille des particules étudiées (entre 0,1 et 3  $\mu\text{m}$ ), le coefficient  $C$  a été calculé à l'aide de la relation:

$$C = 1 + \frac{2.1,257.l}{d_p^* (\mu\text{m})} = 1 + \frac{0,163}{d_p^* (\mu\text{m})}$$

avec  $l$ , libre parcours moyen des particules de gaz pris égal à 0,065  $\mu\text{m}$  à 25°C (FRIEDLANDER, 1977).

La figure (III,2) montre les variations de la vitesse de dépôt

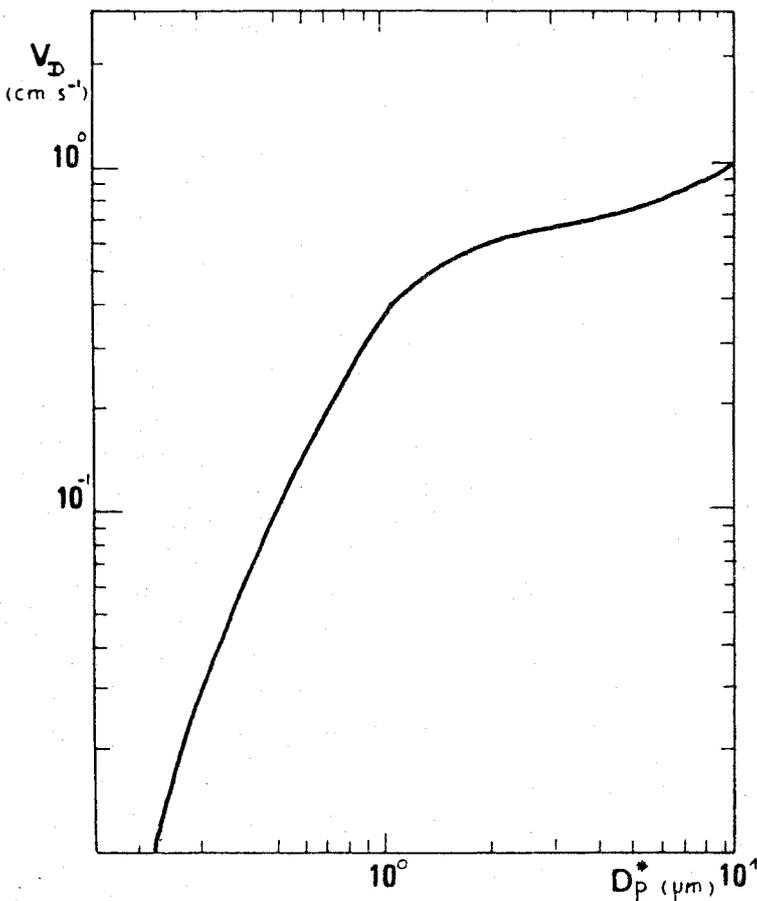


FIGURE III,2

en fonction du diamètre  $d_p^*$  de la particule. SLINN et SLINN (1981) ont adopté, pour cette représentation, une vitesse moyenne  $\bar{u}_{10}$  de 5  $\text{m.s}^{-1}$ , semblable à celle observée lors de nos échantillonnages et considéré que la particule était à sa taille maximale dans la couche de dépôt pour le calcul de  $K_D$  (FITZGERALD, 1975)

A partir du tableau (III,1), de la courbe  $v_D = f(d_p^*)$  et de la concentration moyenne  $|X|$  trouvée pour chaque élément sur les différents sites (Tableaux II,2 et II,6), nous avons alors pu déterminer le flux de retombées sèches  $\phi_S$ :  $\phi_S (\text{Kg.Km}^{-2}.\text{an}^{-1}) = 0,32.v_D (\text{cm.s}^{-1}).|X| (\text{ng.m}^{-3})$  (III,8), le facteur 0,32 prenant en compte les unités différentes utilisées.

	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	K
$v_D$ cm.s <sup>-1</sup>	0,65	0,64	0,60	0,17	0,49	0,42	0,50	0,56	0,57
FORT-MAHON	405 (298-473)	54 (34-73)	64 (41-77)	4,9 (0,7-16,7)	1,5 (0,2-2,4)	0,3 (0,0-0,8)	29 (11,0-41)	2 (1-3)	36 (19-48)
WIMEREUX	370 (254-459)	70 (44-93)	84 (55-101)	7,1 (1,0-23,7)	2,0 (0,3-3,2)	0,3 (0,0-0,7)	25 (10-34)	28 (12-36)	67 (37-86)
TARDINGHEN	317 (232-372)	60 (38-81)	76 (49-91)	8,1 (1,2-27,1)	2,0 (0,4-3,1)	0,3 (0,0-0,8)	30 (12-42)	26 (11-34)	22 (12-28)
GRAVELINES	322 (236-376)	76 (48-102)	154 (102-183)	12,5 (1,8-41,8)	5,4 (1,0-8,0)	0,2 (0,0-0,6)	46 (20-64)	6 (3-8)	84 (46-107)
BRAY-DUNES	445 (326-520)	102 (65-135)	163 (108-194)	14,1 (2,1-47,0)	4,8 (0,9-7,2)	0,6 (0,0-1,5)	38 (15-53)	7 (3-9)	/
LITTORAL	362 (246-458)	71 (40-106)	101 (50-164)	8,7 (1,0-39,0)	2,8 (0,3-6,4)	0,3 (0,0-0,7)	33 (11-55)	10 (2-33)	52 (19-102)

TABLEAU III,2: Flux de retombées sèches en Kg.Km<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. Les valeurs entre parenthèses représentent les flux calculés à partir des valeurs minimales et maximales de  $v_D$  et  $|X|$ .

Le tableau III,2 résume les flux ainsi calculés. La proportionnalité entre  $\emptyset$  et  $|X|$  fait que les remarques déjà faites lors de l'étude des concentrations sont ici les mêmes soit, pour l'essentiel:

- \* un apport atmosphérique marqué sur la façade Nord du littoral (notamment Bray-Dunes) aussi bien pour les éléments lithophiles (Al, Fe) que pour le plomb et le cadmium atmosphériques.
- \* un flux important de manganèse à Wimereux sensible jusque sur le site des deux Caps.
- \* deux sites -Fort Mahon plage et Tardingenhen - où l'influence anthropique reste faible.

## B) FLUX DE RETOMBEES GLOBALES

Nous avons estimé le flux de retombées sèches à partir d'un ensemble de données expérimentales (mesure des concentrations, détermination des spectres granulométriques de chaque espèce) et théoriques (modèle de

dépôt de SLINN). Ces dépôts ne constituent en fait qu'une partie des retombées atmosphériques. On estime même généralement que, dans les pays tempérés, où la hauteur pluviométrique annuelle est voisine de 1000 mm, une partie importante des retombées se fait par voie humide. Afin d'avoir une idée précise de la part respective prise par les dépôts secs et humides, nous nous sommes attachés à mesurer le flux global en collectant sur les mêmes sites, dans des récipients types jauge d'OWEN, à la fois les retombées sèches et humides par dépôt naturel en continu. En l'absence d'un appareil de prélèvement automatique (ouverture seulement en période pluvieuse), les retombées humides seront donc connues par différence.

119 échantillons ont ainsi été récupérés sur les différents sites depuis septembre 82 et soumis aux mesures de pH et de conductance ainsi qu'aux analyses des anions (chlorures, nitrates, sulfates et phosphates) et des métaux (Nous reportons en annexe les techniques de dosage utilisées). La filtration des eaux sur filtre cellulosique de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  nous permet de séparer les fractions considérées comme soluble et insoluble.

Ayant constaté, d'une part, que les hauteurs pluviométriques annuelles étaient bien réparties sur l'ensemble du littoral (entre 800 et 1050 mm), d'autre part, que le nombre des périodes de "sécheresse" (plus de 5 jours sans précipitation) était sensiblement le même quel que soit le site, nous avons estimé qu'il y avait une certaine uniformité dans l'espace et dans le temps nous autorisant à une comparaison précise des échantillons recueillis en chaque site.

### 1) L'acidité

Le problème des "pluies acides" est connu depuis quelques décennies. Il a pris, ces dernières années, une ampleur particulière, intervenant en partie dans la modification des équilibres des écosystèmes (notamment les lacs). Décelé dans plusieurs parties du monde (Scandinavie, Etats Unis et Canada, Europe Centrale), ce phénomène a progressé rapidement en Europe depuis l'Est. Il a récemment touché l'Allemagne (NÜRNBERG et al.- 1984 estiment à 450 000 et 280 000 tonnes les quantités annuelles d'acides sulfurique et nitrique retombant sur l'ensemble du territoire), la Suisse, et concerne depuis 1983, l'Est de la France. Il apparaît donc comme la conséquence d'un transport à longue distance d'aérosols contenant à leur source des espèces chimiques précurseurs d'acidité (oxydes de soufre, d'azote).

Il convient de remarquer que le terme de "pluies acides" est

impropre puisque les dépôts secs sont aussi déterminants que ceux qui se font sous forme dissoute. Les effets se portent notamment sur les matériaux (dégradation), les cultures (chute de rendement lorsque le pouvoir tampon du sol étant dépassé, Ca et Mg se trouvent lessivés) et la végétation (les dépôts d'aérosols sont plus importants en forêts qu'en espace ouvert). C'est ainsi que l'accumulation des dépôts acides conduit, avec de possibles effets de synergie, au dépérissement de certaines espèces (sapins, épicéas, ...).

De nombreuses données bibliographiques signalent que l'augmentation de l'acidification des précipitations est souvent corrélée à un accroissement des dépôts de sulfates et de nitrates. L'acide sulfurique et l'acide nitrique constituent en effet les stades ultimes de réactions très variées d'oxydation, par l'ozone ou par le radical OH<sup>•</sup>, de NO et NO<sub>2</sub> d'une part, du SO<sub>2</sub> émis directement ou résultant déjà de l'oxydation préalable de H<sub>2</sub>S ou du sulfure de carbone d'autre part. ZEPHORIS (1984) établit en particulier à partir d'un fichier de données sur les pluies en France entre 1977 et 1983 (réseau BAPHON) que l'importance relative de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> semble en augmentation dans les processus d'acidification des pluies durant cette période. Il note également que les petites précipitations (volume et/ou intensité faibles) constituent les événements les plus "réactifs" sur l'environnement et remarque que les spectres de fréquence de distribution du pH (et de la conductivité) sont différents suivant l'origine de la pluie: le pH moyen d'une pluie orageuse se situe entre 3,8 et 4,8, celui d'une pluie océanique entre 4,8 et 5,4.

Nous n'avions pas initialement pour but l'étude de l'acidité des pluies. Un travail soigneux au niveau de l'évènement météorologique (hauteur et nature de chaque précipitation, fréquence, intensité) et un autre procédé d'échantillonnage auraient été alors nécessaires. Par ailleurs le choix du pH comme témoin de l'acidité anthropique peut être avantageusement remplacé par la mesure des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou/et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En fait, nous avons suivi l'acidité pour pouvoir comparer d'une part les sites entre eux, d'autre part ces valeurs à quelques données bibliographiques.

Les valeurs du pH sont, tous sites confondus, comprises entre 3 et 7,5. Les courbes de fréquences cumulées (Fig. III,3) semblent établir la prépondérance de deux types distincts de pluie dont l'acidité voisinerait pour l'un pH 4, pour l'autre pH 6,5. Globalement, il apparaît que 50% des précipitations sont à des pH inférieurs à 5,0 à Fort Mahon Plage, à 5,3 à Wimereux et Gravelines et à 5,6 à Tardinghen. Nous constatons d'une part,

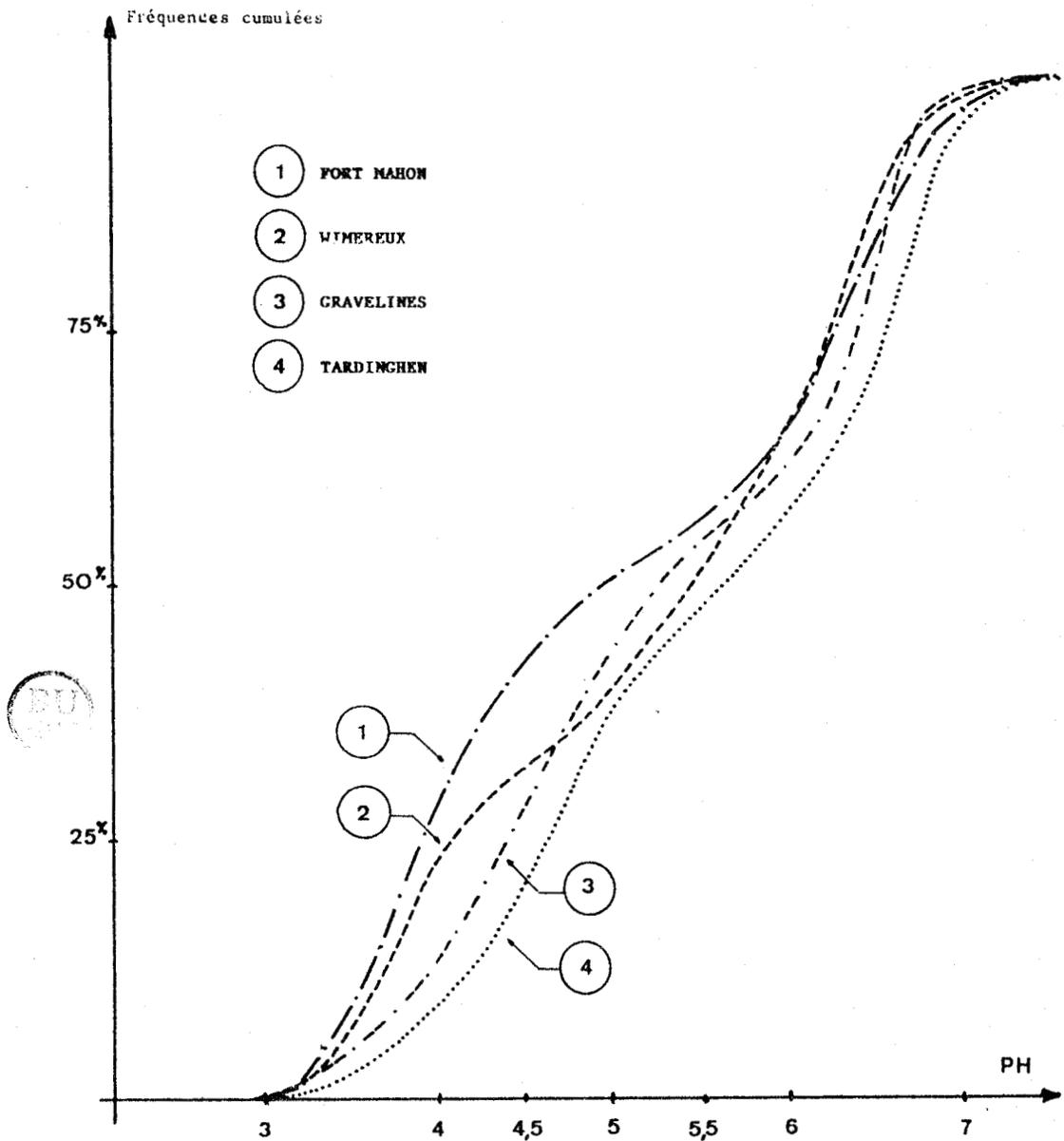


FIGURE III,3: Distribution des fréquences cumulées des pluies suivant le pH

que ces valeurs ne sont pas celles que nous aurions pu attendre, au vu des données bibliographiques, pour une région à vocation plutôt industrielle (pluies à faible pH) et qu'elles ne présentent pas d'autre part de différences très significatives d'un site à l'autre, évoluant même dans un sens peu prévisible. Ainsi s'il est conforme de trouver des valeurs de pH plus élevées à Tardinghen, site abrité des zones industrielles voisines

par le relief des caps Blanc-Nez et Gris-Nez, il n'en est plus de même pour le site rural de Fort Mahon, où le pH "moyen" trouvé y est plus faible qu'à Wimereux, site reconnu pour être perturbé par l'activité de Boulogne. En réalité, l'emplacement de la jauge de prélèvement à Fort Mahon Plage est tel que l'influence marine, qui tend à élever le pH, est moins forte qu'à Wimereux en même temps que l'influence terrigène y est plus marquée (les teneurs en aluminium, élément possédant un caractère acide, y sont plus grandes). Cette influence marine continue de s'atténuer en pénétrant à l'intérieur des terres: c'est ainsi que le pH moyen des eaux de pluie observé à 20 km de Fort Mahon Plage n'est plus que de 4,7 (Abbeville, ZEPHORIS 1984). EDGERTON et al. (1981) ont par ailleurs montré que la composition chimique des eaux de pluie était, en Floride, dominée par les constituants majeurs de l'eau de mer pour des sites de prélèvements situés à moins de 5 km de la côte. Nous sommes donc amenés à penser, à partir des valeurs de pH que nous avons trouvées, que l'influence due à la proximité plus ou moins immédiate du front de mer est essentielle et qu'elle tempère, voire "neutralise" l'effet des activités anthropogéniques.

## 2) La conductivité, les anions majeurs

L'étude de la conductivité, souvent couplée à celle de l'acidité, témoigne de la charge minérale de l'eau recueillie. Nous avons donc analysé parallèlement les anions chlorure, sulfate, nitrate et phosphate, tous éléments devant permettre de mieux évaluer la part prise par les influences anthropiques et marines dans les retombées.

Nous avons reporté (Tableau III,3) les teneurs minimales et maximales trouvées pour la conductivité et les différents anions, ainsi que la concentration moyenne calculée pour chaque site, puis pour l'ensemble du littoral. Nous y avons fait figurer les concentrations massiques en  $\text{Na}^+$ , afin d'évaluer l'influence marine dans l'hypothèse où tout le sodium analysé a bien une origine marine.

Compte tenu de la faible acidité des eaux recueillies et donc de la petite participation des ions  $\text{H}^+$  à la conductivité des solutions (environ 10%), on constate que les pluies sont riches en sels ioniques. Rappelons qu'une eau désionisée, en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, possède une conductivité voisine de 1  $\mu\text{S.cm}$ . Cette charge ionique est maximale pour le poste de Wimereux (Fig. III,4). Ce maximum, lié aux concentrations élevées en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  est attribuable essentiellement à l'influence marine plus nette sur ce site: en effet, parmi les cinq postes de

	Fort-Mahon	Wimereux	Tardinghen	Gravelines	Bray-Dunes
conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	106,2 (32 - 181)	362 (89 - 675)	148,9 (46 - 228)	125,5 (46 - 315)	164,5 (33 - 464)
$ \text{Na}^+  \text{mg/l}$	11,9 (0,5 - 74)	17,6 (4,6 - 72)	9,5 (3,7 - 27,6)	9,3 (1,84 - 24,5)	6,1 (1,17 - 18,7)
$ \text{Cl}^-  \text{mg/l}$	25,2 (4,7 - 79)	56,0 (23 - 145)	29,1 (15,2 - 43,8)	30,1 (7 - 84)	27,5 (15,4 - 55)
$ \text{SO}_4^{--}  \text{mg/l}$	3,05 (0 - 20,1)	14,15 (2,3 - 26,3)	5,2 (0 - 12,5)	4,9 (0 - 23)	6,95 (1,4 - 12,9)
$ \text{NO}_3^-  \text{mg/l}$	2,56 (1,1 - 9,3)	3,99 (0 - 10,6)	3,76 (0,93 - 6,07)	4,39 (0,66 - 9,97)	5,05 (0,8 - 11,5)
$ \text{PO}_4^{---}  \text{mg/l}$	0,05 (0 - 0,20)	0,21 (0,03 - 0,44)	0,14 (0,04 - 0,42)	0,09 (0,02 - 0,19)	0,15 (0,01 - 0,27)

TABLEAU III,3: Conductivité et concentrations moyennes annuelles des différents anions. Les valeurs extrêmes figurent entre parenthèses.

prélèvement choisis, il est le seul à être non seulement près du front de mer, mais encore exposé directement aux vents dominants maritimes du sud-ouest. Pour les autres sites, les valeurs des concentrations d'anions ou des conductivités n'évoluent guère plus que d'un facteur 2, mettant en évidence un niveau de contamination en ces anions sensiblement constant sur tout le littoral, accentué à Bray-Dunes et minimisé à Fort Mahon Plage ou sur le site protégé de Tardinghen.

Il est reconnu que des teneurs élevées en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et  $\text{NO}_3^-$  souvent associées à une acidité prononcée des pluies, caractérisent les zones urbaines et industrielles. Afin de pouvoir apprécier sur les différents sites de prélèvement l'importance de cette influence anthropogénique, notamment en ce qui concerne les anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{--}$ , nous avons calculé les rapports  $|\text{Cl}^-|/|\text{Na}^+|$  et les enrichissements E pour nous affranchir de l'in-

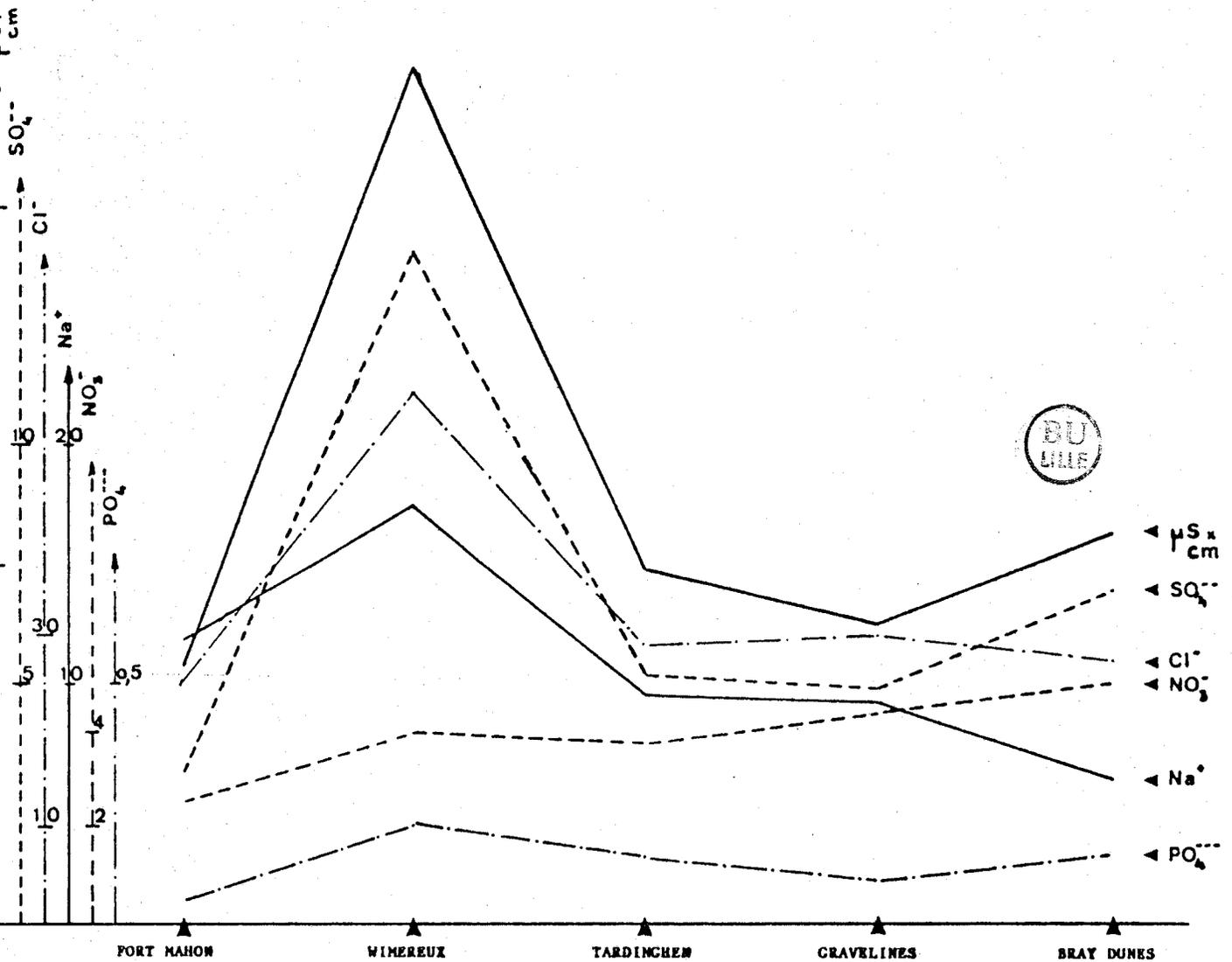


FIGURE III,4: Valeurs moyennes de la conductance ( $\mu\text{S.cm}$ ) et des concentrations ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) pour les échantillons recueillis sur les différents sites.

fluence marine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III,4. On constate que les valeurs de  $|\text{Cl}^-|/|\text{Na}^+|$  évoluent de 2,1 (Fort Mahon) à 4,5 (Bray-Dunes) et restent distinctes de 1,8, rapport des teneurs de ces éléments dans l'eau de mer. Elles sont supérieures aux valeurs proposées par PEIRSON et al. (1974) qui sont comprises entre 1,7 et 2,2 pour différents sites en bordure de la mer du Nord ou celles de PHILIPPO et KLESZCZ (1978) pour l'ensemble de la région Nord - Pas de Calais (1,85 et 2 pour quelques

	Fort-Mahon	Wimereux	Tardinghen	Gravelines	Bray-Dunes
$Cl^-/Na^+$	2,12	3,82	3,06	3,24	4,51
$E_{Cl^-}$	0,2	0,8	0,7	0,8	1,5
$E_{SO_4^{--}}$	-0,1	1,8	0,9	0,8	2,9
$E_{NO_3^-}$	2,4	2,5	5,2	6,4	11,9
$E_{PO_4^{---}}$	0	1,2	1,8	0,8	3,6

TABLEAU III,4: Valeurs du rapport  $|Cl^-|/|Na^+|$  et des enrichissements E normés au sodium  

$$(E = \frac{(|X|/|Na^+|)_{pluie}}{(|X|/|Na^+|)_{mer}} - 1)$$

prélèvements ponctuels). Dans ces conditions, l'excès trouvé en ions  $Cl^-$  sur chaque site se traduit par une valeur du facteur d'enrichissement positive ( $0,2 < E < 1,5$ ) et met en évidence la part importante prise par les influences terrigènes et surtout industrielles dans les retombées atmosphériques sur le littoral (de 15% à Fort Mahon à 44% à Wimereux et 60% à Bray-Dunes).

L'évolution des facteurs d'enrichissement en ion  $SO_4^{--}$  est parallèle à celle de  $Cl^-$ , quoique plus marquée ( $-0,1 < E < 2,9$ ). Notons que ces valeurs ont été calculées compte tenu des processus naturels d'enrichissement en sulfate des aérosols marins afin de ne pas surestimer la contribution due à la pollution atmosphérique (cet enrichissement est connu être de 15%). Dans ces conditions, l'importance des retombées de sulfates qui ne sont pas d'origine marine varie de 45 à 75% à l'exception du site de FortMahon. Par ailleurs, la concentration moyenne observée sur le littoral ( $6,6 \text{ mg } SO_4^{--} \cdot \ell^{-1}$ ) est en accord avec l'évolution constatée par WALLEN (1980) entre 1950 et 1976, les concentrations de sulfates ayant doublé durant cette époque dans le nord-ouest de l'Europe (de  $2,3$  à  $4,5 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$ ). Remarquons qu'entre 1977 et 1983, ZEPHORIS (1984) mesure respectivement des teneurs de  $5,4 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$  et  $6,4 \text{ mg} \cdot \ell^{-1}$  pour des pluies de type océanique ou orageux en France.

Nos valeurs sont aussi en accord avec la gamme de concentrations trouvée en 1980 sur des sites côtiers néerlandais (de 5,4 à 6,9 mg  $\text{SO}_4^{--} \cdot \ell^{-1}$ ).

Enfin la distribution dans le temps des apports en sulfate se caractérise par une augmentation légère durant les mois de novembre et décembre 1982 (en accord avec l'accroissement connu des émissions de  $\text{SO}_2$  l'hiver) et une autre beaucoup plus nette l'été. Ce dernier phénomène est d'autant plus surprenant que les sulfates se déposent préférentiellement par voie humide et que les précipitations ont été rares durant les mois d'été (GEORGII et al., 1984 estiment que la part des retombées humides de sulfate est comprise entre 70 et 90% du dépôt total). Afin d'expliquer cette augmentation, nous pouvons supposer que les processus d'oxydation photochimique de  $\text{SO}_2$  sont plus rapides l'été, et remarquer d'autre part que les vents d'origine marine ont été peu fréquents durant cette période, favorisant ainsi les apports anthropiques.

Enfin, en ce qui concerne les éléments nutritifs ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{--}$ ) les retombées les plus importantes sont observées en octobre et en novembre et surtout entre le 15 mars et le 15 mai, parallèlement au regain des activités agricoles (épandage d'engrais). Si Bray-Dunes reste le site où les facteurs d'enrichissement sont les plus élevés, on remarque que les enrichissements pour  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{--}$  deviennent relativement importants à Tardinghen, le poste de prélèvement étant implanté en site rural.

Par ailleurs, les retombées moyennes sur le littoral (3,9 mg  $\text{NO}_3^- \cdot \ell^{-1}$  et 0,13 mg  $\text{PO}_4^{--} \cdot \ell^{-1}$ ) sont légèrement supérieures à celles observées dans les pays voisins, notamment en ce qui concerne les nitrates (entre 0,9 et 3,8 mg  $\text{NO}_3^- \cdot \ell^{-1}$  en Allemagne, entre 2,2 et 3,5 mg  $\cdot \ell^{-1}$  en Hollande -PERSEKE et al., 1981). Par contre elles s'insèrent entre 2,9 et 4,6 mg  $\cdot \ell^{-1}$ , valeurs respectivement trouvées en France pour des pluies océaniques et orageuses.

En conclusion, nous avons rassemblé, pour ces anions, dans le tableau (III,5) les flux exprimés en  $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$ . Comme nous avons mis en évidence une influence marine non négligeable et que 80% de ce type de contribution sont généralement perdus dans les dix premiers kilomètres (AYERS, 1981) il apparaît que ces chiffres seront très sensibles à l'emplacement du poste de prélèvement. Aussi nous avons choisi, à partir des teneurs en  $\text{Na}^+$ , de nous affranchir de cette composante marine pour évaluer les apports terrigènes et anthropiques (chiffres entre parenthèses dans le tableau III,5). Enfin, en comparant entre eux les flux de  $\text{Cl}^-$ ,

	Fort-Mahon	Wimereux	Tardinghen	Gravelines	Bray-Dunes
Na <sup>+</sup>	12200	13700	7500	7500	4900
Cl <sup>-</sup>	25900 (3900)	43600 (19000)	23100 (9500)	24300 (10800)	22200 (13400)
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	3100 ( - )	11000 (7000)	4100 (1900)	4000 (1800)	5600 (4200)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2630 (1850)	3100 (2230)	2980 (2500)	3550 (3070)	4080 (3760)
PO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	56	166	111	74	121

TABLEAU III,5: Flux des retombées en Na<sup>+</sup> et en anions en kg.km<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup> Les chiffres entre parenthèses reflètent la part qui n'est pas d'origine marine.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, on constate que pour tous les sites, Cl<sup>-</sup> est l'anion prépondérant (les importances relatives sont en moyenne respectivement de 67%, 16% et 17%). Cette répartition se différencie à priori de celle observée par PERSEKE (1982) (respectivement 20%, 25% et 55%) dans les retombées humides sur plusieurs sites en Allemagne. En réalité, pour que nos résultats, qui prennent en compte à la fois les retombées sèches et humides, soient compatibles, il suffit d'imaginer que Cl<sup>-</sup>, et à un degré moindre NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se déposent préférentiellement par voie sèche, c'est à dire que le temps de résidence de ces ions dans l'atmosphère doit obéir à l'ordre Cl<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>--</sup>. Or il est connu que SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, contrairement à Cl<sup>-</sup>, existe essentiellement associé à des particules de très petite taille, ce qui tend à accroître son temps de résidence. Par ailleurs MULLER et al. (1981) a bien établi que ces temps étaient respectivement pour Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>--</sup> de 2,1; 2,4 et 2,9 jours.

### 3) Les métaux

L'analyse des histogrammes établis pour chaque métal sur les différents sites (µg/jour en fonction du temps) fournit peu de données significatives. Exception faite pour le sodium dont les teneurs, intimement

liées aux conditions atmosphériques, fluctuent largement, les retombées des autres métaux ne s'effectuent pas selon les rythmes saisonniers. Tout au plus, peut-on noter une augmentation de zinc et de cuivre durant l'été sur les sites de FORT MAHON, WIMEREUX et TARDINGHEN et celle d'aluminium entre les mois de janvier et de mai 1983 sur l'ensemble du littoral. Par ailleurs, l'élévation des teneurs en plomb, mise quelquefois en évidence en période hivernale, reste ici masquée; les retombées de ce métal sont assez régulières sur la majeure partie de l'année et seulement en retrait durant l'été: cette observation peut surprendre dans la mesure où les sites de prélèvements sont situés dans des régions touristiques où les teneurs en plomb atmosphérique issu de l'essence doivent donc s'accroître l'été.

Enfin les extrema remarquables pour le manganèse sur le site de WIMEREUX, et qui sont liés à la proximité d'une unité de production de ferro-manganèse, sont imputables soit à une accumulation locale des particules due à l'absence prolongée de vent (début novembre 1982), soit paradoxalement à l'existence de vents forts ( $> 10$  m/s) de secteur Sud-Sud Ouest.

Conjointement à l'analyse des retombées, nous avons étudié la répartition des métaux dans les phases solides et liquides. En effet, la connaissance des fractions solubles et insolubles apporte des éléments indispensables à l'étude de l'assimilation des retombées métalliques par la biomasse. Les pourcentages de matière dissoute figurent pour chaque site dans le tableau (III,6) (chiffres entre parenthèses) et ils sont comparés (Tableau III,7) aux valeurs de CAMBRAY et al., 1979 et de PATTENDEN et al. (1982). Nos résultats restent sensiblement constants sur l'ensemble du littoral, avec une faible tendance à trouver des fractions dissoutes minimales en zone rurale (Pb, Cu, Zn et Al à Tardinghen) et maximales sur les sites industriels (Cd, Cu, Zn à Bray-Dunes, Al et Fe à Gravelines). Bien que ces observations s'opposent à celles d'autres chercheurs pour qui les fractions insolubles en Pb et en Fe seraient plus importantes en zones polluées (le phénomène de wash-out ayant une importance particulière dans ces zones), elles sont par contre en accord avec les évolutions de pH constatées (l'accroissement de la fraction insoluble à Tardinghen est corrélé à l'augmentation du pH). Exception faite pour le sodium, exclusivement sous forme dissoute, les métaux existant préférentiellement

	Fort-Mahon	Wimereux	Tardinghen	Gravelines	Bray-Dunes
Pb	11,3 (23 %)	13,5 (31 %)	5,6 (21 %)	11,2 (24 %)	9,0 (25 %)
Cd	0,50 (60 %)	0,46 (72 %)	0,27 (73 %)	0,90 (53 %)	1,37 (78 %)
Cu	16,2 (66 %)	15,8 (76 %)	6,1 (63 %)	6,3 (75 %)	15,9 (94 %)
Zn	44,3 (79 %)	51,3 (83 %)	20,6 (68 %)	55,6 (85 %)	39,3 (87 %)
Al	461 (2,1 %)	433 (1,8 %)	288 (1,7 %)	306 (4 %)	360 (3,8 %)
Fe	209 (3,2 %)	304 (2,4 %)	211 (3,2 %)	355 (4,8 %)	587 (4,6 %)
Na	12200 (99,4 %)	13700 (100 %)	7500 (99,8 %)	7500 (99,7 %)	4900 (99,5 %)
Mn	14,1 (49 %)	526 (65 %)	53,5 (69 %)	20,6 (65 %)	49,0 (63 %)

TABLEAU III,6: Flux des retombées métalliques globales en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Les valeurs entre parenthèses sont relatives aux pourcentages dissous.

en solution sont par importance croissante, respectivement Mn, Cd, Cu et Zn; inversement, Fe et Al se trouvent dans la phase solide. Des comportements analogues peuvent être observés dans les résultats d'autres auteurs (CAMBRAY et al., 1979, PATTENDEN et al., 1982, LINDBERG et HARRISS, 1983) à deux exceptions près:

\* les proportions de fer et d'aluminium solubilisés sont très faibles sur le littoral. Outre le fait que ces métaux existent principalement sous forme de grosses particules, nous attribuons ce phénomène au pH relativement élevé déjà signalé dans nos échantillons. Nous avons d'ailleurs relevé à l'occasion de prélèvements ponctuels de pluie de pH inférieur à 4,5 entre

	Nos résultats	Cambray	PATTENDEN
Pb	21 % - 31 %	31 % - 88 %	93 %
Cd	53 % - 78 %	-	80 %
Cu	63 % - 94 %	35 % - 76 %	96 %
Zn	68 % - 87 %	34 % - 95 %	97 %
Al	1,7 % - 4 %	18 % - 23 %	32 %
Fe	2,4 % - 4,8 %	5 % - 40 %	27 %
Na	99,4 % - 100 %	97 % - 100 %	99 %
Mn	49 % - 69 %	34 - 86 %	70 %

TABLEAU III,7: Pourcentage des retombées des métaux à l'état dissous.

16 et 71% d'aluminium et entre 9 et 74% de fer à l'état dissous.

\* la fraction de plomb solubilisé est également très faible. Outre les raisons de pH invoquées précédemment, (la fraction soluble diminue généralement si le pH augmente), nous pensons que les teneurs élevées en phosphate contribuent à la précipitation du cation sous la forme, par exemple, de  $Pb(HPO_4)$  ( $pK_s=10,6$ ). Il est connu par ailleurs (TER HAAR et BAYARD, 1971) qu'environ 20% du plomb existe dans les aérosols "agés" sous forme de  $PbO$  insoluble. L'espèce  $PbCO_3$ , assez répandue, est également peu soluble.

Les retombées métalliques sèches et humides sont exprimées en  $kg.km^{-2}.an^{-1}$  (Tableau III,6) et comparées (Tableau III,8) aux flux observés ces dernières années en Allemagne, en Angleterre ou dans d'autres pays limitrophes de la mer du Nord. Les chiffres sont du même ordre de grandeur,

	Nos Résultats	Mer du Nord (CAMBRAY et al., 1979)	Grande-Bretagne (sites non urbains)	Allemagne ROHBOCK, 1982 (NURNBERG et al., 1984)*
Pb	5,6 - 13,5	11,0	16,0 - 45	12 - 58 (10 - 24)*
Cd	0,3 - 1,4	-	< 10	0,4 - 1,5 (0,2 - 0,7)*
Cu	6,1 - 16,2	10,5	9,8 - 48	(2,3 - 8,5)*
Zn	20,6 - 55,6	31	49 - 120	(12 - 71)*
Al	288 - 461	290	-	-
Fe	211 - 587	195	140 - 770	110 - 550
Mn	14,1 - 53,5 (526)	7,7	-	9 - 26

TABLEAU III,8: Flux des retombées métalliques en différents sites, exprimés en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ .

accréditant l'hypothèse pour ces métaux d'un flux de retombées sensiblement uniforme sur l'Europe du Nord-ouest. En réalité, la situation dans un voisinage plus ou moins proche des différentes sources d'émission peut conduire localement selon les conditions météorologiques, à des flux nettement supérieurs à cette moyenne, comme nous avons pu le constater pour le manganèse sur le site de WIMEREUX. ( $526 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ )

A partir des flux mesurés sur chaque site, différentes remarques peuvent être faites:

- \* les flux d'aluminium d'une part, de plomb, cuivre et zinc d'autre part semblent relativement importants à Fort Mahon comparative-ment à ceux observés sur des sites beaucoup plus proches des zones industrielles. Ceci doit être lié à la situation particulière du poste de prélèvement: d'une part il est plus éloigné que les autres des zones sableuses. L'influence terrigène (sols argileux) y est donc plus marquée en ce qui concerne l'aluminium, ce qui minimise du même coup la part des apports anthropiques

industriels en Pb, Cu et Zn comme le montre les valeurs des enrichissements (Tableau III,9). D'autre part, ce poste est le moins isolé des 5 et l'influence d'activités domestiques proches pourrait expliquer, notamment pour le cuivre et le zinc, l'importance de ces flux pour une zone considérée à priori comme typiquement rurale. Remarquons, cependant, que nous avons déjà noté, pour le zinc, des concentrations relativement importantes dans les aérosols (étude par filtration totale). Or dans ce cas, le poste de prélèvement est beaucoup plus éloigné des habitations. Il nous paraît donc plus vraisemblable d'envisager comme précédemment, pour ce métal, des émissions au sud de Fort Mahon (secteur 150-210°).

	Fort-Mahon	Wimereux	Tardinghen	Gravelines	Bray-Dunes
E <sub>Pb</sub>	152	194	121	228	156
E <sub>Cd</sub>	440	430	380	1190	1550
E <sub>Cu</sub>	51	53	30	29	64
E <sub>Zn</sub>	111	137	82	210	126
E <sub>Fe</sub>	-0.3	0.1	0.2	0.9	1.7
E <sub>Mn</sub>	1.6	103	15	5	11

TABLEAU III,9: Valeurs des enrichissements E (normés à l'aluminium).

\* la forte influence marine mise en évidence sur le site de Wimereux par les flux élevés de  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$  et  $Na^+$  ne semble pas être corrélée à des retombées spécifiques de métaux-traces d'origine marine sur ce site. En effet, les flux relativement importants trouvés pour Mn, Zn et Pb ont d'autres causes: les poussières de manganèse en provenance de Boulogne et résultant soit des coulées d'acier, soit du traitement physique du produit fini (ferro-manganèse) parviennent sur le site sous l'influence

de vents de mer (secteur Sud ouest) mais sans avoir connu d'"histoire" marine. Ces poussières se déposent rapidement ( $527 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à 5 km de la source,  $53,5 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à 17 km,  $16 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  à 35 km). Ces mêmes vents peuvent expliquer également une partie des retombées du plomb, légèrement plus importantes à Wimereux que sur les autres sites et qui seraient émises soit par la zone industrielle, soit plus vraisemblablement par le trafic automobile de Boulogne. Rappelons enfin, pour minimiser toute influence marine dans un apport spécifique de métaux-traces que plomb et zinc sont en concentration prépondérante pour ce site (analyse d'aérosols après filtration totale) pour des vents de secteur  $50-110^\circ$ , donc terrestres.

Seul le cuivre pourrait, parmi ces métaux, avoir une origine partiellement marine, comme le suggère l'Analyse Factorielle des Correspondances avec la mise en évidence d'une corrélation sodium-cuivre pour les particules de taille supérieure au micron. Nous montrerons cependant, dans le paragraphe suivant, que le flux d'émission par la mer est très faible et qu'il ne peut justifier le flux élevé de cuivre sur le site de Wimereux.

\* Les valeurs des flux de retombées et des enrichissements calculées pour Tardinghen montrent que le site protégé des deux Caps est, parmi les zones étudiées, la moins contaminée, exception faite pour le manganèse (au demeurant peu toxique). Inversement, les flux sont approximativement multipliés par un facteur 2 pour les sites de Gravelines et de Bray-Dunes qui entourent l'agglomération de Dunkerque et son complexe industriel. Si on remarque que sont admises comme tolérables, en Allemagne, pour les cultures maraichères et fruitières, des retombées en plomb et cadmium respectivement de 90 et  $1,8 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  (NÜRNBERG et al., 1984), on constate que les flux en cadmium semblent importants autour de Dunkerque; ceci devrait nécessiter une étude plus précise quant à la localisation des sources. Enfin, entre ces deux sites, les flux sont plus élevés à Bray-Dunes, ce qui est en accord avec, d'une

part la prédominance locale des vents de secteur Sud-ouest sur ceux de secteur Nord-est, et d'autre part une très probable influence anthropique d'origine belge (KRETZCHMAR et COSEMANS, 1979). Seuls le plomb et surtout le zinc échappent à cette règle, laissant supposer que l'influence d'autres sources anthropiques viennent se superposer sur ce site à celles de Dunkerque, ces sources devant être plus proches de Gravelines (pour que les retombées soient nettement différentes entre les deux sites) et situées dans le secteur Sud-ouest. L'analyse des matrices des coefficients de corrélation corrobore l'existence de ces sources: mis à part la corrélation Fe-Al quasi générale sur le littoral, nous avons mis en évidence 11 corrélations (valeur significative à 0,1% de risque d'erreur) à Bray-Dunes contre 6 à Gravelines (Tableau III,10). Parmi ces corrélations, 2 sont identiques (Mn-Cu, Mn-Al). Ceci est peu compatible avec des sources d'émission communes pour ces deux sites.

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
Pb	100							
Cd	-2	100						
Cu	97	-21	100					
Zn	93	43	83	100				
Al	90	63	66	97	100			
Fe	87	84	91	80	90	100		
Na	16	6	37	75	80	68	100	
Mn	92	30	95	30	93	79	50	100

**Bray-Dunes**

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
Pb	100							
Cd	58	100						
Cu	52	67	100					
Zn	48	77	-5	100				
Al	-21	42	38	13	100			
Fe	13	19	-30	34	90	100		
Na	-24	1	52	-23	-26	-52	100	
Mn	28	40	89	70	77	75	42	100

**Gravelines**

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
Pb	100							
Cd	42	100						
Cu	15	16	100					
Zn	30	55	15	100				
Al	57	14	30	45	100			
Fe	75	5	12	47	94	100		
Na	-43	13	28	-42	-3	-17	100	
Mn	89	27	-64	-12	1	8	-41	100

**Tardinghen**

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
Pb	100							
Cd	13	100						
Cu	43	82	100					
Zn	-11	91	94	100				
Al	55	18	-13	78	100			
Fe	59	20	-30	32	75	100		
Na	67	25	6	73	48	21	100	
Mn	52	84	2	38	59	13	8	100

**Wimereux**

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
Pb	100							
Cd	93	100						
Cu	65	78	100					
Zn	79	53	93	100				
Fe	-11	-39	21	55	100			
Al	65	33	81	51	90	100		
Na	-12	-45	71	71	85	46	100	
Mn	75	25	41	83	81	66	-11	100

**Fort-Mahon**

VALEURS SIGNIFICATIVES à 0,1% du coefficient de corrélation (test r)	
BRAY-DUNES	r > 0,82
GRAVELINES	r > 0,65
TARDINGHEN	r > 0,80
WIMEREUX	r > 0,65
FORT MAJON	r > 0,53

TABLEAU III-10: Matrices des coefficients de corrélation(x100)

Nous avons donc entrepris un travail complémentaire sur les retombées atmosphériques dans l'agglomération de Calais; deux sites ont été choisis, l'un dans la ville même (antenne locale de l'Université des Sciences et Techniques et que nous appellerons Calais U.E.R.), l'autre plus excentré (7 km à l'E/NE) dans la zone protégée du Fort Vert. Nous avons reporté dans le tableau III,11 les concentrations moyennes obtenues pour les différents anions ainsi que les enrichissements correspondants, en regard des sites voisins de Tardingenhen (situé à 23 km à 245°) et de Gravelines (18 km à 65°). Dans le Tableau III,12 figurent les flux des métaux et les enrichissements.

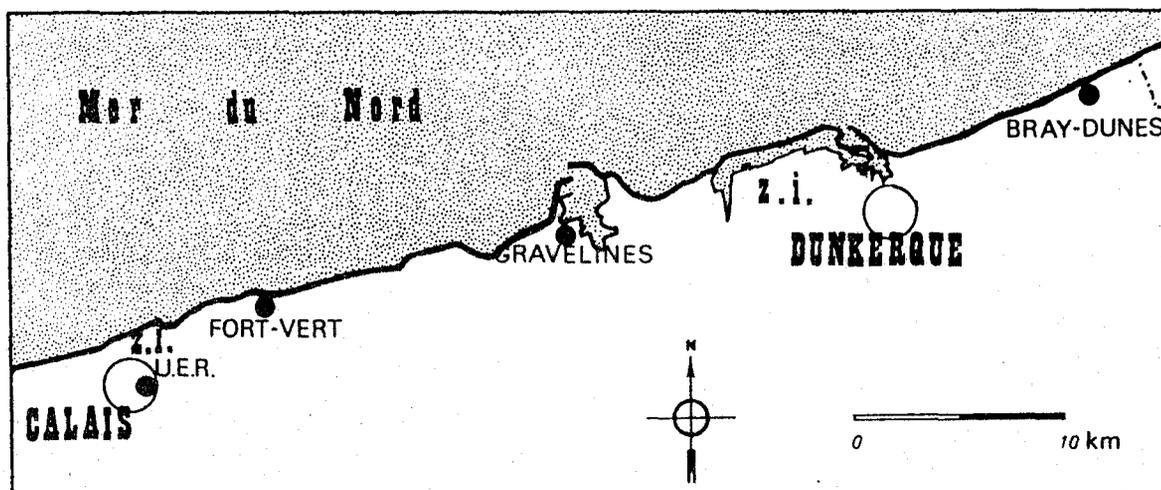


FIGURE III-5

L'étude comparée de la conductance moyenne des eaux recueillies à Tardingenhen, Calais et Gravelines montre une certaine uniformité, la légère déficience en chlorures sur le site de Calais étant compensée par une augmentation des teneurs en sulfates et nitrates. En étudiant ces résultats sur une plus petite échelle, nous observons des différences plus marquées entre les sites de Calais U.E.R. et Calais Fort Vert. Si les teneurs plus importantes en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sur ce dernier site traduisent bien sa plus grande proximité du bord de mer, les valeurs légèrement supérieures qui y sont

trouvées pour  $E_{Cl^-}$ ,  $E_{SO_4^{--}}$  et  $E_{NO_3^-}$  et qui nous affranchissent de cette influence marine, montrent que ce site reste sous une influence anthropique liée en partie au complexe dunkerquois dont le site du Fort Vert reste assez proche (25 km). A l'opposé, les teneurs plus importantes trouvées sur le site Calais U.E.R. pour le plomb, et dans un degré moindre pour le cadmium, doivent être attribuées à l'activité urbaine de Calais. Le même argument peut être avancé pour le cuivre et le zinc. Cependant nous pensons que ces deux derniers éléments doivent être aussi émis, en proportion importante par la zone industrielle de Calais, située entre la ville et Gravelines. Ceci expliquerait que les flux de cuivre et de zinc soient,

	Conductivité µ S.cm	sodium mg/l	chlorures mg/l	sulfates mg/l	nitrates mg/l	phosphates mg/l	$(Cl^-)/(Na^+)$	$E_{Cl^-}$	$E_{SO_4^{--}}$	$E_{NO_3^-}$
TARDINGHEN	148,9	9,5	29,1	5,2	3,76	0,14	3,06	0,7	0,9	5,2
CALAIS Valeur moyenne)	158	8,2	27,5	5,7	4,76	0,13	3,37	0,9	1,4	8,1
GRAVELINES	125,5	9,3	30,1	4,9	4,39	0,09	3,24	0,8	0,8	6,4
CALAIS U.E.R.	103,7	6,8	20,8 (9,0-58,0)	4,4 (1,6-15,1)	2,97 (0,88-7,08)	0,12 (0,02-0,62)	3,06	0,7	1,2	5,8
REGION CALAISIENNE (FORT VERT)	198	9,2	35,4 (17,0-61,0)	6,4 (2,8-12,7)	7,04 (1,86-11,3)	0,14 (0,06-1,01)	3,84	1,1	1,4	11,0

TABLEAU III,11: Concentration en  $mg. \ell^{-1}$  des anions et calcul des enrichissements.

sur le site du Fort Vert, supérieurs à ceux observés à Gravelines, contrairement au plomb et au cadmium (Fig. III,5). De plus, cette source de zinc

	Pb	Cd	Cu	Zn	Al	Fe	Na	Mn
TARDINGHEN	5,6 (121)	0,27 (380)	6,1 (30)	20,6 (82)	288 /	211 (0,2)	7500 /	53,5 (15)
CALAIS (Valeurs moyennes)	10,1 (207)	0,45 (601)	10,8 (52)	132 (503)	304 /	194 (0)	4500 /	15,9 (3)
GRAVELINES	11,2 (228)	0,90 (1190)	6,3 (29)	55,6 (210)	306 /	355 (0,9)	7500 /	20,6 (5)
REGION CALAISIEENNE (FORT VERT)	5,3 (114)	0,24 (338)	10,9 (55)	68,6 (276)	288 /	140 (-0,2)	4150 /	8,2 (1)
CALAIS U.E.R.	19,9 (368)	0,9 (1085)	10,5 (45)	264,1 (909)	337 /	305 (0,5)	4820 /	31,8 (7)

TABLEAU III,12: Flux des retombées sèches et humides en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$  Les valeurs entre parenthèses représentent les enrichissements.

(et de cuivre) permet d'expliquer les résultats recueillis sur le site de Gravelines à la suite des prélèvements d'aérosols par filtration totale. Nous avons alors constaté (Chap. II, paragraphe A) que ce site se démarquait de celui de Bray-Dunes, également sous influence dunkerquoise, par des concentrations plus élevées uniquement pour les métaux zinc et cuivre. La plus grande proximité géographique de Gravelines associée à l'importance des émissions de la région de Calais et à la direction SW/NE des vents dominants rendent bien crédible une telle observation.

#### 4) Discussion

A partir des valeurs du flux moyen des retombées globales sur le littoral, nous avons calculé les apports atmosphériques annuels en métaux-traces en considérant, sur toute la longueur du littoral (125 km), une bande de 10 km de large pour laquelle nous estimons nos mesures représentatives de l'état particulaire atmosphérique.

Les résultats sont reportés dans le tableau (III,13) et comparés aux apports estuariens (Aa, Canche, Authie et Somme. - DELABRE, Communication personnelle), aux rejets de dragage des ports de Boulogne (estimation), Calais, Dunkerque Est et Ouest (L'HOPITAULT, 1983) ainsi qu'aux rejets industriels portuaires. Certains apports au milieu marin ont été ignorés soit parce qu'ils sont négligeables (rivières à faible débit), soit parce qu'ils n'ont pas, à notre connaissance, fait l'objet d'études de leur teneur en métaux-traces (rejets urbains). Enfin, les rejets industriels directs en mer sont difficiles à connaître. On sait cependant que ceux de Tioxide (Calais) sont très abondants en fer, un peu moins en manganèse et en zinc.

UNITE: TONNE.AN <sup>-1</sup>	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
APPORTS ATMOSPHERIQUES	385	12	14	0,75	50	65
ESTUAIRES	/	5	4,4	0,5	23,5	/
PORTS CALAIS - DUNKERQUE (1975-1976)	126	13,9	6,7	1,1	74	27
DRAGAGES	28420	531	112	3,2	1095	587

TABLEAU III,13

Il apparait, à la lecture du tableau III,13, que les quantités mises en jeu par les rejets des dragues constituent le flux essentiel d'apports de métaux au milieu marin. Il faut cependant remarquer que les métaux sont liés aux sédiments dans les vases extraites et donc moins disponibles pour la colonne d'eau lors de leurs déversements en mer. D'autre part ceux-ci sont effectués sur des sites précis entraînant une contamination locale du fond par dépôt des particules les plus grosses. Les fines, à long temps de sédimentation, sont entraînées par les courants et dispersées sur de plus grandes surfaces.

Bien que plus faibles, nous constatons que les retombées atmosphériques globales constituent une composante appréciable dans les apports au milieu marin, supérieure à celle des estuaires. Elles concernent de plus une étendue marine beaucoup plus vaste, la dispersion des particules étant, à partir d'une source, plus efficace dans l'atmosphère qu'en phase liquide.

Malgré cette dispersion, nous observons néanmoins des différences entre les sites de prélèvement, aussi bien pour les retombées globales que pour les retombées sèches. Les flux correspondants sont rappelés dans le tableau III,14. Leur comparaison apparaît délicate pour plusieurs raisons:

- \* les périodes globales d'échantillonnage ne sont pas rigoureusement identiques: même s'il ne nous est pas apparu d'évolution nette entre les prélèvements d'aérosols de 1982 et ceux de 1983, la valeur moyenne du flux de retombées sèches s'appuie sur 2 ans d'échantillonnage contrairement à celle des retombées globales (1 an).
- \* Les capteurs type jauge d'OWEN récupèrent l'ensemble des retombées humides et probablement l'essentiel des retombées sèches sur toute l'année. A l'inverse, les échantillons d'aérosols, réalisés pendant des périodes climatiques considérées comme représentatives et sous des conditions météorologiques variées ne sont, dans le temps, que des photographies d'instant privilégiés, même si les résultats sont par la suite extrapolés sur une plus large période.
- \* les techniques de prélèvement restent différentes: les retombées sèches sont récupérées par collection forcée dans le cas de la filtration totale et par collection naturelle avec les jauges d'OWEN.
- \* les techniques de traitement de données sont aussi différentes: le calcul du flux de retombées sèches fait intervenir un modèle mathématique (SLINN et SLINN, 1980), celui du flux global n'exploite que des données expérimentales. Enfin la proportion de retombées sèches dans le flux global est très probablement différente, toutes choses égales par ailleurs, du flux calculé à partir du modèle de SLINN dans la mesure où les conditions aérodynamiques de dépôt sont différentes. La nature de la

surface collectrice est en effet un paramètre important de l'efficacité de capture d'un aérosol.

La fine maille de nylon chargée de mieux drainer l'eau de pluie dans l'entonnoir de la jauge d'OWEN ne capte évidemment pas une particule avec la même efficacité que l'interface air-mer considéré comme une surface lisse.

	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
FORT MAHON	12200	461	209	11,3	16,2	0,5	44	14
	405	54	64	4,9	1,5	0,3	29	2
WIMEREUX	13700	433	304	13,5	15,8	0,5	51	526
	370	70	84	7,1	2,0	0,3	25	28
TARDINGHEN	7500	288	211	5,6	6,1	0,3	21	53
	317	60	76	8,1	2,0	0,3	30	26
GRAVELINES	7500	306	355	11,2	6,3	0,9	56	2
	322	76	154	12,5	5,4	0,2	46	6
BRAY-DUNES	4900	360	587	9,0	15,9	1,4	39	49
	445	102	163	14,1	4,8	0,6	38	7
Moyenne Littoral	8560	363	308	9,7	10,9	0,6	40	52
	362	71	101	8,7	2,8	0,3	33	10

TABEAU III,14: Comparaison des flux de retombées globales (chiffres du haut) et sèches (chiffres du bas) exprimés en  $\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ .

Il est clair que l'ensemble des réserves émises nous limite dans nos conclusions. Néanmoins plusieurs remarques s'imposent:

\* A quatre exceptions près, les flux secs moyens sont, comme on s'y attendait, inférieurs aux flux de retombées globales. Si nous prenons en compte les incertitudes liées à la détermination du flux sec (Tableau III,2), tous les résultats deviennent alors compatibles. Remarquons, à cet égard, que parmi les 4 "anomalies" constatées, 3 sont relatives au plomb. On s'aperçoit immédiatement sur l'abaque de SLINN (Fig. III,2), qu'un faible écart type géométrique sur la détermination de  $d_p^*$  entraîne des variations importantes pour la vitesse de dépôt (et donc pour le flux) dans le cas de particules de diamètre aérodynamique inférieur au micron. Or le plomb est, parmi les métaux étudiés, le seul à être essentiellement présent dans cette gamme de tailles, ce qui explique l'importance de l'erreur absolue sur son flux de retombées sèches.

\* Aucune évolution franche ne se dégage quant à la proportion flux sec/flux global selon les sites, pour chaque métal. En effet, si le dépôt sec et le phénomène de wash-out peuvent refléter assez fidèlement l'état particulaire atmosphérique local, il n'en est plus de même pour le rain-out, la charge particulaire acquise par la masse nuageuse lors de sa formation et de son déplacement pouvant être "étrangère" au site. Aussi n'avons-nous étudié l'importance relative du flux des retombées sèches qu'au vu des valeurs moyennes trouvées pour chaque métal, sur les façades ouest (Fort Mahon Plage, Wimereux, Tardinghen) et Nord (Gravelines, Bray-Dunes) du littoral. Nous remarquons que: (Tableau III,15)

- exception faite du zinc et des métaux toxiques, plomb et cadmium, l'essentiel des retombées se fait préférentiellement par voie humide (notamment le sodium). Notons que cette différence entre les modes de retombées doit s'atténuer sur la mer puisque les hauteurs de précipitation sont connues être environ 60% de celles observées sur le continent (CAMBRAY et al., 1975).

- les retombées sèches sont relativement plus importantes sur la façade nord (à l'exception du cadmium), ce qui est en accord avec la plus grande densité industrielle et urbaine de cette partie du littoral.

	Na	Al	Fe	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn
Façade Ouest	3	16	31	66	14	69	72	9
Façade Nord	6	27	34	100	46	35	88	19

TABLEAU III,15: Importance relative (exprimée en pourcentage) du flux de retombées sèches par rapport à celui des retombées globales.

\* le manganèse et le cuivre sont largement présents dans les eaux de pluie, ce qui est en accord avec la bonne solubilité de ces composés (respectivement 65% et 76%, Tableau III,6). Par contre, les quantités plus importantes trouvées pour l'aluminium et le fer dans les retombées humides peuvent surprendre au vu de la faible solubilité de ces éléments (inférieure à 10%). On peut imaginer que les pluies ont un caractère acide plus marqué dans l'atmosphère, facilitant la dissolution de ces métaux. Ce caractère se trouverait ensuite nettement atténué dans les basses couches de l'atmosphère où restent concentrés les embruns marins, entraînant la réprécipitation de ces métaux.

Nous pensons que, plus vraisemblablement, la capture de ces métaux se fait durant le wash-out: les gouttes de pluie tombent à des vitesses très grandes par rapport à celles des particules qui les entourent. Celles-ci se trouvent alors aspirées par les filets d'air déplacé et sont captées sans avoir été nécessairement en contact avec la goutte. Ce phénomène est d'autant plus vraisemblable que les gouttes sont importantes et les particules grosses, ce qui est le cas du fer et de l'aluminium. Nous avons récemment vérifié (campagne 16-28/05/84 à Wimereux) que ces deux métaux avaient été éliminés de l'atmosphère respectivement pour 92% et 96% à la suite d'averses orageuses violentes ayant assuré un très bon lessivage du ciel.

Pour les mêmes raisons, le plomb présent sur des particules

peu solubles et surtout caractérisé par une taille très faible, tombera préférentiellement par voie sèche.

\* les enrichissements normés à l'aluminium s'ordonnent de façon identique pour les retombées sèches et globales, soit:

$$E_{Cd} > E_{Pb} > E_{Zn} > E_{Cu} > E_{Mn} > E_{Fe}$$

( $E_{Pb}$  et  $E_{Cd}$  étaient très voisins dans le cas des retombées sèches).

Nous constatons que parmi les métaux étudiés, ceux possédant les propriétés toxicologiques les plus marquées (Cd, Pb) ont les enrichissements les plus élevés. Ils sont plus faibles dans les retombées globales que dans les sèches, passant respectivement de 660 à 2600 pour le cadmium et de 170 à 2800 pour le plomb. Il apparaît donc que la notion d'enrichissement doit être utilisée avec précaution, notamment en regard de la technique de prélèvement choisie. Les petites particules ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sont plus facilement récupérées par collection forcée (filtration totale) que par dépôt naturel (jauge d'OWEN), les grosses ( $> 1 \mu\text{m}$ ) étant moins sensibles à ces différences entre les modes de dépôt. Ceci explique que les écarts observés entre les enrichissements soient plus importants pour les particules submicroniques que pour celles associées à la fraction grossière de l'aérosol.

### C) FLUX EMIS PAR LA SURFACE DE LA MER

L'interface air-mer constitue pour les métaux-traces associés à la matière particulaire atmosphérique, à la fois la phase ultime de dépôt et l'émissaire à partir duquel est générée la composante marine de l'aérosol côtier. A l'interface existe un film organique tensioactif de quelques microns d'épaisseur. Il constitue, avec quelques centaines de microns d'eau de mer, ce que nous appellerons la microcouche superficielle dont l'épaisseur dépend de l'organe de collection utilisé (tamis de Garrett, rouleau de Harvey, plaque froide,...). Dans notre étude, l'épaisseur de la microcouche prélevée à l'aide d'un tamis analogue à celui de GARRETT (1965) (voir Annexe I), est de  $300 \pm 30 \mu\text{m}$ .

La microcouche est enrichie en métaux-traces par rapport à la colonne d'eau sous-jacente (PIOTROWICZ et al., 1972; DUCE et al., 1972; HOFFMAN et al., 1974; HUNTER, 1980; PATTENDEN et al., 1981; ARMSTRONG et ELZERMAN, 1982). Cet enrichissement peut s'expliquer, en partie, par les phénomènes se produisant dans la sous-couche diffusible qui existe au voisinage immédiat de toute interface eau-air (évaporation, etc....). Mais il est surtout dû aux propriétés physico-chimiques du film organique tensio-actif. Les métaux peuvent atteindre cette zone interfaciale (sous-couche diffusible + film organique), qui se caractérise par d'importants gradients de concentration:

- par diffusion brownienne à partir de la colonne d'eau (phase dissoute).

- "adsorbés" à la périphérie des bulles remontant en surface (phases dissoutes et particulaires).

- par la retombée atmosphérique (phase particulaire)

- par des processus de mélange turbulent (phase dissoute)

Ils s'y maintiennent:

- par stabilisation en surface du matériau particulaire

- par chélation avec la matière organique dissoute et/ou particulaire

Ils le quittent:

- par sédimentation (phase particulaire)

- par éclatement des bulles à la surface (phases dissoutes et particulaires). Une partie du film est alors entraîné dans l'atmosphère de manière sélective, comme sous l'effet d'un microtome.

- par diffusion brownienne et mélange turbulent (phase dissoute).

Des différents flux de métaux-traces à l'interface, seuls la retombée atmosphérique et la sédimentation des particules, plus facilement appréhendables, ont été étudiés de manière approfondie (BUAT-MENARD, 1979). Peu d'estimations existent quant au flux d'émission dans l'atmosphère (PIOTROWICZ et al., 1979) ou à la remontée des bulles en surface (WALLACE et DUCE, 1975).

Afin d'évaluer sur le littoral Nord - Pas de Calais la quantité de métaux-traces injectée dans l'atmosphère par le pétillage de la mer, nous avons entrepris d'étudier la répartition de Cd, Pb et Cu dans la micro-

couche et l'eau de mer sous-jacente, dans les phases dissoutes et particulières. Ces trois métaux ont été choisis en raison de leur aptitude à être dosés à l'aide de la polarographie par redissolution anodique en mode impulsional différentiel, méthode ayant l'avantage de limiter les risques de pollution accidentelle. Nous en déduisons leur temps de résidence à l'interface.

### 1) Approche de la spéciation de Cd, Pb et Cu

Nous exploitons les résultats de deux prélèvements effectués au large de Wimereux. La microcouche superficielle et l'eau sous-jacente ont été filtrées à différentes porosités (3 et 0,45  $\mu\text{m}$ ) et les métaux adsorbés sur les particules extraits par acidification du milieu à  $\text{pH} \approx 2$ . La procédure est décrite par la figure III-6.

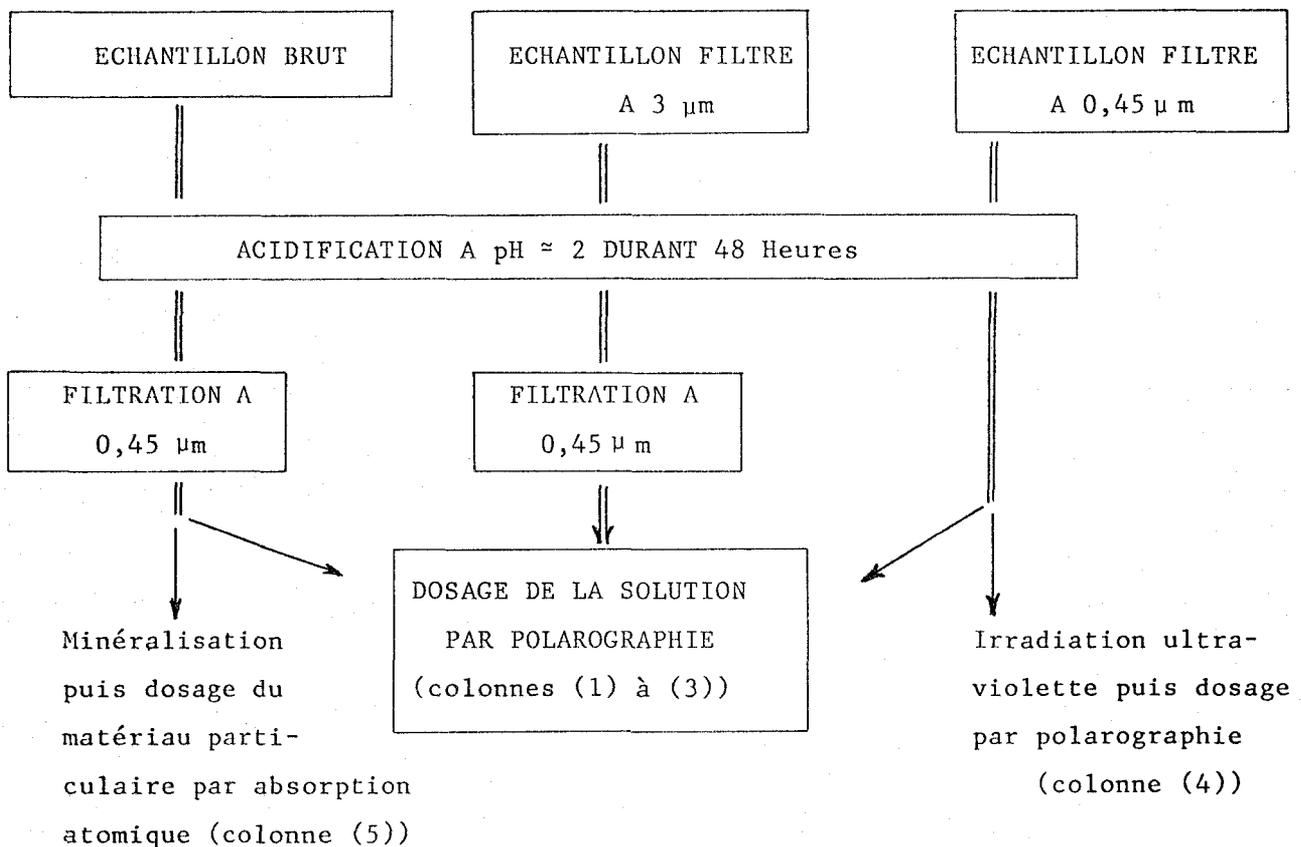


FIGURE III-6: les chiffres entre parenthèses sont relatifs aux colonnes du tableau III-16

Les différentes analyses sont regroupées dans le tableau III-16.

Elément étudié	Eau brute acidifiée puis filtrée à 0,45µm (1)	Eau filtrée à 3µm acidifiée puis filtrée à 0,45µm (2)	Eau filtrée à 0,45µm puis acidifiée (3)	Eau filtrée à 0,45µm acidifiée et irradiée (4)	Matériau particulaire (5)
<b>MICROCOUCHE SUPERFICIELLE</b>					
Pb	2396 ± 22 1138 ± 26	1462 ± 201 783 ± 39	1070 ± 24 780 ± 55	1053 ± 10 -	280 ± 95 -
Cd	192 ± 10 103 ± 10	178 ± 5 100 ± 5	168 ± 2 114 ± 5	151 ± 20 -	44 ± 44 -
Cu	1628 ± 59 944 ± 12	1353 ± 10 607 ± 17	998 ± 9 743 ± 58	1469 ± 100 -	210 ± 70 -
<b>EAU DE MER SOUS-JACENTE</b>					
Pb	548 ± 28 352 ± 3	142 ± 10 265 ± 3	30 ± 7 211 ± 7	- -	222 ± 76 -
Cd	56 ± 10 67 ± 1	59 ± 2 59 ± 1	51 ± 4 58 ± 1	55 ± 1 -	0 (*) -
Cu	514 ± 26 506 ± 48	423 ± 8 275 ± 10	303 ± 10 299 ± 36	353 ± 10 -	0 (*) -

(\*) Valeur inférieure à la limite de détection

Le chiffre du haut est relatif au prélèvement du 23-09-83, celui du bas au prélèvement du 25-04-84

TABLEAU III-16

Si nous définissons le métal "adsorbé" comme celui étant relargué par les particules en milieu acide:

- la teneur correspondante est obtenue par différence entre les colonnes (1) et (3)

- ce dernier chiffre est additionné à la colonne (5) (non relargué à  $\text{pH} \approx 2$ ) pour atteindre le métal particulaire total.

Les colonnes (3) et (4) sont relatives au métal dissous :

- (3) indique le métal libre et/ou engagé dans des complexes protonés à  $\text{pH} \approx 2$  (labiles)
- (4) — (3) le métal engagé dans des complexes stables à  $\text{pH} \approx 2$  (détruits par irradiation ultraviolette en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### 1-a) Le cadmium

On remarque que la fraction de cadmium adsorbé est faible vis à vis de la fraction dissoute dans la microcouche (10% maximum) ou dans l'eau sous-jacente (13% maximum). Ce résultat est en accord avec la faible adsorption de ce métal par les hydroxydes et les argiles signalée par de nombreux auteurs (KHALID et al., 1978; BRANNON et al., 1976; GAMBRELL et al., 1977). LION et LECKIE (1981) trouvent moins de 1% de cadmium adsorbé par simulation numérique de la spéciation à l'interface air-mer. D'autre part, l'analyse de la phase soluble après irradiation U.V. montre que le cadmium n'apparaît pas lié à la matière organique par des liaisons fortes. Si ce métal est connu pour exister dans la colonne d'eau sous forme de complexes chlorures ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{--}$  ...), il faut donc admettre que son enrichissement dans la microcouche est lié à la formation de complexes organiques labiles. MANTOURA et al. (1978) signalent en effet que le cadmium forme avec les acides humiques présents dans l'eau de mer des complexes dont la stabilité est nettement inférieure ( $K_{\text{stab.}} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1}$  à  $\text{pH}$  8) à ceux du cuivre ( $2 \cdot 10^9 \text{ mole}^{-1}$  dans les mêmes conditions). Ceci est en accord avec l'enrichissement plus faible du cadmium dans la phase dissoute (Tableau III-17).

### 1-b) Le plomb

Contrairement au cadmium, une proportion importante du plomb est adsorbée (31-55% dans la microcouche et 40-90% dans l'eau sous-jacente). Ceci est en accord avec les résultats de LION et LECKIE (1981) pour la microcouche: 44%. La majeure partie du plomb adsorbé est portée par des particules  $> 3 \mu\text{m}$  (70 à 99% dans la microcouche et 62 à 78% dans la colonne d'eau).

Cette situation est en contradiction avec la granulométrie du

Métal étudié	METAL DISSOUS			METAL PARTICULAIRE			METAL TOTAL	
	Nos Résultats		DEHAIRS et al. (1984)	Nos résultats 23-09-83	DEHAIRS et al. (1984)	HUNTER (1980)	Nos résultats 23-09-83	DEHAIRS et al. (1984)
	23-09-83	25-04-84						
Cd	3,3	2,0	3,8	13,6	30,0	0,4 à 7,0	4,2	5,0
Pb	36	3,7	3,8	2,2	25,0	0,7 à 3,4	3,5	5,1
Cu	4,2*	2,5**	8,1	4,0	6,8	0,9 à 5,3	4,1	7,8

Chiffre tenant compte du cuivre engagé dans des complexes organiques stables à pH = 2

Chiffre ne tenant pas compte de ce dernier type de complexes

TABLEAU III-17: facteur de fractionnement  $F = \frac{|Microcouche|}{|Eau\ sous-jacente|}$

plomb atmosphérique, essentiellement submicronique. Deux explications peuvent être avancées:

(1) soit que la remontée de bulles en surface représente le mécanisme prépondérant conduisant à l'accumulation du plomb particulaire dans la microcouche.

(2) soit que l'apport atmosphérique subit un glissement de son spectre granulométrique lors de son contact à l'interface (hydratation, adsorption de matière organique,...).

Il n'est pas possible, pour l'instant, de trancher entre ces deux mécanismes qui peuvent être compétitifs.

La présence de plomb sur les grosses particules va donc favoriser la sédimentation rapide de ce métal dont le temps de résidence dans la microcouche sera faible. Ceci est d'autant plus vrai que la proportion de plomb particulaire total dans la microcouche atteint 60%.

L'analyse après irradiation ultraviolette ne révèle pas la présence de complexes organiques peu labiles. Remarquons à cet égard, que les

complexes du plomb avec les acides humiques possèdent une constante de stabilité de  $3.10^7 \text{ mole}^{-1}$  (WHITFIELD et TURNER, 1980), 100 fois inférieure à celle des complexes du cuivre.

### 1-c) Le cuivre

La proportion de complexes peu labiles à  $\text{pH} \approx 2$  est de 32% dans la microcouche et 17% dans la colonne d'eau. Il est connu que le cuivre forme des complexes stables avec la plupart des ligandes organiques dissous dans l'eau de mer. Cette propriété a été récemment utilisée en vue de déterminer la capacité complexante des eaux d'estuaire en étudiant l'équilibre:  $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuL}$ , L symbolisant le ligande (FISCHER et al., 1984).

Dans la microcouche un tiers du cuivre dissous est donc engagé dans des complexes stables, le reste dans des complexes labiles. Ces proportions sont à rapprocher des résultats de MILLS et al. (1982) qui montrent que 30% du cuivre sous forme CuL est engagé dans des liaisons dont la cinétique d'échange, avec  $\text{Cu}^{64}$ , est lente et 70% dans des liaisons rapidement échangeables.

La fraction adsorbée (21 à 39% dans la microcouche, 41% dans l'eau de mer), est équitablement répartie entre les particules supérieures et inférieures à  $3 \mu\text{m}$  (respectivement 45 et 55%).

Dans l'hypothèse où les retombées atmosphériques constituent le principal mode d'approvisionnement de la microcouche, il apparait donc que la granulométrie du cuivre évolue moins que celle du plomb lors du dépôt, son M.M.D. dans les aérosols étant dès le départ supérieur ( $0,59 \mu\text{m}$  contre  $0,28 \mu\text{m}$  pour le plomb).

Si l'on tient compte du chiffre de la colonne (5), la proportion de cuivre particulaire total atteint 40% dans la microcouche.

### 2) Enrichissements à l'interface air-mer

Les facteurs de fractionnement (= enrichissement) F à l'interface air-mer, définis par le rapport des concentrations dans la microcouche et l'eau de mer sous-jacente, sont récapitulés dans le tableau III-17. Ils sont comparés avec ceux de DEHAIRS et al. (1984) et de HUNTER (1980) obtenus en Mer du Nord (Fig. III-7). Ces auteurs ont également échantillonné au tamis de Garrett et prélevé respectivement une microcouche de 200 et  $300 \mu\text{m}$ .

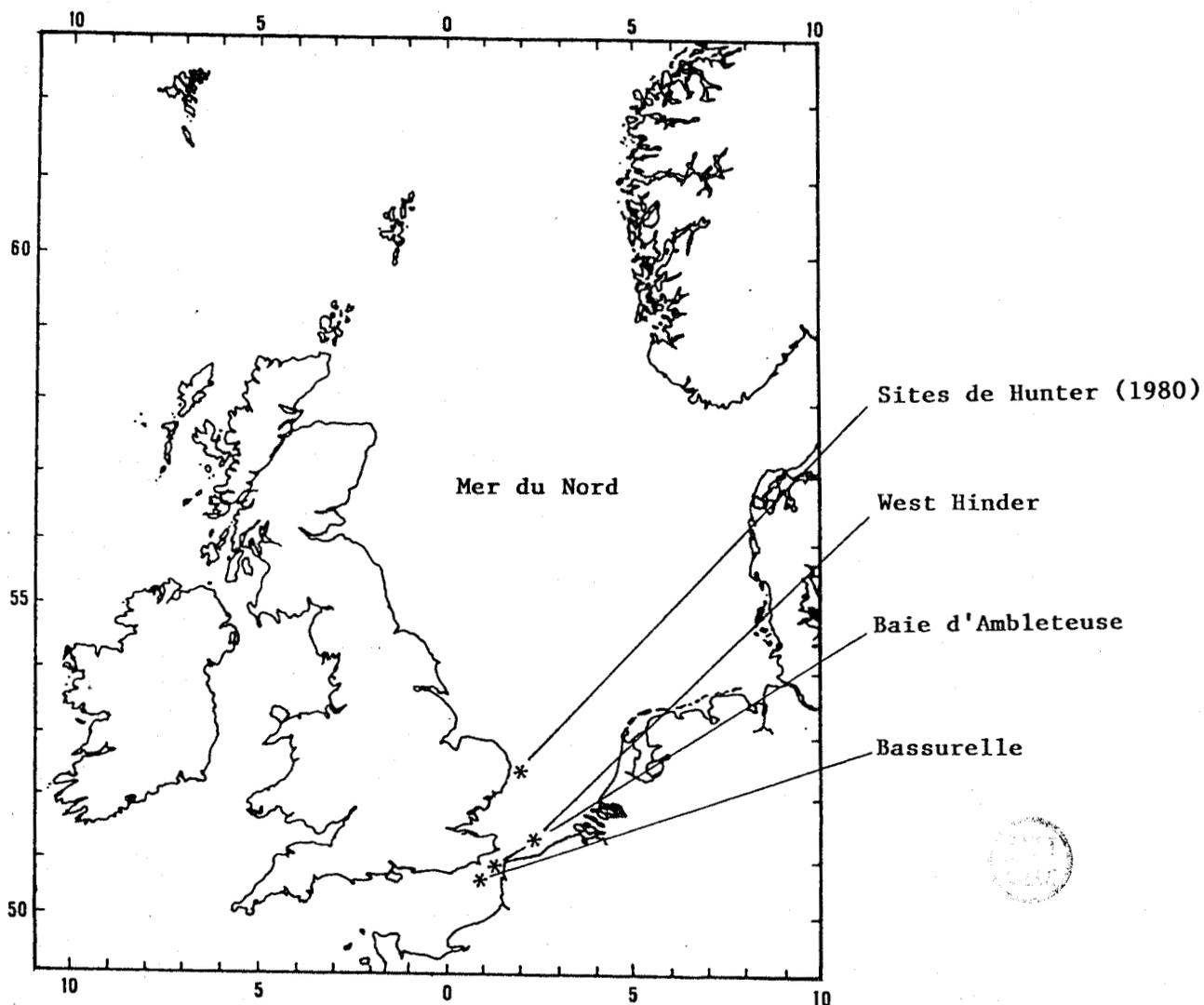


FIGURE III-7

2-a) *Le cadmium*

Dans la phase dissoute, où il prédomine, nos résultats sont en accord avec ceux de DEHAIRS et al.. Dans la phase particulaire, notre fractionnement est intermédiaire entre ceux de DEHAIRS et al. et de HUNTER. La grande variabilité des enrichissements en cadmium dans cette dernière phase s'explique par les très faibles teneurs rencontrées qui entraînent une plus grande indétermination quant aux différents paramètres concernant ce métal.

On constate à cet égard que les résultats de HUNTER obtenus sur 15 prélèvements varient dans une fourchette assez large allant de l'appauvrissement en cadmium ( $F = 0,4$ ) à un enrichissement assez conséquent ( $F = 7,0$ ).

Le fractionnement total est conforme à celui de DEHAIRS et al. calculé sur un ensemble de 17 valeurs obtenues sur des sites très proches du notre (bateau-phares Bassurelle et West-Hinder).

### *2-b) Le plomb*

En phase dissoute, notre résultat du 25-04-84 est en très bon accord avec celui de DEHAIRS et al., par contre le fractionnement du 23-09-83 semble nettement trop élevé relativement aux deux précédents. Cette dernière valeur est imputable, selon nous, à la teneur très faible relevée ce jour-là, dans l'eau de mer sous-jacente ( $30 \pm 7 \text{ ng.}\ell^{-1}$  - Tableau III-16).

Dans la phase particulaire, notre résultat est conforme à la fourchette de HUNTER alors que le fractionnement de DEHAIRS et al. est beaucoup plus élevé.

L'enrichissement global (dissous + particulaire) reste, quant à lui, assez proche de la valeur moyenne de DEHAIRS et al.

### *2-c) Le cuivre*

Si l'on tient compte du cuivre engagé dans des complexes organiques stables (23-09-83), l'enrichissement dans la phase dissoute est multiplié par 1,7 et se rapproche de la valeur de DEHAIRS et al. (Tableau III-17).

En phase particulaire notre résultat est également conforme à ceux de HUNTER alors que celui de DEHAIRS et al. sort légèrement de la fourchette de HUNTER.

Lorsqu'on considère le cuivre total (dissous + particulaire), notre valeur est cependant inférieure à celle de DEHAIRS et al.

Les rapports |microcouche|/|eau sous-jacente| de ces derniers sont d'ailleurs généralement supérieurs aux nôtres, à l'exception du résultat du 23-09-83 concernant le plomb dissous. Ces fractionnements plus élevés proviennent certainement du fait que ces auteurs échantillonnent une microcouche de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (300  $\mu\text{m}$  dans nos prélèvements) donc à priori

1,5 fois plus concentrée que la notre. Si on multiplie nos résultats (métal total) par 1,5, ils se rapprochent notablement de ceux de DEHAIRS et al. pour le cuivre et le plomb et s'en écartent toutefois dans le cas du cadmium.

### 3) Calcul du flux d'émission

Le flux émis par la surface de la mer peut être calculé, pour un métal X, à partir de sa concentration à l'interface air-mer et de la concentration en sodium dans l'eau de mer, ne considérant que, pour ce dernier, il y a, dans un premier temps:

(i) absence de fractionnement à l'interface

(ii) équilibre entre la retombée et l'émission (DEDEURWAERDER et al., 1983).

Cette idée, même si elle est simple et ne rend qu'imparfaitement compte des mécanismes qui se développent à l'interface (sédimentation, remontée des bulles en surface, etc...), permet néanmoins de cerner l'ordre de grandeur du flux d'origine marine vis à vis des retombées globales. Il vient alors:

$$\phi_{\text{mer}} = \frac{|X|_{\text{interface}}}{|Na|_{\text{mer}}} \times \phi_{Na} \quad (\text{III-8})$$

avec  $\phi_{\text{mer}}$ : flux du métal X émis par la surface de la mer (en  $\text{kg.km}^{-2}\text{an}^{-1}$ )

$|X|_{\text{interface}}$ : concentration totale (dissous + particulaire) du métal X à l'interface (en  $\text{ng.l}^{-1}$ )

$|Na|_{\text{mer}}$ : concentration en sodium de l'eau de mer =  $10,76.10^9 \text{ng.l}^{-1}$

$\phi_{Na}$ : flux d'émission de sodium = flux de retombées globales (sèches + humides) =  $8560 \text{kg.km}^{-2}\text{an}^{-1}$  (moyenne du littoral).

\* La concentration en sodium de l'eau de mer a été mesurée sur des échantillons prélevés au large de Wimereux.

\* La retombée en sodium ( $8560 \text{kg.km}^{-2}\text{an}^{-1} \approx 0,86 \text{mg.cm}^{-2}\text{an}^{-1}$ ) est voisine de celles déterminées en Mer du Nord par CAMBRAY et al. (1975):  $1,1 \text{mg.cm}^{-2}\text{an}^{-1}$  et DEDEURWAERDER et al. (1983):  $0,9 \text{mg.cm}^{-2}\text{an}^{-1}$ .

\* Dans l'hypothèse où l'enrichissement en métaux-traces à l'interface air-mer se produit uniquement au niveau de la zone interfaciale, nous devons tenir compte de la dilution engendrée par la méthode de collection employée (Tamis de Garrett).

Il n'existe à notre connaissance, aucune évaluation de l'épaisseur de la zone interfaciale dans la région marine étudiée. Toutefois, DEDEURWAERDER et al. (1983), qui ont effectué leurs prélèvements au large des côtes belges, estiment que l'échantillonnage au tamis de Garrett entraîne une dilution de 50 ce qui, dans leur cas, conduit à un interface de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Nous reprendrons cette valeur qui, pour une microcouche de 300  $\mu\text{m}$ , revient à admettre que, dans notre cas, le facteur de dilution est de 75.  $|X|_{\text{interface}}$  sera donc égale à  $75 \times |X|_{\text{microcouche}}$ . De là il est possible de calculer  $\phi_{\text{mer}}$  à l'aide de l'expression (III-8). Les résultats sont regroupés dans le tableau III-18 et comparés:

\* d'une part aux résultats de DEDEURWAERDER et al.

\* d'autre part au flux moyen de retombées globales sur le littoral (Tableau III-14)

ELEMENT	$ X _{\text{microcouche}}$ (ng.ℓ <sup>-1</sup> )	$ X _{\text{interface}}$ (ng.ℓ <sup>-1</sup> )	$\bar{\phi}_{\text{mer}}$ (kg.km <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup> )		$\bar{\phi}_{\text{mer}}/\bar{\phi}_{\text{global}}$ (%)
			Nos résultats	DEDEURWAERDER et al. (1983)	
Cd	236	17 700	0,014	0,05	2,3
Pb	2676	200 700	0,16	0,43	1,6
Cu	2309	173 175	0,14	0,49	1,3

TABLEAU III-18: Flux de matière particulaire d'origine marine ( $\phi_{\text{mer}}$ ). Les données sur les concentrations dans la microcouche sont relatives au prélèvement du 23-09-83 (Tableau III-16).

Bien que nos résultats ne concernent qu'un seul prélèvement de microcouche, le flux d'origine marine calculé est du même ordre de grandeur que celui obtenu par DEDEURWAERDER et al. (1983) sur 17 valeurs. Dans le cadre des hypothèses que nous avons émises (cf supra) et dans la mesure où elles restent très simplificatrices des phénomènes qui se déroulent

réellement à l'interface, cette étude tend à montrer que, sur le littoral où dominent les activités anthropiques, la composante d'origine marine est très faible.

Néanmoins pour le cuivre, il avait été possible, par Analyse Factorielle des Correspondances, de mettre en évidence une association cuivre-sodium dans la gamme de tailles des particules émises par le pétillage de la mer (jet drops  $> 1 \mu\text{m}$ ). Bien que les proportions  $\phi_{\text{mer}}/\phi_{\text{global}}$  soient comparables, cette association n'est pas apparue pour le plomb et le cadmium, ce qui peut surprendre pour ce dernier, car nous verrons, par la suite, que son temps de résidence à l'interface est voisin de celui du cuivre.

Il est possible que l'émission de cuivre par la mer soit ici sous-estimée, dans la mesure où tous les complexes du type CuL ne seraient pas détruits par irradiation ultra-violette ce qui entrainerait une sous-évaluation de  $|X|_{\text{interface}}$  donc de  $\phi_{\text{mer}}$ .

Nous pensons plus vraisemblablement que:

- \* le flux de plomb d'origine marine est sur-estimé car ce métal est essentiellement sous forme particulaire et aura donc tendance à sédimenter comme le montre son faible temps de résidence à l'interface (voir ci-après).
- \* le profil-relevé réel du cadmium, susceptible de rendre compte d'une éventuelle association Cd - Na dans les particules supérieures au micron, est resté masqué en A.F.C., par la variabilité due aux faibles concentrations en cadmium dans l'air, proches de notre limite de détection.

#### 4) Temps de résidence à l'interface air-mer

Nous avons vu page 19 que le temps de résidence d'un élément dans un réservoir naturel (l'interface air-mer par exemple), peut être défini par le rapport  $X/(dX/dt)$  où X représente la masse de l'élément contenu dans le réservoir et  $dX/dt$  la quantité injectée ou éliminée de ce réservoir par unité de temps. Etant donné qu'à l'équilibre la somme des flux entrant dans un réservoir donné est égale à la somme des flux qui en sortent, la connaissance, à l'interface air-mer, de deux des quatre principaux flux représentés sur la figure III-8 peut nous permettre d'atteindre le temps de résidence d'un métal dans la microcouche superficielle.

A cette fin, nous ferons l'hypothèse que cette zone est uniquement alimentée par les retombées atmosphériques. Nous négligerons donc

- 1) le flux dû à la remontée des bulles en surface
- 2) le recyclage partiel des retombées

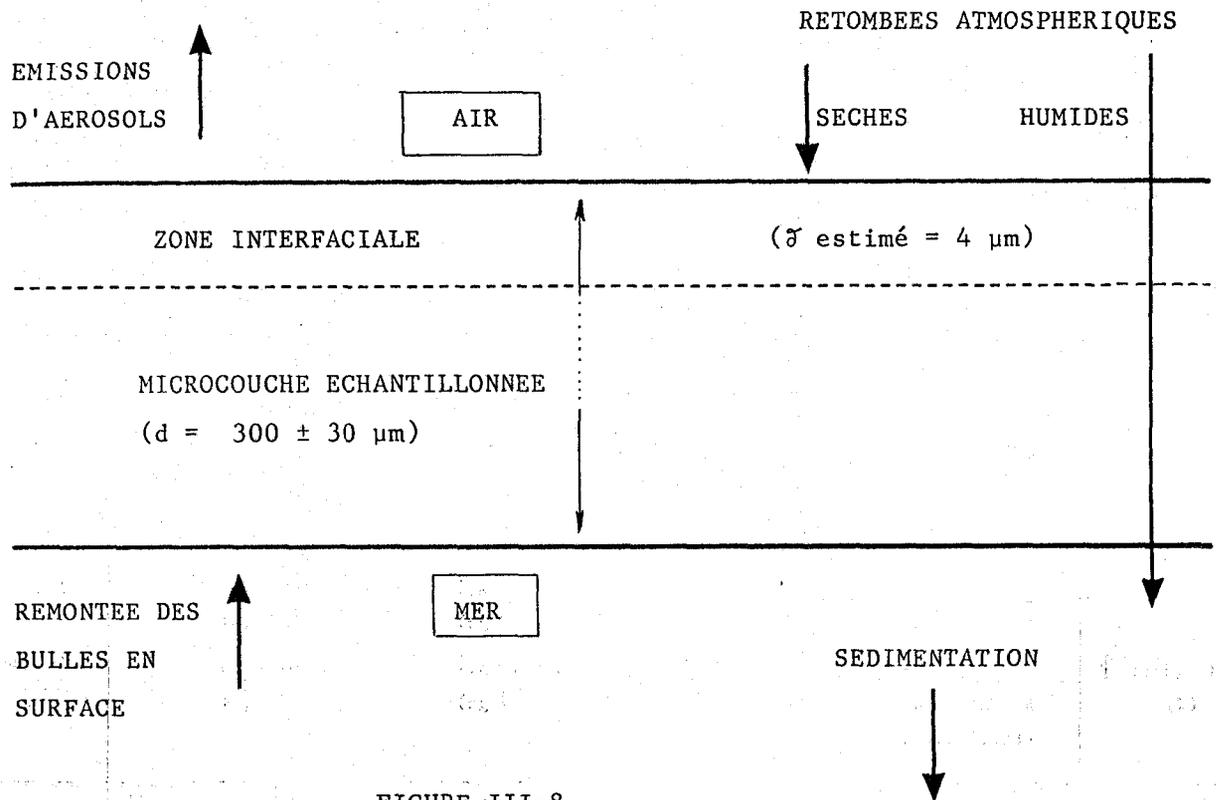


FIGURE III-8

Il est également connu que l'impaction des gouttelettes d'eau sur la mer détruit la structure de la microcouche superficielle au point d'impact et donc que les retombées humides ne constituent pas un apport direct de matière à l'interface air-mer. Par conséquent nous ne tiendrons compte que des retombées sèches (dépôt se faisant essentiellement par diffusion) dans le calcul du temps de résidence.

Celui-ci peut alors être calculé, pour un métal X, selon l'expression:

$$\tau_{atm} = 5,26 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(|X|_{microcouche} - |X|_{mer}) \times d}{\phi_s} \quad (III-9)$$

avec  $\tau_{atm}$ : temps de résidence à l'interface air-mer (mn)

$(|X|_{\text{microcouche}} - |X|_{\text{mer}})$ : excès de métal X dans la microcouche vis à vis de la colonne d'eau (= constante à l'équilibre) (ng.l<sup>-1</sup>)

d: épaisseur de la microcouche prélevée = 300 μm

$\Phi_S$ : Flux de retombées sèches moyen sur le littoral (Tableau III-2) (kg.km<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>)

Le facteur  $5,26 \cdot 10^{-4}$  homogénéise les différentes unités employées.

Les résultats, concernant le prélèvement du 23-09-83, sont récapitulés dans le tableau III-19

ELEMENT	$ X _{\text{total}}$ (dissous + particulaire) (ng.l <sup>-1</sup> )		$\Phi_S$ (kg.km <sup>-2</sup> .an <sup>-1</sup> )	$\tau_{\text{atm}}$ (mn)
	Microcouche	Eau de mer		
Cd	236	56	0,3	95
Pb	2676	770	8,7	35
Cu	2309	564	2,8	98

TABLEAU III-19: Temps de résidence à l'interface air-mer

Le fait de n'avoir réalisé qu'un seul prélèvement de microcouche pour lequel nous disposons de données complètes sur les teneurs en Cd, Pb et Cu dans les phases particulaires et dissoutes, nous limite forcément dans nos conclusions. De même l'hypothèse selon laquelle la remontée des bulles en surface est négligeable peut être discutée car elle ne repose sur aucune constatation expérimentale hormis le fait que le prélèvement du 23-09-83 a été réalisé dans des conditions de mer extrêmement calme (vent nul), en l'absence complète de "bubbling" à la surface.

Par contre, il est possible, à notre avis, de négliger la réémission d'apports atmosphériques antérieurs dans la mesure où elle ne concerne

qu'une fraction du flux émis par la surface de la mer et où ce dernier ne représente que 1% environ des retombées.

Nous pouvons néanmoins prévoir, en ce qui concerne le plomb dont le temps de résidence est faible vis à vis des deux autres métaux, que son principal mode d'élimination du milieu marin sera la sédimentation, hypothèse corroborée par son pourcentage important (60%) sous forme particulière, dans la microcouche.

A l'inverse, en ce qui concerne le cadmium et le cuivre, on peut imaginer qu'il y aura compétition entre ce dernier mode et la formation d'aérosols, comme cela fut mis en évidence, pour le cuivre, en Analyse Factorielle des Correspondances, dans la mesure où leur temps de résidence dans la microcouche superficielle est relativement important (environ 100mn).

CHAPITRE IV

ETUDE ISOTOPIQUE DU PLOMB ASSOCIE AUX AEROSOLS



Le plomb est un polluant extrêmement répandu. La retombée atmosphérique de plomb particulaire a probablement déjà atteint le fond de l'océan menaçant la vie benthique qui s'y développe (BUAT MENARD, 1979).

Les plombs alkyles, utilisés comme agents antidétonants dans l'essence, sont devenus, ces dernières années, le bouc émissaire de la pollution atmosphérique dans les pays développés (CAPLUN et al., 1984). Malgré une somme de travaux considérable, de nombreux points restent encore à élucider concernant, en particulier, la toxicité du plomb à faibles doses et son devenir dans l'organisme.

Un des problèmes cruciaux dans ce domaine, est de différencier la composante "automobile" des autres sources de plomb anthropique, en particulier celle due aux activités industrielles. Une approche originale du problème consiste à mesurer les variations, suivant l'origine du minerai, de la composition isotopique de ce métal.

Nous avons vu, dans les deux chapitres précédents, que sur le littoral Nord - Pas de Calais, le plomb atmosphérique était essentiellement lié aux activités anthropiques. Afin de tenter de préciser son origine ("automobile" et/ou "industrielle") nous avons appliqué le principe de la mesure par spectrométrie de masse, de l'abondance relative des isotopes stables, à la caractérisation de ces deux composantes sur les sites de Wimereux et de Gravelines.

## A) GENERALITES

### 1) Le plomb et la santé

L'intoxication par le plomb, ou saturnisme, fut la première

maladie professionnelle indemnisée en France. A plombémie élevée (de l'ordre de 200 à 300  $\mu\text{g.dl}^{-1}$ ) le plomb donne principalement des troubles nerveux, de l'hypertension artérielle et des troubles rénaux. A plombémie plus faible et à plus long terme, il provoque surtout des troubles hématologiques se traduisant par des modifications de la synthèse de l'hémoglobine et des hématies, des troubles rénaux, du système nerveux et également de la reproduction (perturbation du cycle ovarien et diminution de la spermatogénèse).

Par contre, le rôle du plomb dans l'altération des fonctions cognitives chez l'enfant demeure controversé. De nombreuses études (NEEDLEMAN et al., 1979, ENHART et al., 1981, WINNEKE et al., 1983, SMITH et al., 1983) ont montré une corrélation entre l'augmentation de la plombémie et la diminution de certains indicateurs du développement mental et moteur de l'enfant (Quotient Intellectuel, tests psychométriques, ...). Toutefois, lorsqu'on prend en compte le facteur socio-héréditaire, la signification statistique des résultats diminue notablement.

Afin de s'affranchir du facteur social, MARECEK et al. (1983) a restreint son étude à 193 enfants de la Communauté Noire de Philadelphie. Selon lui, l'élévation de la teneur en plomb dans les dents est associée à un ensemble de déficits psycho-moteurs (perception et intégration visuelle, orientation droite - gauche, abstraction verbale). Ces anomalies apparaissent lorsque la plombémie atteint 35  $\mu\text{g.dl}^{-1}$ , elles sont indépendantes de l'intelligence maternelle et du statut socio-économique familial.

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme:

- par ingestion d'aliments liquides ou solides
- par inhalation de particules en suspension dans l'air ambiant

Les proportions relatives en plomb ingéré et inhalé dans la charge de l'organisme font encore l'objet de nombreuses controverses. On sait que l'eau ayant circulée dans des canalisations en plomb, la bière et le vin contribuent à augmenter la plombémie. Par ailleurs, l'étude isotopique de FACHETTI et GEISS (1982) montre que 25% environ du plomb sanguin provient de la pollution automobile.

Bien que cette dernière valeur soit parfois considérée comme un minimum, il semble que la suppression du plomb dans l'essence puisse amener une réduction de 20 à 30% de la plombémie en France (DALLY et FOURNIER, 1984).

## 2) Les sources de plomb atmosphérique

Le plomb contenu dans l'atmosphère provient essentiellement des activités humaines. Les émissions de plomb anthropique sont, à l'échelle de la planète, 3 à 100 fois supérieures aux émissions d'origine naturelle. L'importance de ces dernières sources est difficile à évaluer, en particulier lorsqu'il s'agit de l'activité volcanique, des poussières continentales ou des végétaux, ce qui explique la très large fourchette de valeurs proposées (Tableau IV-1).

SOURCES NATURELLES: 6 - 155	SOURCES ANTHROPIQUES: 450
Végétation: 1,6 - 21 Volcans: 4 - 100 Incendies de forêt: 0,04 - 3 Poussières continentales: 0,2 - 35 Embruns: 0,01 - 0,05	Activités industrielles: 220  Automobiles: 230

TABLEAU IV-1: Emissions mondiales de plomb dans l'atmosphère en  $10^3 \text{ T.an}^{-1}$  (d'après CAPLUN et al., 1984)

On constate qu'environ 51% du plomb anthropogène est dû aux rejets des automobiles, le reste provenant des activités industrielles. Le plomb "automobile" constitue donc la principale composante du plomb anthropogène; la sidérurgie, la métallurgie du plomb, du cuivre et du zinc et la combustion du charbon constituant les autres sources importantes de plomb (Tableau IV-2).

Dans son étude utilisant les isotopes stables du plomb comme indicateur de sa source, PETIT (1977) démontre, qu'en Belgique, la majorité du plomb présent dans l'atmosphère urbaine provient des rejets des automobiles. FACCHETTI et GEISS (1982), adoptant une démarche analogue, aboutissent à la même conclusion concernant l'agglomération turinoise. Leurs résultats sont en parfait accord avec les nombreuses études isotopiques entreprises aux Etats-Unis (CHOW et al., 1975).

Véhicules à essence	230 000
Sidérurgie	50 000
Métallurgie	
Pb	31 000
Cu	27 000
Zn	16 000
Combustion du charbon	14 000
Divers	82 000

TABLEAU IV-2: Principales sources de plomb anthropogène, à l'échelle de la planète, en T.an<sup>-1</sup>  
(D'après NRIAGU, 1978)

## 2-a) Le plomb automobile

### 2-a-1) Origine

C'est en 1921 que MIDGLEY découvrit les propriétés antidétonantes de certains composés organo-métalliques tels que le plomb tétraéthyle  $Pb(C_2H_5)_4$  et le plomb tétraméthyle  $Pb(CH_3)_4$ . Depuis, leur consommation n'a cessé de croître et représentait en 1980, 6 à 7% de la consommation totale en plomb raffiné, hors pays de l'Est (CAPLUN et al., 1984). Les principaux producteurs sont Ethyl Corporation et Du Pont de Nemours (U.S.A.), Associated Octel Company Limited (Royaume-Uni), cette dernière firme étant l'unique fournisseur du marché français.

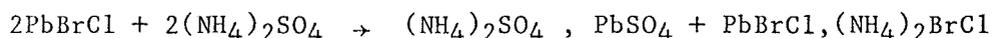
Les dérivés alkylés du plomb ont la propriété de supprimer, ou tout au moins de retarder le phénomène de détonation. Celui-ci se produit lorsque le mélange air + essence, fortement comprimé, est porté à haute température et s'enflamme spontanément en explosant prématurément. La résistance d'un carburant à ce phénomène est mesurée par son "indice d'octane",

d'autant plus élevé que le mélange supporte un taux de compression important sans détoner.

L'incorporation de plomb tétra-éthyle ou tétra-méthyle augmente donc l'indice d'octane des essences. On leur adjoint des chloro-bromoalcanes qui empêchent la formation de dépôts de plomb sur les parois de la chambre de combustion, les bougies et les soupapes, en formant avec lui des composés volatils. Ceux-ci seront éliminés avec les gaz de combustion, dans les systèmes d'échappement. Notons à cet égard que de nombreux pays envisagent d'utiliser de l'essence sans plomb, non seulement à cause des risques pour la santé, mais également afin d'installer des pots d'échappement à lits catalytiques qui suppriment les émissions d'oxyde de carbone. Il est connu en effet que le plomb est un poison du catalyseur utilisé.

Environ 75% du plomb présent dans l'essence sont rejetés dans l'atmosphère. La nature chimique des composés ainsi émis a fait l'objet d'un certain nombre de travaux (GANLEY et SPRINGER, 1974).

L'additif le plus utilisé, le TEL-CB, mélange de  $Pb(C_2H_5)_4 + C_2H_2Cl_2 + C_2H_2Br_2$ , conduit à l'émission de chlorobromure de plomb ( $PbBrCl$ ) qui cristallise très vite, à la sortie du pot d'échappement, sous forme de particules extrêmement fines. Ce composé peut réagir avec le sulfate d'ammonium présent dans l'atmosphère, qui est le sel le plus abondant dans cette gamme de tailles (TANNER et MARLOW, 1977), pour former un sulfate double de plomb et d'ammonium, selon la réaction:



proposée par BIGGINS et HARRISSON (1979).

### 2-a-2) Granulométrie

Les particules auxquelles est associé le plomb émis par les véhicules automobiles, sont produites, lors du refroidissement des gaz d'échappement, par condensation dans l'air ambiant. Leur granulométrie est comprise initialement, entre 0,01 et 0,1  $\mu m$ . Elles coagulent ensuite très rapidement entre 0,1 et 1  $\mu m$ . Elles sont donc essentiellement submicroniques. CHAMBERLAIN et al. (1978) ont d'ailleurs déterminé que le plomb collecté en rase campagne, le long d'une route nationale, possédait un M.M.D. < 0,3  $\mu m$ . Signalons toutefois, que selon PETIT (1977), 45% en poids des particules émises par une automobile ont bien un diamètre < 0,5  $\mu m$ , mais qu'il

existe également une composante secondaire de particules  $> 5 \mu\text{m}$  expulsées du véhicule par des processus mécaniques et/ou thermiques.

### 2-a-3) Microanalyse

Il ne s'agit là que d'une ébauche destinée à démontrer les potentialités de la microscopie électronique analytique dans l'étude de l'aérosol de pollution.

Afin d'étudier plus en détail le plomb rejeté par les automobiles dans notre région, nous avons effectué un prélèvement par impacteur à l'intersection des autoroutes Paris - Lille (A1) et Lille - Gand (A27), au sud de Lille, le 20 Mars 1984. Le M.M.D. du plomb dans les particules recueillies était de  $0,43 \mu\text{m}$ , proche des valeurs de FACCHETTI et GEISS (1982) obtenues dans la région de Turin. ( $0,33 < \text{M.M.D.} < 0,63 \mu\text{m}$ ).

Nous avons choisi d'examiner les particules recueillies dans la fraction submicronique de l'aérosol, là où le plomb était le plus abondant (étage 4). Nous avons procédé à l'analyse automatique de 50 particules selon la coupe (A,A') de la figure IV-1. Les conditions opératoires sont décrites dans l'annexe I. Les éléments dosés par fluorescence X ont été le plomb, le zinc et le soufre. Les résultats, traités par informatique, permettent de reconstituer les variations du pourcentage massique (en  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les 50 particules analysées. Les profils de Pb, Zn et S sont représentés par les figures IV-2, IV-3 et IV-4.

On constate que les variations des proportions en plomb et en zinc sont comparables, avec néanmoins un profil plus perturbé pour ce dernier. Le pourcentage maximum en plomb correspond au 1er maximum de zinc, situé entre les 25ème et 30ème particules examinées. Ces deux maxima sont corrélés au premier maximum de soufre dont le profil est cependant moins accentué.

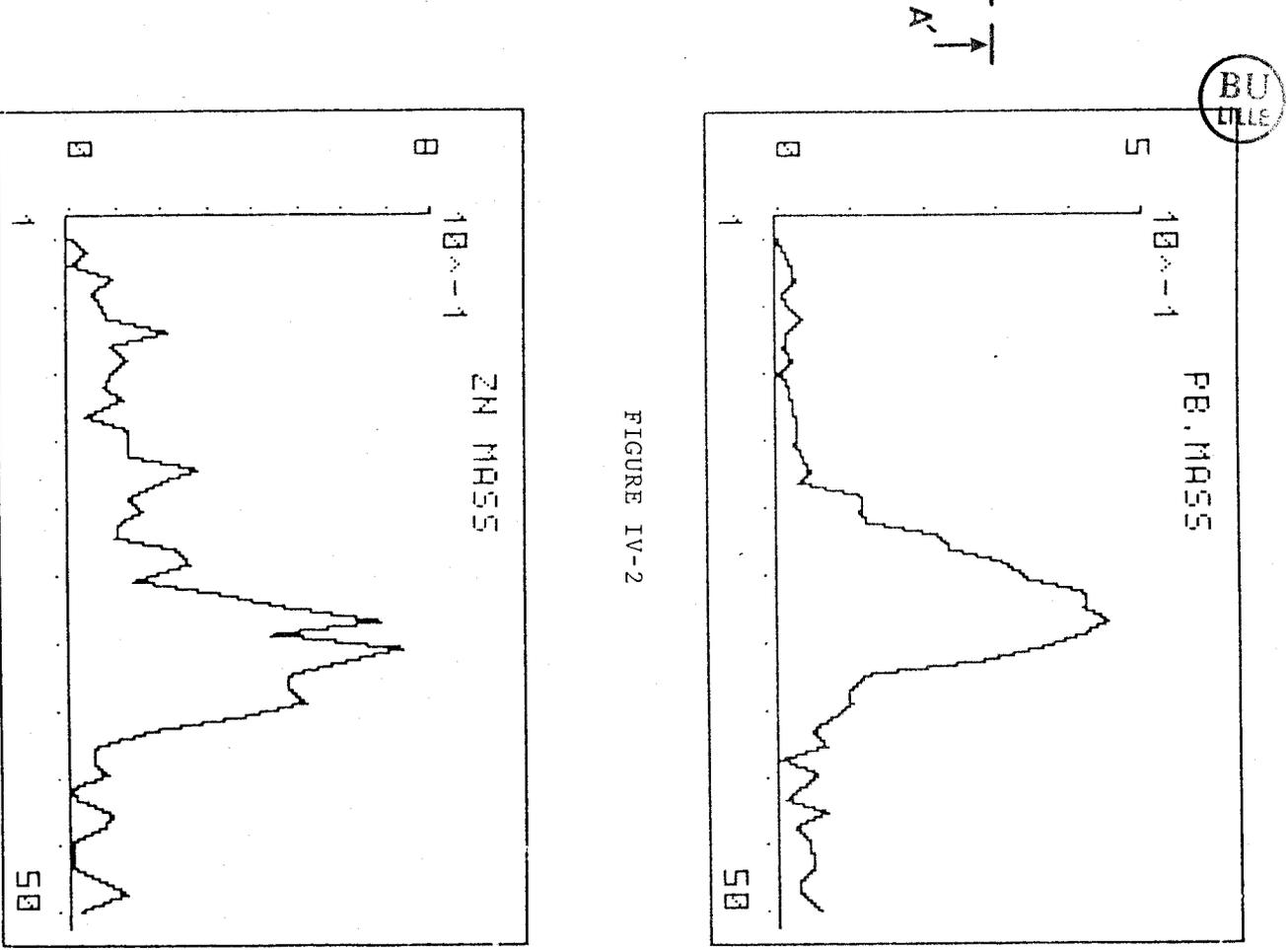
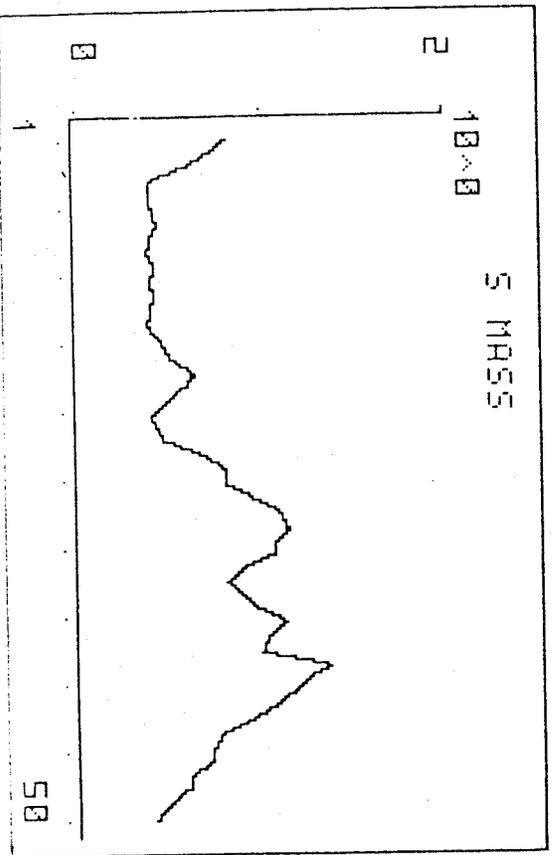
L'allure des variations des proportions en Pb, Zn et S met en évidence l'association de ces trois éléments dans l'aérosol d'origine automobile. Celle-ci a déjà été signalée par O'CONNOR et JAKLEVIC (1981) dans la fraction fine ( $< 2,4 \mu\text{m}$ ) de l'aérosol de Saint Louis (USA). Par microdiffraction des rayons X, ils montrent que, dans le centre ville où la circulation est particulièrement intense, les trois sels cristallisés les plus abondants sont, par ordre décroissant:

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  avec la structure cristalline de la mascagnite
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ,  $\text{PbSO}_4$



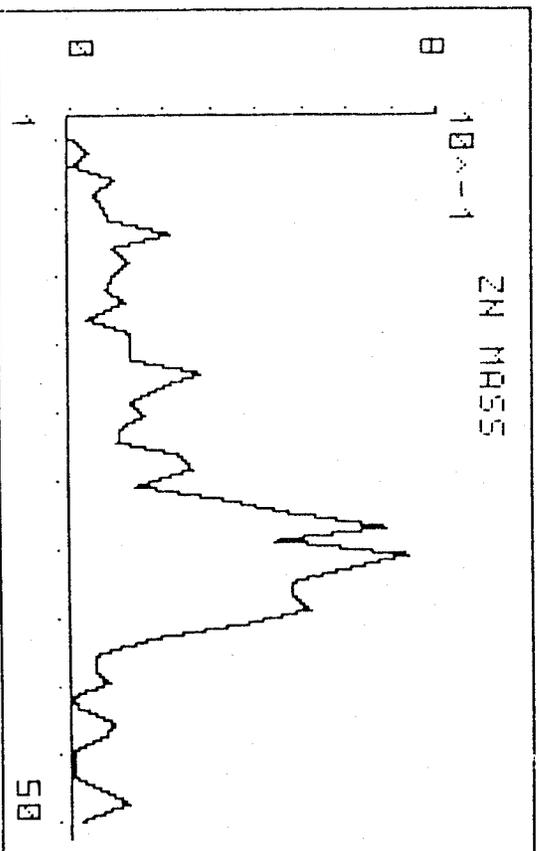
FIGURE IV-1

— = 10 microns



BU  
FILE

FIGURE IV-2



-  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ,  $\text{ZnSO}_4$  ,  $6\text{H}_2\text{O}$

O'CONNOR et JAKLEVIC supposent que la présence de ce dernier est due à une source de plomb non-automobile, associé au zinc. Nous pensons pour notre part que des processus d'abrasion tels que l'usure des pneus peuvent amener un apport de zinc d'origine automobile. Le zinc représente en effet 1% de la charge minérale des pneumatiques. Une telle association a déjà été mise en évidence par HUNTZICKER et DAVIDSON (1975).

### *2-b) Le plomb industriel*

La sidérurgie et la métallurgie du plomb constituent les deux principales sources de plomb d'origine industrielle (Tableau IV-2).

\* L'activité sidérurgique arrive en tête des émissaires de plomb industriel (NRIAGU, 1978). Sur le littoral, la principale unité sidérurgique (USINOR Dunkerque) constitue, comme le montre l'étude du LECES (1981) susmentionnée (Chapitre II - Paragraphe B) une source importante de plomb atmosphérique. L'épicentre des retombées, établi par un programme de cartographie automatique est en effet situé au sein du périmètre de l'usine.

La granulométrie du plomb sidérurgique a été précisée lors d'un prélèvement réalisé le 8 Juin 1984, sous l'influence directe des hauts-fourneaux d'USINOR Dunkerque. Le M.M.D. des particules associées au plomb était de  $0,71 \mu\text{m}$ .

\* Aucune unité de production de plomb raffiné n'est située sur le littoral Nord - Pas de Calais. Dans la région, le principal émissaire de plomb atmosphérique, parmi les industries utilisant le plomb ou ses dérivés comme matière première, est la fonderie PENARROYA de Noyelles Godault, située à une centaine de kilomètres du littoral (Tableau IV-3). Il n'est pas exclu que cette source, qui représente 92% de ce type de rejets, exerce une influence sur la répartition du plomb anthropogène sur le littoral. Néanmoins, dans la mesure où:

(1) cette usine est relativement éloignée de la côte

(2) l'activité sidérurgique constitue la principale source de plomb anthropogène non-automobile (NRIAGU, 1978; PACYNA, 1984), nous admettrons que l'influence des rejets d'USINOR Dunkerque concernant le plomb prédominant sur le littoral et, en tant que tel, nous les utiliserons comme traceurs de la composante industrielle dans l'étude isotopique.

Etablissements	Rejets de plomb (kg.jour <sup>-1</sup> )
PENARROYA à Noyelles-Godault (62)	100
C.R.A.M. à Auby (59)	5
C.E.A. (ex TUDOR) à Lille (59)	1,5
PENARROYA à Escaudœuvres (59)	1
OLDHAM à Arras (62)	0,9

TABLEAU IV-3: Rejets quotidiens des unités de production de plomb raffiné implantées dans la région Nord-Pas de Calais en 1982 (D'après D.R.I.R., 1984)

Signalons enfin que DJURIC et al. (1971) ont étudié la granulométrie des rejets des fonderies de plomb et ont constaté que 80% du plomb émis était submicronique.

## B) LES ISOTOPES STABLES DU PLOMB EN TANT QU'INDICATEURS DE SON ORIGINE

### 1) Géochimie isotopique du plomb

Le plomb possède la particularité de présenter une composition isotopique différente suivant le gisement dont il est extrait (Tableau IV-4).

Le plomb naturel est un mélange de quatre isotopes stables: Pb<sup>208</sup>, Pb<sup>207</sup>, Pb<sup>206</sup> et Pb<sup>204</sup>. Les trois premiers sont radiogéniques, c'est à dire produit par la désintégration radioactive d'un nuclide parent (uranium), le quatrième non.

Dans l'hypothèse où l'évolution de la composition isotopique s'est faite au cours du temps, dans un système fermé, l'accumulation des isotopes radiogéniques vis à vis du non radiogénique dépend:

- du temps écoulé entre le début de la désintégration de l'uranium

ORIGIN	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Rudnyi-Altai	18.0	15.6	38.1	1.15	2.44
Rudnyi-Altai	18.0	15.7	38.2	1.15	2.43
Central Kazakistan	18.1	15.7	38.3	1.12	2.44
South-Eastern Altai	17.9-32.5	15.4-16.6	37.5-39.0	1.08-2.11	2.26-2.53
Siberia	15.6-27.9	15.2-16.2	34.7-38.4	0.96-1.72	2.14-2.53
New Zealand	18.8	15.6	38.7	1.21	2.48
Algeria	18.3-18.5	15.6-15.7	38.4-38.8	1.17-1.19	2.46-2.49
Morocco	18.3-18.6	15.7-15.8	38.6-39.2	1.16-1.18	2.44-2.50
Tunisia	19.1	15.8	39.2	1.21	2.48
Isle of Samos (Greece)	18.7	15.5	38.6	1.21	2.49
Azores Islands (eruption Capelinhos 1958)	19.2	15.6	39.1	1.23	2.51
Azores Islands	19.9	15.6	-	1.28	-
Canary Islands (volcanic rocks)	19.0-19.8	15.5-15.8	38.8-39.9	1.20-1.28	2.46-2.57
Bulgaria (sulphides in Planina area)	18.8	-	-	-	-
Bulgaria	18.4-18.6	-	-	-	-
Bulgaria	18.2-18.5	15.5-15.8	38.4-38.5	1.15-1.18	2.43-2.48
High Slesia	18.5	15.8	38.6	1.17	2.44
Freiberg (deposits)	18.2-18.8	15.7-15.9	38.5-39.2	1.15-1.19	2.42-2.50
Bohemian Massif	18.0-18.6	15.7-15.8	38.1-38.8	1.15-1.18	2.41-2.47
Carpathian Mountains	18.1-18.8	15.6-15.8	38.2-38.9	1.15-1.20	2.42-2.49
Australia (volcanic region)	16.2-18.7	15.3-15.8	36.1-39.4	1.05-1.18	2.28-2.58
Australia (Mines of Broken Hill)	15.7	15.1	35.1	1.04	2.32
South Africa (Mines Roberts Victor)	14.8-18.5	14.9-15.7	35.2-38.5	0.94-1.24	2.24-2.58
South Africa (Mines of Kimberley)	19.8	15.8	39.7	1.25	2.51
South Africa	17.8	15.4	37.4	1.16	2.43
South Africa (Mines of Rosetta)	12.6	14.1	32.8	0.89	2.33
Newfoundland	14.1	15.1	34.0	0.934	2.25
Broken Hill, N.S.W.	16.2	15.7	36.2	1.03	2.30
Coeur d'Alene, Idaho	16.5	15.6	36.7	1.06	2.36
Balmat, N.Y. (volcanic region)	16.9	15.6	37.1	1.08	2.37
Franklin, N.J.	17.4	15.7	37.6	1.11	2.40
Montana	18.1	15.6	38.5	1.16	2.47
Wyoming (volcanic region)	16.3-17.3	15.4-15.6	36.8-37.9	1.04-1.12	2.36-2.46
S.E. Missouri (mean values)	20.5	16.0	39.9	1.28	2.49
Tri-State (Joplin) (mean values)	22.2	16.1	41.8	1.38	2.60
Cerro de Pasco, Perú	18.8	15.7	38.8	1.20	2.48
Cerro de Pasco, Perú	18.0	15.0	37.6	1.20	2.51
Mexico	15.9-19.5	13.2-16.1	32.6-40.6	1.21	2.47-2.52
Canada	18.2	15.7	38.6	1.16	2.46
Southern Italy	17.4-18.3	15.2-15.9	37.9-39.1	1.15	2.48

TABLEAU IV-4: Composition isotopique du plomb provenant des gisements actuellement exploités. D'après FACCHETTI et GEISS (1982).

et la formation du gisement, moment à partir duquel le plomb, retiré du circuit géochimique, n'a plus évolué.

- de la richesse du milieu en uranium.

La désintégration de l'uranium ayant débuté, sur terre, au moment de la formation du globe terrestre, le plomb originel, c'est à dire retiré du circuit à cette époque, possèdera la composition isotopique de référence

à partir de laquelle ont évolué les compositions de tous les gisements formés plus tard.

Le modèle le plus simple pour décrire l'évolution de la composition isotopique est celui de GERLING, HOLMES et HOUTERMANS (Fig. IV-5). Dans ce modèle, la composition du plomb originel est prise égale à celle du météorite de Canyon Diablo (TATSUMOTO et al., 1973).

$$\frac{|Pb^{206}|}{|Pb^{204}|} = 9,307 \frac{|Pb^{207}|}{|Pb^{204}|} = 10,294 \text{ et } \frac{|Pb^{208}|}{|Pb^{204}|} = 29,476$$

Les rapports des isotopes radiogéniques ( $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$  et  $Pb^{208}$ ) à l'isotope non radiogénique ( $Pb^{204}$ ) mesure la radiogénicité d'un gisement. Les plus jeunes, c'est à dire retirés récemment du circuit géochimique, présenteront une radiogénicité élevée et réciproquement les plus anciens une radiogénicité plus faible.

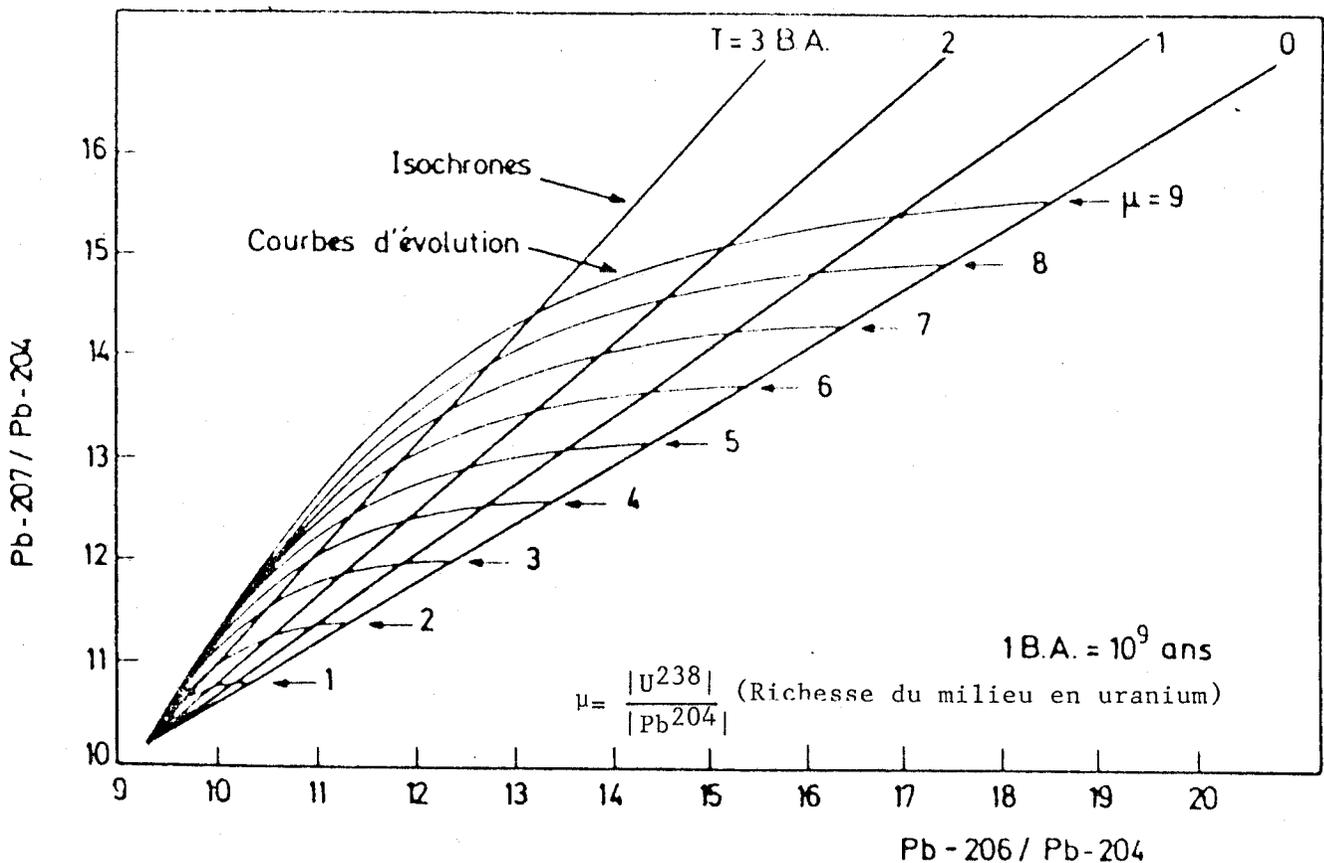


FIGURE IV-5: Isochrones et courbes d'évolution du modèle GERLING-HOLMES-HOUTERMANS

Les variations de composition isotopique du plomb sont actuellement utilisées afin d'estimer l'importance relative des différentes sources de contamination de l'environnement par ce métal, en particulier en ce qui concerne la pollution atmosphérique.

Dans la mesure où il provient de gisement différents, il est en effet possible de différencier, par exemple, le plomb provenant de l'essence de celui provenant de l'industrie, moyennant un certain nombre de contraintes.

La composition isotopique de la source doit être:

(i) connue avec suffisamment de précision. Les progrès récents réalisés en spectrométrie de masse permettent de mesurer les rapports isotopiques avec une précision de l'ordre de  $10^{-4}$  sur les abondances relatives, compatible avec les variations de composition généralement rencontrées dans ce type d'étude.

(ii) nettement différentes des autres composantes naturelles et anthropogènes.

Selon PATTERSON et SETTLE (1974), une variation de  $3.10^{-3}$  sur le rapport  $|\text{Pb}^{206}|/|\text{Pb}^{207}|$ , le plus couramment utilisé, suffit pour différencier deux "plombs" d'origine différente. Nous verrons par la suite que cette condition est largement respectée dans notre étude.

(iii) constante dans le temps.

Des analyses chronosédimentologiques effectuées en Belgique ont démontré que la source automobile possède une composition isotopique très caractéristique depuis au moins une trentaine d'années permettant d'envisager un traçage à long terme, par exemple l'étude de l'incorporation de cette source de plomb dans des réservoirs à long temps de résidence (corps humain, mer, estuaire, etc...).

Il est donc possible, à priori, de la différencier du plomb d'origine industrielle, à condition toutefois:

- que les prélèvements soient homogènes dans le temps afin de ne pas ressentir les effets d'éventuels changements dans les approvisionnements en minerai.
- que la composante naturelle ait une composition isotopique suffisamment différente des deux principales composantes anthropogènes, à savoir l'automobile et l'industrie.

La composition isotopique du plomb naturel, c'est à dire représentatif de la partie supérieure de l'écorce terrestre, est prise égale à celle des sédiments marins, déterminée par STACEY et KRAMERS (1975)

$$|Pb^{206}|/|Pb^{204}| = 18,700 ; |Pb^{207}|/|Pb^{204}| = 15,628 .$$

$$|Pb^{208}|/|Pb^{204}| = 38,63$$

## 2) Applications

Les principales applications utilisant les isotopes stables du plomb pour le traçage des sources de pollution par cet élément ont été effectuées en Belgique, aux Etats Unis et en Italie.

\* En Belgique l'étude de PETIT (1977), a permis de démontrer qu'une grande partie du plomb lié aux aérosols atmosphériques provenait des rejets des véhicules automobiles. Il a été établi que cette source était par ailleurs prépondérante dans un certain nombre de compartiments pouvant être considérés comme "mémoire" de l'atmosphère (sédiments lacustres, matières en suspension fluviales et marines, sang humain), témoignant ainsi d'une contamination à long terme de l'environnement par le plomb automobile.

PETIT a d'autre part montré que le rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$ , sur lequel nous travaillerons par la suite, était relativement constant dans les échantillons provenant soit de tunnels routiers (aérosols) soit d'auto-routes (végétaux). En Belgique ce rapport était, dans tous les cas, compris entre 1,12 et 1,13.

\* Aux Etats-unis les travaux de PATTERSON et de son équipe (SETTLE et PATTERSON, 1982; FLEGAL et PATTERSON, 1983; FLEGAL et al., 1984) ont récemment permis d'accréditer la thèse selon laquelle le cycle biogéochimique du plomb dans les eaux de surface du Pacifique serait dominé par les apports éoliens de plomb anthropogène.

La situation est toutefois moins favorable aux Etats-Unis qu'en Europe dans la mesure où l'utilisation, par les industriels américains de minerais jeunes provenant du Missouri et du Mississippi, a entraîné une augmentation progressive de la radiogénicité du plomb anthropique dont la composition s'est ainsi rapprochée de celle du plomb naturel (CHOW et al., 1975).

\* En Italie, une étude a été récemment entreprise dans la région de Turin. Il s'agit de "l'Isotopic Lead Experiment (I.L.E.)" (FACCHETTI et GEISS, 1982).

Le projet I.L.E. avait pour but:

- (i) de déterminer la proportion de plomb automobile dans l'atmosphère
- (ii) d'évaluer l'importance de la composante automobile dans le plomb ingéré par l'organisme, en particulier dans le sang
- (iii) d'appréhender, de manière plus générale, le devenir du plomb dans divers compartiments de l'environnement naturel.

Le traçage isotopique s'est étendu d'août 1975 à décembre 1979 (phases 1 et 2 - Figure IV-6). A partir de mai 1977 (phase 2) toute l'essence

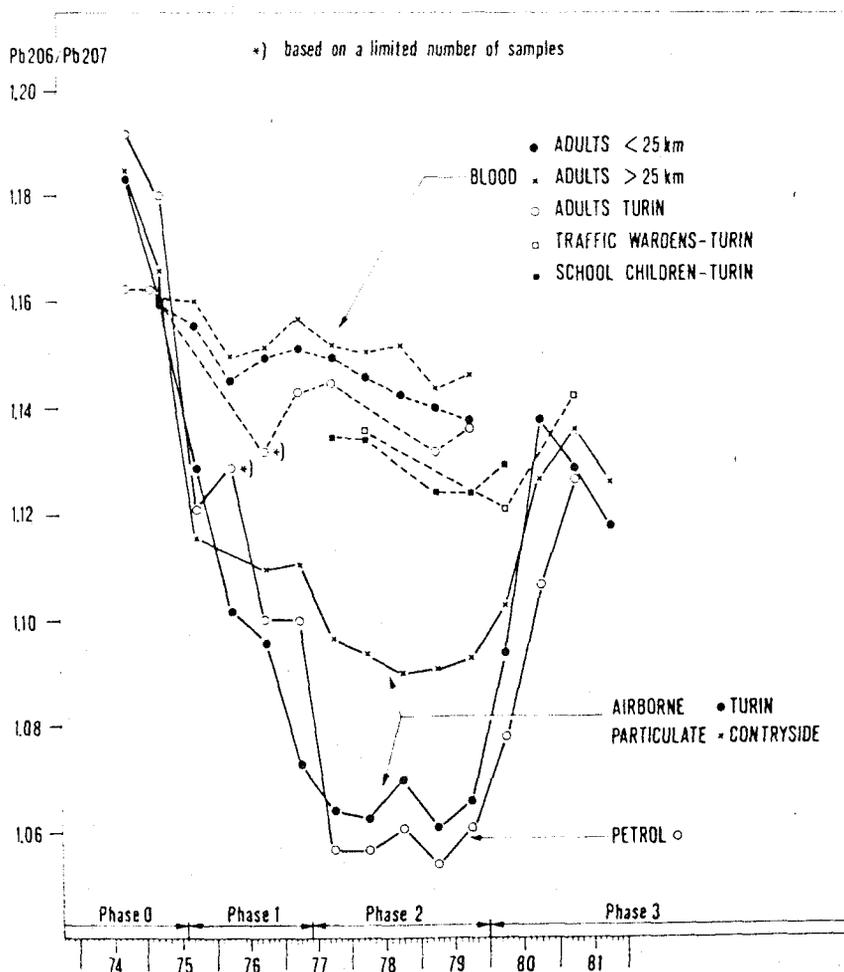


FIGURE IV-6: Variations du rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$  dans l'essence, la matière particulaire atmosphérique et le sang, de 1974 à 1981 dans la région de Turin

vendue à Turin et dans la province du Piémont contenait des additifs fabriqués à partir de plomb provenant de la mine de Broken Hill en Australie (Tableau IV-4). Celui-ci présente une composition isotopique très particulière et très différente de tous les plombs utilisés en Italie. Il est caractérisé par un rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$  de 1,04 alors qu'habituellement le plomb essence en Italie possédait un rapport de 1,18.

Il ressort de l'analyse du graphique de la figure IV-6 que le plomb atmosphérique de Turin est constitué à plus de 90% de plomb essence. Dans les zones rurales du Piémont cette proportion tombe à 60%. Le plomb sanguin contient environ 24% de plomb automobile pour les résidents urbains contre 12% environ en milieu rural.

FACCHETTI et GEISS (1982) remarquent enfin que la plombémie des résidents ruraux ( $27 \mu\text{g.d l}^{-1}$ ) est supérieure à celle des urbains ( $22,5 \mu\text{g.d l}^{-1}$ ), ce qui tend à démontrer que les ruraux sont exposés à une source importante de plomb non-essence, qui reste, pour l'instant, à élucider.

### 3) Résultats

L'abondance relative des isotopes stables du plomb a été mesurée à Wimereux (Façade ouest) et à Gravelines (littoral de la mer du Nord). Les aérosols, prélevés par impacteur, ont été analysés dans la fraction submicronique (étage 4 et filtre "total") et dans les particules supérieures au micron (étage 2).

Nous avons choisi comme témoins:

- \* de la composante automobile, le plomb recueilli au croisement des autoroutes A1 et A27 (étage 4)
- \* de la composante industrielle, le plomb collecté au voisinage d'USINOR-Dunkerque (étage 2).

Les conditions opératoires de l'analyse par spectrométrie de masse sont décrites dans l'annexe I.

Les rapports des isotopes ( $Pb^{206}$ ,  $Pb^{207}$  et  $Pb^{208}$ ) au  $Pb^{204}$ , non radiogénique, ont été corrigés:

- \* de la discrimination de masse liée au fractionnement isotopique sur le filament et le collecteur d'ions:  $(0,9 \pm 0,4)\%$  par unité de masse.

\* de la contamination du blanc (bandelette WHATMAN 41 non impactée) dont la composition apparaît très radiogénique (plomb des Açores ou du Missouri). Cette dernière pouvant influencer notablement sur les résultats, nous avons apporté une correction de rapport isotopique tenant compte des quantités respectives de plomb dans l'essai et le blanc analytique.

La formule est la suivante:

$$M_{réelle} \times R_{réel} + M_{blanc} \times R_{blanc} = M_{essai} \times R_{essai} \quad (IV-1)$$

avec M: masse de plomb sur la bandelette d'impacteur analysée

$$(M_{réelle} = M_{essai} - M_{blanc})$$

R: Rapport isotopique correspondant

D'où:

$$R_{réel} = \frac{M_{essai} \times R_{essai} - M_{blanc} \times R_{blanc}}{M_{réelle}} \quad (IV-2)$$

Les rapports réels ainsi calculés sont regroupés dans le tableau IV-5.

Le rapport  $|Pb^{207}|/|Pb^{204}|$  varie peu d'un échantillon à l'autre ( $\sigma_a/\mu_a$  sur 9 valeurs = 0,2%). Au contraire le rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{204}|$  varie de manière relativement importante ( $\sigma_a/\mu_a = 1,5\%$ ). La variation relative du rapport  $|Pb^{208}|/|Pb^{204}|$  est plus faible ( $\sigma_a/\mu_a = 0,7\%$ ).

Si on considère alors la teneur en  $Pb^{207}$  comme une constante, apparaît le rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$  recommandé dans la quasi totalité des études de ce type pour rendre compte des différences de composition isotopique (Tableau IV-5).

Le graphe  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}| = f(|Pb^{206}|/|Pb^{204}|)$  utilise les variations importantes du  $Pb^{206}$  afin de visualiser l'évolution de la composition de nos échantillons (Figure IV-7).

A l'examen de la figure IV-7 il apparaît que l'ensemble des valeurs s'ordonne approximativement le long d'un axe reliant les points représentatifs du plomb "automobile" et du plomb "industriel" (hormis le point n°4). La composition isotopique du plomb associé aux aérosols résultera donc,

ECHANTILLON	RAPPORTS ISOTOPIQUES			
	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
WIMEREUX 14-09-82:				
Etage 2	1,108	36,98	15,50	17,17
Etage 4	1,111	37,12	15,55	17,28
Filtre total	1,107	37,05	15,54	17,20
-----				
WIMEREUX 15-11-83:				
Etage 4	1,090	36,94	15,55	16,96
Filtre total	1,100	37,08	15,57	17,13
-----				
GRAVELINES 22-06-82:				
Etage 2	1,122	37,36	15,55	17,45
Etage 4	1,116	37,21	15,55	17,35
-----				
Croisement A1-A27, 20-03-84:				
Etage 4	1,093	36,87	15,54	16,99
-----				
USINOR DUNKERQUE 08-06-84:				
Etage 2	1,141	37,71	15,64	17,84
-----				
BLANC	1,297	38,05	15,71	20,37

TABLEAU IV-5: Rapports isotopiques réels (corrigés de la discrimination de masse et du blanc analytique).

en première approximation, d'un mélange de ces deux sources dont les contributions relatives peuvent être calculées. L'hypothèse d'un plomb essentiellement anthropique s'établit à partir de deux constatations:

\* il présente une composition isotopique nettement différente de celle du plomb naturel déterminée par STACEY et KRAMERS (1975).

$$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,197 \text{ et } ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,70)$$

\* sa granulométrie submicronique (M.M.D. = 0,28  $\mu\text{m}$ ) associée à un enrichissement élevé ( $E = 2800 \pm 500$ ) atteste d'une génération atmosphérique par conversion gaz-particule due à des processus anthropiques.

$\frac{|206|}{|207|}$

1,14

1,12

1,10

17,0

17,2

17,4

17,6

17,8



Pb INDUSTRIEL

FIGURE IV-7: Variations du rapport  $\frac{|Pb^{206}|}{|Pb^{207}|}$  en fonction du rapport  $\frac{|Pb^{206}|}{|Pb^{204}|}$

6 \*

7 \*

2 \*

1 \* 3 \*

5 \*

4 \*

Pb AUTOMOBILE

NOMENCLATURE:

- 1: WIMEREUX 14.09.82, Etage 2
- 2: " " Etage 4
- 3: " " Filtre total
- 4: WIMEREUX 15.11.83, Etage 4
- 5: " " Filtre total
- 6: GRAVELINES 22.06.82, Etage 2
- 7: " " Etage 4

$\frac{|206|}{|204|}$

Il semble d'autre part que les points représentatifs du plomb collecté à Wimereux soient plus proches du pôle "automobile" que ceux de Gravelines. Pour ces derniers une influence industrielle certaine se dégage, même si, dans l'ensemble, l'influence automobile prédomine, tous sites confondus.

Il est également difficile de dégager une évolution de la composition isotopique en fonction de la taille des particules en raison, semble-t-il des phénomènes de coagulation qui affectent les particules les plus fines (les rapports 206/207 du filtre total ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) et de l'étage 2 ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) sont pratiquement identiques à Wimereux le 14.09.82).

Néanmoins, à Gravelines, l'évolution est en accord avec la prépondérance attendue du plomb "essence" dans la fraction submicronique de l'aérosol.

#### 4) Conclusion

Dans l'hypothèse où la composition isotopique du plomb associé aux aérosols du littoral Nord - Pas de Calais résulte uniquement de la superposition de deux composantes anthropiques, à savoir:

- le plomb provenant de l'essence et rejeté par les automobiles
- le plomb utilisé dans les processus industriels,

il est possible de les quantifier et d'obtenir ainsi une répartition de ce métal dans l'atmosphère.

Soit X la proportion de plomb "automobile": nous avons:

$$R_{\text{automobile}} \cdot X + R_{\text{industriel}} \cdot (1-X) = R_{\text{aérosols}} \quad (\text{IV-3})$$

R représentant le rapport  $|\text{Pb}^{206}|/|\text{Pb}^{207}|$

d'où:

$$X = \frac{R_{\text{aérosols}} - R_{\text{industriel}}}{R_{\text{automobile}} - R_{\text{industriel}}} \quad (\text{IV-4})$$

Il est alors possible de calculer X à l'aide des rapports  $|\text{Pb}^{206}|/|\text{Pb}^{207}|$  moyens à Wimereux et Gravelines, toutes tailles confondues, en tenant compte des concentrations en plomb dans chaque classe granulométrique.

Soient

$R_i$ : le rapport  $|\text{Pb}^{206}|/|\text{Pb}^{207}|$  sur l'étage i

$C_i$ : la teneur en plomb relative à l'étage  $i$  (en  $ng.m^{-3}$ )  
 on obtient pour un prélèvement donné, le rapport  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$  moyen pondéré, par la formule:

$$\bar{R}_{\text{aérosols}} = \frac{\sum_i C_i \times R_i}{\sum_i C_i} \quad (\text{IV-5})$$

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV6 où apparait également la proportion de plomb "automobile" telle qu'elle est définie par la formule (IV-4).

PRELEVEMENTS	$\bar{R}_{\text{aérosols}}$	X
Wimereux 14-09-82	1,108	0,69
Wimereux 15-11-83	1,099	0,88
Gravelines 22-06-82	1,118	0,47

TABLEAU IV-6: Rapports isotopiques  $|Pb^{206}|/|Pb^{207}|$  et proportion X de plomb d'origine automobile dans les aérosols de Wimereux et Gravelines

Contrairement à l'opinion généralement admise selon laquelle la majorité du plomb atmosphérique est d'origine automobile (de 60 à 90% suivant les auteurs), il apparait ici que dans une zone fortement industrialisée (région dunkerquoise), la composante sidérurgique peut devenir légèrement prépondérante (53%), même à plusieurs kilomètres de la source (USINOR Dunkerque). Ceci est en accord avec les conclusions de l'Analyse Factorielle des Correspondances (Chapitre II, paragraphe B). Nous montrons, en effet, par A.F.C., que le plomb a un comportement plus proche de celui du fer que des autres variables (hormis le zinc). Or le fer, s'il définit dans les plans factoriels, une zone anthropique (Fe, Pb, Zn, Cu fin), demeure avant tout un traçeur de l'activité sidérurgique sur le littoral.

A Wimereux, par contre, la plus faible industrialisation de

l'agglomération boulonnaise justifie la proportion plus abondante trouvée en plomb "automobile" (69%). Cette proportion atteint même 88% dans le cas où le vent, venant du Sud-ouest, transporte sur le site de prélèvement les aérosols urbains.



## CONCLUSIONS



L'étude entreprise avait essentiellement pour but:

- \* d'établir un bilan de l'apport atmosphérique en métaux traces, par voie sèche et humide, aux zones marines en bordure de la région Nord - Pas de Calais.
- \* de cerner leur origine
- \* d'appréhender pour certains d'entre eux (Pb, Cd, Cu), leur devenir dans le milieu marin.

Les aérosols ont été collectés sur différents sites choisis en fonction des caractéristiques de l'environnement littoral (zone à dominante industrielle, urbaine ou rurale).

Nous avons opéré, en ce qui concerne les retombées sèches:

- soit par filtration "totale" afin d'atteindre les abondances élémentaires
- soit par impaction en cascade en vue d'étudier la distribution granulométrique des métaux-traces.

Les retombées globales ont été échantillonnées par dépôt naturel sur jauge d'OWEN.

Après avoir rappelé dans un premier temps les différentes sources d'aérosols (anthropique, terrigène ou marine), ainsi que les nombreux paramètres physiques et météorologiques influençant leur distribution granulométrique, nous avons exploité les analyses de Na, Al, Fe, Pb, Zn, Mn, Cu K, et Cd dans près de 300 échantillons.

L'influence marine est prononcée en ce qui concerne la charge anionique. Elle intervient par exemple, pour 18%, 46% et 59% dans les retombées respectives des anions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Elle se traduit pour les pluies

par une faible acidité, notamment en regard des sites industriels ( $5 > \text{pH} < 5,6$ ), et une conductance importante (entre 100 et 350  $\mu\text{S.cm}$ ) liée à une forte charge minérale.

L'influence anthropique est marquée au niveau des métaux traces. Leurs concentrations moyennes dans les aérosols sont proches de celles trouvées dans les pays voisins. Il semble donc que la composition moyenne des basses couches de l'atmosphère de la partie méridionale de la mer du Nord puisse être caractérisée:

- (i) par une relative stabilité spatio-temporelle
- (ii) par des enrichissements importants en métaux au caractère toxique prononcé ( $E_{\text{Pb}} = 2800$ ;  $E_{\text{Cd}} = 2600$ )
- (iii) par des enrichissements supérieurs à ceux considérés par RAHN comme représentatifs de l'hémisphère Nord, notamment pour le manganèse, le zinc et dans un degré moindre le plomb et le cadmium.

Le traitement par Analyse Factorielle des Correspondances de l'ensemble des données granulométriques met en évidence:

- \* la spécificité des rejets de manganèse par les Aciéries Paris-Outreau de Boulogne sur Mer
- \* le comportement caractéristique du fer, traceur en particulier de l'activité sidérurgique du littoral mais aussi, plus généralement, des émissions industrielles
- \* la dualité plomb-zinc dans la fraction submicronique de l'aérosol, liée à la composante anthropique définie par le fer
- \* l'influence des paramètres météorologiques sur la granulométrie du sodium marin
- \* la présence, dans la composante marine de l'aérosol côtier, de cuivre supérieur au micron alors que le cuivre submicronique est plutôt d'origine anthropique

Compte tenu d'autre part:

- des valeurs moyennes des diamètres médians massiques équivalents des particules qui s'ordonnent selon:  
 $\text{Pb} < 0,6\mu\text{m} < \text{Cu,Zn,Mn,K} < 1,2\mu\text{m} < \text{Cd,Fe} < 1,6\mu\text{m} < \text{Al,Na} < 3\mu\text{m}$
- du modèle de SLINN et SLINN (1980) qui permet d'en déduire la vitesse de dépôt sur l'eau,

nous avons pu calculer les flux de retombées sèches et les apports au milieu marin. Il apparaît que:

- (1) l'apport atmosphérique est plus marqué sur la façade Nord du littoral, notamment à Bray-Dunes. Il est particulièrement important en Fe, Zn et Pb émis par le complexe dunkerquois ainsi qu'en cadmium provenant probablement des pays voisins
- (2) les retombées de manganèse, issu de la région boulonnaise, prédominent sur la façade ouest.

La comparaison entre les apports secs et globaux, même si les techniques de prélèvement et de traitement de données expérimentales restent différentes, montre que l'essentiel des retombées se fait par voie humide pour Al, Fe, Cu et Mn (entre 65 et 80%). L'apport par voie sèche prend des proportions plus importantes dans les zones anthropiques.

Le plomb, plus fin, tombe toujours principalement (>90%) par voie sèche. Compte tenu de sa grande toxicité, nous nous sommes intéressés à différencier parmi les sources anthropiques de ce métal la composante automobile de celle liée aux activités industrielles. La mesure de l'abondance relative des différents isotopes stables du plomb montre qu'à proximité d'un site à dominante industrielle (Gravelines), la source sidérurgique est très légèrement prépondérante (53%). Ce n'est plus le cas pour des sites moins industrialisés (entre 12 et 30% à Wimereux).

Calculés pour une bande de 10 km de large sur le littoral, les apports au milieu marin en Pb, Cu et Cd sont respectivement de 12, 14 et 0,75 Tonne.an<sup>-1</sup>. Cette contribution est importante au vu des apports estuariens et portuaires.

Inversement, l'émission de ces métaux par la surface de la mer reste très faible par rapport aux retombées (1%). Néanmoins, il est probable que ce mode d'élimination est compétitif avec la sédimentation pour le cuivre, déjà trouvé associé au sodium dans les particules supérieures au micron. Cette compétition quant au devenir du métal doit aussi avoir lieu pour le cadmium dont le temps de résidence à l'interface est comparable (environ 100 mn). Par contre, le plomb, essentiellement particulaire et possédant un temps de résidence beaucoup plus court (35 mn) aura vraisemblablement tendance à sédimenter.

## BIBLIOGRAPHIE

- ARMSTRONG D.E., ELZERMAN A.W.: Trace metal accumulation in surface microlayers.  
J. Great Lakes Res., 8(2), 282-287, 1982.
- AUBERT J.: Les aérosols marins, vecteurs de microorganismes  
Journal de Recherches Atmosphériques, 8, 541, 1974
- AYERS G.P.: Natural aerosols, anthropogenic aerosols and cloud properties over  
Australia  
IN: Proc. Int. Clean Air Conf. 7<sup>th</sup>, WEBB K.A. et SMITH A.J. Eds;  
ANN ARBOR Science, ANN ARBOR; 375-385, 1981
- BAIER R.E., GOUPIL D.W., PERLMUTTER S., KING R.: Dominant chemical composition  
of sea-surface films, natural slicks and foams  
J. Rech. Atmosph., 8, 571-600, 1974
- BARGER W.R., GARRETT W.D.: Surface active organic material in the marine atmosphere  
J. Geophys. Res., 75, 4561-4566, 1970
- BARKER D.R., ZEITLIN H.: Metal ion concentrations in sea surface microlayer and  
size-separated atmospheric aerosol samples in Hawaii  
J. Geophys. Res., 77, 5076-5086, 1972
- BEAUFORD W., BARBER J., BARRINGER A.R.: Heavy metal release from plants into  
the atmosphere  
Nature, 256, 35-37, 1975
- BEAUFORD W., BARBER J., BARRINGER A.R.: Release of particles containing metals  
from vegetation into the atmosphere  
Science, 195, 571, 1977
- BENZECRI J.P.: L'Analyse des données. Tome 1: La taxinomie, Tome 2: L'analyse  
des correspondances. DUNOD, Paris, 1973
- BENZECRI J.P. et F.: Pratique de l'analyse des données. Tome 1: Analyse des  
correspondances; Exposé élémentaire, DUNOD, Paris, 1980
- BERNSTEIN D.M., KLEINMAN M.T., KNEIP J., EISENBUD M.: Fallout of  
toxic trace metals in New York City. E.R.D.A. Symp. Ser., 42,  
144-152, 1977
- BIGGINS P.D.E., HARRISON R.M.: The identification of specific chemical compounds  
in size-fractionated atmospheric particulates collected at  
roadside sites.  
Atmos. Environ., 13, 1213-1216, 1979

- BLANCHARD D.C.: The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea  
IN: Progress in oceanography, Mary Sears Ed, Pergamon Press, Oxford 1, 1963
- BLANCHARD D.C.: Sea to air transport of surface active material  
Science, 146, 396-397, 1964
- BLOCH M.R., LUECKE W.: Geochemistry of ocean water bubble spray  
J. Geophys. Res., 77, 5100-5105, 1972
- BOUDENE C.: Récentes acquisitions sur la toxicité du plomb.  
Pollution atmosphérique, 85, 62-70, 1980
- BOYLE E.A., HUESTED S.S., JONES S.P.: On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface waters of the north Atlantic and north Pacific Ocean  
J. Geophys. Res., 86, 8048-8066, 1981
- BRANNON J.M., ENGLER R.M., ROSE J.R., HUNT P.G., SMITH I.: Selective analytical partitioning of sediment to evaluate potential mobility of chemical constituents during dredging and disposal operations  
U.S.Army Report D-76-7, 1976
- BREWER P.: Minor elements in seawater  
IN: Chemical oceanography, ed. by RILEY J.P. and SKIKROW G., Academic Press New York, 1975
- BRULAND K.W.: Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific  
Earth Planet. Sci. Lett., 47, 176-198, 1980
- BUAT-MENARD P.: Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie des métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique nord  
Thèse de Doctorat Sciences, Université de Paris VII, 1979
- BUAT-MENARD P.: La pollution atmosphérique atteint-t-elle le fond des océans?  
La Recherche, 12 (119), 228-230, 1981
- CAMBRAY R.S., JEFFERIES D.F., TOPPING G.: An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North sea and Clyde sea  
A.E.R.E. Report, R 7733, 1975
- CAMBRAY R.S., JEFFERIES D.F., TOPPING G.: The atmospheric input of trace elements to the North sea  
Marine Sci. Communic., 5, 175-194, 1979
- CAPLUN E., PETIT D., PICCIOTTO E.: Le plomb dans l'essence  
La Recherche, 15(152), 270-280, 1984

- CATTELL F.C.R., SCOTT W.D.: Copper in aerosol particles produced by the Ocean Science, 202, 429-430, 1978
- CAWSE P.A.: A survey of atmospheric trace elements in the UK (1972-73)  
A.E.R.E. Report 7669 (HMSO Londres), 1974
- CHAMBERLAIN A.C., HEARD M.J. LITTLE P., NEWTON D., WELLS A.C., WIFFEN R.D.:  
Investigations into lead from motor vehicles  
A.E.R.E. Report R-9198, (HMSO Londres), 1978
- CHESSOLET R., BUAT-MENARD P., LESTY M., JEHANNO C.: Heavy metals in oceanic microlayer-derived aerosols  
Comm. Joint. Oceanographic assembly, Edinburgh, session C 7  
13-24/09/1976
- CHOULARTON T.W., FULLARTON G., GAY M.J.: Some observations of the influence of meteorological variables on the size distribution of natural aerosol particles  
Atmosph. Environ., 16(2), 315-323, 1982
- CHOW T.J., SNYDER C.B. et EARL J.L.: Isotope ratios of lead as pollutant source indicators  
IN: Symp. of isotope ratios as pollutant source and behaviour indicators. I.A.E.A., Vienne, 95-108, 1975
- COANTIC M.: Les échanges de masse à travers l'interface océan-atmosphère: mécanismes hydro et aérodynamiques à petite échelle  
Institut mécanique statistique de la turbulence, Marseille, 1977
- CORDIER B.: L'analyse des correspondances  
Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Rennes, 1965
- DALLY S. et FOURNIER P.E.: Le plomb atmosphérique. Aspects médicaux.  
Poll. Atm., 103, 195-198, 1984
- DEDEURWAERDER H.L., DEHAIRS F.A., DECADT G.G., BAEYENS W.F.: Estimates of dry and wet deposition and resuspension fluxes of several trace-metals in the Southern bight of the North sea.  
IN: Precip. scavenging, dry deposition, resuspension, Proc. Int. Conf. 4th; PRUPPACHER H.R. SEMONIN R.G. et SLINN W.G. Eds., Elsevier, New York, 1219-31, 1983
- DEEVEY E.S.J.: Mineral cycles  
Scientific American, 223, 148-158, 1970
- DEHAIRS F., DEDEURWAERDER H., DECADT G., DEJONGHE M., GILLAIN G., BAYENS W.:  
The atmosphere as a transport route of heavy metals to the sea  
IN: Distribution, Transport and Fate of heavy metals in the Belgian coastal marine environment, DISTECHE A. et ELSKENS I. Eds. 63-85, 1984

- DELATTRE C., MERIAUX E., WATERLOT M.: Région du Nord. Bassin de Mons  
Guides géologiques régionaux, Ed. MASSON, Paris, 1973
- DJURIC D., KERIN Z., GRAOVAC-LEPOSAVIC L., WOVAK L., KOP M.: Environmental  
contamination by lead from a mine and a smelter  
Arch. Environ. Health, 23(4), 275-279, 1971
- DORN C.R., PIERCE J.O., PHILLIPS P.E. et CHASE G.R.: Airborne Pb, Cd, Zn and Cu  
concentration by particle size near a Pb smelter  
Atmos. Environ., 10, 443-446, 1976
- D.R.I.R. (Direction régionale de l'Industrie et de la Recherche du Nord Pas de  
Calais): L'Industrie au regard de l'environnement. Risques et  
Pollutions, 1984
- DUCE R.A., QUINN J.G., OLNEY C.E., PIOTROWICZ S.A., RAY B.J., WADE T.L.:  
Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface  
microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island  
Science, 176, 161-163, 1972
- DUCE R.A., ARIMOTO R., RAY B.J., UNNI C.K., HARDER P.J.: Atmospheric trace  
elements at Enewetak atoll: 1, concentrations, sources and temporal  
variability  
J. Geophys. Res., 88,C9, 5321-5342, 1983
- EDGERTON E.S., BREZONIK P.L., HENDRY C.D.: Atmospheric deposition of acidity  
and sulfur in Florida  
IN: Atmospheric pollutants in natural waters, STEVEN J., EISENREICH Ed.,  
237-258, 1981
- ENHART C., LANDA B., SCHELL N.: Subclinical levels of lead and developmental  
deficit, a multivariable follow-up reassessment.  
Pediatrics, 67, 911-919, 1981
- FACCHETTI S., GEISS F.: Isotopic lead experiment  
Status report. Commission of the European communities, Joint research  
center, Ispra establishment, 1982
- FACY L.: Embruns et noyaux de condensation  
J. Sci. de la météorol., 3, 62-68, 1951
- FISCHER J.C., NGANOU R., WARTEL M.: Etude de la capacité complexante des eaux  
de l'estuaire et de la Baie de Seine  
Talanta, sous presse, 1984
- FITZGERALD J.W.: Approximate formulas for the equilibrium size of an aerosol  
particle as a function of its dry size and composition and the ambient  
relative humidity  
J. Appl. Meteorol., 14, 1044-1049, 1975

- FLEGAL A.R., PATTERSON C.C.: Vertical concentration profiles of lead in the Central Pacific at 15°N and 20°S  
Earth Planet. Sci. Lett., 64, 19-32, 1983
- FLEGAL A.R., SCHAULE B.K., PATTERSON C.C.: Stable isotopic ratios of lead in the surface waters of the Central Pacific  
Mar. Chem., 14, 281-287, 1984
- FÖRSTNER U., WITTMANN G.T.W.: Metal pollution in the aquatic environment  
2nd Ed. Springer Verlag, New York, 1981
- FRIEDLANDER S.K., HIDY G.M.: New concepts in aerosol size spectrum theory  
IN: Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on condensation and ice nuclei, PODZIMEK J. Ed., Academia, Prague, 1969
- FRIEDLANDER S.K.: Smoke, dust and haze  
Fundamentals of aerosol behavior. Wiley Interscience Pub. New York, 1977
- GAMBRELL R.P., KHALID R.A., VERLOO M.G., PATRICK W.H.Jr: Transformations of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxidation-reduction potential and pH  
U.S. Army Report, D-77-4, 1977
- GANLEY J.T., SPRINGER G.S.: Physical and chemical characteristics of particulates in spark ignition engine exhaust  
Envir. Sci. Technol., 8, 340-347, 1974
- GARRETT W.D.: Collection of slick forming materials from sea surface.  
Limnol. Oceanogr., 10, 602-605, 1965
- GARRETT W.D.: Impact of natural and made-man surface films on the properties of the air-sea interface  
IN: The changing chemistry of the oceans. Proc. 20<sup>th</sup> Nobel symp., Aspenäs garden, Sweden, DYRSSEN D. et JAGNER D. Ed., 75-91, 1971
- GEORGII H.W., PERSEKE C., ROHBOCK E.: Deposition of acidic components and heavy metals in the Federal Republic of Germany for the period 1979-81  
Atmos. Environ., 18, 581-589, 1984
- GEORGOPOULOS P.G., SEINFELD J.H.: Statistical distributions of air pollutant concentrations  
Environ. Sci. Technol., 16(7), 401A-416A, 1982
- GILLAIN G.: Contribution au dosage des métaux dans les milieux marins  
Thèse de Doctorat en Sciences Chimiques, Université de Liège, 1980
- GILLETTE D.A., CLAYTON R.N., MAYEDA T.K., JACKSON M.L., SRIDHAR K.: Tropospheric aerosols from some major dust storms of the Southwestern United States  
J. Appl. Meteorol., 17, 832-845, 1978

- GOLDBERG E.D.: The oceans as a chemical system  
Sea, 2, 3-25, 1963
- GOLDBERG E.D.: Inadvertent climate modification  
Report of the study of Man's impact on climate  
M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1971
- GOLDBERG E.D.: Atmosphere dust, the sedimentary cycle and man  
Geophysics, 1, 117-132, 1971
- GOLDBERG E.D.: Rock volatility and aerosol composition  
Nature, 260, 128, 1976
- GUICHARD J.C., MADELEINE G.: Introduction à la physique des aérosols: monographie  
scientifique  
Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Vert le Petit, 1970
- HIDY G.M., BROCK J.R.: An assessment of the global resources of tropospheric  
aerosols  
Paper ME 26 A, Second International Clean Air Congress, Washington,  
1970
- HOFFMAN G.L., DUCE R.A., HOFFMAN E.J.: Trace metals in the Hawaiian marine  
atmosphere  
J. Geophys. Res., 77, 5322-5329, 1972
- HOFFMAN G.L., DUCE R.A., WALSH P.R., HOFFMAN E.J., RAY B.J.: Residence time of  
some particulate trace metals in the oceanic surface microlayer:  
significance of atmospheric deposition  
J. Rech. Atmos., 8, 745-759, 1974
- HOFFMAN E.J.: Chemical fractionation at the air-sea interface: alkali and alkal  
earth metals and total organic carbon  
Ph. D. Thesis, University of Rhode Island, USA, 1975
- HOFFMAN E.J., DUCE R.A.: Factors influencing the organic carbon content of mari  
aerosols: a laboratory study  
J. Geophys. Res., 81, 3667-3670, 1976
- HYDES D.J.: Aluminium in seawater: control by inorganic processes  
Science, 205, 1260-1262, 1979
- HUNTER K.A.: Processes affecting particulate trace metals in the sea surface  
microlayer  
Mar. Chem., 9, 49-70, 1980
- HUNTZICKER J.J., DAVIDSON C.I.: Atmospheric trace metal flows in the Los Angele  
basin: Zn, Cd, Ni  
IN: Air-water-land relationships for selected pollutants in Southern  
California. Final report to the Rockefeller Foundation, 79-116, 1975

- INSTITUT PASTEUR: Rapport d'étude interdisciplinaire sur les estuaires de l'Aa, de la Canche, de l'Authie et de la Somme. Lille, 1982
- IVANOFF A.: Introduction à l'océanographie. Propriétés physiques et chimiques des eaux de mer.  
Tome I, Ed. VUIBERT, Paris, 1972
- JAMBU M.: Introduction à l'Analyse des Données: les méthodes de classification automatique.  
DUNOD, Paris, 1973
- JAMBU M.: Classification automatique pour l'analyse des données. Tome 1: Méthodes et algorithmes  
DUNOD, Paris, 2ème édition, 1980
- JUNGE C.E.: Atmospheric chemistry  
Adv. in Geophys., 4, 1-108, 1958
- JUNGE C.E.: Air chemistry and Radioactivity  
International Geophysics Series, n°4, Academic Press, 1963
- JUNGE C.E.: Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undisturbed marine environment  
J. Geophys. Res., 77(27) 5183-5200, 1972
- KHALID R.A., GAMBRELL R.P., PATRICK W.H.Jr: Chemical transformations of cadmium and zinc in Mississippi River Sediments as influenced by pH and redox potential  
IN: Environmental chemistry and cycling process, ADRIANO D.C. et BRISBIN I.L. Eds, 417-433, 1978
- KLINKHAMMER G.P., BENDER M.L.: The distribution of manganese in the Pacific ocean  
Earth Planet. Sci. Lett., 46, 361-384, 1980
- KNUTH R.M.: Calibration and field application of a Sierra Model cascade impactor  
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 45(6), 393-398, 1984
- KOMABAYASHI M.: Primary fractionation of chemical components in the formation of submicron spray drops from sea salt solution  
J. Met. Soc. Japan, 42, 309-316, 1964
- KRAUSS E.B.: Atmosphere-ocean interactions  
Clarendon Press, Oxford, U.K., 1972
- KRETZSCHMAR J.G., COSEMANS G.: A five year survey of some heavy metal levels in air at the Belgian North Sea coast.  
Atmos. Environ., 13, 267-277, 1979
- LABEYRIE J., JEHANNO C.: Retombées atmosphériques et fertilité du sol en Gascogne  
J. Rech. Atmos., 8, 921-937, 1974

- LAMBERT C.E., JEHANNO C.: La peau de la mer: premières photos au microscope électronique de la microcouche océanique  
Oceanis, 6(2), 153-155, 1981
- LANCE G.N., WILLIAMS W.T.: A general theory of classification sorting strategies.  
I- Hierarchical systems  
Comp. J., 9, 60-64, 1967
- LANTZY R.J., MACKENZIE F.T.: Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact  
Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 511-525, 1979
- LEBART L., MOINEAU A., FENELON J.P.: Traitement des données statistiques  
DUNOD, Paris, 1980
- L.E.C.E.S.: Réseau Environnement d'USINOR Dunkerque  
Rapport RC/L 357 du Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique, 1981
- LEFEBVRE J.: Introduction aux analyses statistiques multidimensionnelles  
MASSON, Paris, 2ème édition, 1976
- LEGENDRE L., LEGENDRE P.: Ecologie numérique. Tome 2: La structure des données écologiques  
MASSON, Paris, 1979
- LEPEL E.A., STEFANSSON K.M., ZOLLER W.H.: The enrichment of volatile elements in the atmosphere by volcanic activity: Augustine Volcano 1976  
J. Geophys. Res., 83, 6213, 1978
- L'HOPITAULT J.C.: Influence du dragage des ports sur la pollution marine dans la région Nord - Pas de Calais  
Institut Pasteur, Lille, 1983
- LION L.W., LECKIE J.O.: Chemical speciation of trace metals at the sea-air interface. The application of an equilibrium model  
Environ. Geol., 3, 293-314, 1981
- LINDBERG S.E., HARRISS R.C.: Water and acid soluble trace metals in atmospheric particles  
J. Geophys. Res., 88, 5091-5100, 1983
- MAC INTYRE F.: Non lipid related possibilities for chemical fractionation in bubble film caps  
J. Rech. Atmosph., 8, 515-527, 1974(a)
- MAC INTYRE F.: The top millimeter of the ocean  
Scientific American, 230, 62-77, 1974 (b)
- MAC INTYRE F.: Chemical fractionation and sea surface microlayer processes  
The sea, GOLDBERG E.D. Ed., 5(8), 245-299, 1974 (c)

- MADELEINE G., RENOUX A.: L'aérosol atmosphérique, sa nature et sa mesure  
Pollution atmosphérique, 64, 389-397, 1974
- MANTOURA R.F.C., DICKSON A., RILEY J.P.: The complexation of metals with humic  
materials in natural waters  
Estuarine Coastal Mar. Sci., 6, 387-408, 1978
- MARECEK J., SHAPIRO M., BURKE A., KATZ S., HEDIGER M.: Low level exposure in  
childhood influences neuropsychological performance.  
Arch. Environ. Health, 38, 355-359, 1983
- MARPLE V.A.: A fundamental study of inertial impactors  
Ph. D. Thesis, University of Minnesota. Particle technology publi-  
cation n°144, 1970
- MARPLE V.A., LIU B.Y.H.: Characteristics of laminar jet impactors  
Environ. Sci. Technol., 8(7), 648-654, 1974
- MARTELL E.A., MOORE H.E.: Tropospheric aerosol residence times: a critical review  
J. Rech. Atmos., 8, 903-910, 1974
- MARTIN J.M., MEYBECK M., SALVADORI F., THOMAS A.: Pollution chimique des estu-  
aires. Etat actuel des connaissances.  
Rapport scientifique technique, CNEXO, n°22, 1976
- MASON B.: Principles of geochemistry  
3<sup>e</sup> ed. WILEY and Sons, New York, 1966
- MASON B.J.: Bursting of bubbles at the surface of sea water  
Nature, 174, 470-471, 1954
- MILLER M.S., FRIEDLANDER S.K., HIDY G.M.: A chemical element balance for the  
Pasadena aerosol  
J. Coll. Interface Sci., 39, 165-176, 1972
- MILLS G.L., HANSON A.K.Jr, QUINN J.G., LAMMELA W.R., CHASTEEN N.D.: Chemical  
studies of copper-organic complexes isolated from estuarine waters  
using C<sub>18</sub> reverse phase liquid chromatography  
Mar. Chem., 11, 355-377, 1982
- MOLLER U., SHUMANN: Mechanisms of transport from the atmosphere to the earth's  
surface  
J. Geophys. Res., 75, 3013-3019, 1970
- MOREL F., MORGAN J.: A numerical method for computing equilibria in aqueous  
chemical systems  
Environ. Sci. and Technol., 6, 58-67, 1972
- MORELLI J., BUAT-MENARD P., CHESSELET R.: Production expérimentale d'aérosols  
à la surface de la mer  
J. Rech. Atmos., 8, 961-986, 1974

- MORELLI J.: Contribution à l'étude du cycle atmosphérique du potassium marin  
Thèse de Doctorat es Sciences, Université Pierre et Marie  
Curie, Paris VI, 1977
- MÜLLER J., REUVER H., JOST D.: Measurement of  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  ions in  
rainwater and particulate matter by aid of ionic chromatography  
IN: Physico chemical behaviour of atmospheric pollutants, Proc. 2nd  
Europ Symp., REIDEL D. Publishing Company, Varese, Italy, 1981
- NEEDLEMAN H., GUNNOE C., LEVINGTON A., REED R., PERESIE H., MAHER C., BARRETT P.  
Deficit in psychologic and classroom performance of children with  
elevated dentine lead level  
New Engl. J. Med., 300, 689-695, 1979
- NEMERJUK G.E.: Rôle de l'évaporation au cours de la migration des sels dans  
l'atmosphère  
Gidrokhimicheskiye Materialy, 50, 38-46, 1969
- NGUYEN BA CUONG, BONSSANG B., LAMBERT G.: The skin of the ocean and its influence  
on atmospheric sulfur compounds  
Comm. Joint Oceanographic Assembly, Edinburgh, Session C 7, 13-24/09/
- NRIAGU J.O.: Lead in the atmosphere  
IN: The biogeochemistry of lead in the environment.  
J.O. NRIAGU, Ed., Part A: 137-174, 1978
- NRIAGU J.O., DAVIDSON C.I.: Zinc in the atmosphere  
IN: Zinc in the environment  
J.O. NRIAGU Ed. Wiley Interscience, New York, 113-157, 1979
- NÜRNBERG H.W.: Potentialities and applications of advanced polarographic and  
voltammetric methods in environmental research and surveillance of  
toxic metals  
Electrochim. Acta, 22, 935-949, 1977
- NÜRNBERG H.W., VALENTA P., NGUYEN V.D., GÖDDE M., URANO DE CARVALHO E.: Studies  
on the deposition of acid and of ecotoxic heavy metals with preci-  
pitates from the atmosphere  
Z. Anal. Chem., 317, 314-323, 1984
- O'CONNOR B.H., JAKLEVIC J.M.: Characterization of ambient aerosol particulate  
samples from the Saint-Louis area by X-Ray powder diffractometry.  
Atmos. Environ., 15, 1681-1690, 1981
- PACYNA J.M.: Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from  
anthropogenic sources in Europe  
Atmos. Environ., 18, 41-50, 1984
- PATTENDEN N.J., CAMBRAY R.S., PLAYFORD K.: Trace and major elements in the sea-  
surface microlayer  
Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 93-100, 1981

- PATTENDEN N.J., BRANSON J.R., FISHER E.M.R.: Trace element measurement in wet and dry deposition and airborne particulate at an urban site  
IN: Deposition of atmospheric pollutants, GEORGII M.W. and PANKRATH J. Eds, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 173-184, 1982
- PATTERSON C., SETTLE D.: Contribution of lead via aerosol deposition to the southern California bight  
J. Rech. Atmos., 8, 957-960, 1974
- PEIRSON D.H., CAWSE P.A., CAMBRAY R.S.: Chemical uniformity of airborne particulate material, and a maritime effect  
Nature, 251, 675-679, 1974
- PERSEKE C., GEORGII H.W., ROHBOCK E.: Investigation of the regional distribution of wet deposition of pollutants  
IN: Physico chemical behaviour of atmospheric pollutants.  
Proc. 2nd Europ. Symp., Varese, Italy, D. REIDEL Publishing Company, 410-417, 1981
- PERSEKE C.: Composition of acid rain in the Federal Republic of Germany. Spatial and temporal variation during the period 1979-81  
IN: Deposition of atmospheric pollutants, 77-86, 1982
- PETERSON J.T., JUNGE C.E.: Sources of particulate matter in the atmosphere  
Report of the study of man's impact on climate, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1971
- PETIT D.: Etudes sur la pollution de l'environnement par le plomb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine.  
Thèse de Doctorat en Sciences, Université Libre de Bruxelles, 1977
- PHILIPPO A., KLESZCZ J.P.: Influence de la pollution atmosphérique sur la composition minérale des eaux de pluie  
J. Franç. d'Hydrol., 9, 143, 1978
- PIOTROWICZ S.R., RAY B.J., HOFFMAN G.L., DUCE R.A.: Trace metal enrichment in the sea-surface microlayer  
J. Geophys. Res., 77(27), 5243-5254, 1972
- PIOTROWICZ S.R.: Studies of the sea to air transport of trace metals in Narragansett Bay  
Ph. D. Thesis, University of Rhode Island, 1977
- PIOTROWICZ S.R., DUCE R.A., FASCHING J.L., WEISEL C.P.: Bursting bubbles and their effect on the sea to air transport of Fe, Cu, Zn  
Mar. Chem., 7, 307-324, 1979
- PIPERNO E.: Trace elements emission: aspects of environmental toxicology  
IN: Trace element in fuel, BABU S.P. Ed., 1975

- PRIEST P., NAVARRE J.L., RONNEAU C.: Elemental background concentration in the atmosphere of an industrialized country  
Atmos. Environ., 15(7), 1325-1330, 1981
- PROSPERO J.M., BONATTI E., SCHUBERT C., CARLSON T.N.: Dust in the caribbean atmosphere traced to an African dust storm  
Earth and Planet. Sci. Let., 9, 287-293, 1970
- RAHN K.A.: The chemical composition of the atmospheric aerosol  
Technical report, University of Rhode Island, 1976
- RANGER A.A., NICHOLLS J.A.: Atomization of liquid droplets in a convective gas stream  
Int. Jour. Heat Mass Trans., 15, 1203-1212, 1972
- ROBINSON E., ROBBINS R.E.: Emissions, concentrations and fate of particulate atmospheric pollutants  
Final report, S.R.I. Project S.C.C., 8507, 1971
- ROHBOCK E.: Atmospheric removal of airborne metals by wet and dry deposition  
IN: Deposition of atmospheric Pollutants, 159-171, 1981
- SCHAULE B.K., PATTERSON C.C.: Lead concentration in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations  
Earth Planet. Sci. Lett., 54, 97-116, 1981
- SCHWARZ K.: Clinical chemistry and chemical toxicology of metals, 3, 1977
- SEHMEL G.A., SUTTER S.L.: Particle deposition rates on a water surface as a function of particle diameter and air velocity  
J. Rech. Atmos., 8, 911-918, 1974
- SETO F.Y.B., DUCE R.A.: A laboratory study of iodine enrichment on atmospheric sea-salt particles produced by bubbles  
J. Geophys. Res., 77, 5339-5349, 1972
- SETTLE D.M., PATTERSON C.C.: Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enewetak  
J. Geophys. Res., 87, 8857-8869, 1982
- SLINN S.A. et SLINN W.G.N.: Predictions for particles deposition on natural waters  
Atmos. Environ., 14, 1013-1016, 1980
- SMITH M., DELVES T., LANSDOWN R., CLAYTON B., GRAHAM P.: The effects of lead exposure on urban children.  
IN: The institute of child health Southampton study.  
Develop. Med. Child. Neurol., 25, 1983

- SLINN S.A., SLINN W.G.N.: Modeling of atmospheric particulate deposition to natural waters  
IN: Atmospheric pollutants in natural waters, EISENREICH S.J., Ed.  
ANN ARBOR Science, 1981
- SQUIRE P., TWOMEY S.: A relation between cloud droplet spectra and the spectra of cloud nuclei  
IN: Physics of precipitation, Am. Geophys. Union, 5, 211-216, 1960
- STACEY J.S., KRAMERS I.D.: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model  
Earth Planet. Sci. Lett., 26(2), 207-221, 1975
- STATISTICAL YEARBOOK: Statistical division, UNESCO, New York, 1975
- S.C.E.P. REPORT: Study of critical environmental problems  
IN: Man's impact on the global environment  
MIT Press, Cambridge, Massachussetts, 1970
- SUGIMAE A.: Elemental constituents of atmospheric particulates and particle density  
Nature, 307, 145-147, 1984
- SYMPOSIUM INTERNATIONAL sur les Echanges océan-atmosphère de matière à l'état particulaire  
Nice, 4-11/10/1973  
IN: Rech. Atmos., VIII, n°3-4, 1974
- TANNER R.L., MARLOW W.H.: Size discrimination and chemical composition of ambient airborne sulphate particles by diffusion sampling  
Atmos. Environ., 11, 1143-1150, 1977
- TATSUMOTO M., PATTERSON C.C.: The concentrations of common lead in sea water  
IN: Earth Science and Meteorities  
North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973
- TERHAAR G., BAYARD M.: Composition of airborne lead particles  
Nature, 232, 553-554, 1971
- VAN GRIEKEN R.E., JOHANSSON T.B., WINCHESTER J.W.: Trace metal fractionation effects between sea water and aerosols from bubble bursting  
J. Rech. Atmos., 8, 611-621, 1974
- VOLLE M.: Analyse des données  
Economica, Paris, 2ème édition, 1981
- VOSTERS M.: Contribution à la chimie des neiges antarctiques. Composition et origine des aérosols atmosphériques  
Thèse, Université Libre de Bruxelles, 1971

- WALLACE G.T., DUCE R.A.: Concentration of particulate trace metals and particulate organic carbon in marine surface waters by a bubble flotation mechanism  
Mar. Chem., 3, 157-181, 1975
- WALLEN C.C.: A preliminary evaluation of the WMO-UNEP precipitation Chemistry data  
MARC Report n°22, 1980
- WATSON J.G., CHOW J.C., SHAH J.J., PACE T.G.: The effect of sample inlets on the PM-10 and PM-15 to TSP concentration ratio  
J. Air Pollut. Control Ass., 33(2), 114-119, 1983
- WENT F.W.: Blue hazes in the atmosphere  
Nature, 187, 641-643, 1960
- WHITBY K.T., HUSAR R.B., LIU B.Y.H.: The aerosol size distribution of Los Angeles smog  
J. Colloid Interface Sci., 39, 177-204, 1972
- WHITBY K.T.: Physical characterization of aerosols  
IN: Methods and standards for environmental measurement  
Natl. Bur. Stand. Spec. Publ., 464, 165-172, 1977
- WHITBY K.T.: Second formation in urban plumes  
Ann. N.Y. Acad. Sci., 338, 258-275, 1980
- WHITFIELD M., TURNER D.R.: The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater  
IN: Lead in the marine environment, BRANICA M., KONRAD Z. Eds,  
Pergamon Press, 1980
- WILLEKE K.: Performance of the slotted impactor  
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 36, 683-691, 1975
- WILLKNISS P.E., BRESSAN D.J.: Fractionation of the elements F, Cl, Na and K at the sea-air interface  
J. Geophys. Res., 77, 5307-5315, 1972
- WINNEKE G., KRAMER U., BROCKHAUS A., EWERS U., KUJANEK G., LECHNER H., JANKE W.: Neuropsychological studies in children with elevated tooth-lead concentrations  
Int. Arch. Occup. Environ. Health, 51, 231-252, 1983
- WORKSSAC: WORKING SYMPOSIUM ON SEA TO AIR CHEMISTRY, FORT LAUDERDALE  
Résumés IN: Bull. Amer. Meteor. Soc., 52(11), 1971  
Articles IN: J. Geophys. Res., 77(22), 1972
- ZEPHORIS M.: Pluies acides en France  
Pollution atmosphérique, 103, 159-165, 1984

ANNEXE I

METHODOLOGIE

## I- REDUCTION DES CONTAMINATIONS

On peut classer les sources de contamination en quatre catégories:

- les réactifs
- le matériel
- l'atmosphère ambiante
- les opérateurs

### 1) Les Réactifs

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire, de l'eau MILLI-Q (MILLIPORE, Waters Associate) dont la résistivité est d'environ 15 M $\Omega$ .cm. A titre indicatif nous présentons dans le tableau I les teneurs en Cd, Pb et Cu de l'eau Milli-Q déterminées par polarographie en mode impulsionnel différentiel.

Métal dosé par D.P.A.S.V.	Concentration en ng.l <sup>-1</sup>
Cd	Non détectable
Pb	30 ± 2
Cu	Non détectable

TABLEAU I: Analyse de Cd, Pb et Cu dans l'eau MILLI-Q

Parmi les autres réactifs utilisés, on distingue:

\* Les produits de qualité SUPRAPUR (Merck) ou ULTRAPUR NORMATOM (Prolabo) utilisés dans le lavage des filtres et des résines échangeuses d'ions (HNO<sub>3</sub> et HCl) et pour la préparation des échantillons analysés par absorption atomique (HNO<sub>3</sub>), polarographie (HNO<sub>3</sub>, NaCl, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ou spectrométrie de masse (HNO<sub>3</sub>, HBr, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

\* Les acides de qualité "RP NORMAPUR pour analyse de traces de Cd, Hg et Pb" (Prolabo) utilisés pour la minéralisation des particules atmosphériques, des matières en suspension (M.E.S.) d'eau de pluie et de

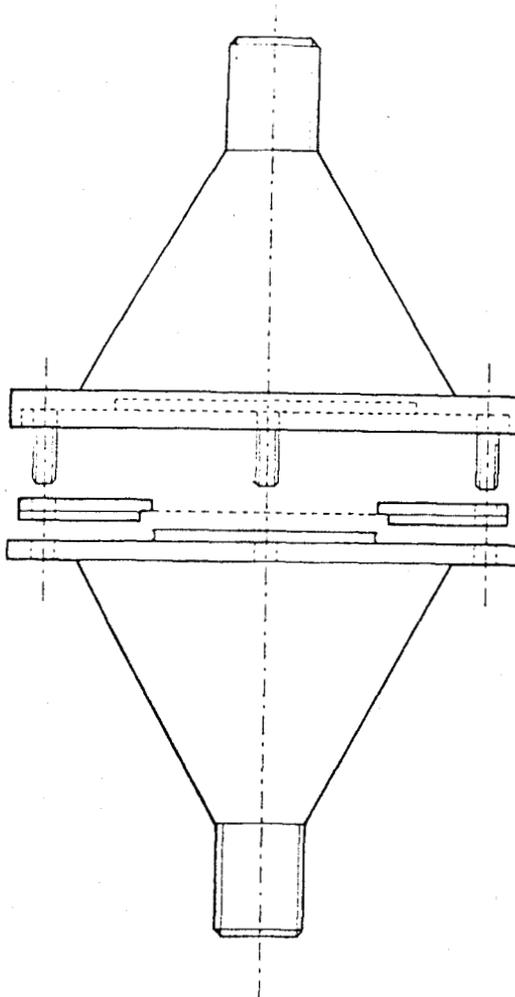
la phase particulière de la microcouche de surface ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  et  $\text{HF}$ ).

\* Les acides de qualité standard "RP NORMAPUR" (Prolabo) utilisés dans les bains de lavage du matériel ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$ ).

## 2) Le Matériel

\* Les filtres (WHATMAN 41 et SARTORIUS) sont plongés durant 48 heures dans une solution  $\approx 1\text{M}$  d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique avant d'être rincés deux fois pendant 24 heures. Ils sont ensuite séchés sous hotte à flux laminaire et conservés à l'abri de la chaleur et de l'humidité dans des boîtes de Pétri rendues étanches par un film de paraffine.

\* Les porte-filtres en polychlorure de vinyle, conçus au laboratoire (Fig. A), sont lavés par une solution molaire d'acides nitrique et chlorhydrique, rincés à l'eau MILLI-Q et séchés sous hotte à flux laminaire. Le filtre est monté sur son support. L'ensemble est placé dans des sachets en polyéthylène soudés à chaud.



/ FIGURE A /

\* Les impacteurs à cascade en aluminium anodisé sont rincés abondamment à l'eau MILLI-Q avant d'être séchés sous la hotte. Les surfaces de collection (WHATMAN 41) sont placées dans l'appareil; l'ensemble est protégé par un sachet en polyéthylène.

\* Le tamis de GARRETT (armature en PVC, toile de nylon) et les flacons en polyéthylène dans lesquels nous recueillons l'eau de mer sous-jacente, sont lavés ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \approx 0,1 \text{ M}$ ) puis rincés plusieurs fois à l'eau MILLI-Q. Il en est de même pour les flacons en polyéthylène du type "jauge d'OWEN" servant à recueillir l'eau de pluie.

\* Les minéralisations sont réalisées dans des béchers en polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) munis de couvercle également en P.T.F.E.. Les béchers sont lavés entre chaque opération, à l'acide nitrique vers  $100^\circ\text{C}$  (plaque chauffante recouverte d'une toile de téflon).

\* Le petit matériel (béchers, fioles jaugées, erlen-meyers, éprouvettes, ...) est en polyéthylène haute densité. Il est stocké dans des bains acides ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \approx 1\text{M}$ ) et rincé abondamment avant utilisation. Il en est de même pour les appareils à filtrer (eau de mer, eau de pluie) en polycarbonate.

Le matériel à usage unique (gants, embouts amovibles des micropipettes, godets du passeur automatique d'échantillons) est également en polyéthylène et lavé avant utilisation.

### 3) L'Atmosphère Ambiante

Les manipulations sont réalisées sous hotte à flux laminaire (Norme Federal Standard n° 209 a, classe 100). Afin de contrôler l'atmosphère de travail, nous avons effectué un prélèvement par filtration totale à l'intérieur de la hotte, ainsi que dans le laboratoire. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Ils montrent que les risques de contamination des échantillons durant leur manipulation sous la hotte sont très faibles. Par ailleurs, la séparation du plomb avant analyse isotopique (laboratoire de Géochimie Nucléaire - Bruxelles) est réalisée en "salle blanche", sous atmosphère ultra-filtrée. Dans cette salle se trouvent deux hottes:

- l'une aspirante pour la minéralisation des échantillons
- l'autre à flux laminaire pour l'extraction du plomb sur résine

ELEMENT	HOTTE A FLUX LAMINAIRE	LABORATOIRE
Pb	0 <sup>(*)</sup>	35
Cd	0 <sup>(*)</sup>	1
Cu	0 <sup>(*)</sup>	6
Zn	2	14
Fe	0 <sup>(*)</sup>	0,3
Al	20	102
Na	0 <sup>(*)</sup>	35
K	3	109
Mn	0 <sup>(*)</sup>	4

TABLEAU II: Concentrations en  $\text{ng.m}^{-3}$

(\*) Valeur inférieure à la limite de détection

#### 4) Les Opérateurs

Toutes les opérations sont effectuées à l'aide de gants en polyéthylène non talqués. Les filtres sont uniquement manipulés à l'aide de pinces brucelles en plastique lavées et rincées.

## II) TECHNIQUES DE PRELEVEMENT

### 1) Aérosols

#### 1-a) Filtration totale

Les poussières atmosphériques sont collectées par filtration de l'air sur filtre WHATMAN 41 de 6cm de diamètre utile. Ce type de filtre en acétate de cellulose se caractérise par un faible taux d'impuretés métalliques et par une efficacité de filtration initiale supérieure à 70% pour des particules de 0,3  $\mu\text{m}$ , celle-ci augmentant rapidement au fur et à mesure que le filtre se colmate (MORELLI, 1977). Le filtre, placé dans son porte filtre est hissé au sommet d'un mât métallique de 10 m., prolongé

par un tube en PVC de 1 m., afin d'éviter toute contamination métallique provenant du mât. Nous avons choisi un système aisément transportable (mât télescopique) permettant d'échantillonner à une hauteur suffisante pour ne pas recueillir de poussières et d'embruns qui pourraient nuire à la représentativité des prélèvements.

Le porte-filtre est relié par un tuyau en plastique à une pompe dont le débit moyen est de  $5,6 \text{ m}^3/\text{h}$ , ce qui assure une vitesse de filtration de l'air de  $0,55 \text{ m.s}^{-1}$ . Le colmatage du filtre peut être suivi par la mesure de la perte de charge ( $28 \text{ mm CE/h}$  de prélèvement) qui devient très rapidement supérieure aux pertes de charge linéaires occasionnées par le tuyau. Compte tenu des quantités de poussières prélevées (quelques milligrammes) cette perte de charge n'altère pas la vitesse de filtration.

Le volume d'air filtré est mesuré à l'aide d'un compteur volumétrique avec une précision supérieure à 1%. Le volume d'air filtré est, en moyenne, de  $35 \text{ m}^3$ .

#### **1-b) Impaction en cascade**

La discrimination granulométrique des particules collectées par impaction en cascade (Impacteurs SIERRA modèle 235) est également réalisée sur papier-filtre WHATMAN 41. Les prélèvements ont été effectués à une hauteur moyenne de 6 m (mât télescopique en duralumin). Sur le N.O. SEPIA II et sur le navire LA MOUETTE, le mât était gréé à l'avant du navire et les prélèvements effectués face au vent afin de réduire les contaminations dues à l'infrastructure du navire. Le débit de l'air ( $68 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ) est régulièrement contrôlé à l'aide d'un rotamètre (gamme 0 -  $100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , précision de 2%). Le volume d'air échantillonné est de l'ordre de  $300 \text{ m}^3$ .

De retour au laboratoire, après démontage des plaques sous hotte à flux laminaire, les substrats sont conservés dans des sachets de polyéthylène jusqu'à analyse.

#### **2) Retombées sèches et humides**

Elles sont collectées à environ 1,50 m. du sol, dans des récipients du type "jauge D'OWEN". Le flacon (2 l.) et l'entonnoir ( $S = 700 \text{ cm}^2$ ) sont en polyéthylène haute densité. N'étant pas équipé d'un système de fermeture automatique en l'absence de pluie, cette jauge permet également de récupérer les dépôts secs.

Afin d'éviter le développement des microorganismes, les flacons sont maintenus dans une semi-obscurité durant leur séjour sur le site (environ deux semaines). Après mesure du pH et de la conductivité, les échantillons sont congelés à  $-20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à filtration et analyse.

### **3) Microcouche de surface et Eau de mer sous-jacente**

#### **3-a) Microcouche**

Elle a été prélevée en Baie d'Ambleteuse à environ un mile de la côte, à l'aide d'un tamis analogue à celui utilisé par GARRETT (1965). Celui-ci est constitué d'une toile de nylon tendue sur une armature en PVC (diamètre des mailles: 0,36 mm; vide de maille: 1 mm<sup>2</sup>; surface du tamis: 0,2 m<sup>2</sup>).

Le tamis, plongée à une cinquantaine de centimètres sous la surface et perpendiculairement à celle-ci, est remonté lentement jusqu'à l'interface en position horizontale. Les espèces tensio-actives présentes en surface sont piégées entre les mailles de la toile et recueillies dans des flacons en polyéthylène; le prélèvement est effectué à partir d'un canot pneumatique ZODIAC MARK III dérivant parallèlement à la côte afin de ne pas épuiser localement la microcouche de surface. Cette technique permet de prélever une couche de  $300 \pm 30 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les échantillons obtenus sont congelés à  $-20^{\circ}\text{C}$  jusqu'à leur traitement.

#### **3-b) Eau de mer sous-jacente**

En même temps que le prélèvement de la microcouche de surface, nous avons collecté de l'eau de mer 30 cm sous la surface. Le flacon, préalablement conditionné, est immergé puis débouché à la profondeur voulue. Les échantillons sont également conservés par congélation ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à leur traitement.

## **III) TRAITEMENT DES ECHANTILLONS**

### **1) Filtration des matières en suspension**

Après décongélation, les matières en suspension dans l'eau de

pluie (retombées sèches et humides), la microcouche de surface ou l'eau de mer sous-jacente sont filtrées dans des appareils SARTORIUS en polycarbonate de 250 cm<sup>3</sup> sur des filtres en nitrate de cellulose (SARTORIUS). Dans le cas des eaux de pluie, la porosité des filtres est de 0,45 µm, limite conventionnelle entre le domaine des substances dissoutes et celui des substances particulières. Le filtrat est séparé en deux fractions:

\* l'une est acidifiée à 0,2 % par HNO<sub>3</sub> en vue du dosage des métaux-traces par absorption atomique

\* l'autre est conservée à pH in situ avant analyse des anions Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Les deux fractions sont ensuite recongelées à -20°C.

Lors de l'étude de la répartition des métaux Cd, Pb et Cu suivant la taille des particules dans l'eau de mer, des filtrations à 60, 3 et 0,45 µm ont été effectuées (voir chapitre III). Selon les échantillons, le volume filtré varie entre 1 et 5 l. Les filtres, conservés dans des boîtes de Pétri étanches, sont pesés avant et après utilisation. Le filtrat est immédiatement analysé par polarographie (Cd, Cu et Pb).

## 2) Minéralisation des particules

### 2-a) Aérosols

Le dosage des métaux contenus dans les aérosols, par spectrométrie d'absorption atomique, nécessite la solubilisation parfaite des particules collectées. Les solutions obtenues doivent posséder des propriétés physico-chimiques identiques (viscosité, pH, ...) afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

La minéralisation des particules s'effectue:

\* pour les filtres WHATMAN 41 (Ø: 7 cm), sur environ un quart de la surface, après découpe de la trace du joint. Le reste du filtre est conservé dans sa boîte de Pétri d'origine pour d'éventuelles vérifications. Le filtre entier, puis la fraction analysée sont pesés avec une précision de 0,1% environ.

\* pour les surfaces d'impaction (WHATMAN également) sur une languette d'environ 110 mg correspondant à une fente (chaque étage comportant dix fentes, sauf le premier qui n'en comporte que neuf).

L'échantillon, placé dans un bécher en téflon de 100 cm<sup>3</sup>, est minéralisé par digestion acide en phase liquide, à chaud (150°C) durant 2 h. environ. On utilise un mélange des trois acides HNO<sub>3</sub>, HF et HClO<sub>4</sub>, dans les proportions respectives de 6:2:1 en volume. Après évaporation totale des acides, le résidu de couleur brune est repris par quelques cm<sup>3</sup> d'eau MILLI-Q vers 100-110°C durant une heure. La solution obtenue est, après refroidissement, ajustée à 50 cm<sup>3</sup> dans une fiole jaugée en polyéthylène et additionnée de 100 µl d'acide nitrique afin de disposer d'un échantillon à 0,2% en HNO<sub>3</sub> comme l'exige le dosage par absorption atomique.

Afin de vérifier que cette méthode de solubilisation permet d'obtenir des résultats reproductibles en évitant au maximum les contaminations, nous avons solubilisé des filtres sur lesquels nous avons déposé des quantités connues de métaux.

Le Tableau III rend compte des résultats obtenus et permet de conclure à la validité de cette méthodologie pour les éléments traces étudiés.

ELEMENTS ETUDIES	RECouvreMENT (%)
Pb	86 ± 14
Cd	113 ± 32
Cu	106 ± 7
Zn	101 ± 8
Al	88 ± 23
Fe	93 ± 14
Na	106 ± 6
Mn	99 ± 6
K	98 ± 3

TABLEAU III

### 2-b) Matières en suspension

La procédure retenue est identique (digestion acide par HNO<sub>3</sub> + HF + HClO<sub>4</sub> en phase liquide). Seules changent les proportions en volume

(10:3:1). La minéralisation est effectuée sur un filtre SARTORIUS entier ( $\approx 80$  mg), le poids de M.E.S. variant de quelques mg (eau de mer) à quelques dizaines de mg (eau de pluie).

#### IV) ANALYSE DES METAUX-TRACES

##### 1) Précision des dosages

Elle variera selon les séries d'échantillons et selon les échantillons d'une même série. Arbitrairement, nous considérons qu'une précision relative voisine de 10% est acceptable.

Les causes d'erreur peuvent être classées en trois catégories:

- \* instrumentales (sensibilité, limite de détection, interférences, ...)
- \* par défaut (non quantitativité des minéralisations, pertes par adsorption, volatilisation, ...)
- \* par excès (contamination de toute nature)

Nous ne retiendrons, en raison de son importance, que cette dernière catégorie d'erreurs. Pratiquement, la limite d'emploi de la méthode d'analyse retenue est alors fixée par la valeur du blanc analytique.

##### 1-a) Dosages par spectrométrie d'absorption atomique

Deux cellules d'atomisation sont utilisées:

- \* une flamme oxydante air /  $C_2H_2$  ou  $N_2O$  /  $C_2H_2$
- \* un four de graphite chauffé par effet Joule

Lors du dosage des métaux contenus dans les matières en suspension, les concentrations des solutions permettent l'analyse à la flamme; nous sommes alors limités par la sensibilité de la méthode. Par contre, la fiabilité du dosage des métaux contenus dans les aérosols par absorption atomique sans flamme (G.F.A.A.S.), va dépendre des teneurs trouvées dans les blancs analytiques. Celles-ci sont regroupées dans le tableau IV où apparaît également, à titre indicatif, le rapport moyen  $|\text{blanc}|/|\text{essai}|$ . Nous constatons que les résultats de dosage concernant le cuivre et le cadmium seront les

plus sujets à caution à l'inverse du plomb et du manganèse.

ELEMENT	AEROSOLS "TOTAUX"			AEROSOLS "IMPACTEURS"			BLANC / ESSAI	
	$n_i$	$\mu a$	$\sigma a$	$n_i$	$\mu a$	$\sigma a$	TOTAUX	IMPACTEURS
Pb	29	0,5	0,2	16	0,3	0,2	0,04	0,04
Cd	22	0,2	0,2	18	0,09	0,06	0,20	0,10
Cu	24	0,8	0,4	16	1,1	0,5	0,21	0,30
Zn	21	7	2	17	3	2	-	-
Al	22	12	6	17	58	20	0,11	0,40
Fe	24	10	3	17	16	6	0,10	0,15
Na	27	105	32	16	86	40	-	-
Mn	18	0,2	0,1	15	0,5	0,2	0,03	0,02
K	18	16	11	15	35	19	-	-



TABLEAU IV: Moyennes arithmétiques des blancs analytiques (en  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) et rapports moyens |blanc|/|essai|

1-b) Dosages par polarographie de redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel (D.P.A.S.V.).

Nous donnons dans le tableau V les résultats des blancs analytiques pour le dosage de Pb, Cd et Cu par D.P.A.S.V. dans la microcouche de surface et l'eau sous-jacente.

METAL ANALYSE	BLANC ( $\text{ng.l}^{-1}$ )
Cd	0 <sup>(*)</sup>
Pb	64
Cu	0 <sup>(*)</sup>

TABLEAU V

(\*) : Valeur inférieure à la limite de détection

## 2) Conditions opératoires

### 2-a) Spectrométrie d'absorption atomique

Cette technique bien connue d'analyse des métaux est aujourd'hui très répandue dans le dosage de traces. Elle réunit des qualités de sensibilité et de spécificité compatibles avec la précision que nous souhaitons obtenir. Nous avons vérifié, à l'aide de solutions synthétiques, qu'elle était par ailleurs pratiquement libre d'interférences chimiques.

Le potassium, le zinc et le sodium sont systématiquement analysés en utilisant une flamme air - acétylène comme cellule d'atomisation. Pb, Cd, Cu, Al, Mn et Fe sont dosés par G.F.A.A.S. lorsque les faibles teneurs des solutions l'exigent, à l'aide d'une flamme dans le cas contraire. L'aluminium est alors analysé en utilisant le protoxyde d'azote et l'acétylène. Les conditions opératoires sont récapitulées dans le tableau VI.

Le correcteur d'absorption non spécifiques (ou correcteur de bruit de fond) est constitué par un arc au deutérium.

La programmation thermique du four comporte à chaque essai une 4ème étape de post-atomisation destinée à s'affranchir de tout résidu éventuel dans la cellule. Le four est alors porté à 2700°C durant 3s. Il s'est d'autre part avéré judicieux pour certains éléments, en particulier le plomb, d'interrompre le débit d'argon (mode "stop flow") au moment de l'atomisation afin de provoquer une excitation du signal entraînant un gain de sensibilité. De même, le four est programmé pour atteindre instantanément la température d'atomisation en fin de décomposition thermique afin d'obtenir le maximum d'atomes libres et neutres dans l'état fondamental, ce qui augmente d'autant l'intensité du signal (mode "Max Power"). Cette technique a également l'avantage d'accroître la durée de vie du four en diminuant la température et le temps effectif d'atomisation.

### 2-b) Polarographie de redissolution anodique en mode impulsif différentiel

La matrice saline de l'eau de mer est un excellent électrolyte indifférent naturel (GILLAIN, 1980). Le dosage des cations métalliques en solution ne nécessitera donc aucun traitement préalable, limitant par là même les risques de contamination. La polarographie classique n'est toutefois pas suffisamment sensible pour l'analyse des traces métalliques

ELEMENTS	FOUR GRAPHITE						FLAMME AIR/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		
	Pb	Cd	Cu	Al	Mn	Fe	Na	K	Zn
Longueur d'onde (nm)	217,0	228,8	324,7	309	279,5	248,0	589,0	766,0	213,0
Fenêtre (nm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,2	0,2	0,7	2,0	0,7
Compoteur de bruit de fond	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non	non	non
gaz vecteur	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	-	-	-
Débit gaz vecteur (cm <sup>3</sup> .mi <sup>-1</sup> )	30	30	30	30	30	30	-	-	-
T (°C)	120	120	120	120	120	120			
Déshydratation									
Durée (s)	20	20	20	30	20	20			
T (°C)	500	250	900	1300	1100	1200			
Décomposition									
Durée (s)	30	30	20	20	30	20			
T (°C)	2300	1000	2500	2600	2500	2500			
Atomisation									
Durée (s)	5	6	5	5	5	5			

TABEAU VI

contenues dans l'eau de mer (concentrations inférieures au microgramme par litre). Le développement de la redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel, en reculant considérablement les limites de détection, nous permet, à l'heure actuelle, de disposer d'une technique parfaitement adaptée à ce type d'études (NÜRNBERG, 1977). L'utilisation du film de mercure sur électrode de carbone vitreux apporte encore un gain important de sensibilité et permet d'envisager le dosage d'ultra-traces (quelques nanogrammes par litre).

La cellule de mesure étanche en quartz est sous une hotte à flux laminaire. Nous utilisons un montage à trois électrodes:

- \* une électrode de référence au calomel saturé
- \* un fil de platine servant de contre-électrode
- \* une électrode indicatrice avec embout de carbone vitreux

Le film de mercure est formé *in situ* par addition de nitrate mercurique préparé par attaque de mercure métallique. L'électrode est maintenue en surpression sous argon. Les solutions à analyser sont préalablement dégazées sous courant d'azote filtré.

Les métaux Cd, Pb et Cu sont dosés par la méthode des ajouts. Le pH des échantillons est mesuré en fin de manipulation.

Le tableau VII récapitule les conditions opératoires des analyses par D.P.A.S.V.

	Cd	Pb	Cu
Dégazage (mn):			
- Initial	16	16	16
- entre chaque ajout	1	1	1
Conditionnement de l'électrode	2 mn à -200 mV	2 mn à -200 mV	2 mn à -200 mV
Phase de dépôt	5 mn à -1400 mV	5 mn à -1400 mV	5 mn à -800 mV
Phase de repos	1 mn à -950 mV	1 mn à -950 mV	1 mn à -600 mV
Redissolution anodique	de -950 mV à -400 mV	de -950 mV à -400 mV	de -600 mV à -200 mV
Vitesse de balayage (mV.s <sup>-1</sup> )	5	5	5
Niveau des impulsions (mV)	20	20	20
Durée des impulsions (ms)	20	20	20
Sensibilité de l'unité polarographique (µA)	2,5	5,0	2,5
Sensibilité de l'enregistreur (mV)	125	125	125

TABIEAU VII

### 3) Appareillage utilisé

#### 3-a) Spectrométrie d'absorption atomique

- \* Spectromètre PERKIN ELMER modèle 2380 muni:
  - d'une alimentation pour four de graphite HGA 500
  - d'un passeur automatique d'échantillons AS 40
  - d'une imprimante PRS 10

#### 3-b) D.P.A.S.V.

- \* Unité polarographique impulsionnelle type UAP 4 (TACUSSEL)
- \* Potentiostat type PRT 20-2X (TACUSSEL)
- \* Pilote POLAROMAX 78 (TACUSSEL)
- \* Electrode tournante EDI CVJ à disque de carbone vitreux (TACUSSEL)
- \* Unité d'asservissement de vitesse type CONTROVIT (TACUSSEL)
- \* Intégrateur type IG5 - N (TACUSSEL)
- \* Enregistreur potentiométrique type EPL 2 (TACUSSEL)

#### 3-c) Divers

- \* Conductimètre type CD 75 (TACUSSEL)
- \* pHmètre type PHM 63 (RADIOMETER)

## V) ANALYSE DES SELS MINERAUX

### 1) Conditions opératoires

Les ions phosphates, nitrates et sulfates sont dosés dans la fraction dissoute des retombées collectées par jauge d'OWEN, selon les normes françaises homologuées, soient respectivement les normes:

- \* NFT 90 023 (formation de complexes avec les ions molybdiques)
- \* NFT 90 012 (par réaction avec l'acide sulfosalicylique)
- \* NFT 90 009 (par néphélométrie)

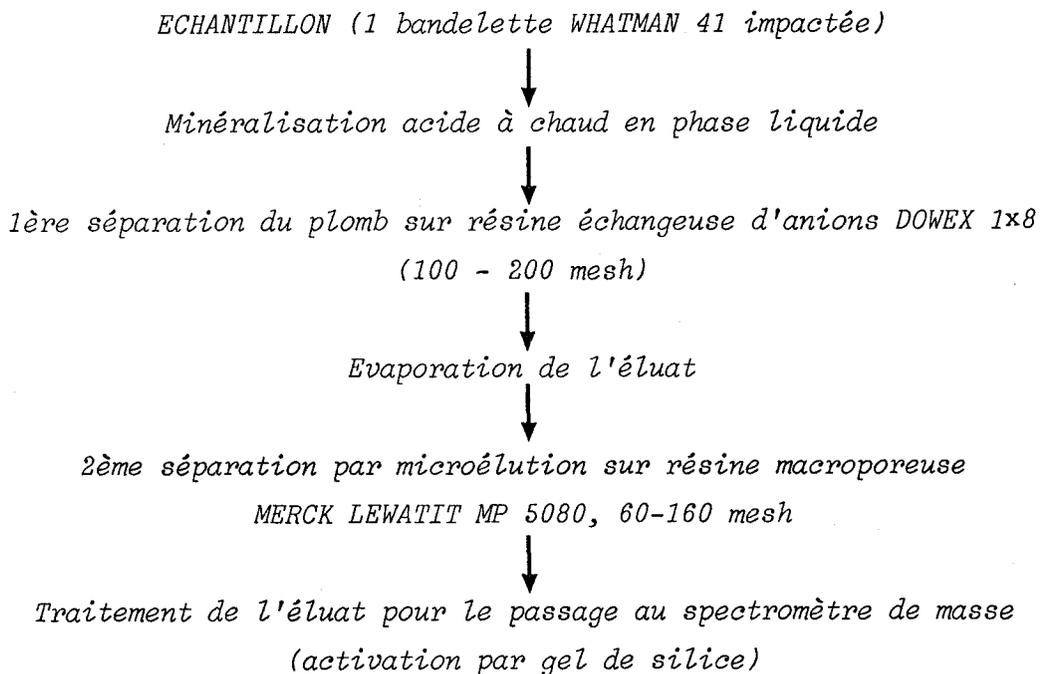
Les ions chlorures sont dosés à l'aide d'une électrode spécifique par la méthode des ajouts.

## 2) Appareillage utilisé

- \* Spectrophotomètre U.V.-Visible modèle PE 35 (PERKIN ELMER)
- \* Millivoltmètre ISIS 20000 (TACUSSEL)
- \* Electrode spécifique des ions chlorures type PCL 3 (TACUSSEL)

## VI) ANALYSE ISOTOPIQUE DU PLOMB ATMOSPHERIQUE

La séparation et la mesure de la composition isotopique du plomb contenu dans les aérosols ont été réalisées au Service de Géologie et Géochimie Nucléaires de l'Université Libre de Bruxelles. Nous rappelons ici brièvement les procédés analytiques utilisés. La procédure générale est représentée par la figure B.



/ FIGURE B /

Les mesures de l'abondance relative des isotopes stables ont été effectuées par spectrométrie de masse sur un appareil VARIAN de type MAT TH5; nous en décrivons ci-après les principales caractéristiques:

- \* Simple focalisation en direction et du premier ordre

- \* Angle du secteur magnétique:  $90^\circ$
- \* Rayon de courbure du séparateur magnétique: 21,4 cm
- \* Source d'ionisation: thermoionique
- \* Collecteur: cage de Faraday ( $R = 10^{11} \Omega$ )

### 1) Conditions opératoires

- \* Intensité du courant d'ionisation: de 1 à 10 A à 0,0002% près
- \* Tension d'accélération: 6000 V
- \* Stabilité combinée de la tension d'accélération et du champ magnétique: 0,002%
- \* Vide primaire:  $10^{-3}$  mm Hg
- \* Vide secondaire:  $10^{-7}$  mm Hg
- \* Nombre de pics mesurés par canal (pour chaque isotope): 11 + 2 mesures de bruit de fond en début et en fin de série
- \* Nombre d'isotopes analysés: 4 (204, 206, 207 et 208) soit 44 mesures de pics sur 4 canaux différents et 8 mesures de bruit de fond
- \* Temps d'intégration: 1 s.
- \* Résolution des pics:  $2 \cdot 10^{-5}$
- \* Temps d'attente entre deux mesures: 4 s.

### 2) Périphériques

- \* Pompe turbomoléculaire TURBOVAC 450
- \* Amplificateur CARY type 401
- \* Voltmètre intégrateur HEWLETT PACKARD
- \* Calculateur CDC 6400

## VII) ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE

L'étude de la composition chimique individuelle des particules prélevées le long de l'autoroute A1 a été réalisée à l'aide d'un microanalyseur à sonde électronique CAMEBAX (Laboratoire de Chimie Analytique et de Physicochimie des Solides - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille).

### 1) Préparation des échantillons

La bandelette de papier filtre WAHTMAN 41 impactée est recouverte d'un mince film de carbone très pur ( $\approx 20$  nm). Ce film assure une bonne conductibilité électrique et thermique ultrasuperficielle. L'analyse est ainsi parfaitement non destructive.

### 2) Conditions opératoires

- \* Tension d'accélération: 15 kV
- \* Intensité électronique incidente: 36 nA (sur Andradite)
- \* Temps de comptage (pic et bruit de fond): 30 s
- \* Les témoins utilisés pour l'analyse quantitative sont soit des éléments purs, soit des monocristaux de silicates ou d'oxydes fournis par le B.R.G.M. d'Orléans.



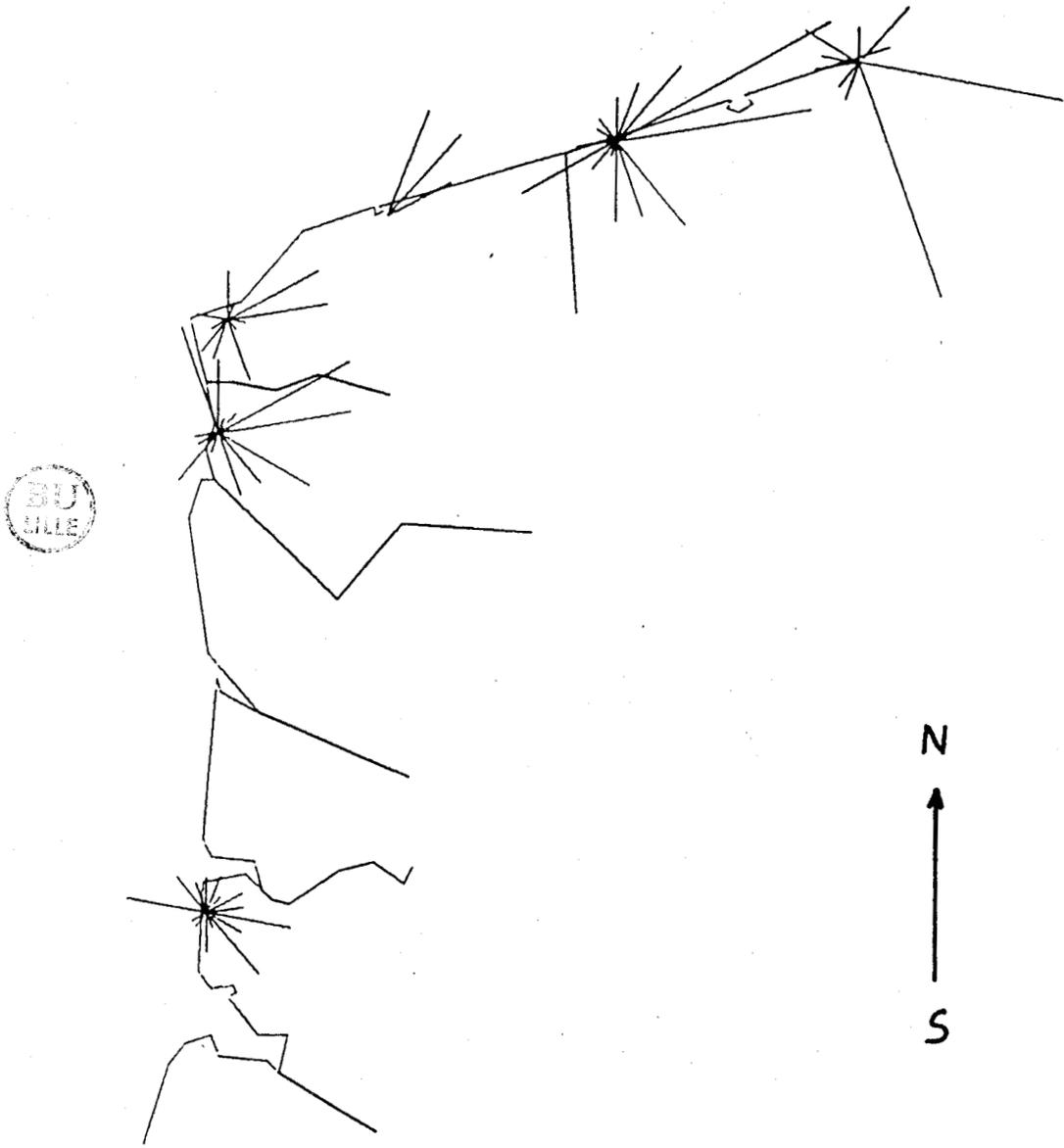
ANNEXE II

PRESENTATION GRAPHIQUE DES CONCENTRATIONS MOYENNES  
SUR LE LITTORAL EN FONCTION DE LA DIRECTION DU VENT

EN ROSE DE 36

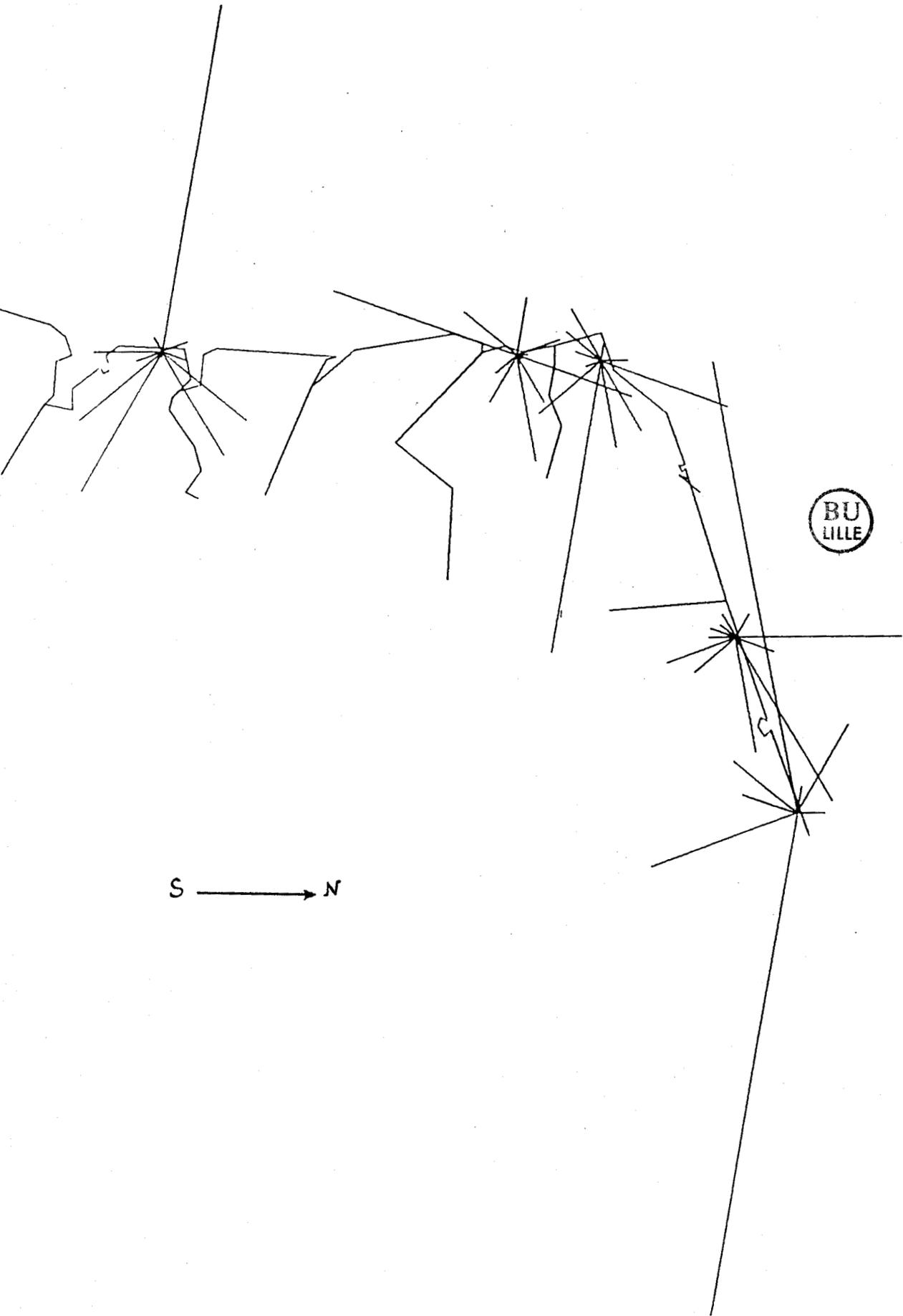


Les neuf cartes de cette annexe représentent le littoral Nord Pas de Calais de la frontière belge à la Baie de Somme. Chacune d'elles concerne un métal particulier. Nous y avons représenté les résultats obtenus par filtration totale, sous forme de segments proportionnels aux teneurs en métaux-traces exprimées en  $\text{ng.m}^{-3}$ . Chaque segment est orienté parallèlement à la direction du vent suivant la représentation classique en rose de 36 ( $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$ ,.....,  $320^\circ$ ,  $340^\circ$ ,  $360^\circ$ ). La direction du vent est estimée à l'aide d'une moyenne des données météorologiques correspondant à la durée du prélèvement. Les renseignements météorologiques sont fournis par les stations de Dunkerque, Boulogne/mer et Le Touquet.



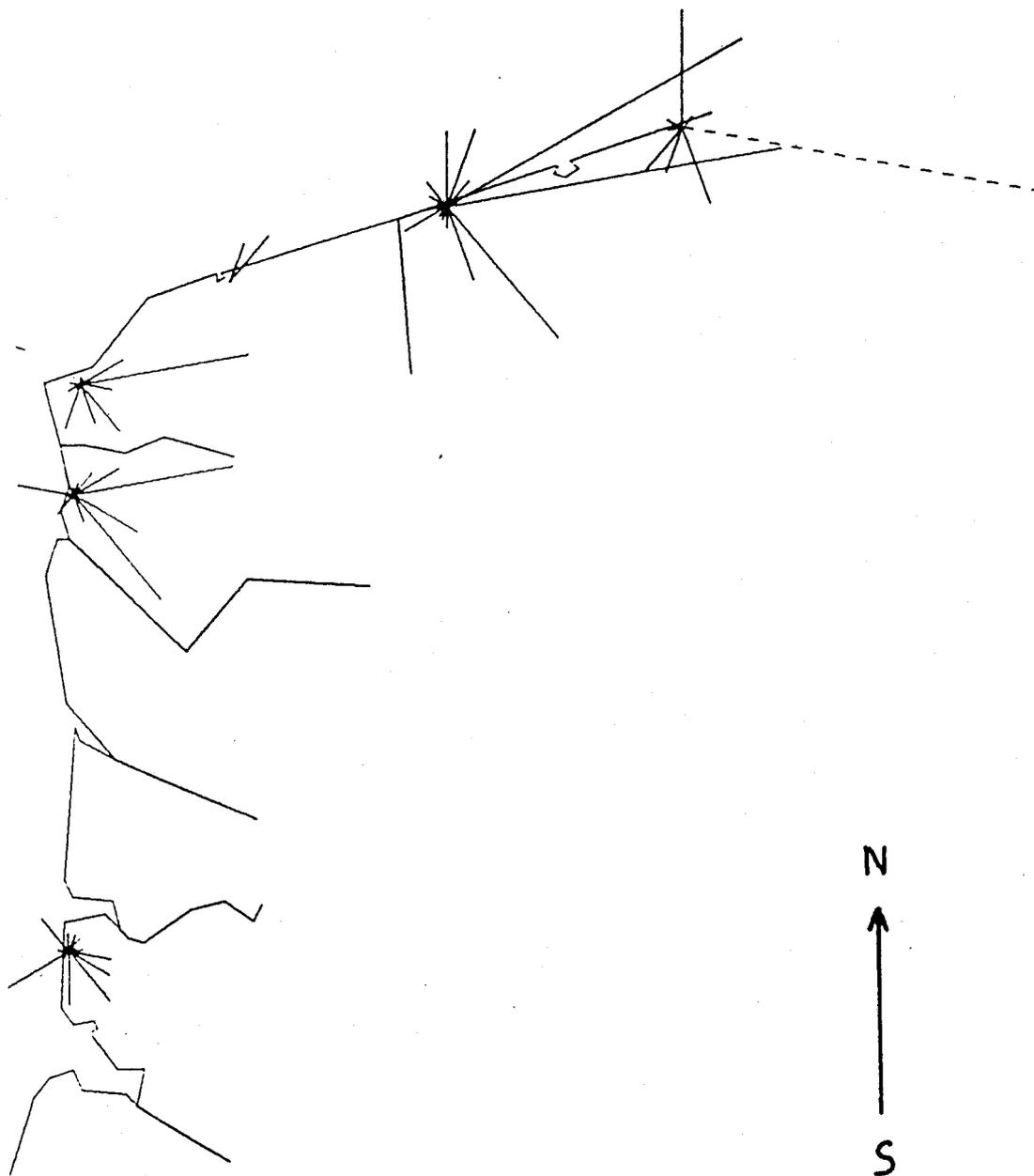
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT A1

1 cm correspondant à 400 ng/m<sup>3</sup>



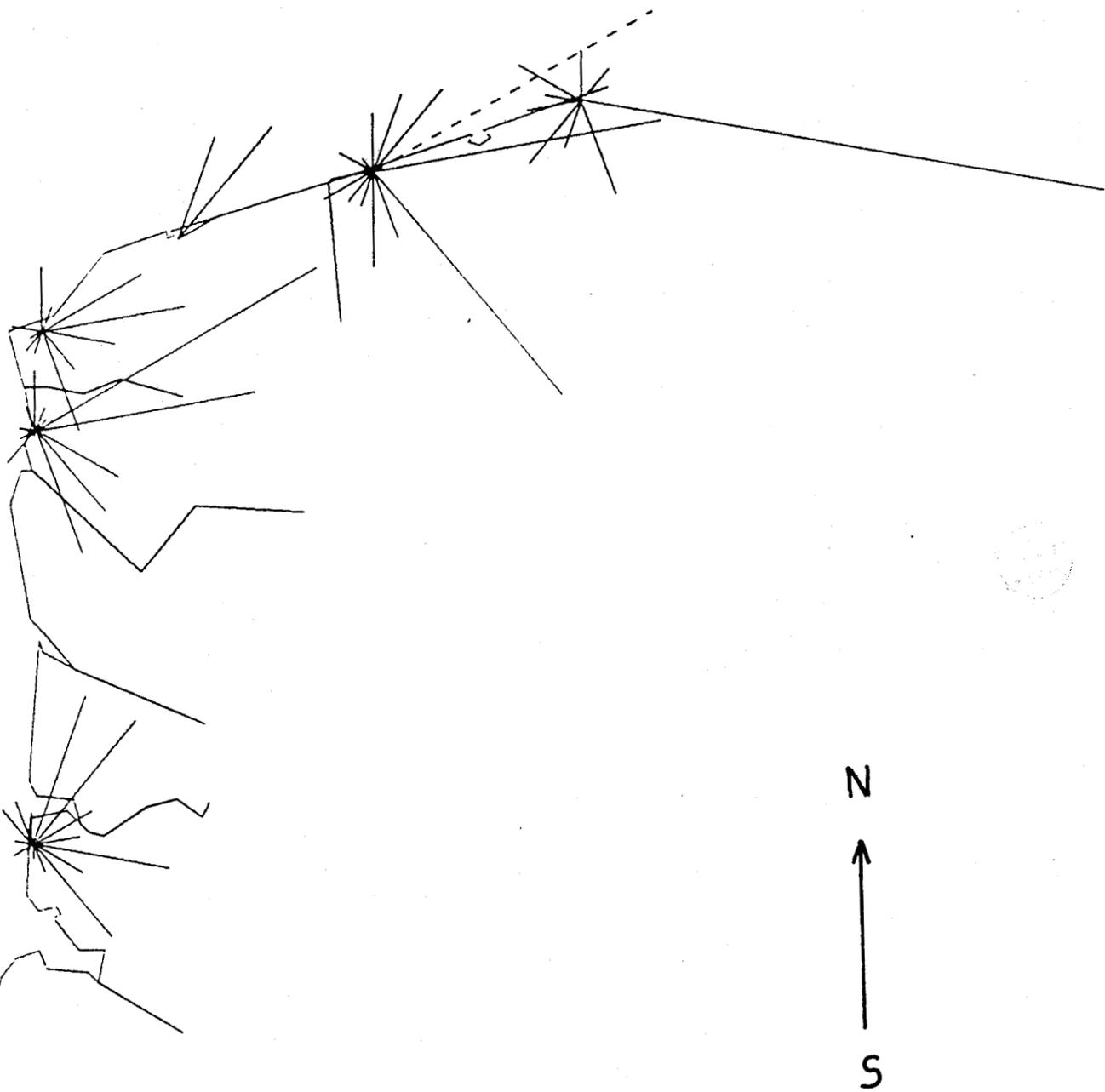
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Cd

1 cm correspondant à 2 ng/m<sup>3</sup>



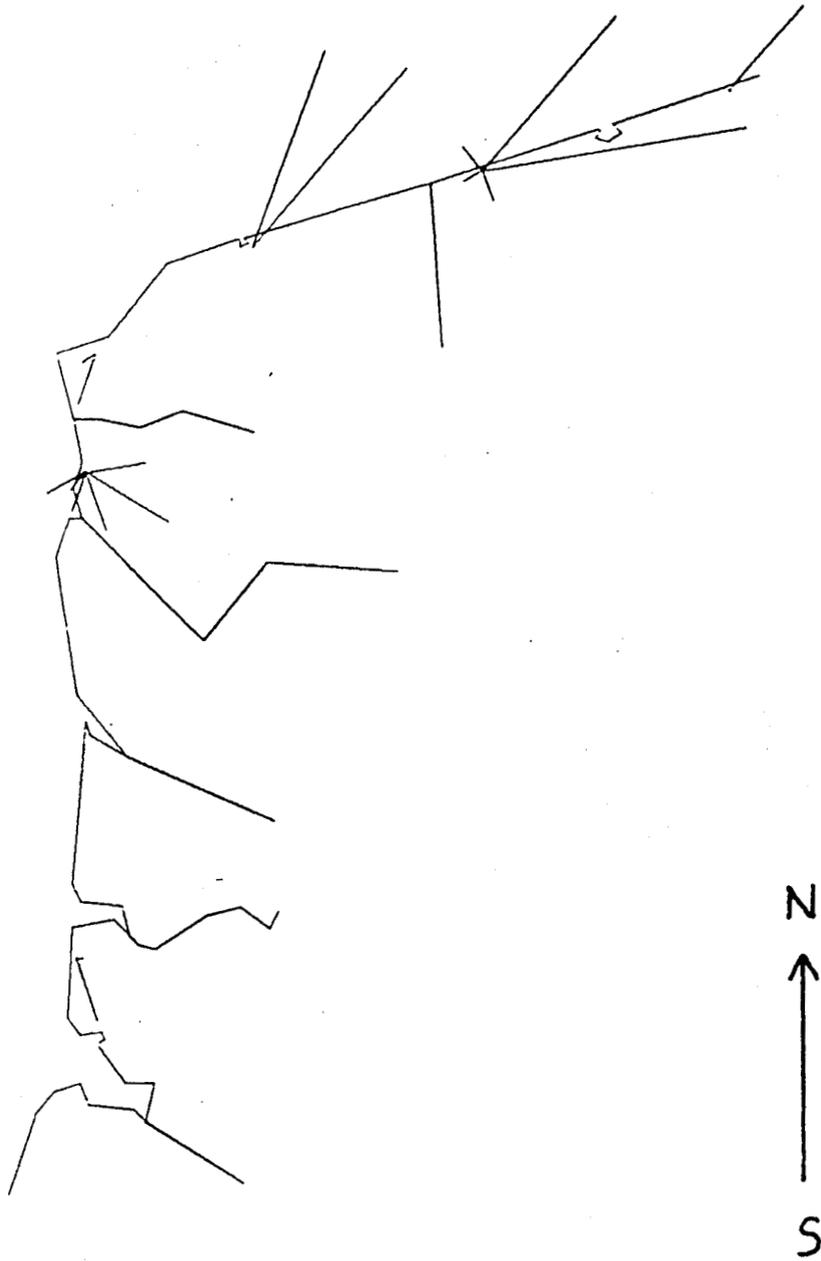
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Cu

1 cm correspondant à 20 ng/m<sup>3</sup>



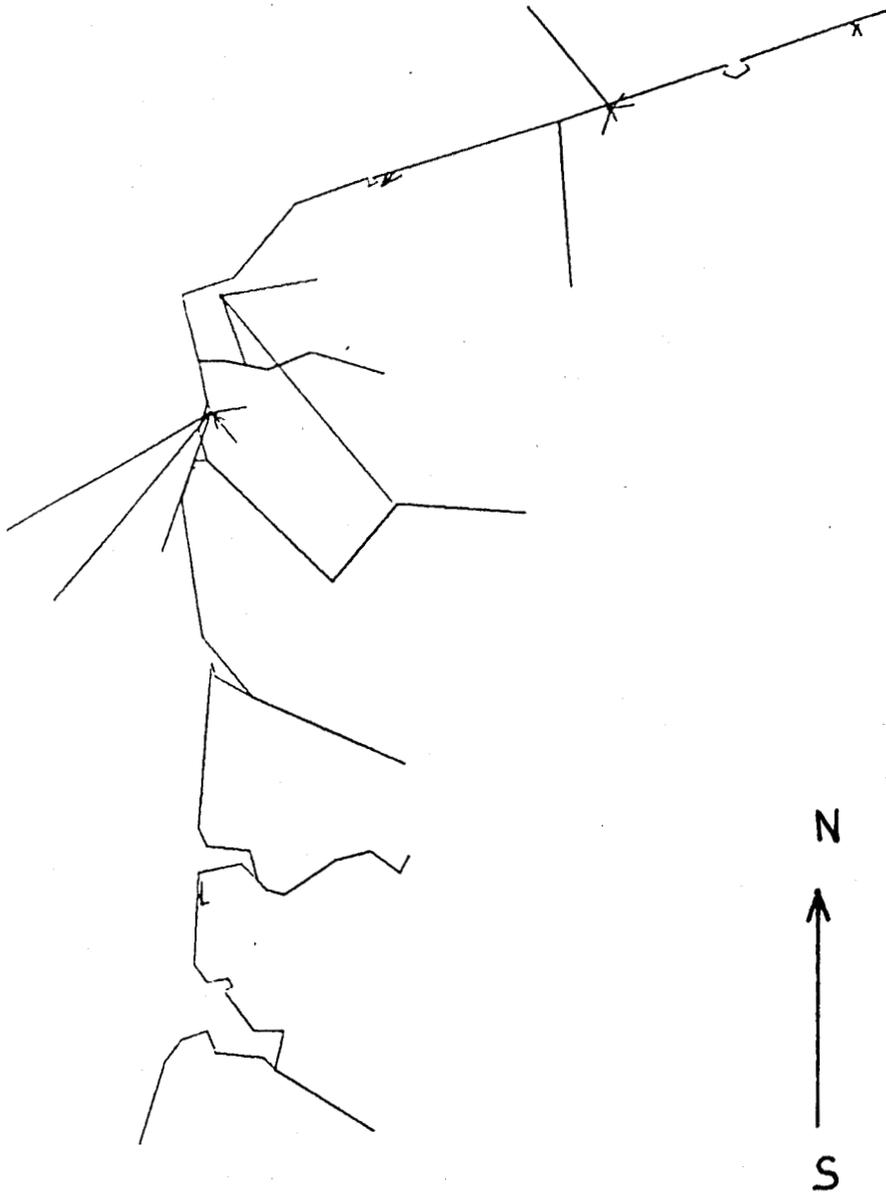
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Fe

1 cm correspondant à 400 ng/m<sup>3</sup>



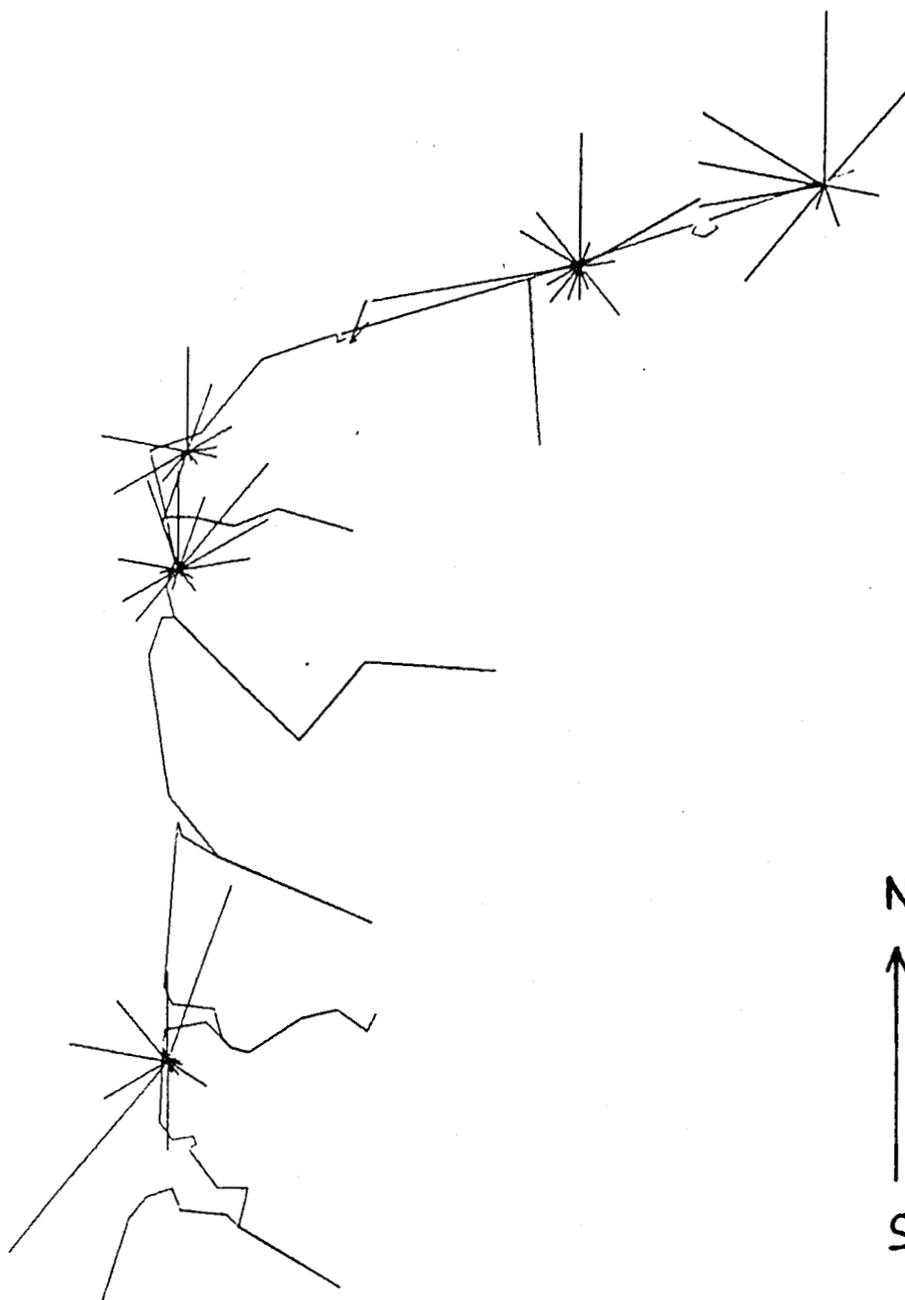
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT K

1 cm correspondant à  $200 \text{ ng/m}^3$



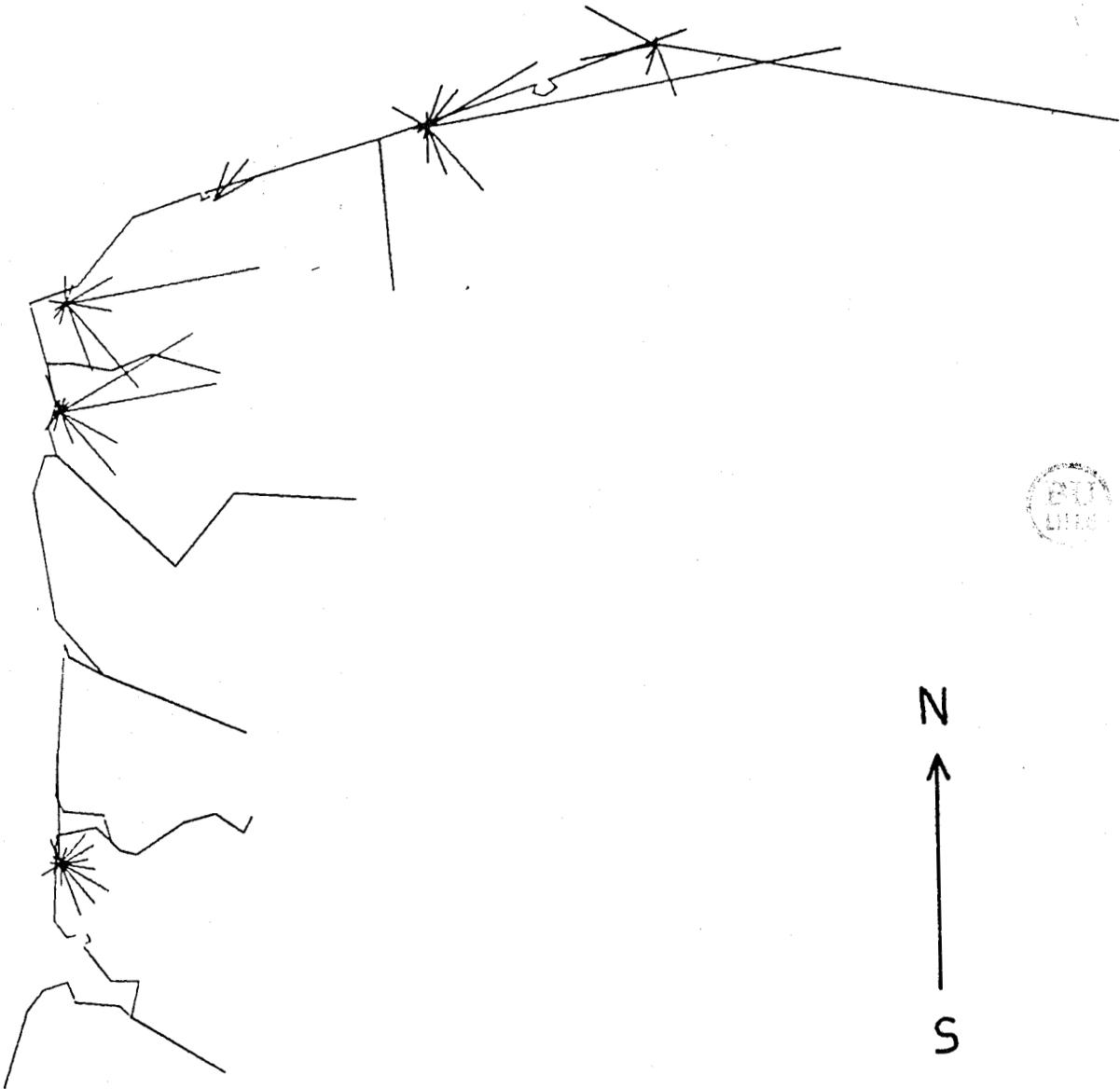
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Mn

1 cm correspondant à 100 ng/m<sup>3</sup>



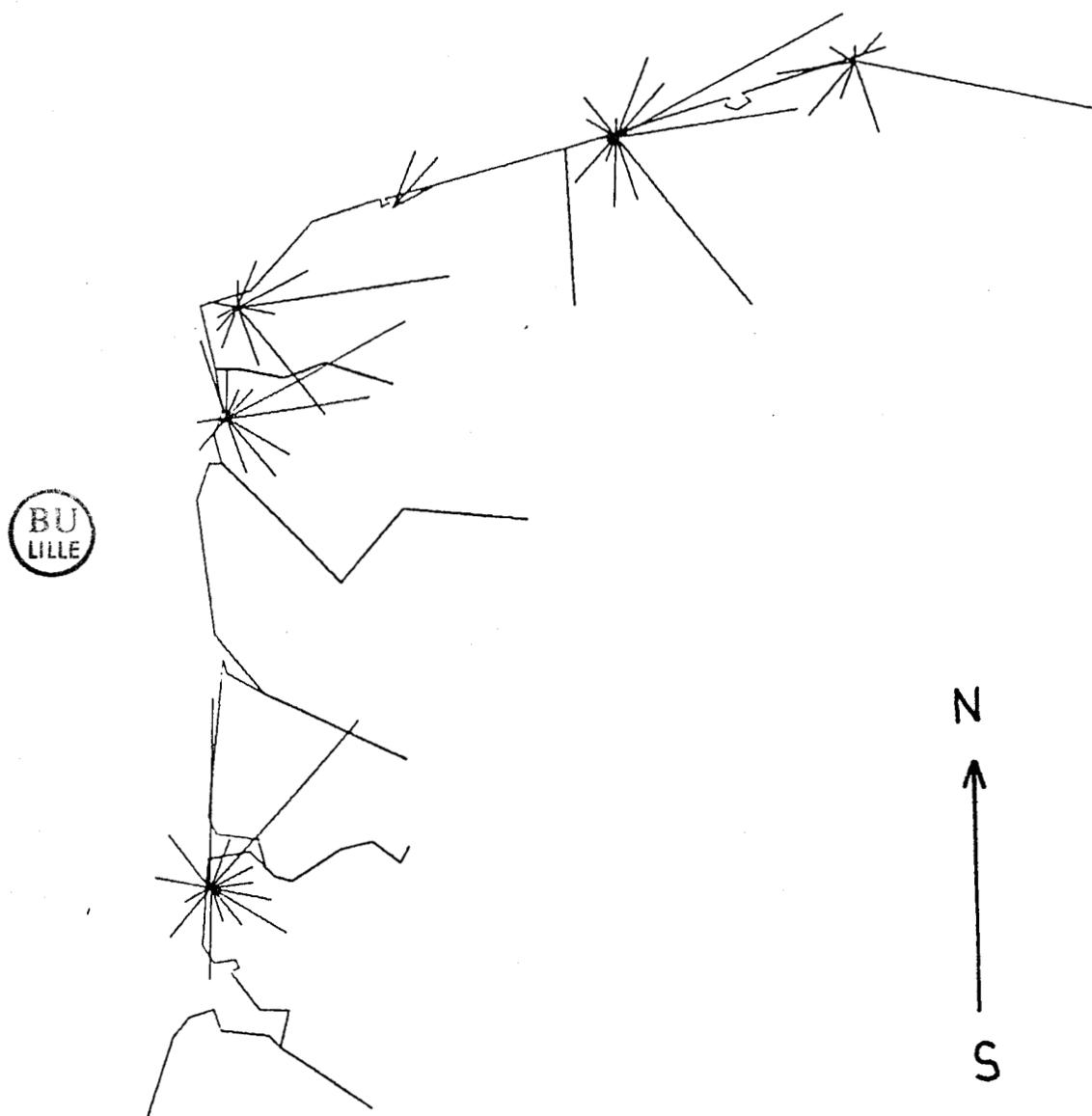
REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Na

1 cm correspondant à 2000 ng/m<sup>3</sup>



REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Pb

1 cm correspondant à  $200 \text{ ng/m}^3$



REPARTITION SUIVANT LA DIRECTION DU VENT DE L'ELEMENT Zn

1 cm correspondant à  $200 \text{ ng/m}^3$

ANNEXE III

SUIVI GRANULOMETRIQUE DES ELEMENTS

- \* FONCTIONS MASSE - TAILLE (M.S.F.)
- \* DIAMETRES MEDIANS MASSIQUES (M.M.D.)
- \* DIAMETRES MOYENS PONDERES (D.M.P.)



Cette annexe est relative aux 32 prélèvements par impaction en cascade réalisés d'avril 1982 à juin 1984.

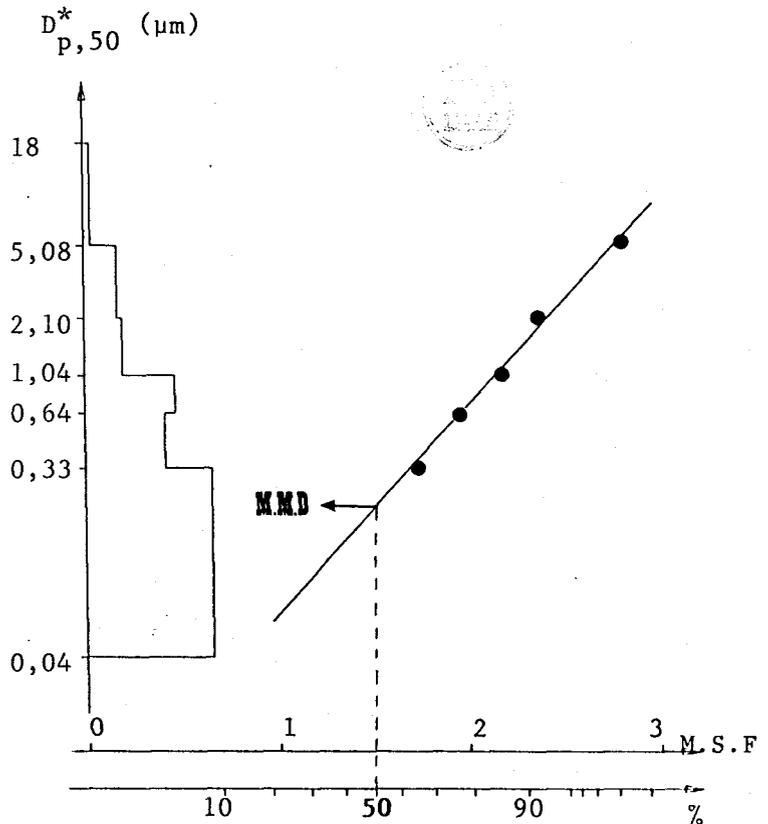
Ont été déterminés, pour chaque élément:

- Les fonctions masse-taille (M.S.F.)
- Les diamètres médians massiques (M.M.D.)
- Les diamètres moyens pondérés (D.M.P.)

tels qu'ils ont été définis dans le chapitre II, paragraphe B

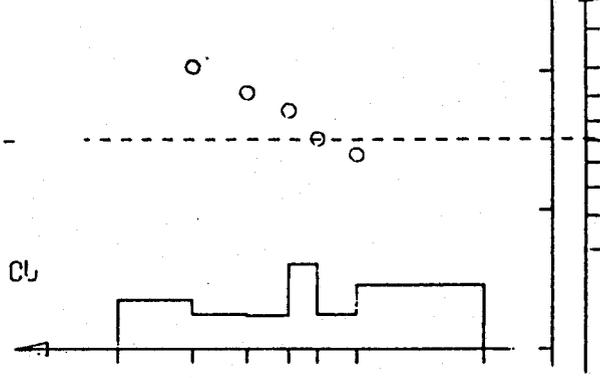
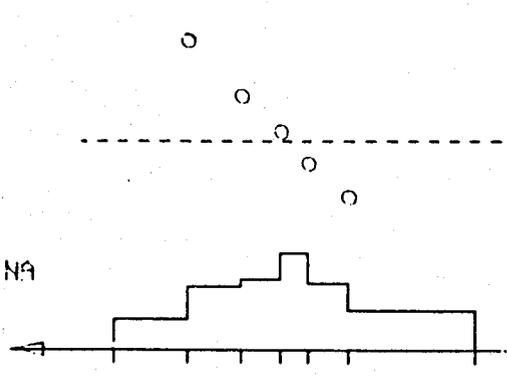
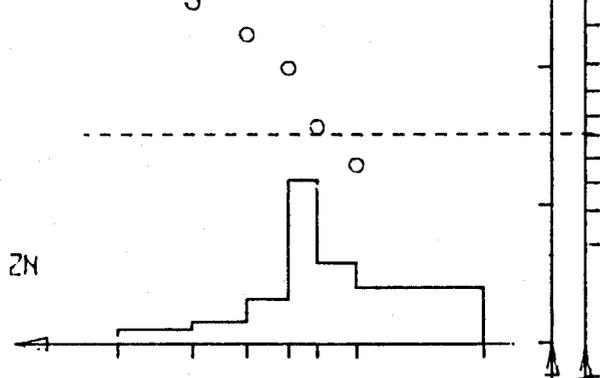
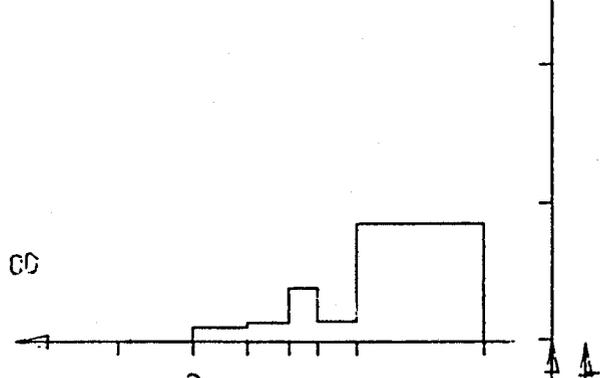
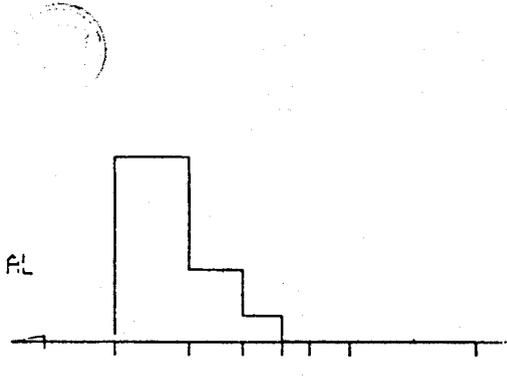
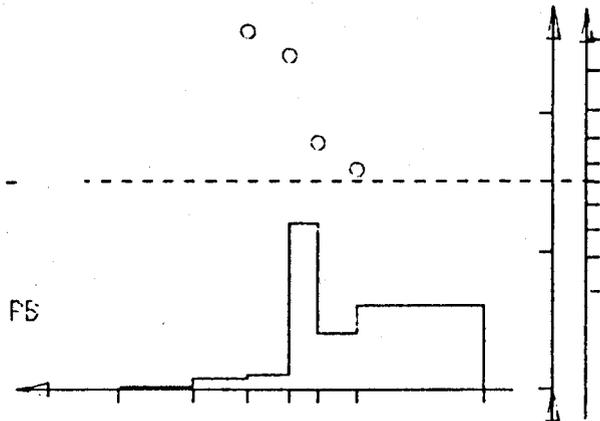
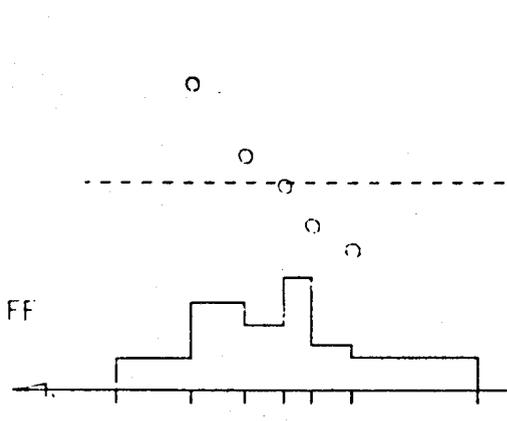
- \* Les fonctions masse-taille ont été calculées et tracées à partir d'un logiciel qui exploite les données brutes (concentration en  $\text{ng.m}^{-3}$ ), pour un aérosol de densité 2 ( $D_{p,50}^*$ , Tableau II,7)
- \* Les diamètres médians massiques sont déterminés à 50% de cumul (cf figure ci-dessous).
- \* Les diamètres moyens pondérés sont calculés à l'aide de l'expression (II-6).

L'ensemble des graphes des pages suivantes est normé aux coordonnées de la figure ci-contre



FORT-MAHON, le 08.06.82

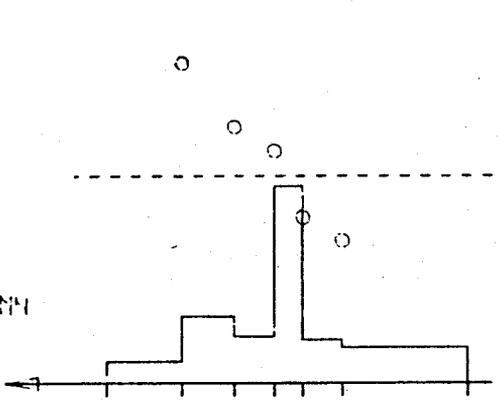
SODIUM	D.M.P = 1.32	M.M.D = 0.91
ALUMINIUM	D.M.P = 4.27	
FER	D.M.P = 1.47	M.M.D = 1.14
CUIVRE	D.M.P = 1.42	M.M.D = 0.53
ZINC	D.M.P = 0.77	M.M.D = 0.50
CADMIUM	D.M.P = 0.23	
PLOMB	D.M.P = 0.38	M.M.D = 0.30



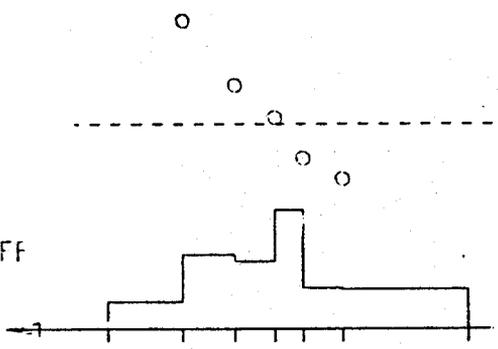
FORT-MAHON, le 12.07.82

SODIUM	D.M.P = 1.82	M.M.D = 1.59
POTASSIUM	D.M.P = 1.42	M.M.D = 1.06
ALUMINIUM	D.M.P = 1.22	M.M.D = 1.23
FER	D.M.P = 1.31	M.M.D = 0.96
MANGANESE	D.M.P = 1.19	M.M.D = 0.92
CUivre	D.M.P = 0.69	M.M.D = 0.68
ZINC	D.M.P = 1.24	M.M.D = 1.25
CADMIUM	D.M.P = 0.58	M.M.D = 0.30
PLOMB	D.M.P = 0.46	M.M.D = 0.30

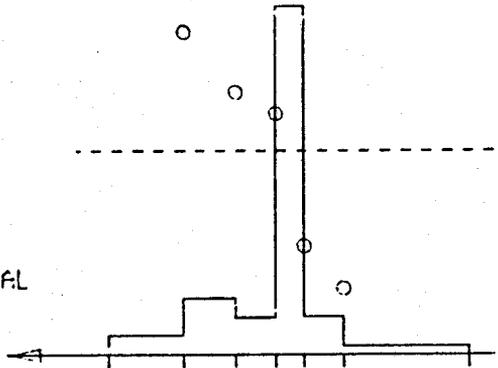
MM



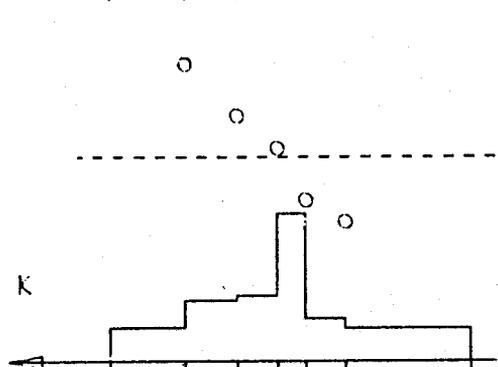
FF



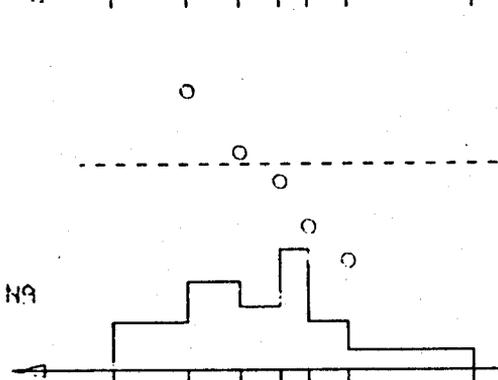
FL



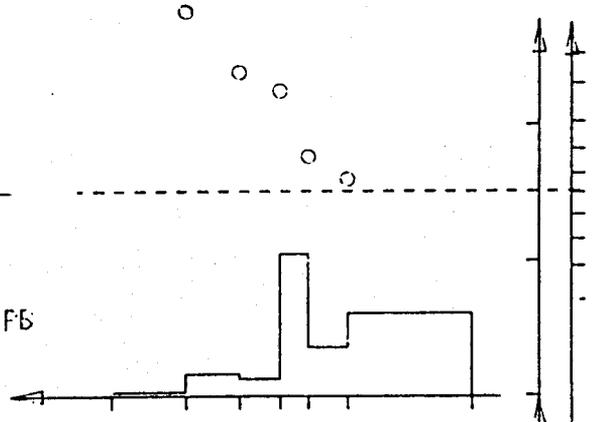
K



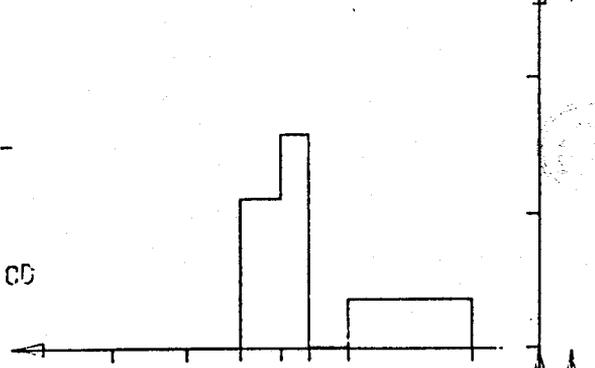
NA



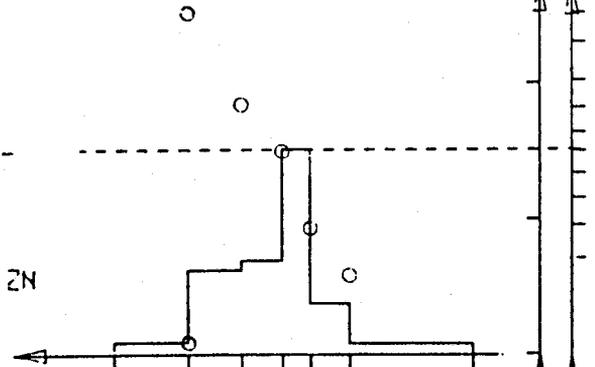
FB



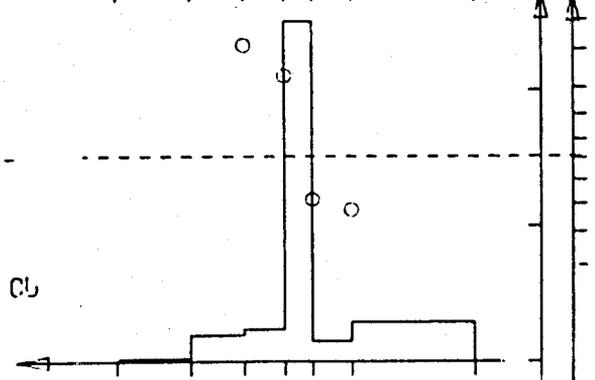
CD



ZN

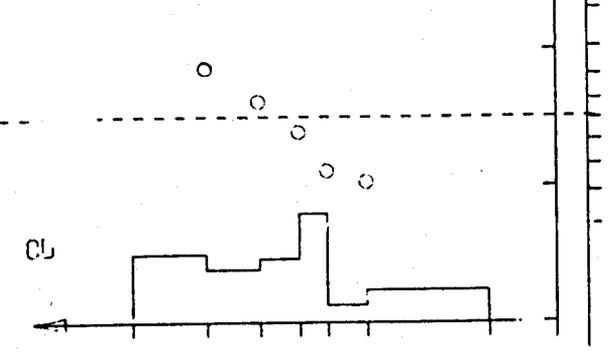
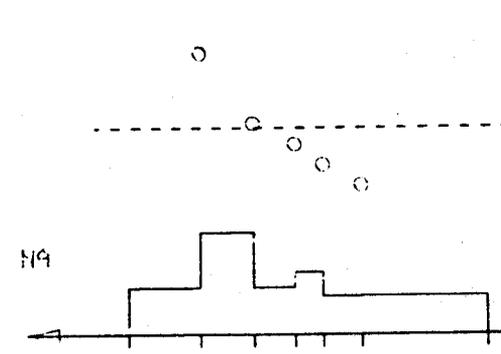
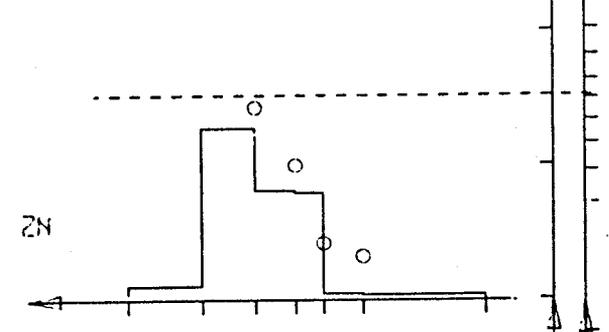
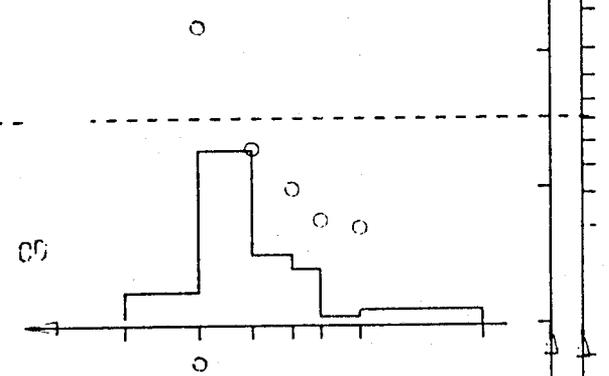
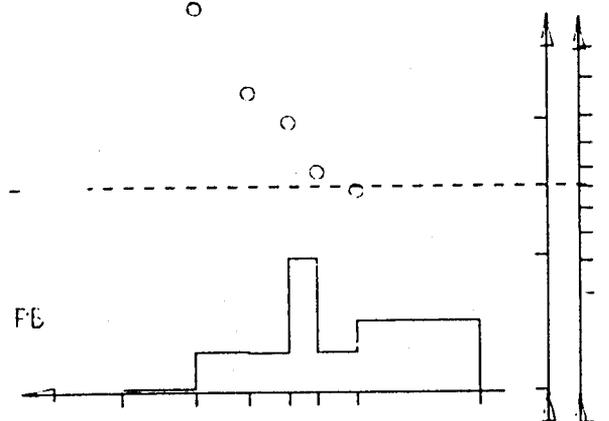
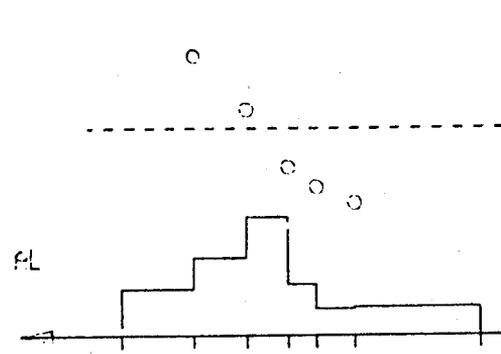
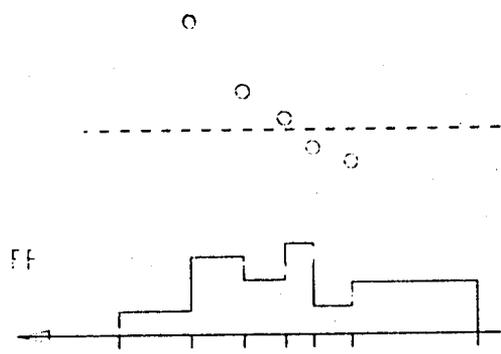
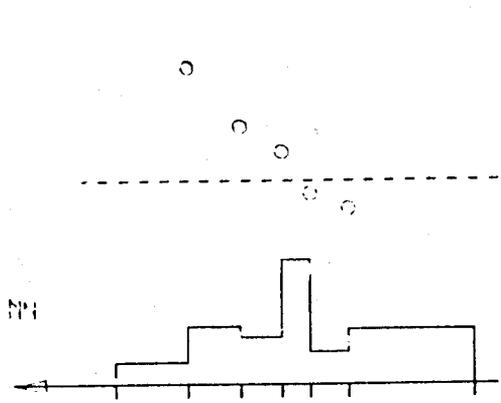


CU



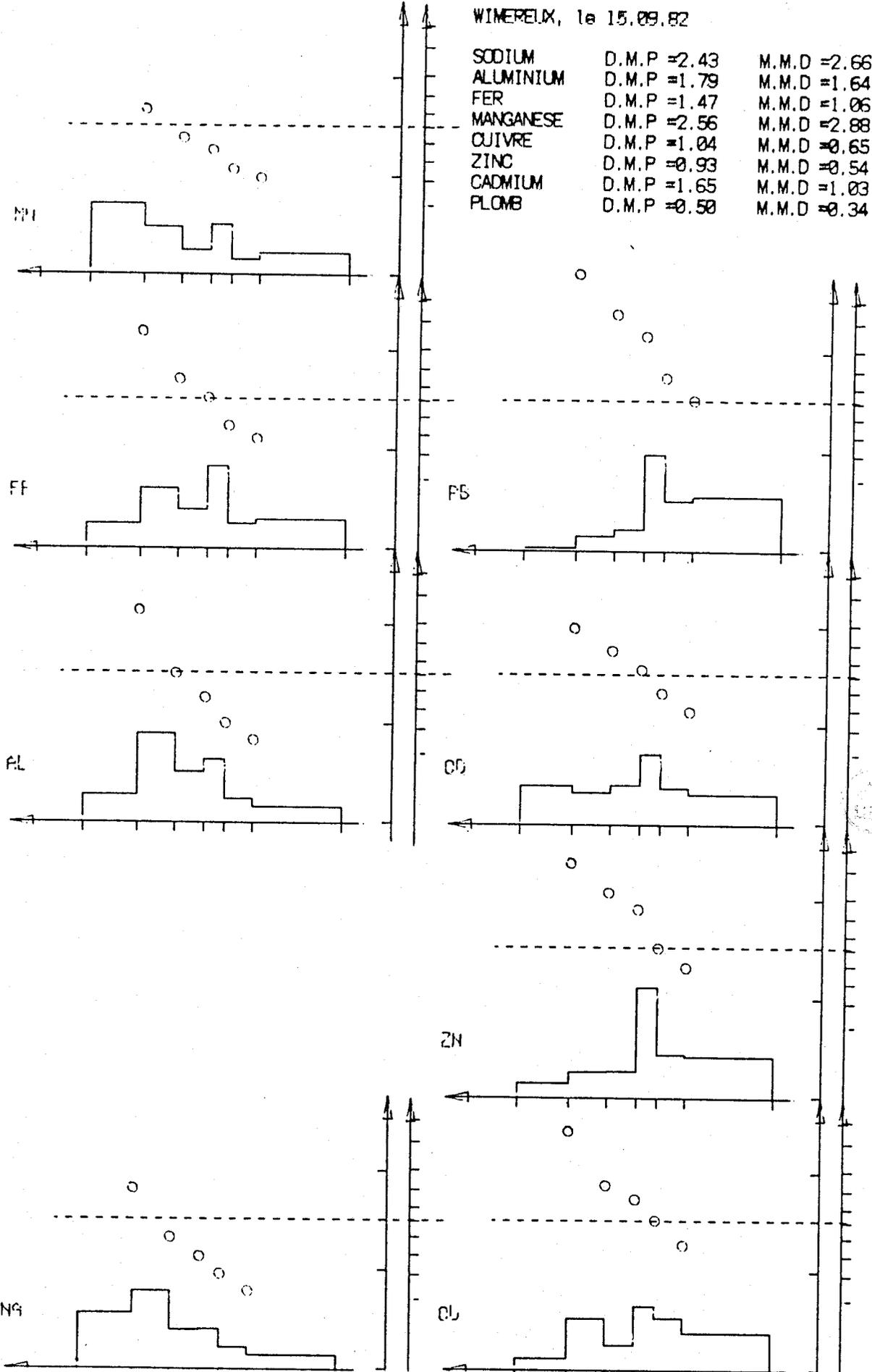
WIMEREUX, le 14.09.82

SODIUM	D.M.P = 1.77	M.M.D = 1.35
ALUMINIUM	D.M.P = 1.79	M.M.D = 1.55
FER	D.M.P = 1.23	M.M.D = 0.80
MANGANESE	D.M.P = 1.08	M.M.D = 0.66
CUIVRE	D.M.P = 2.03	M.M.D = 1.63
ZINC	D.M.P = 1.70	M.M.D = 1.86
CADMIUM	D.M.P = 1.98	M.M.D = 2.01
PLOMB	D.M.P = 0.61	M.M.D = 0.44



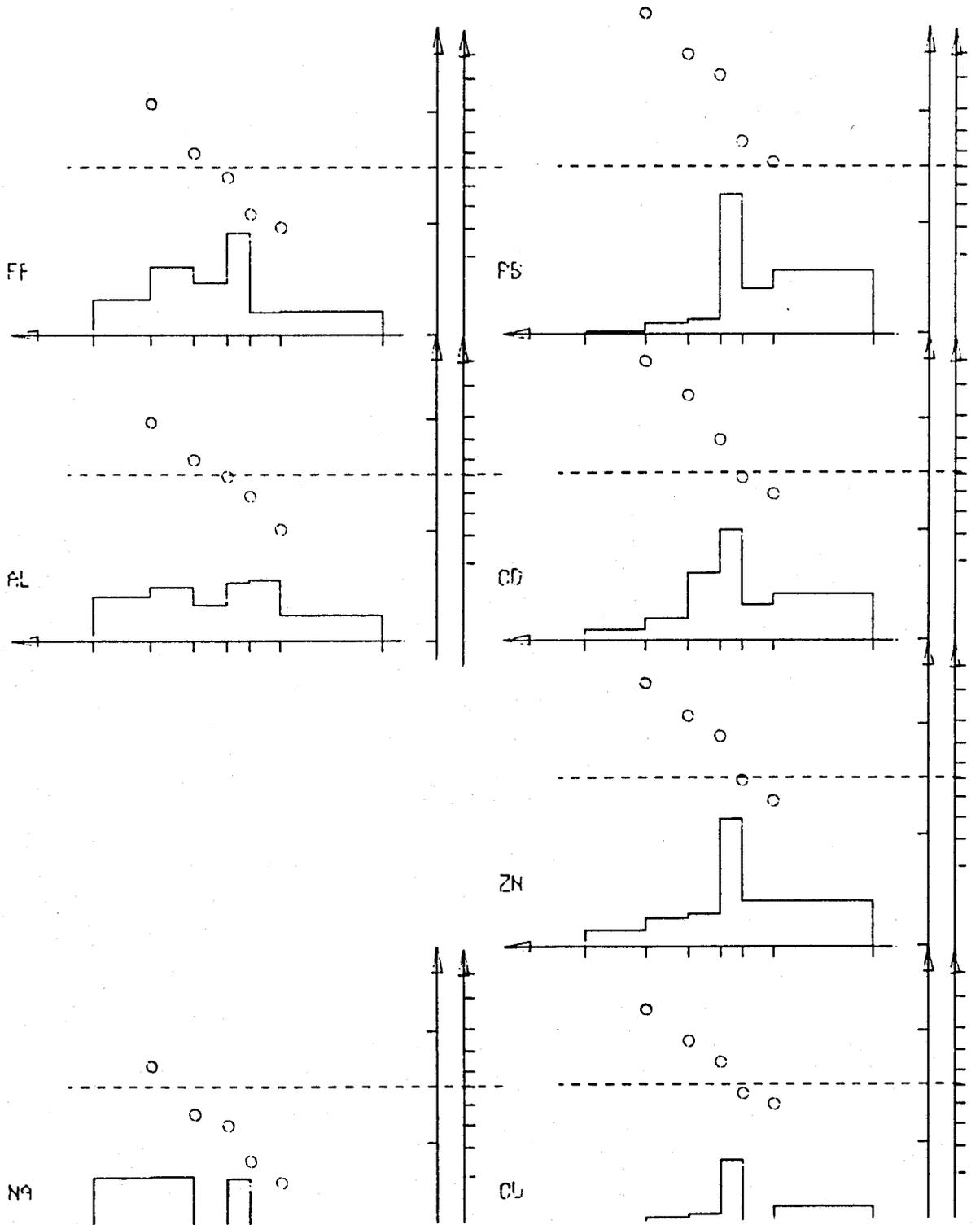
WIMEREUX, le 15.09.82

SODIUM	D.M.P ≈ 2.43	M.M.D ≈ 2.66
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 1.79	M.M.D ≈ 1.64
FER	D.M.P ≈ 1.47	M.M.D ≈ 1.06
MANGANESE	D.M.P ≈ 2.56	M.M.D ≈ 2.88
CUIVRE	D.M.P ≈ 1.04	M.M.D ≈ 0.65
ZINC	D.M.P ≈ 0.93	M.M.D ≈ 0.54
CADMIUM	D.M.P ≈ 1.65	M.M.D ≈ 1.03
PLOMB	D.M.P ≈ 0.50	M.M.D ≈ 0.34



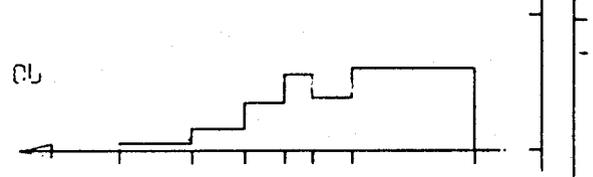
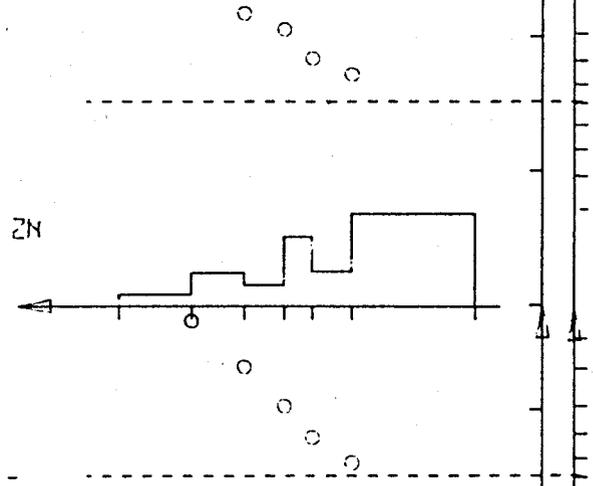
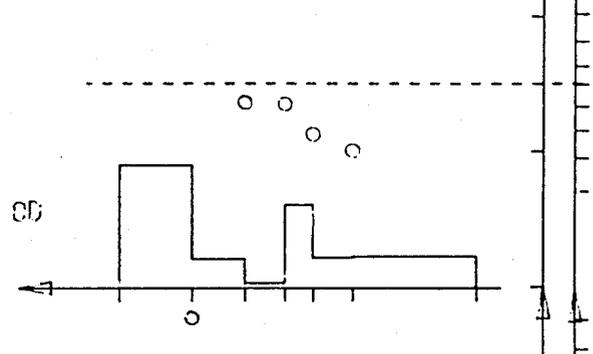
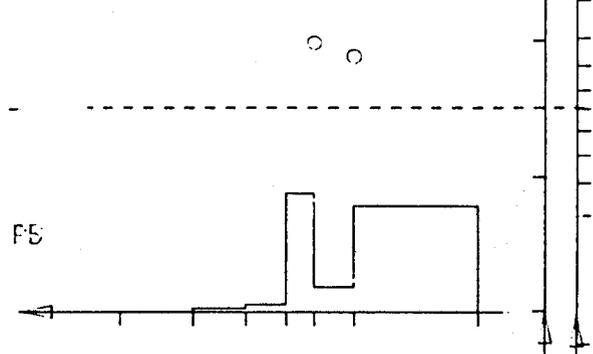
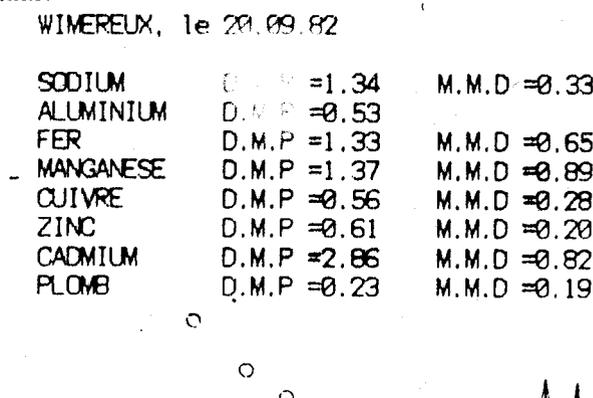
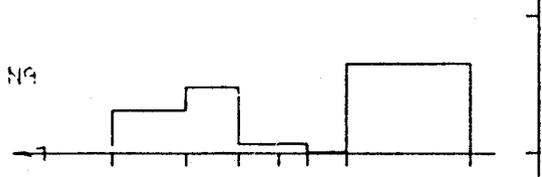
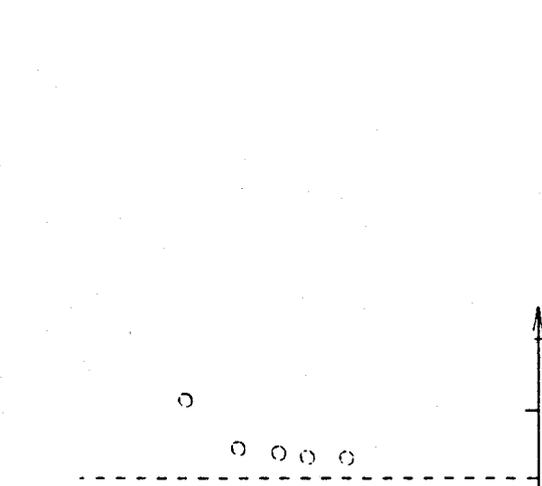
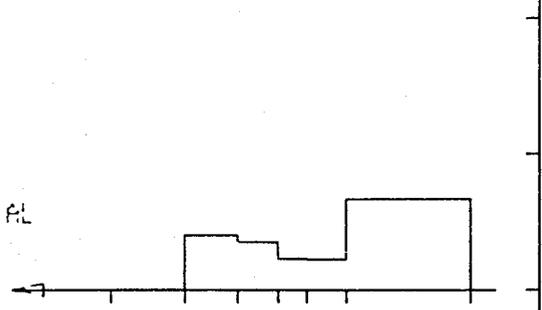
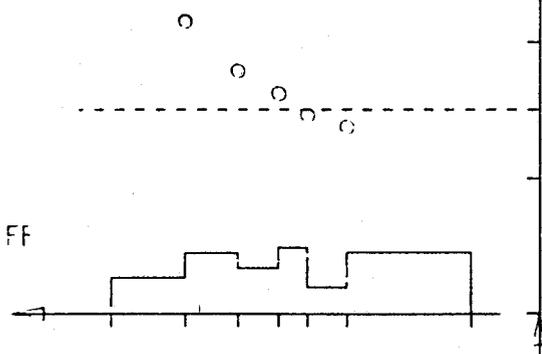
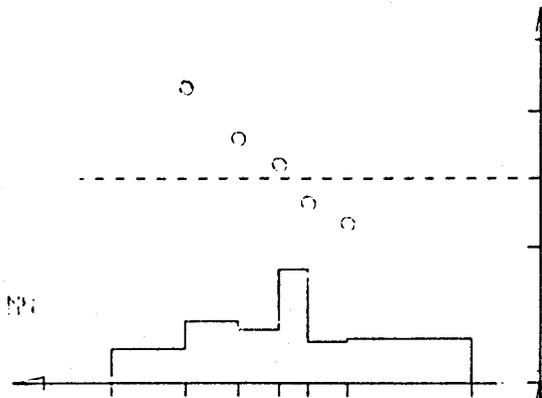
WIMEREUX, le 17.09.82

SODIUM	D.M.P =2.70	M.M.D =3.24
ALUMINIUM	D.M.P =1.77	M.M.D =1.25
FER	D.M.P =1.71	M.M.D =1.39
CUIVRE	D.M.P =1.23	M.M.D =0.64
ZINC	D.M.P =0.94	M.M.D =0.56
CADMIUM	D.M.P =0.81	M.M.D =0.57
PLOMB	D.M.P =0.42	M.M.D =0.33



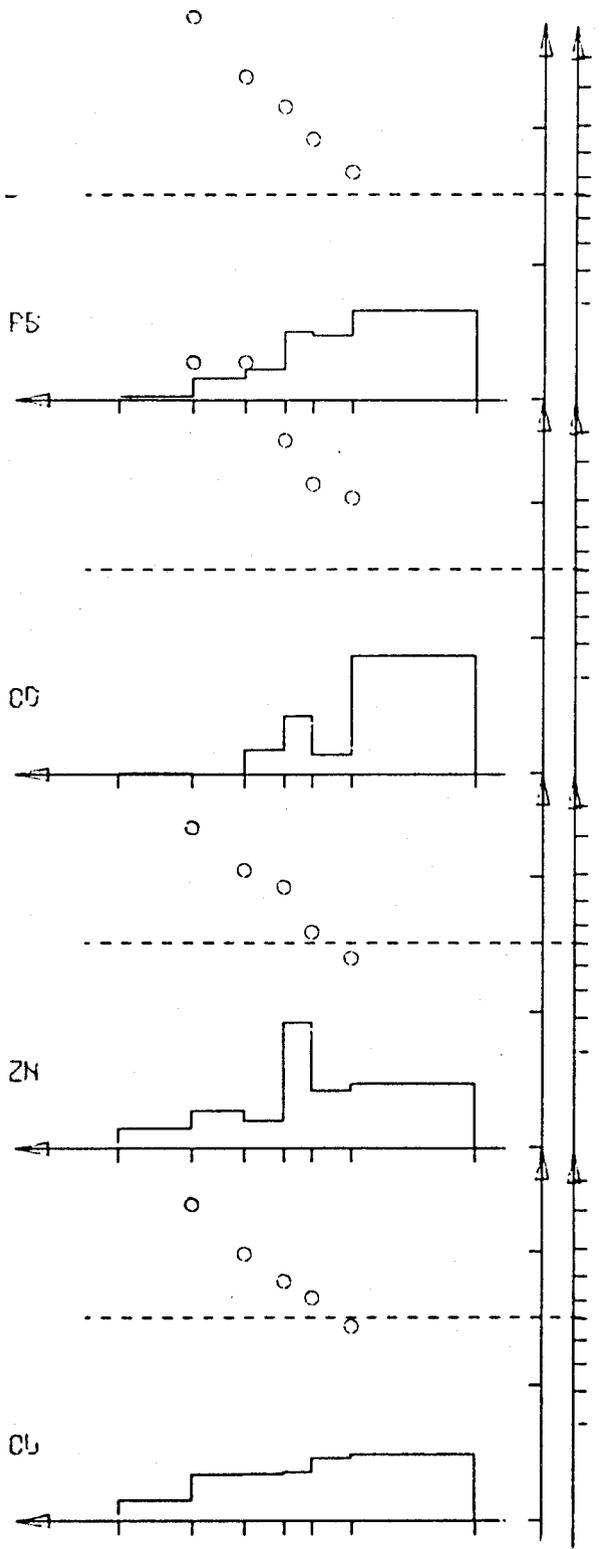
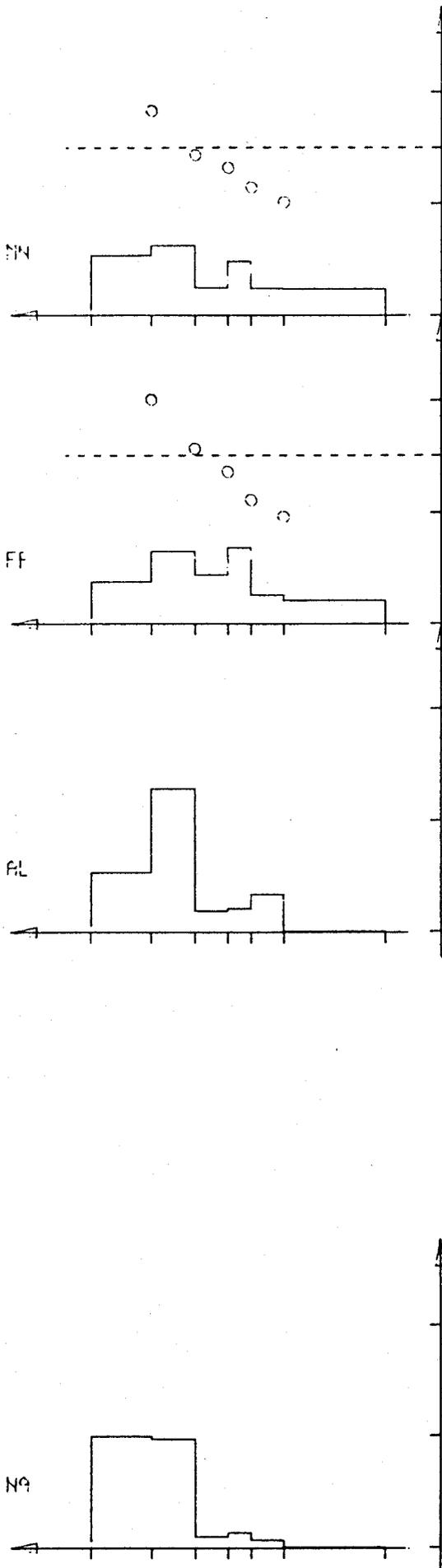
WIMEREUX, le 20.09.82

SODIUM	D.M.P = 1.34	M.M.D = 0.33
ALUMINIUM	D.M.P = 0.53	
FER	D.M.P = 1.33	M.M.D = 0.65
MANGANESE	D.M.P = 1.37	M.M.D = 0.89
CUIVRE	D.M.P = 0.56	M.M.D = 0.28
ZINC	D.M.P = 0.61	M.M.D = 0.20
CADMIUM	D.M.P = 2.86	M.M.D = 0.82
PLOMB	D.M.P = 0.23	M.M.D = 0.19



WIMEREUX, le 21/04/83

SODIUM	D.M.P = 3.66	
ALUMINIUM	D.M.P = 2.70	
FER	D.M.P = 1.86	M.M.D = 1.55
MANGANESE	D.M.P = 2.20	M.M.D = 1.95
CUIVRE	D.M.P = 0.96	M.M.D = 0.43
ZINC	D.M.P = 0.90	M.M.D = 0.45
CADMIUM	D.M.P = 0.20	M.M.D = 0.14
PLOMB	D.M.P = 0.43	M.M.D = 0.23



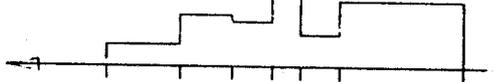
WIMEREUX, le 01.06.83

SODIUM	D.M.P =2.73	M.M.D =3.56
POTASSIUM	D.M.P =1.27	M.M.D =0.71
ALUMINIUM	D.M.P =1.42	M.M.D =0.86
FER	D.M.P =1.01	M.M.D =0.50
MANGANESE	D.M.P =0.99	M.M.D =0.37
CUIVRE	D.M.P =1.02	M.M.D =0.17
ZINC	D.M.P =1.17	M.M.D =0.99
CADMIUM	D.M.P =2.58	M.M.D =0.00
PLOMB	D.M.P =0.30	M.M.D =0.10

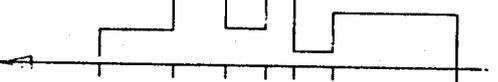
NN



FF



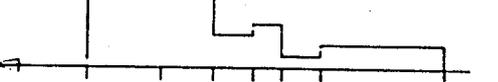
AL



K



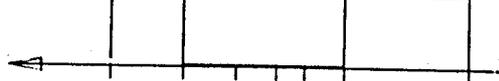
Na



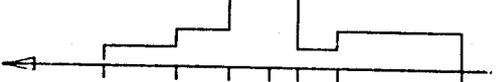
PB



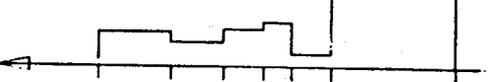
CD



ZN



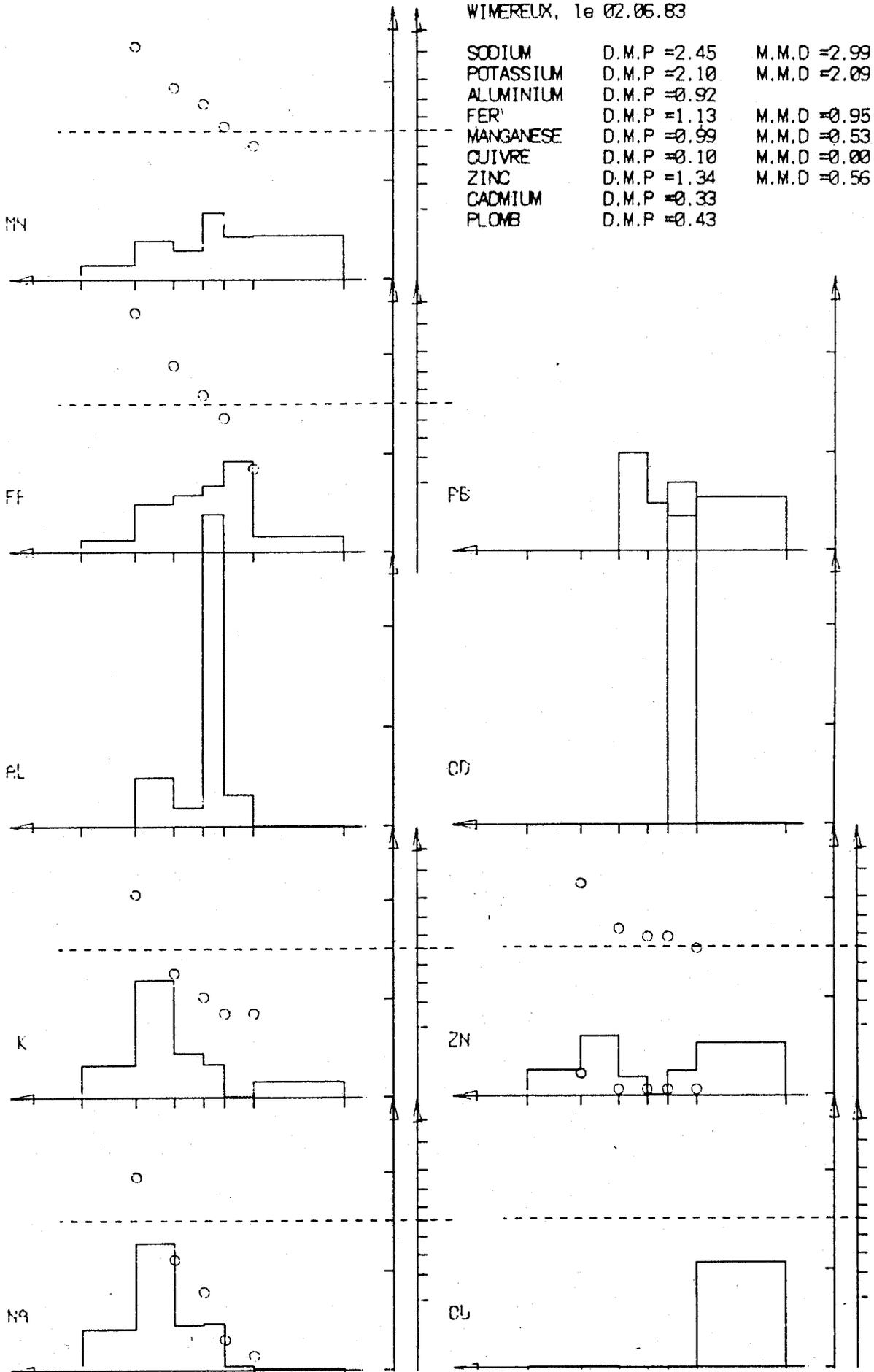
CL



BU  
LILLE

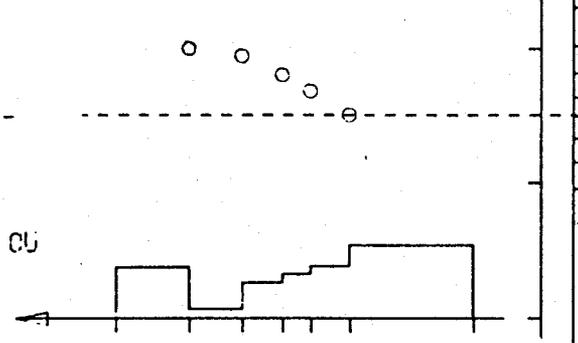
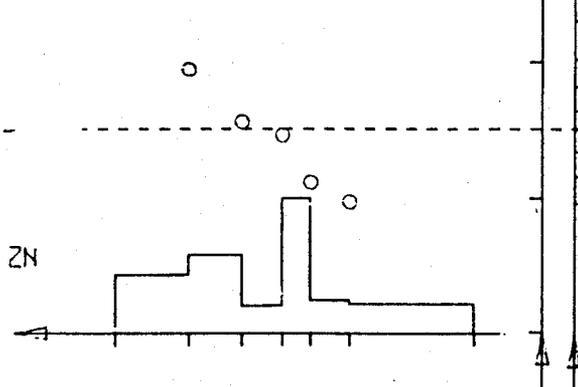
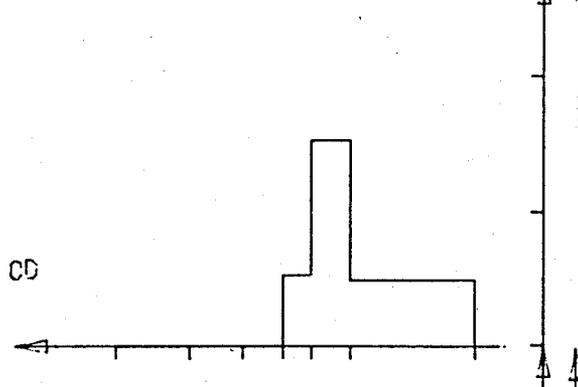
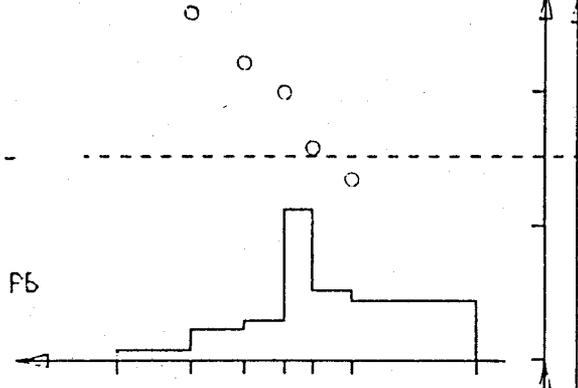
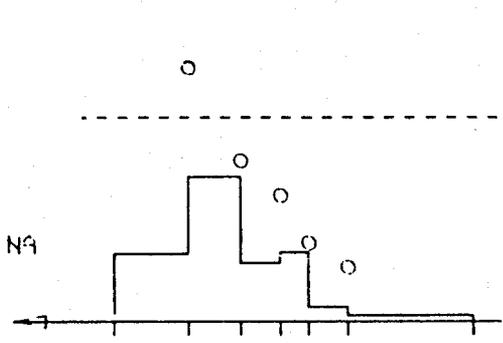
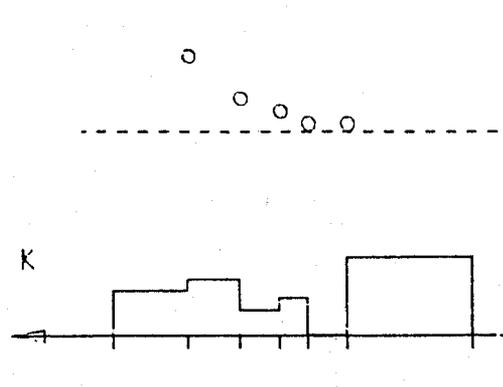
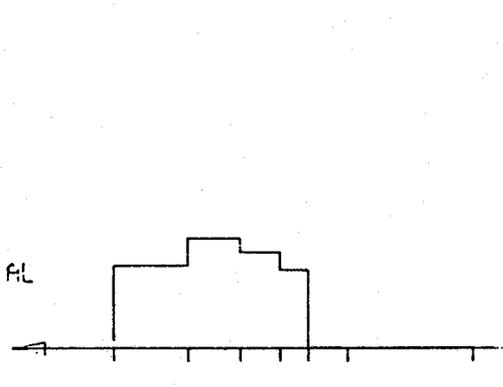
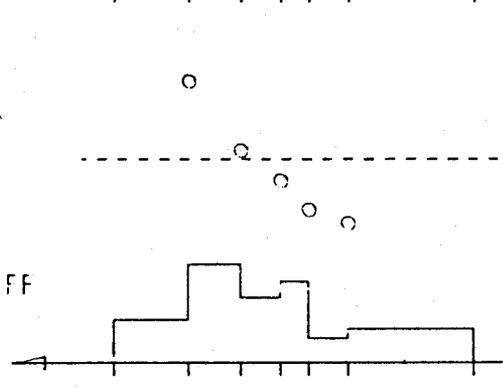
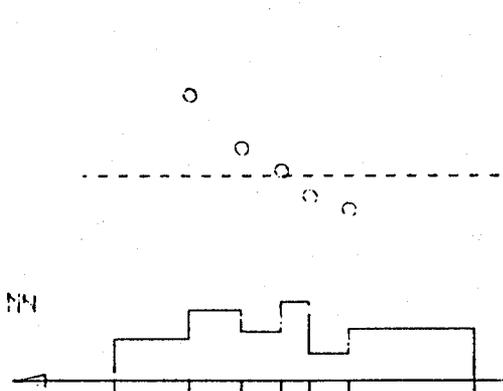
WIMEREUX, le 02.06.83

SODIUM	D.M.P = 2.45	M.M.D = 2.99
POTASSIUM	D.M.P = 2.10	M.M.D = 2.09
ALUMINIUM	D.M.P = 0.92	
FER	D.M.P = 1.13	M.M.D = 0.95
MANGANESE	D.M.P = 0.99	M.M.D = 0.53
CUIVRE	D.M.P = 0.10	M.M.D = 0.00
ZINC	D.M.P = 1.34	M.M.D = 0.56
CADMIUM	D.M.P = 0.33	
PLOMB	D.M.P = 0.43	



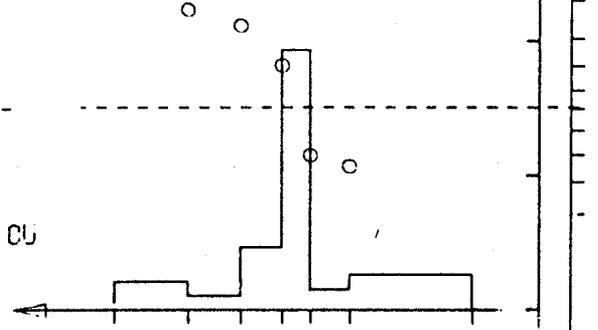
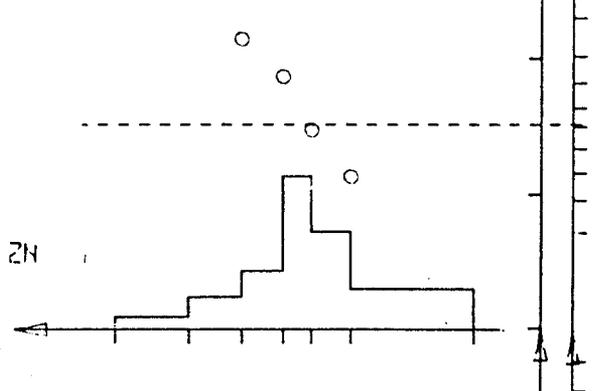
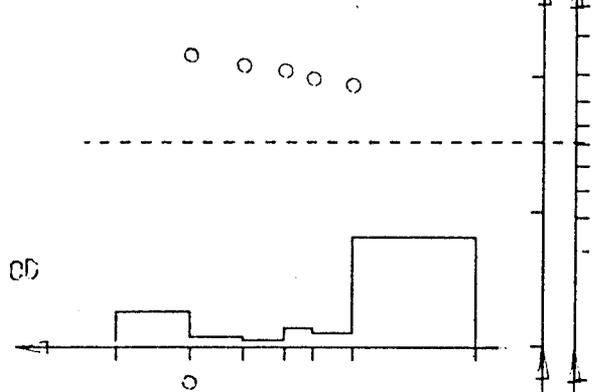
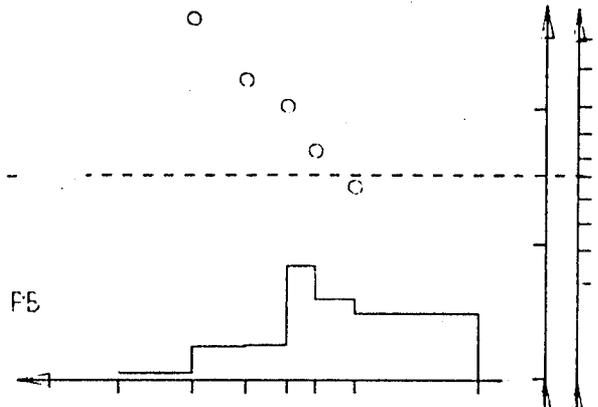
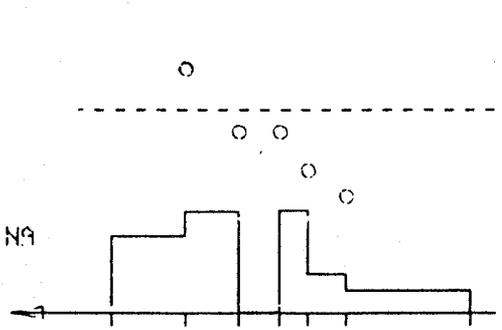
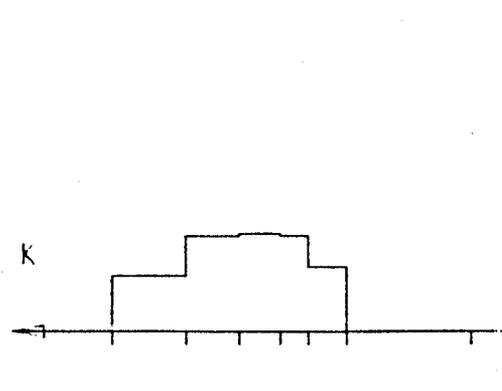
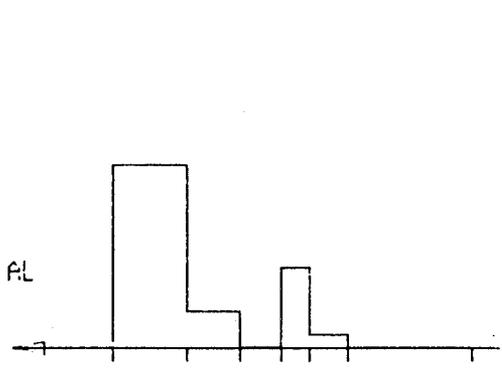
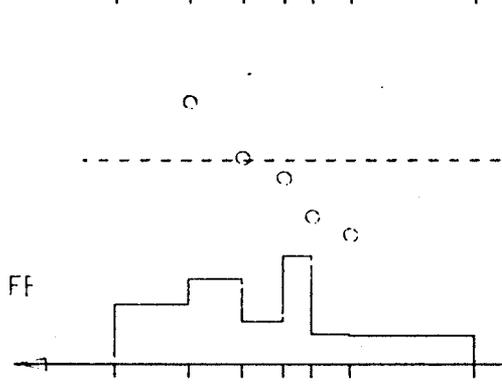
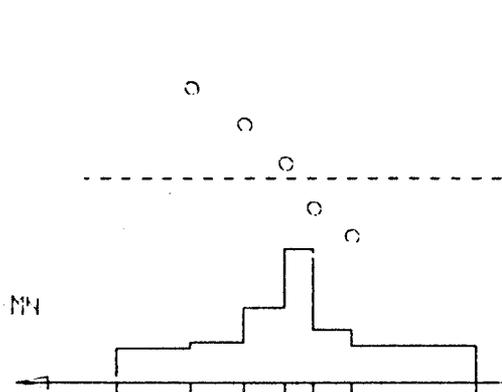
WIMEREUX, le 24.06.83

SODIUM	D.M.P = 2.51	M.M.D = 2.98
POTASSIUM	D.M.P = 1.40	M.M.D = 0.43
ALUMINIUM	D.M.P = 2.73	
FER	D.M.P = 1.74	M.M.D = 1.41
MANGANÈSE	D.M.P = 1.51	M.M.D = 0.90
CUIVRE	D.M.P = 1.32	M.M.D = 0.28
ZINC	D.M.P = 1.93	M.M.D = 1.54
CADMIUM	D.M.P = 0.24	
PLOMB	D.M.P = 0.72	M.M.D = 0.48



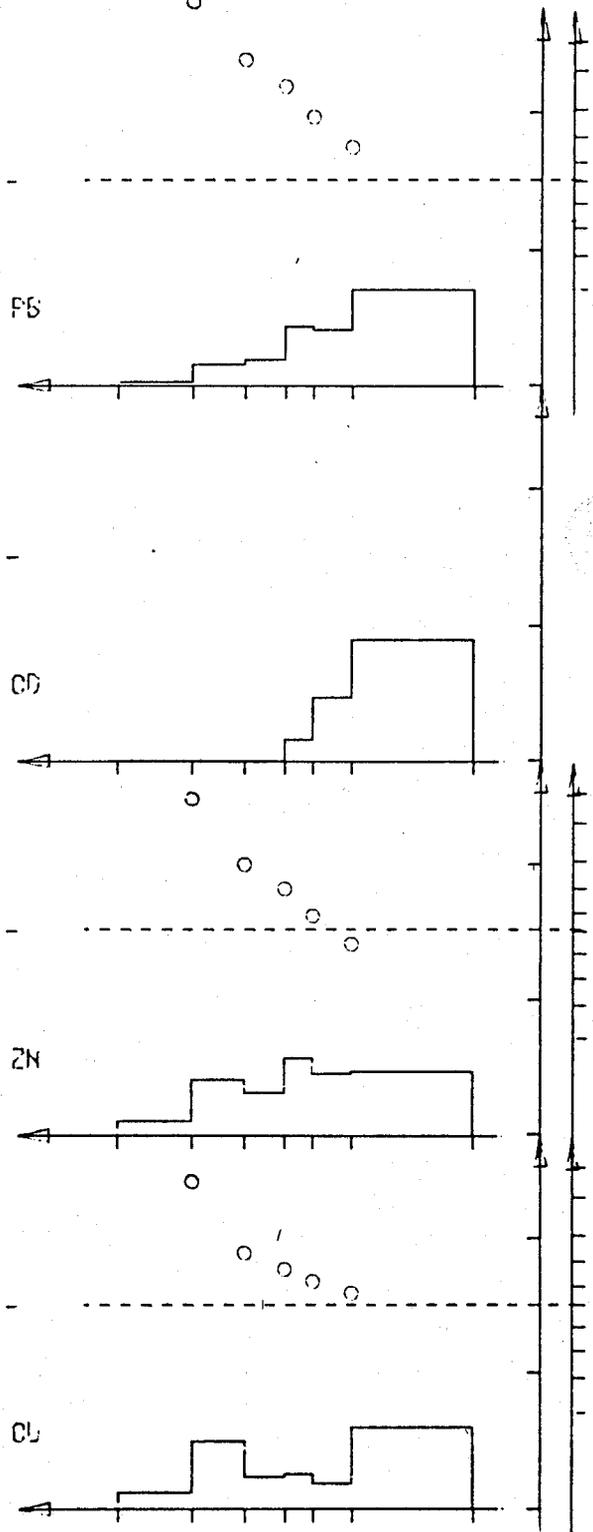
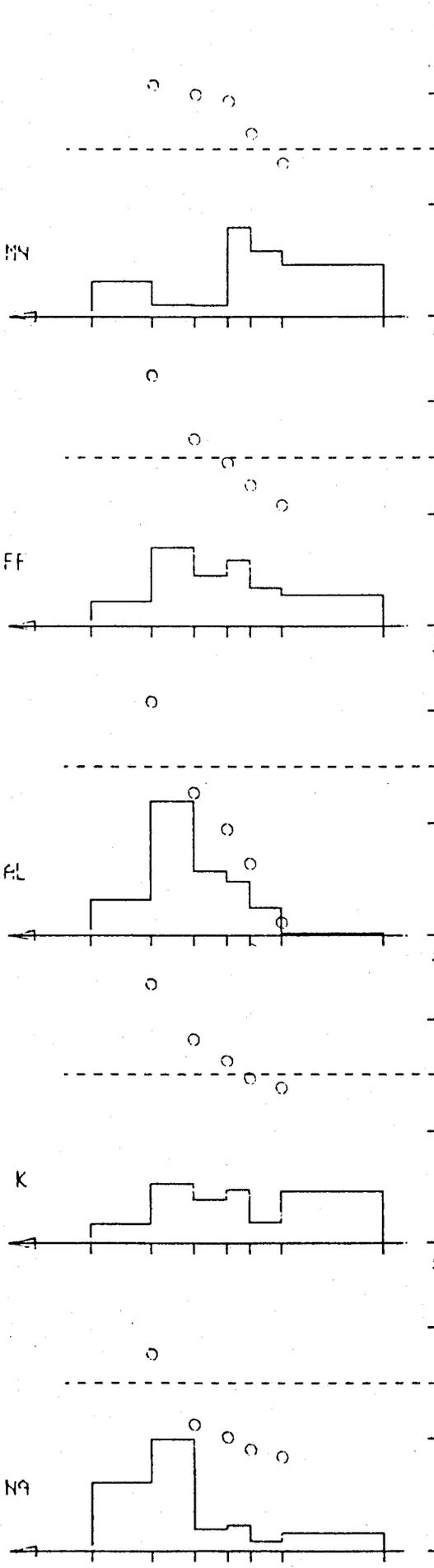
WIMEREUX, le 07.07.83

SODIUM	D.M.P = 2.35	M.M.D = 2.26
POTASSIUM	D.M.P = 2.10	
ALUMINIUM	D.M.P = 4.11	
FER	D.M.P = 1.98	M.M.D = 1.67
MANGANESE	D.M.P = 1.34	M.M.D = 0.97
CUIVRE	D.M.P = 1.15	M.M.D = 0.87
ZINC	D.M.P = 0.86	M.M.D = 0.65
CADMIUM	D.M.P = 0.69	M.M.D = 0.60
PLOMB	D.M.P = 0.63	M.M.D = 0.40



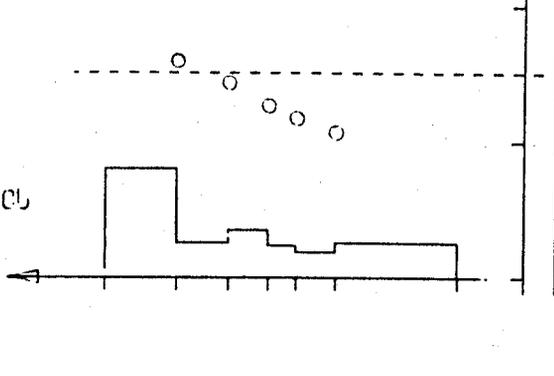
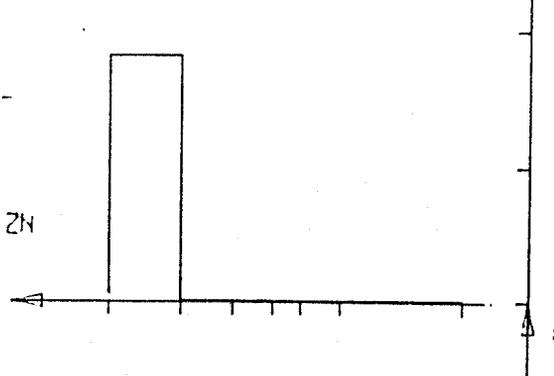
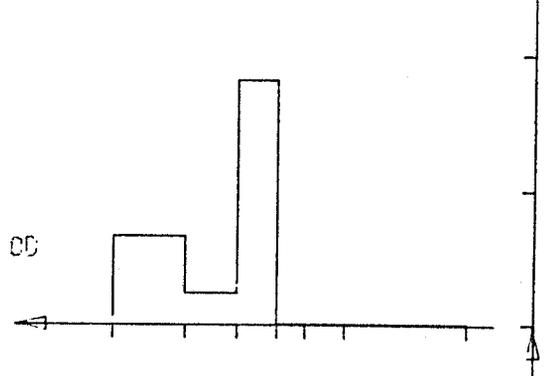
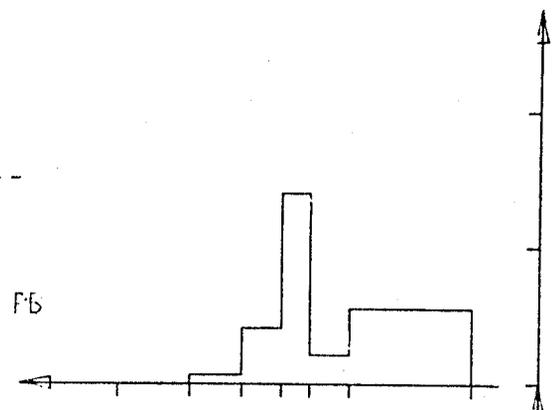
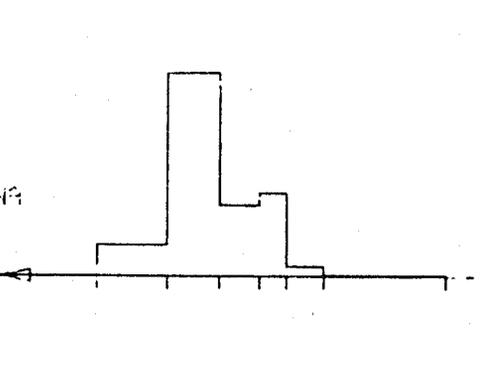
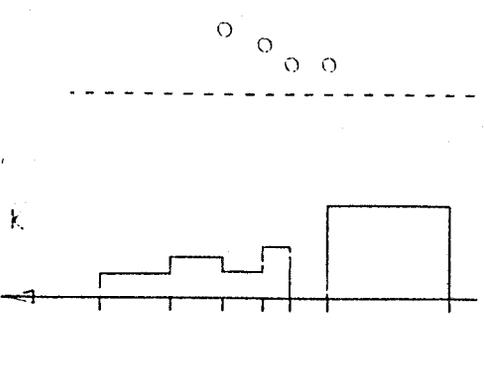
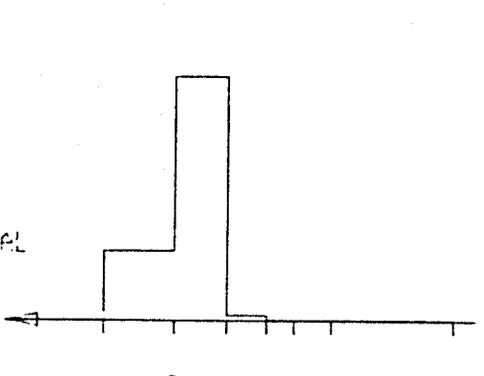
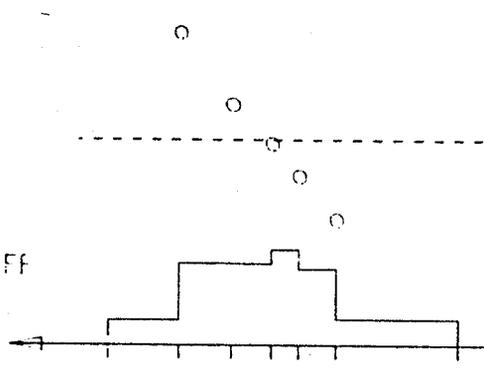
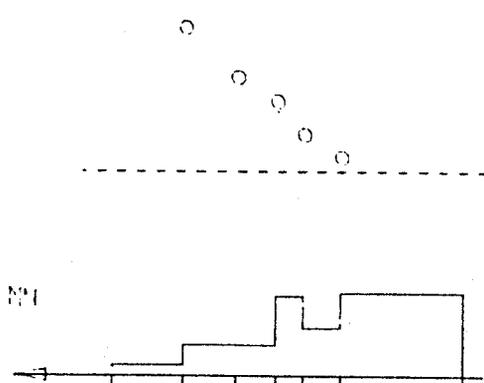
WIMEREUX, le 15.11.83

SODIUM	D.M.P =2.65	M.M.D =3.17
POTASSIUM	D.M.P =1.14	M.M.D =0.64
ALUMINIUM	D.M.P =2.15	M.M.D =2.41
FER	D.M.P =1.46	M.M.D =1.09
MANGANESE	D.M.P =1.18	M.M.D =0.43
CUIVRE	D.M.P =0.92	M.M.D =0.39
ZINC	D.M.P =0.87	M.M.D =0.48
CADMIUM	D.M.P =0.10	
PLOMB	D.M.P =0.41	M.M.D =0.19



BATE D'AMBLETEUSE, le 26.04.82

SODIUM	D.M.P ≈ 2.09	
POTASSIUM	D.M.P ≈ 0.91	M.M.D ≈ 0.20
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 2.94	
FER	D.M.P ≈ 1.36	M.M.D ≈ 1.11
MANGANESE	D.M.P ≈ 0.63	M.M.D ≈ 0.26
CUIVRE	D.M.P ≈ 2.66	M.M.D ≈ 3.23
ZINC	D.M.P ≈ 5.13	
CADMIUM	D.M.P ≈ 2.63	
PLOMB	D.M.P ≈ 0.41	

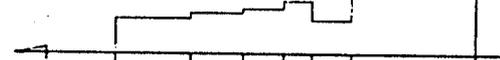


BAIE D'AMBLETEUSE, le 27.04.82

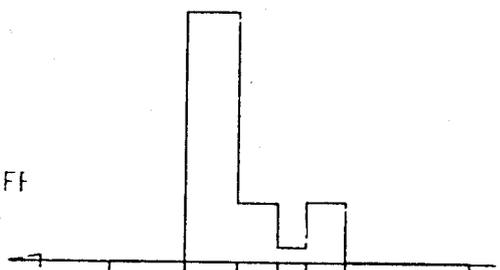
SODIUM	D.M.P = 1.94
POTASSIUM	D.M.P = 2.02
FER	D.M.P = 1.69
MANGANESE	D.M.P = 1.22
CADMIUM	D.M.P = 1.05
PLOMB	D.M.P = 1.29

M.M.D = 0.45

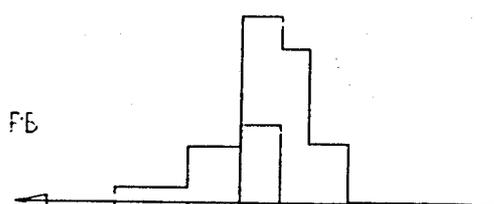
MM



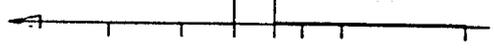
FF



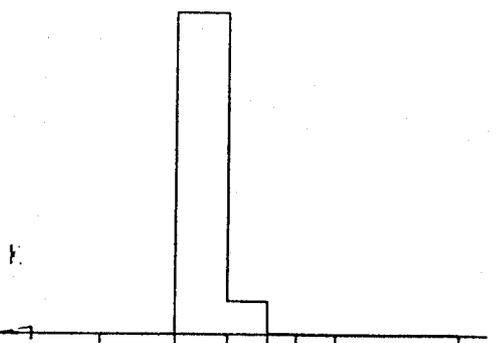
FB



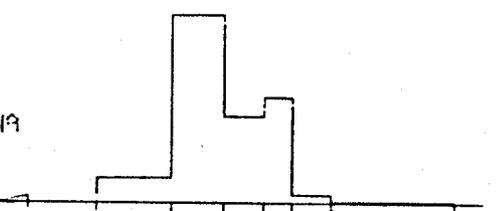
CC



K

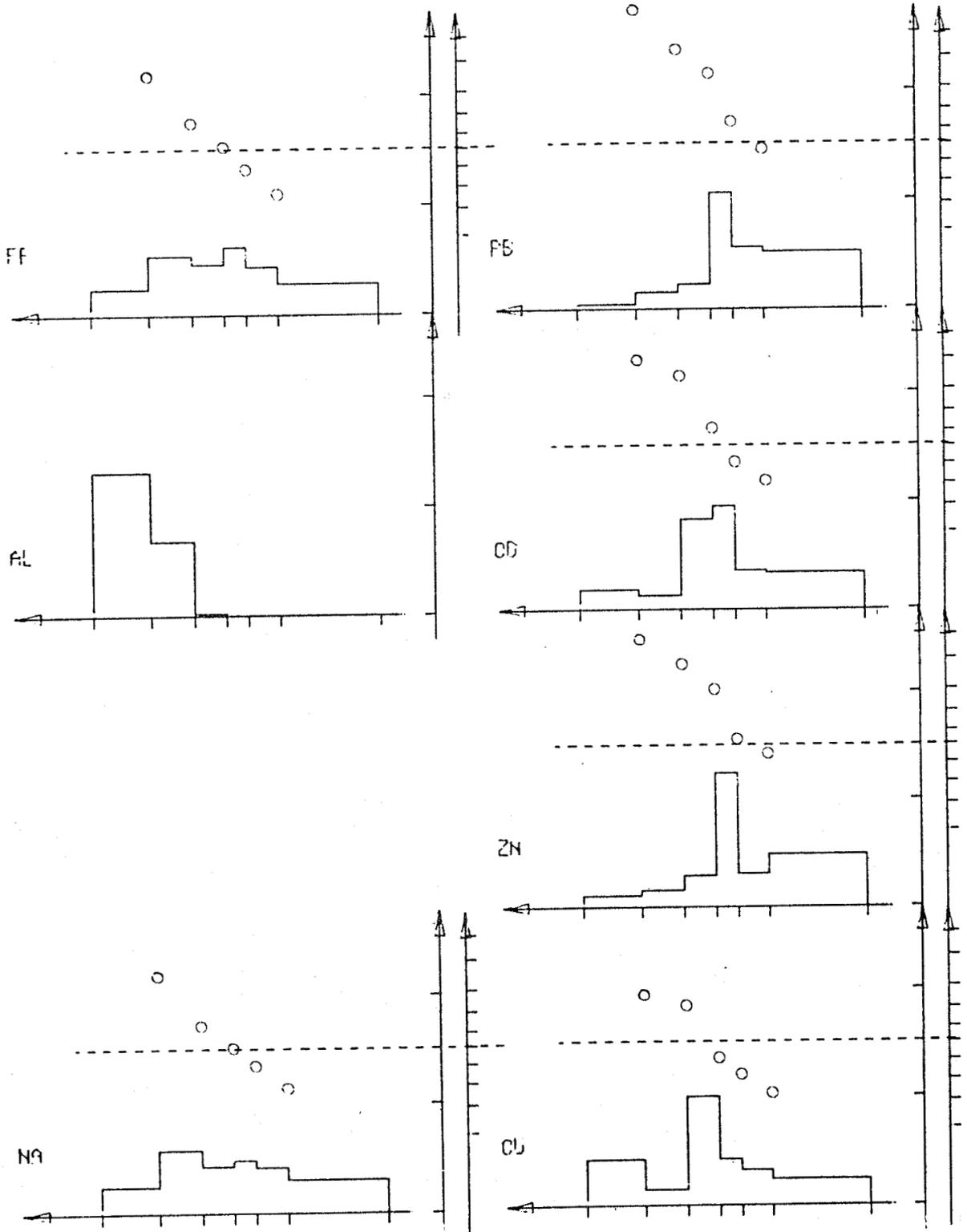


NR



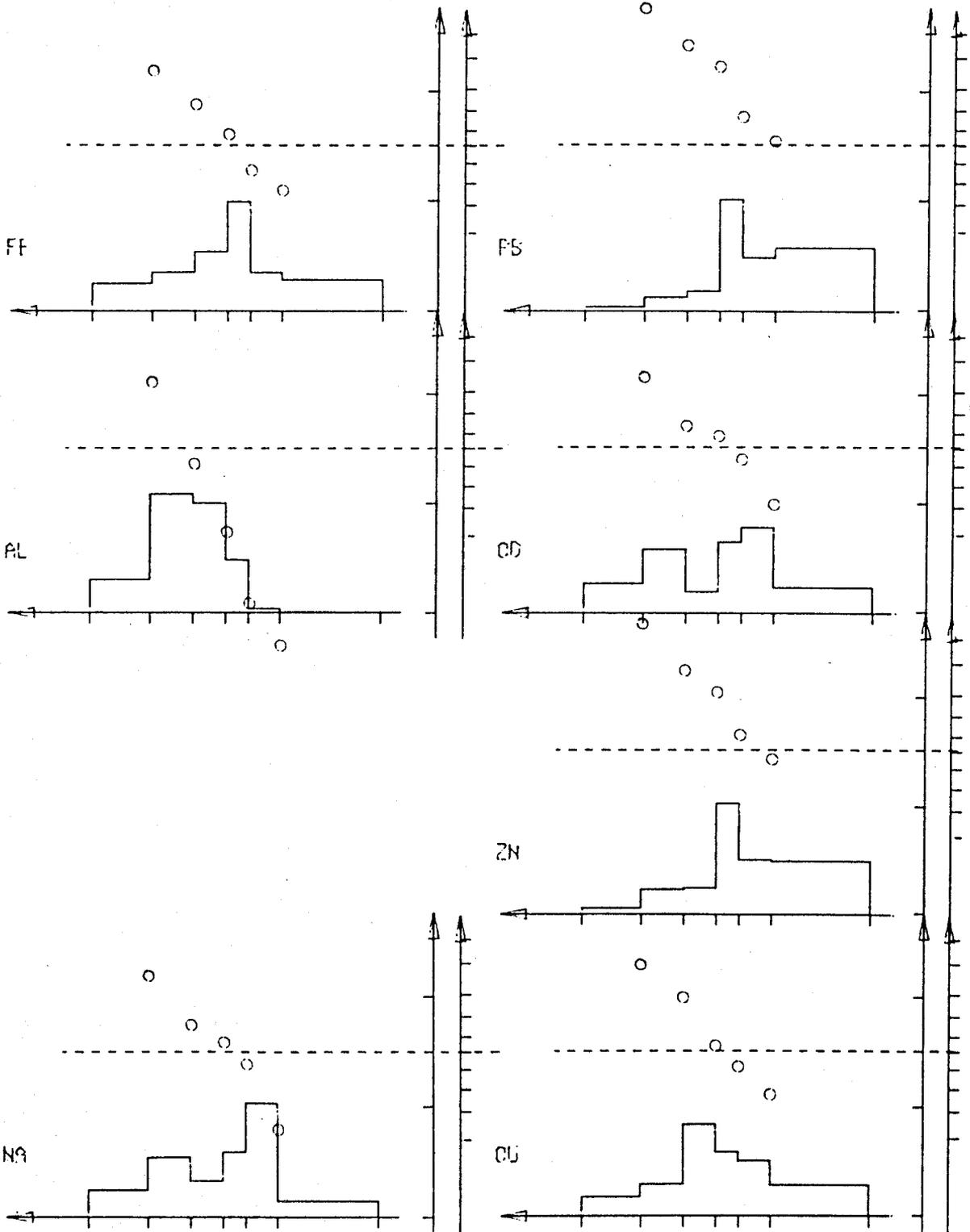
BAIE D'AMBLETEUSE, le 10.06.82

SODIUM	D.M.P =1.43	M.M.D =0.96
ALUMINIUM	D.M.P =4.29	
FER	D.M.P =1.42	M.M.D =0.98
CUIVRE	D.M.P =1.75	M.M.D =1.29
ZINC	D.M.P =0.73	M.M.D =0.44
CADMIUM	D.M.P =1.05	M.M.D =0.75
PLOMB	D.M.P =0.54	M.M.D =0.37

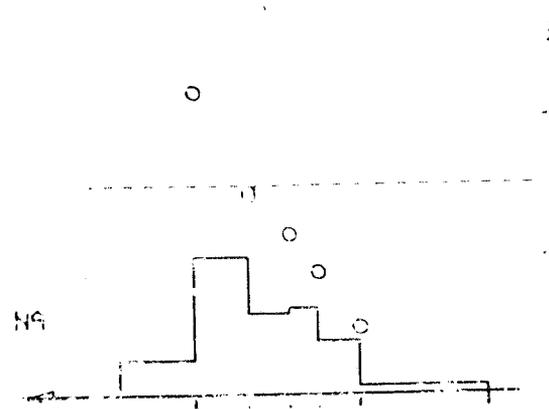
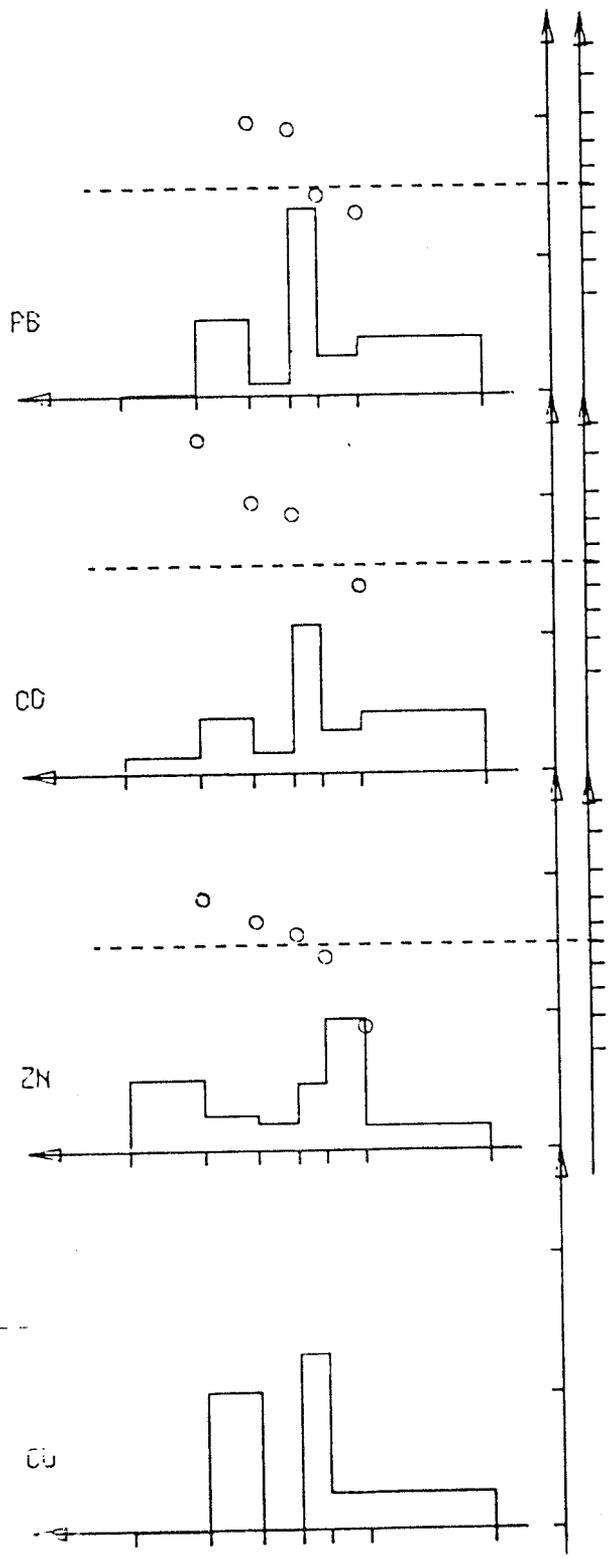
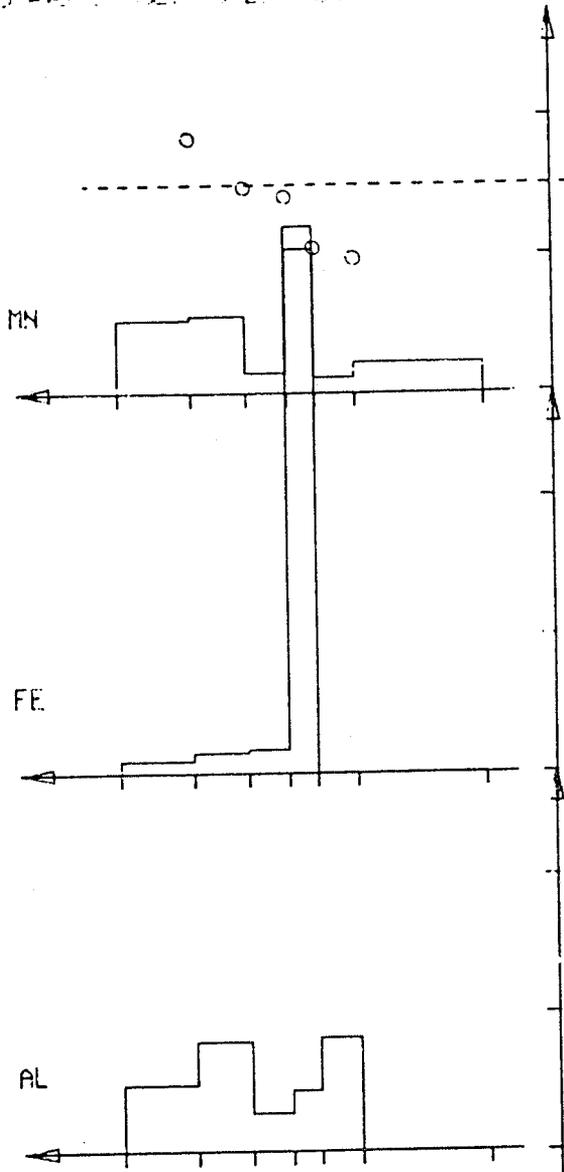


BATE D'AMBLETEUSE, le 16.09.82

SODIUM	D.M.P = 1.43	M.M.D = 1.10
ALUMINIUM	D.M.P = 2.11	M.M.D = 2.55
FER	D.M.P = 1.34	M.M.D = 0.93
CUIVRE	D.M.P = 1.16	M.M.D = 0.84
ZINC	D.M.P = 0.63	M.M.D = 0.41
CADMIUM	D.M.P = 1.46	M.M.D = 1.01
PLOMB	D.M.P = 0.48	M.M.D = 0.31

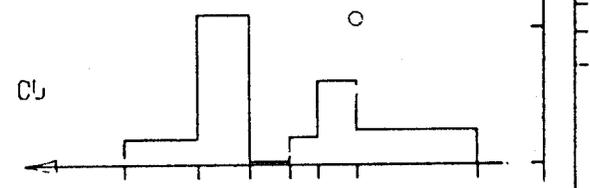
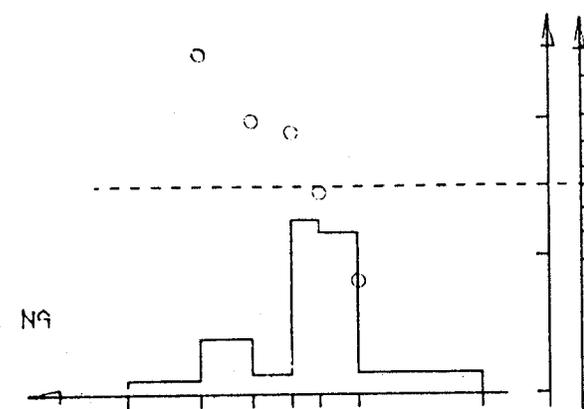
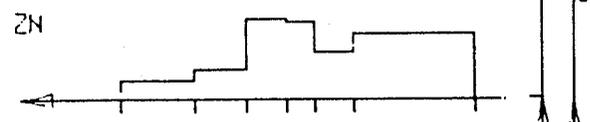
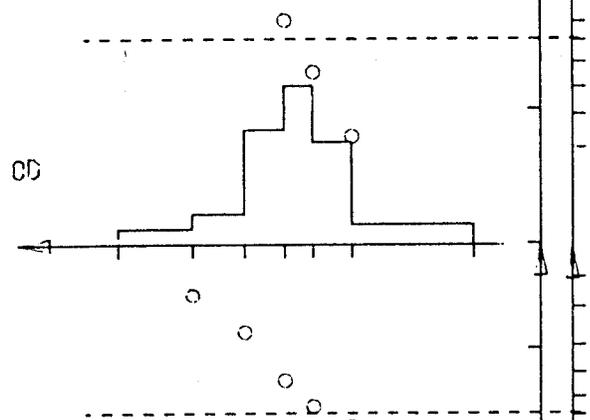
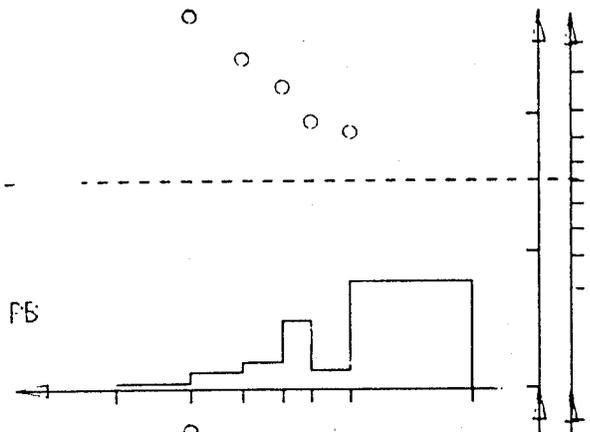
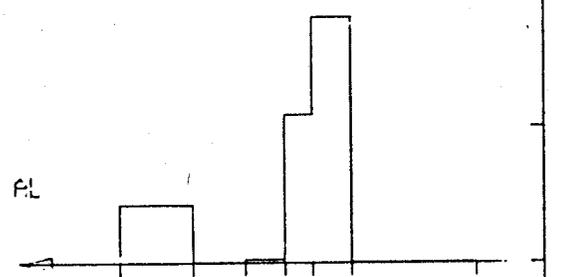
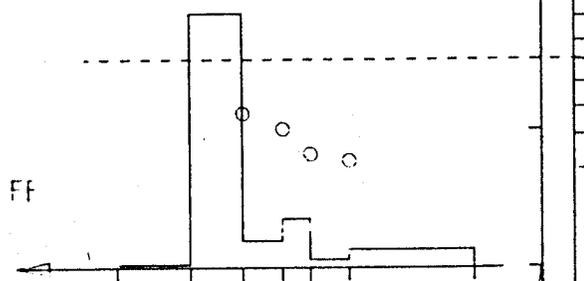
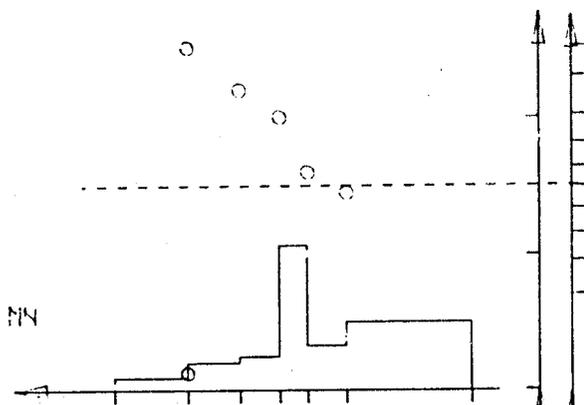


SODIUM	D.M.P = 1.82	M.M.D = 1.8
ALUMINIUM	D.M.P = 2.26	
FER	D.M.P = 1.00	
MANGANESE	D.M.P = 2.16	M.M.D = 1.8
CUivre	D.M.P = 1.04	
ZINC	D.M.P = 1.92	M.M.D = 1.2
CADMIUM	D.M.P = 0.92	M.M.D = 1.3
PLOMB	D.M.P = 0.74	M.M.D = 0.6



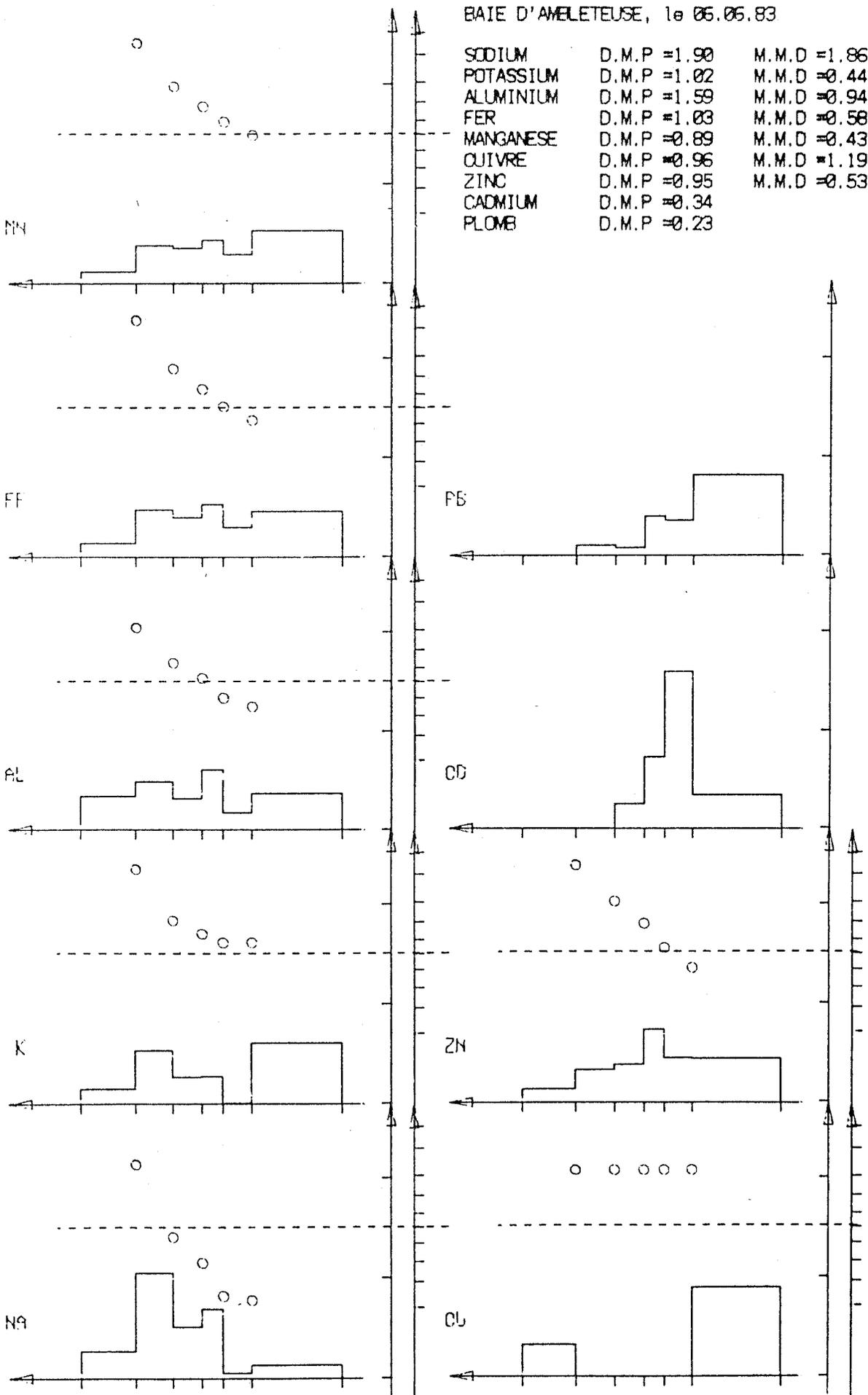
BAIE D'AMBLETEUSE, le 22.04.83

SODIUM	D.M.P = 0.97	M.M.D = 0.82
ALUMINIUM	D.M.P = 1.55	
FER	D.M.P = 1.69	M.M.D = 1.44
MANGANESE	D.M.P = 0.71	M.M.D = 0.40
CUIVRE	D.M.P = 1.55	M.M.D = 1.16
ZINC	D.M.P = 0.90	M.M.D = 0.49
CADMIUM	D.M.P = 1.02	M.M.D = 0.94
PLOMB	D.M.P = 0.40	M.M.D = 0.14



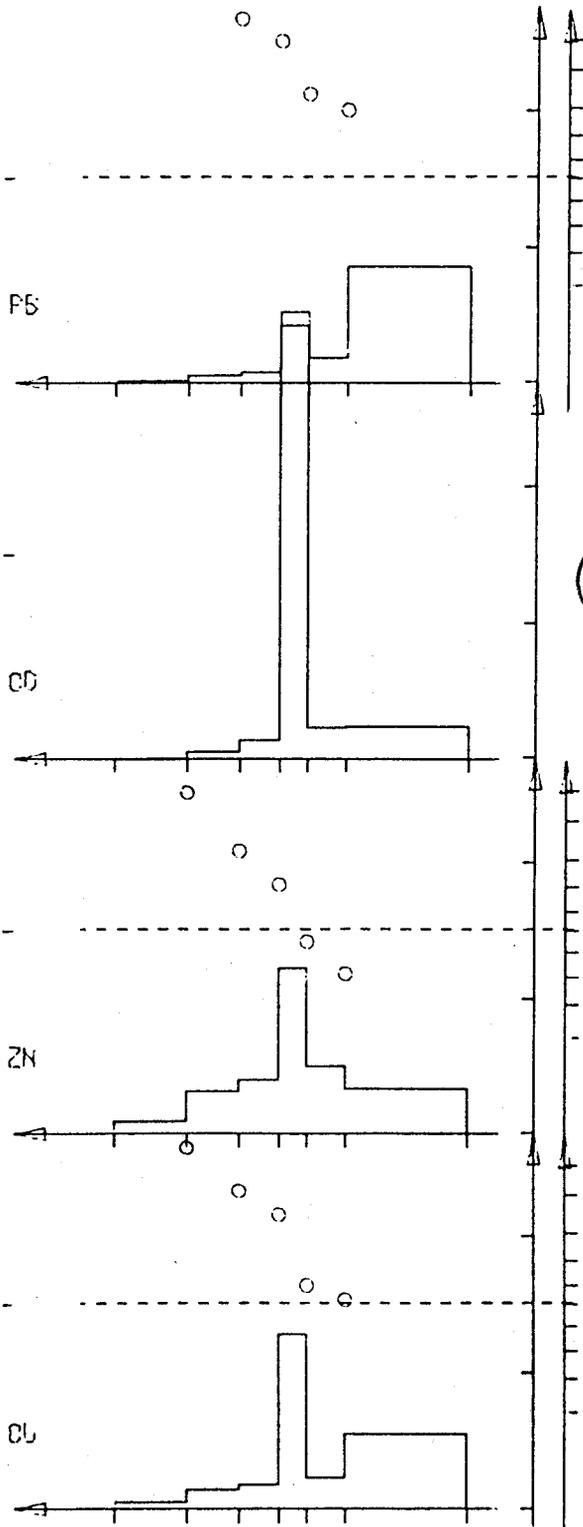
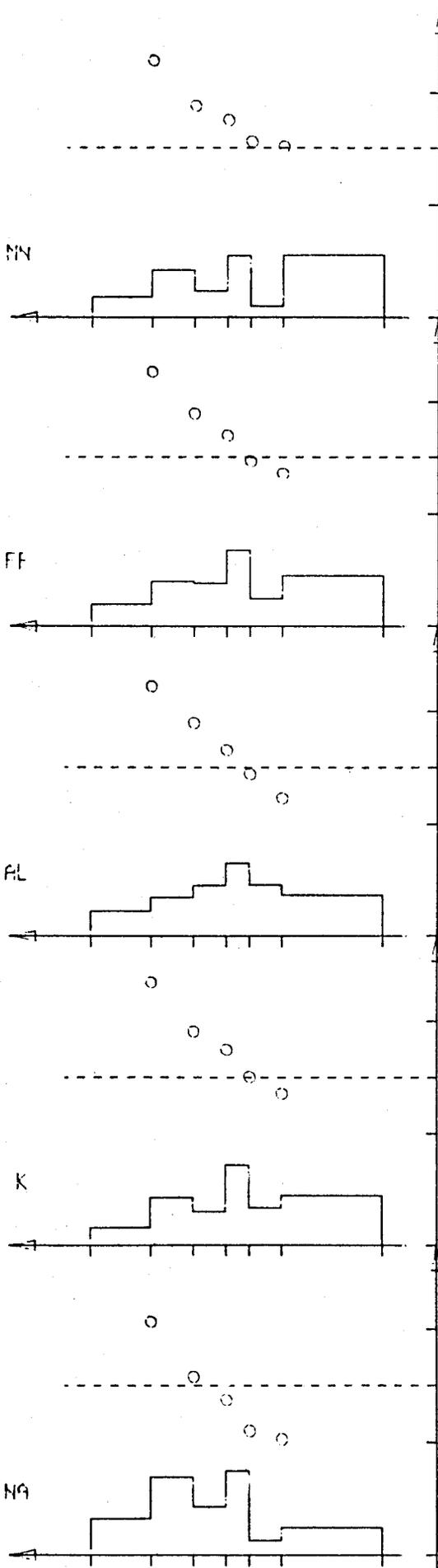
BAIE D'AMELETEUSE, le 06.06.83

SODIUM	D.M.P = 1.90	M.M.D = 1.86
POTASSIUM	D.M.P = 1.02	M.M.D = 0.44
ALUMINIUM	D.M.P = 1.59	M.M.D = 0.94
FER	D.M.P = 1.03	M.M.D = 0.58
MANGANESE	D.M.P = 0.89	M.M.D = 0.43
CUIVRE	D.M.P = 0.96	M.M.D = 1.19
ZINC	D.M.P = 0.95	M.M.D = 0.53
CADMIUM	D.M.P = 0.34	
PLOMB	D.M.P = 0.23	



BAIE D'AMBLETEUSE, le 25.04.84

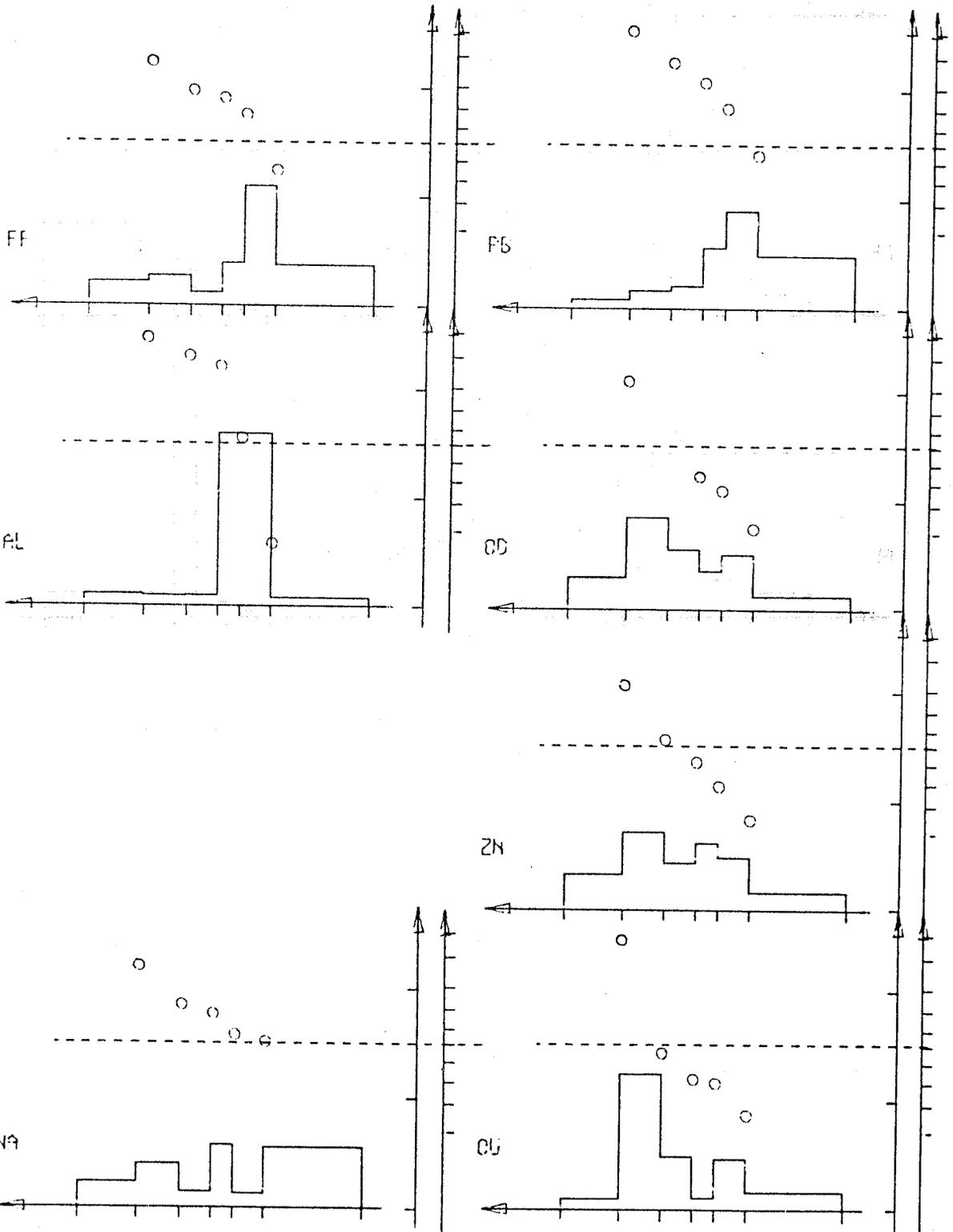
SODIUM	D.M.P = 1.74	M.M.D = 1.41
POTASSIUM	D.M.P = 1.04	M.M.D = 0.56
ALUMINIUM	D.M.P = 1.21	M.M.D = 0.70
FER	D.M.P = 1.13	M.M.D = 0.60
MANGANÈSE	D.M.P = 1.06	M.M.D = 0.44
CUIVRE	D.M.P = 0.57	M.M.D = 0.36
ZINC	D.M.P = 0.88	M.M.D = 0.66
CADMIUM	D.M.P = 0.55	
PLOMB	D.M.P = 0.23	M.M.D = 0.10



BU  
LILLE

TARDINGHEN, le 07.07.82

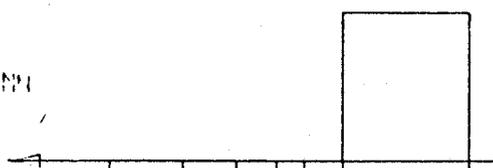
SODIUM	D.M.P = 1.16	M.M.D = 0.41
ALUMINIUM	D.M.P = 0.80	M.M.D = 0.81
FER	D.M.P = 1.04	M.M.D = 0.50
CUIVRE	D.M.P = 1.54	M.M.D = 1.36
ZINC	D.M.P = 1.79	M.M.D = 1.53
CADMIUM	D.M.P = 1.83	M.M.D = 1.05
PLOMB	D.M.P = 0.63	M.M.D = 0.34



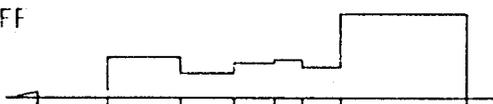
TARDINGHEN, le 24.11.82

SODIUM	D.M.P ≈ 2.05	M.M.D ≈ 2.00
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 4.53	
FER	D.M.P ≈ 1.15	M.M.D ≈ 0.20
MANGANESE	D.M.P ≈ 0.04	
CUIVRE	D.M.P ≈ 0.98	M.M.D ≈ 0.52
ZINC	D.M.P ≈ 0.90	M.M.D ≈ 0.66
CADMIUM	D.M.P ≈ 2.09	M.M.D ≈ 1.45
PLOMB	D.M.P ≈ 1.49	M.M.D ≈ 0.27

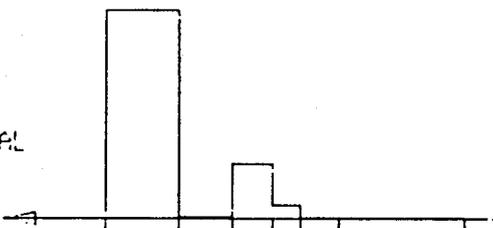
NI



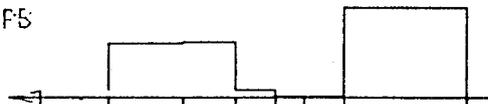
FF



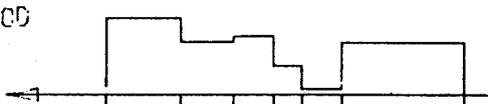
PL



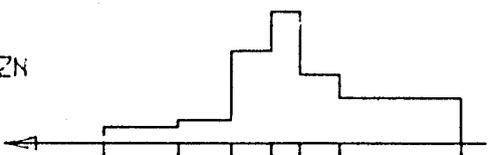
FS



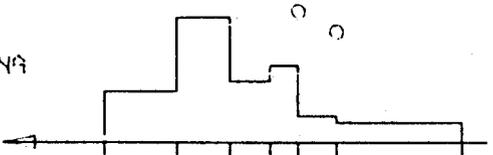
CD



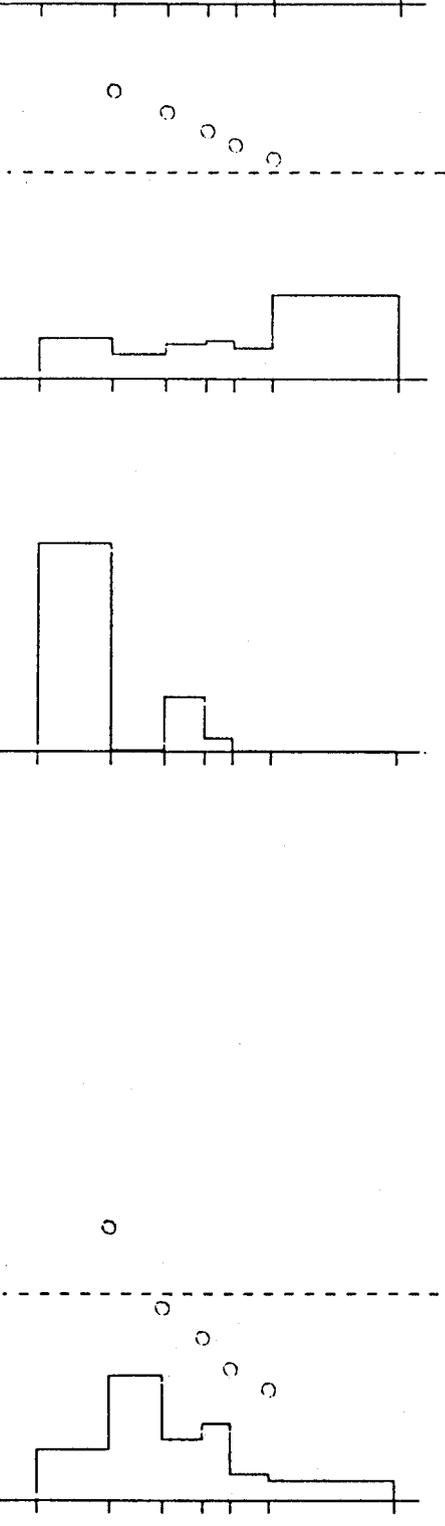
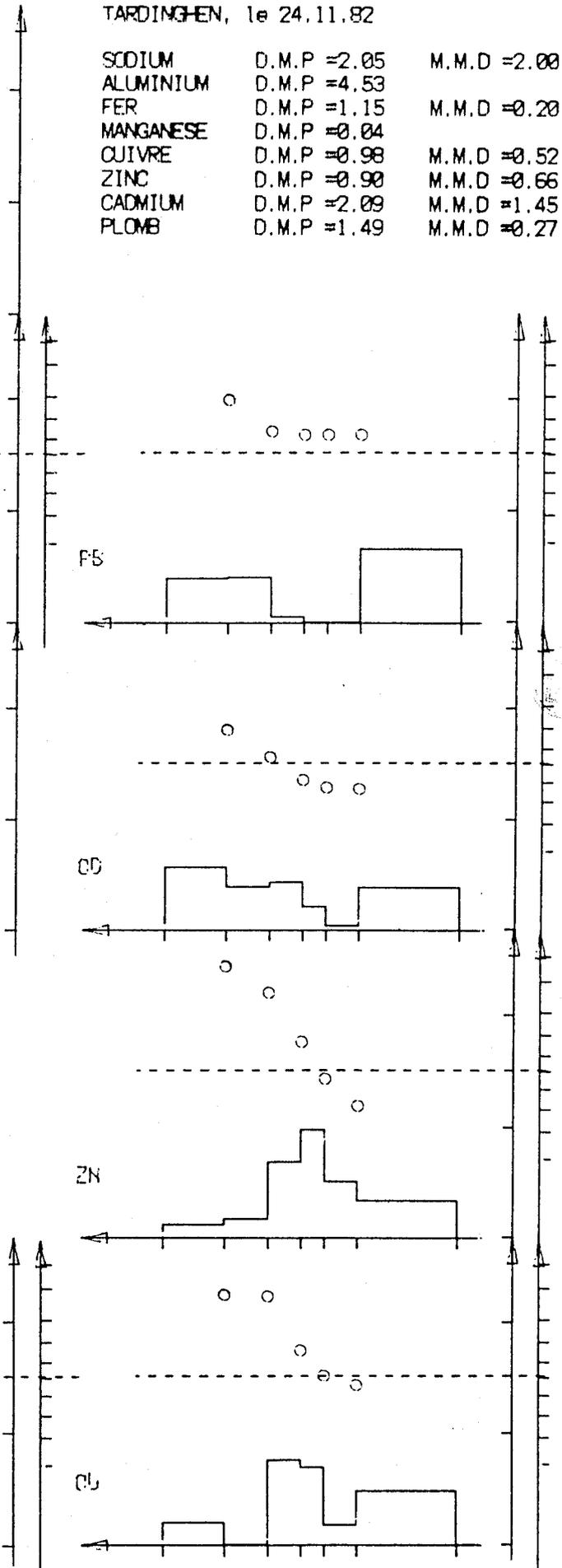
ZN



ZS

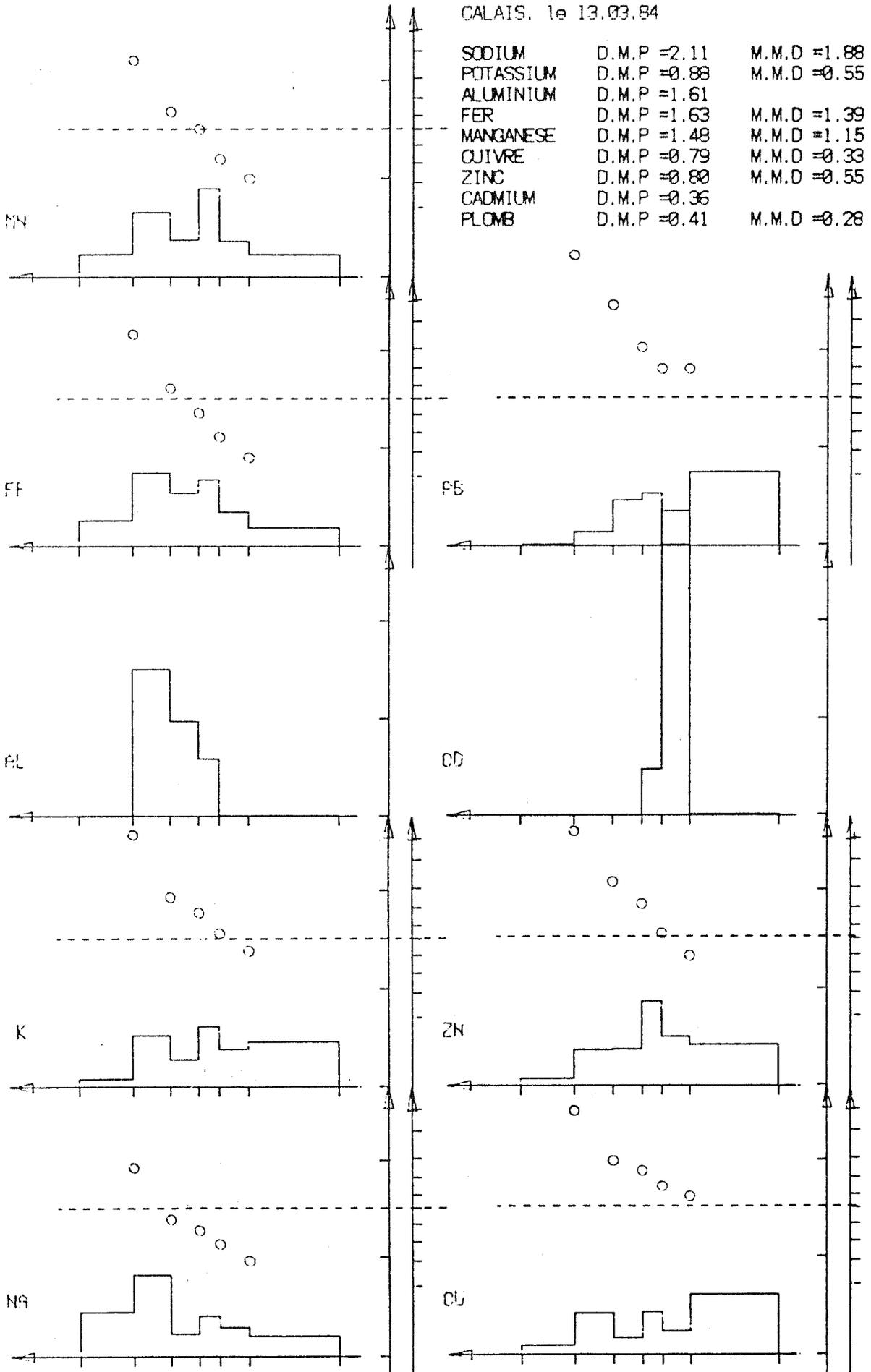


CL



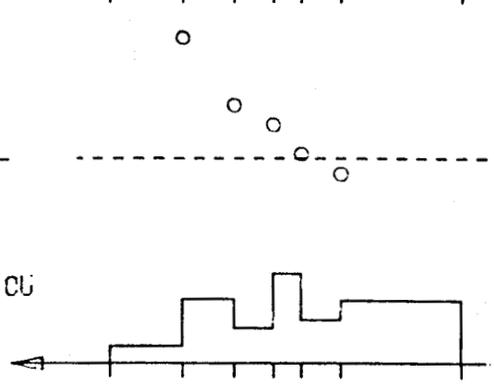
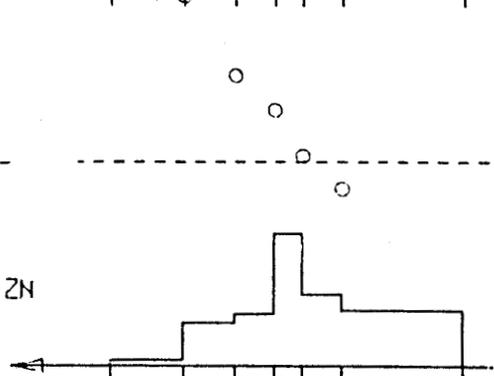
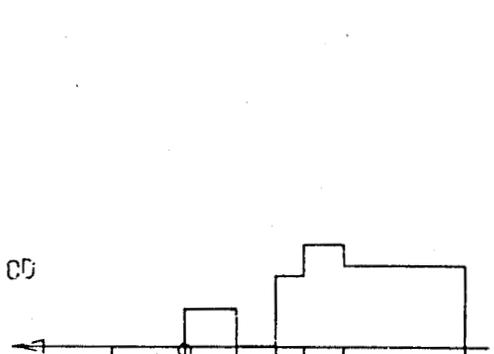
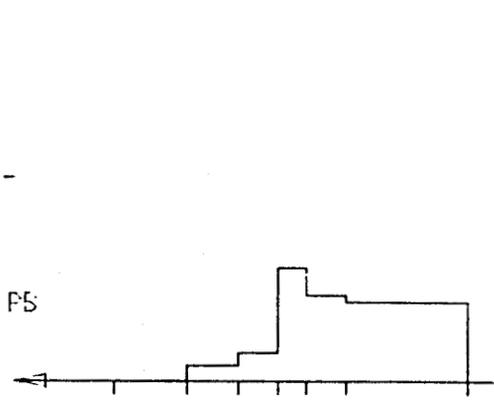
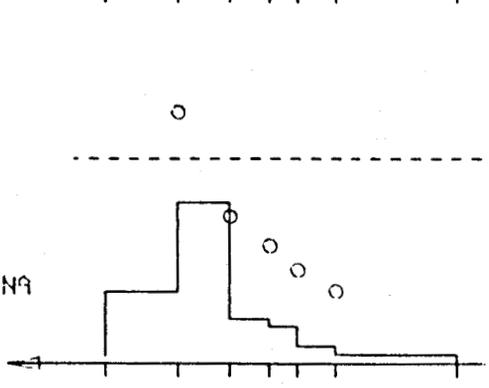
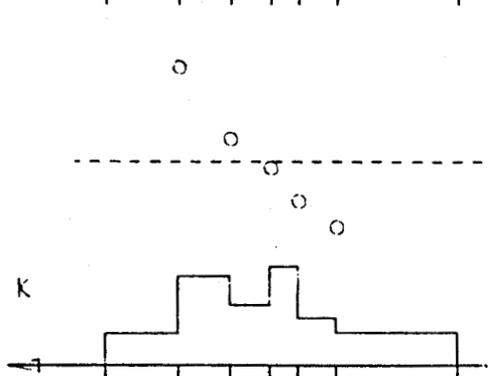
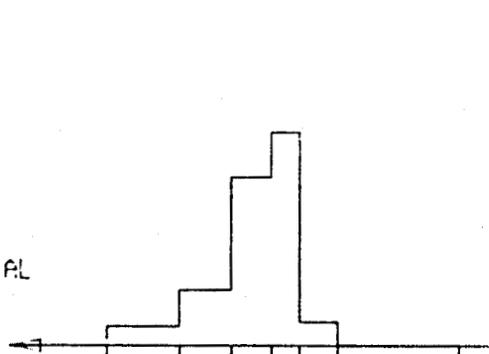
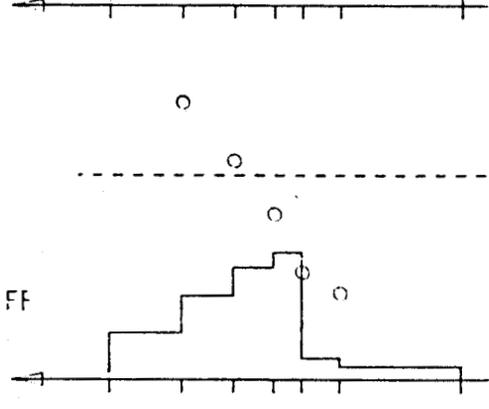
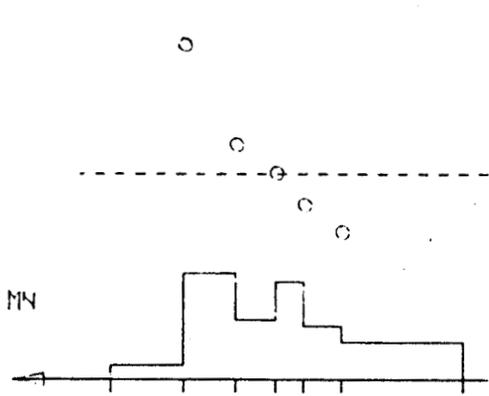
CALAIS, le 13.03.84

SODIUM	D.M.P ≈ 2.11	M.M.D ≈ 1.88
POTASSIUM	D.M.P ≈ 0.88	M.M.D ≈ 0.55
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 1.61	
FER	D.M.P ≈ 1.63	M.M.D ≈ 1.39
MANGANESE	D.M.P ≈ 1.48	M.M.D ≈ 1.15
CUIVRE	D.M.P ≈ 0.79	M.M.D ≈ 0.33
ZINC	D.M.P ≈ 0.80	M.M.D ≈ 0.55
CADMIUM	D.M.P ≈ 0.36	
PLOMB	D.M.P ≈ 0.41	M.M.D ≈ 0.28



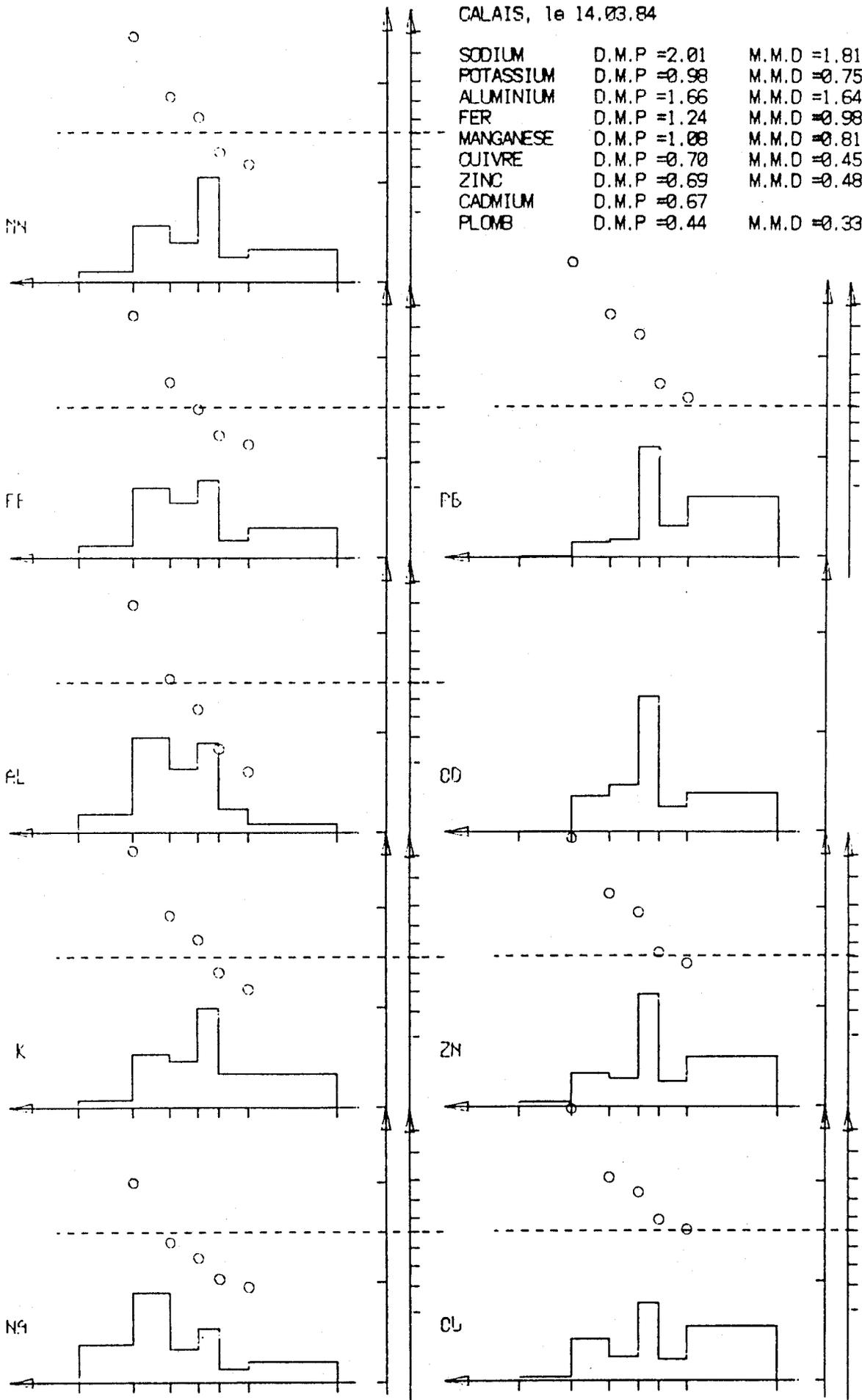
CALAIS, le 14/03/84

SODIUM	D.M.P ≈ 2.60	M.M.D = 3.18
POTASSIUM	D.M.P ≈ 1.49	M.M.D = 1.16
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 1.37	
FER	D.M.P ≈ 1.88	M.M.D = 1.84
MANGANESE	D.M.P ≈ 1.22	M.M.D = 0.97
CUIVRE	D.M.P ≈ 0.99	M.M.D = 0.54
ZINC	D.M.P ≈ 0.71	M.M.D = 0.53
CADMIUM	D.M.P ≈ 0.40	
PLOMB	D.M.P ≈ 0.36	



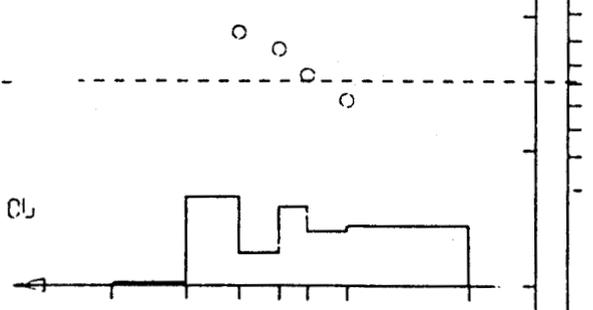
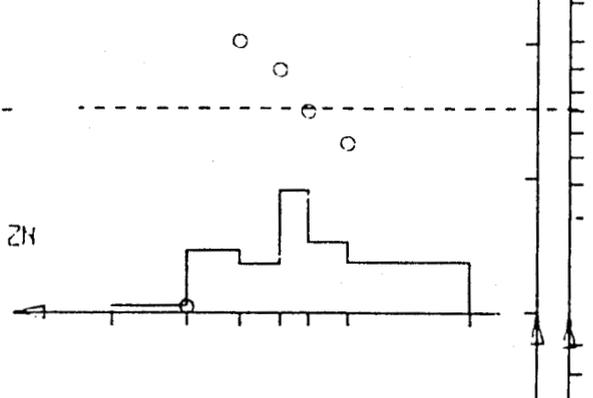
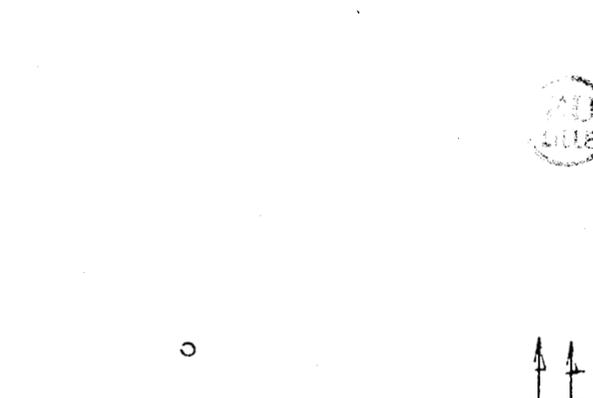
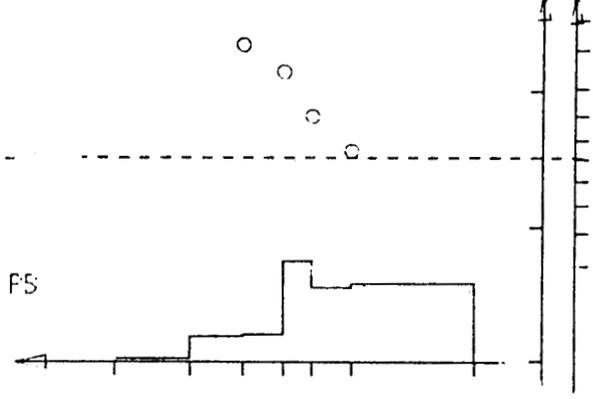
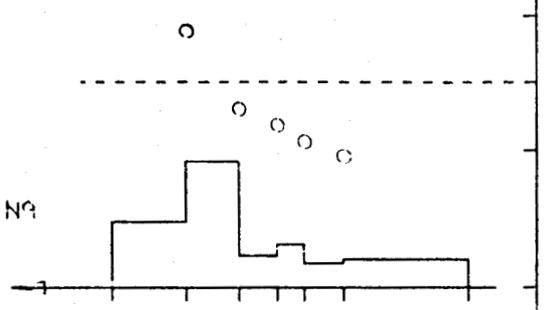
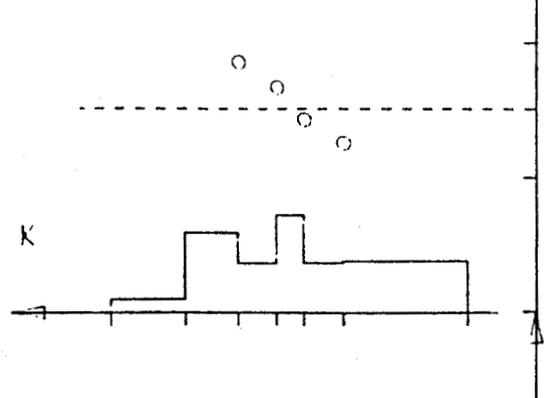
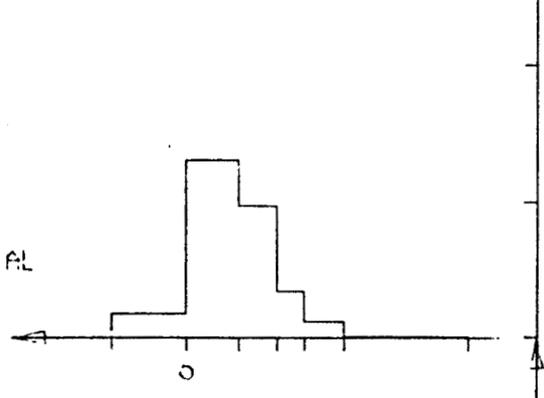
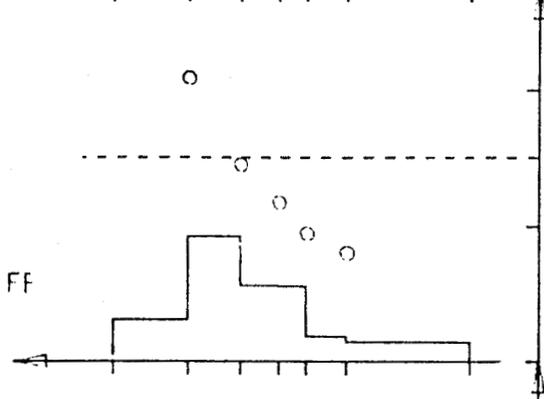
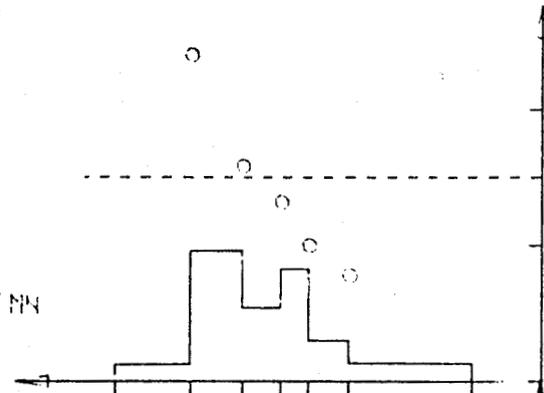
CALAIS, le 14.03.84

SODIUM	D.M.P = 2.01	M.M.D = 1.81
POTASSIUM	D.M.P = 0.98	M.M.D = 0.75
ALUMINIUM	D.M.P = 1.66	M.M.D = 1.64
FER	D.M.P = 1.24	M.M.D = 0.98
MANGANESE	D.M.P = 1.08	M.M.D = 0.81
CUIVRE	D.M.P = 0.70	M.M.D = 0.45
ZINC	D.M.P = 0.69	M.M.D = 0.48
CADMIUM	D.M.P = 0.67	
PLOMB	D.M.P = 0.44	M.M.D = 0.33



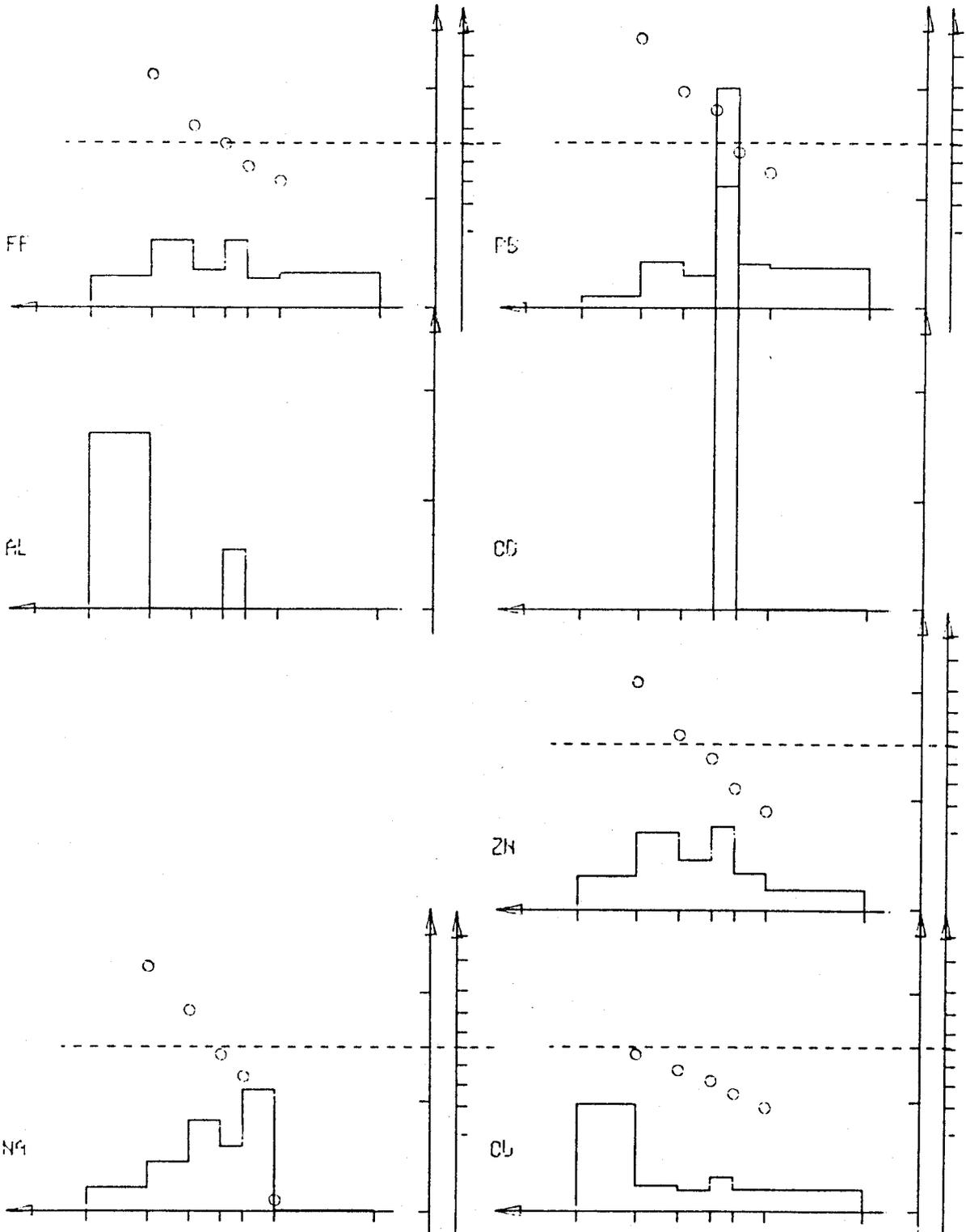
CALAIS, le 19.03.84

SODIUM	D.M.P = 2.25	M.M.D = 2.19
POTASSIUM	D.M.P = 1.03	M.M.D = 0.71
ALUMINIUM	D.M.P = 1.93	
FER	D.M.P = 1.90	M.M.D = 1.82
MANGANESE	D.M.P = 1.48	M.M.D = 1.36
CUIVRE	D.M.P = 0.84	M.M.D = 0.62
ZINC	D.M.P = 0.83	M.M.D = 0.62
PLOMB	D.M.P = 0.48	M.M.D = 0.31



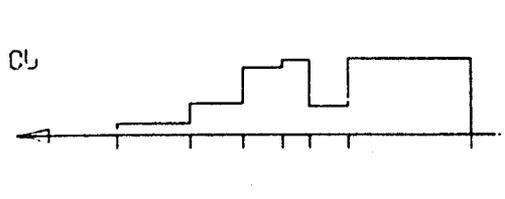
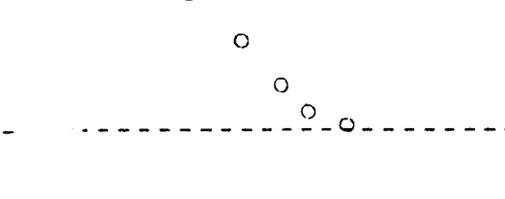
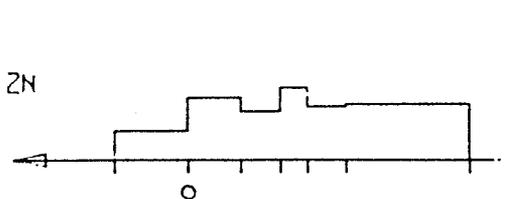
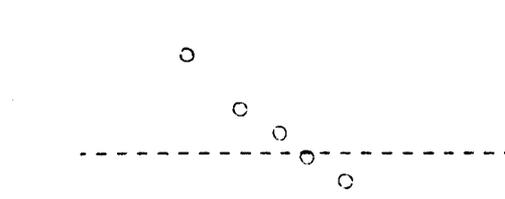
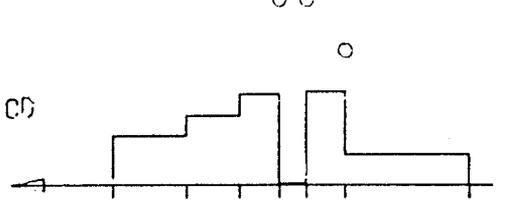
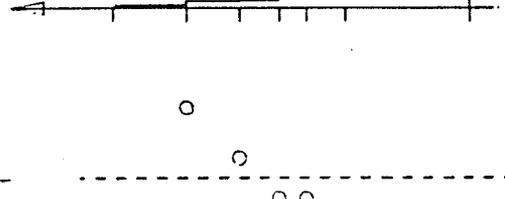
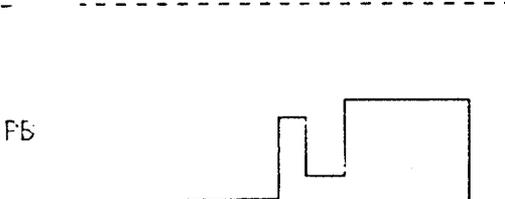
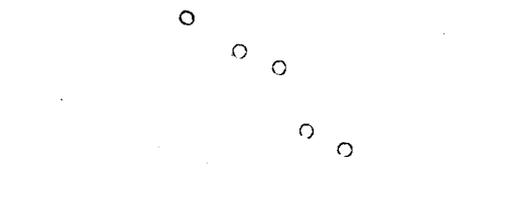
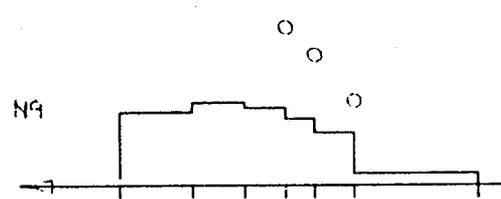
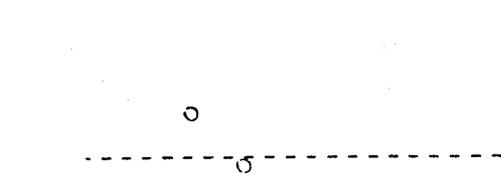
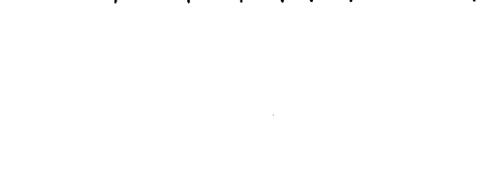
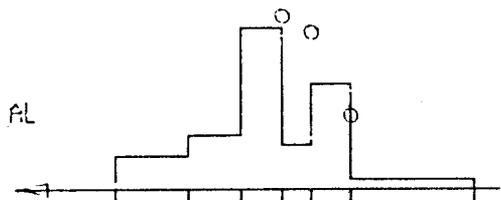
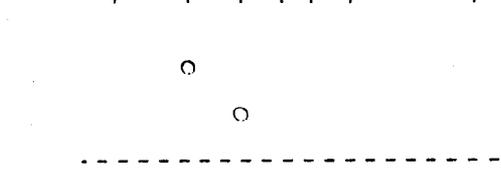
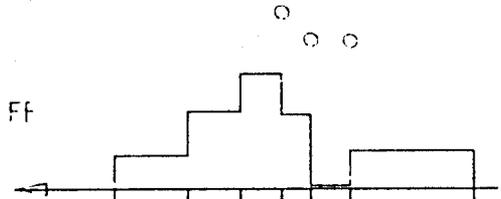
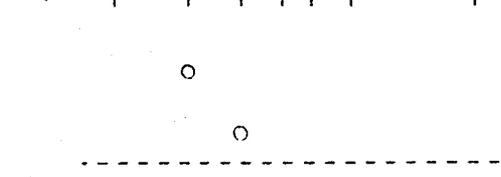
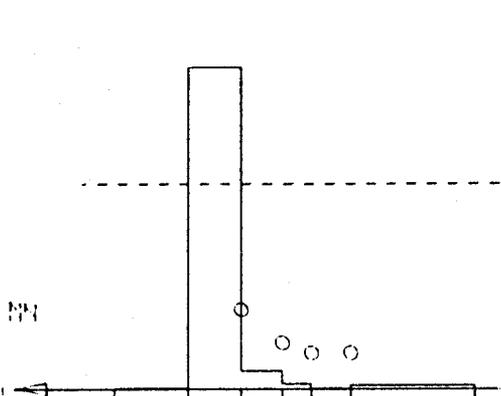
GRAVELINES, le 22.06.82

SODIUM	D.M.P = 1.43	M.M.D = 1.40
ALUMINIUM	D.M.P = 4.61	
FER	D.M.P = 1.54	M.M.D = 1.05
CUIVRE	D.M.P = 3.09	M.M.D = 6.77
ZINC	D.M.P = 1.74	M.M.D = 1.48
CADMIUM	D.M.P = 0.65	
PLOMB	D.M.P = 0.96	M.M.D = 0.66



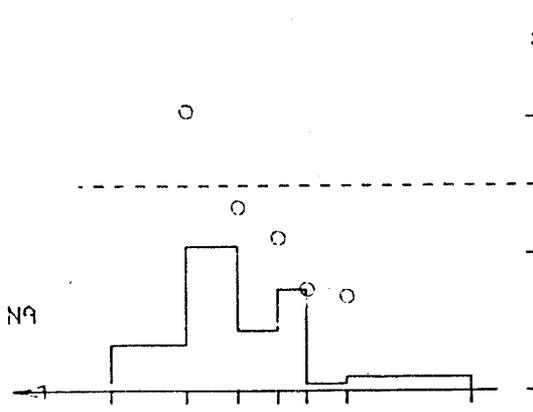
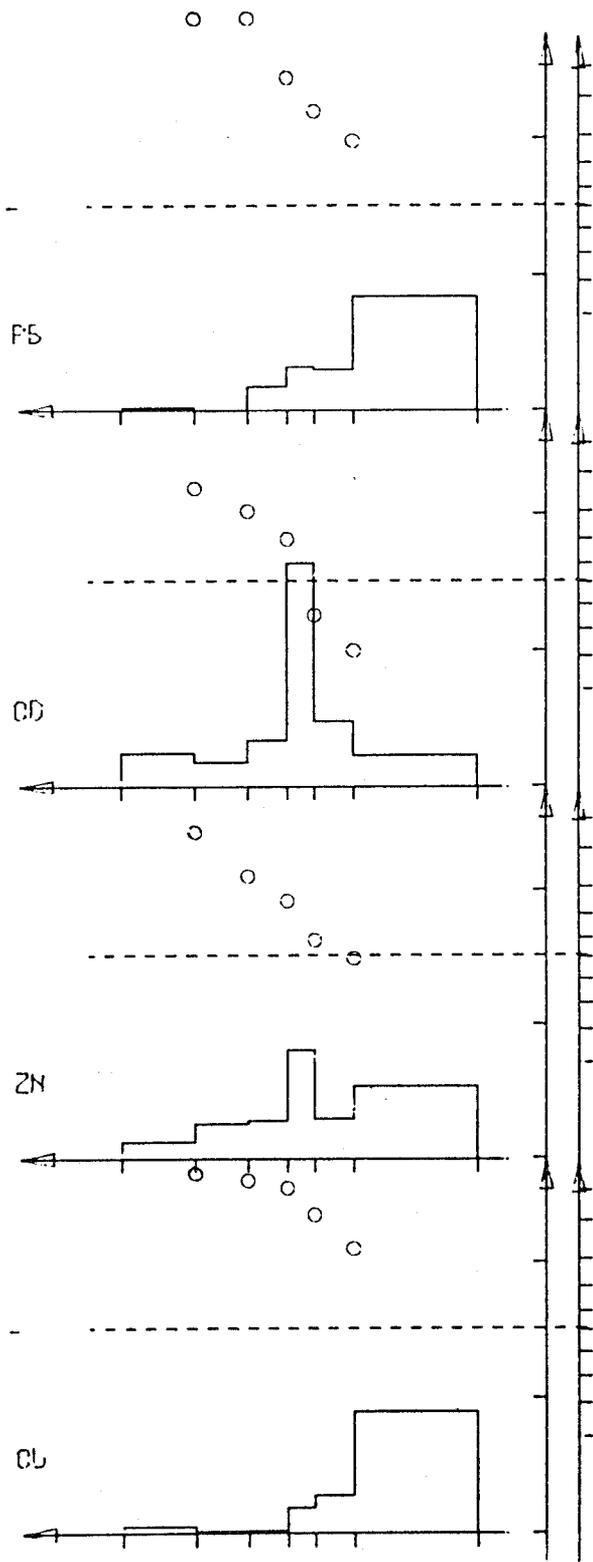
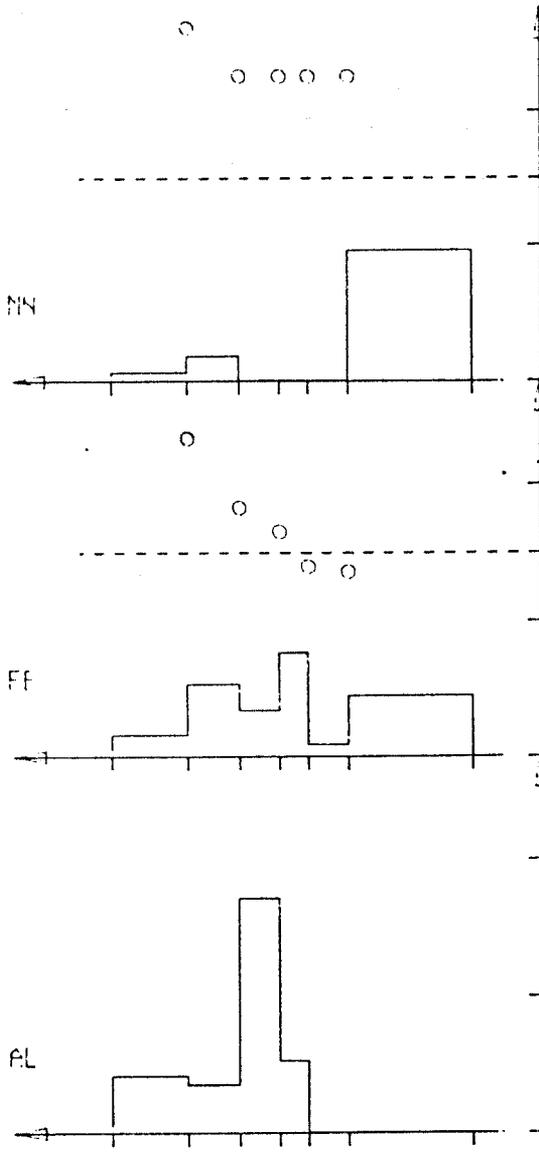
GRAVELINES, le 17.12.82

SODIUM	D.M.P =2.32	M.M.D =2.37
ALUMINIUM	D.M.P =1.52	M.M.D =1.42
FER	D.M.P =1.53	M.M.D =1.23
MANGANESE	D.M.P =2.00	M.M.D =1.77
CUIVRE	D.M.P =0.74	M.M.D =0.38
ZINC	D.M.P =1.22	M.M.D =0.67
CADMIUM	D.M.P =1.73	M.M.D =1.29
PLOMB	D.M.P =0.28	M.M.D =0.13



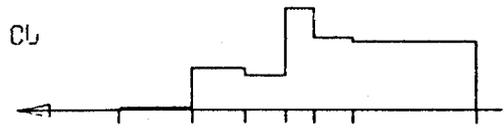
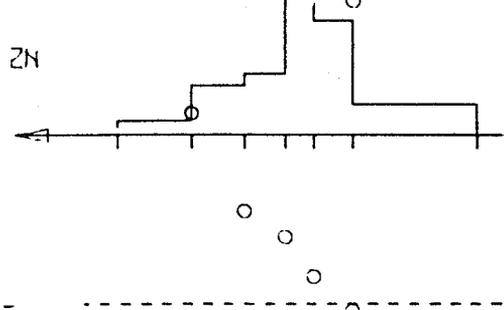
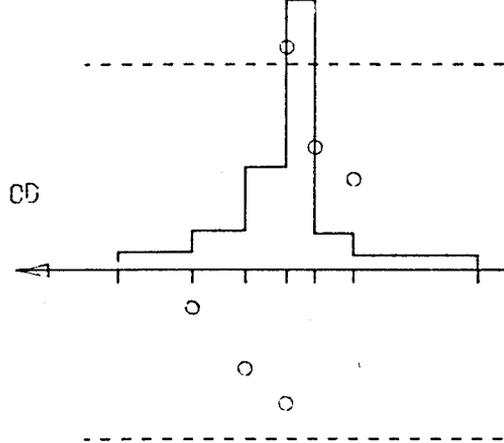
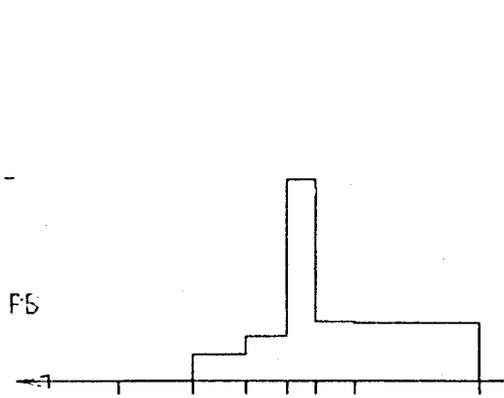
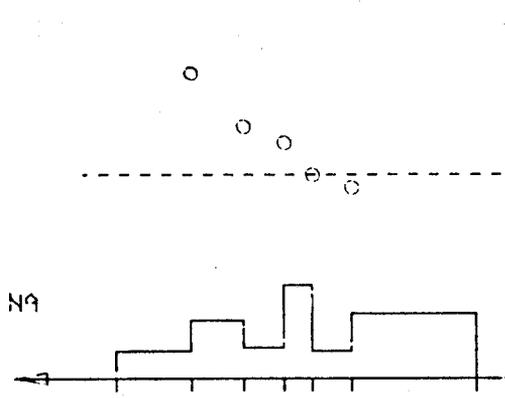
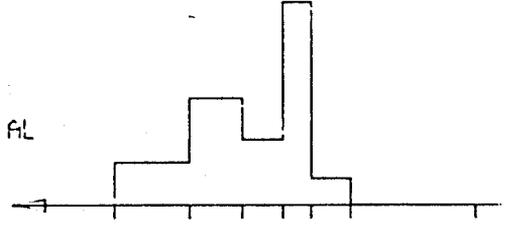
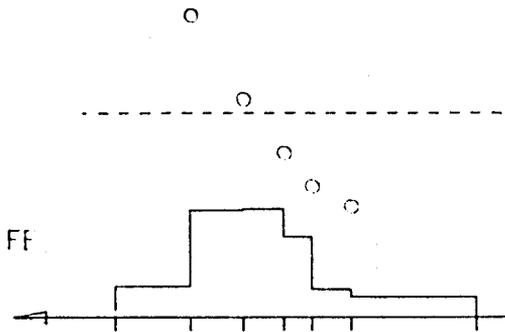
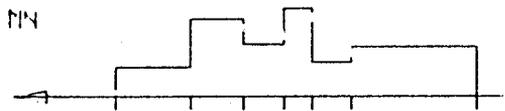
DUNKERQUE, le 27.06.83

SODIUM	D.M.P = 2.07	M.M.D = 2.12
ALUMINIUM	D.M.P = 2.10	
FER	D.M.P = 1.14	M.M.D = 0.68
MANGANESE	D.M.P = 0.38	M.M.D = 0.02
CUIVRE	D.M.P = 0.28	M.M.D = 0.02
ZINC	D.M.P = 0.82	M.M.D = 0.38
CADMIUM	D.M.P = 1.24	M.M.D = 0.89
PLOMB	D.M.P = 0.23	M.M.D = 0.11



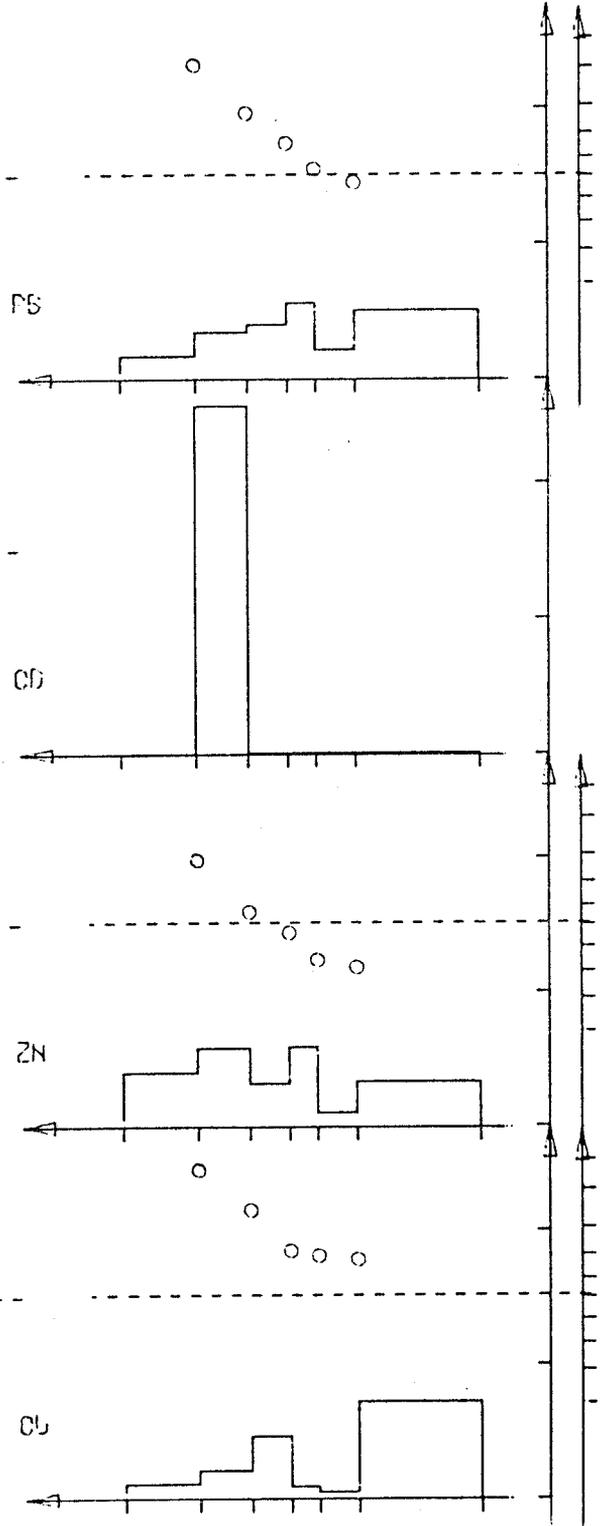
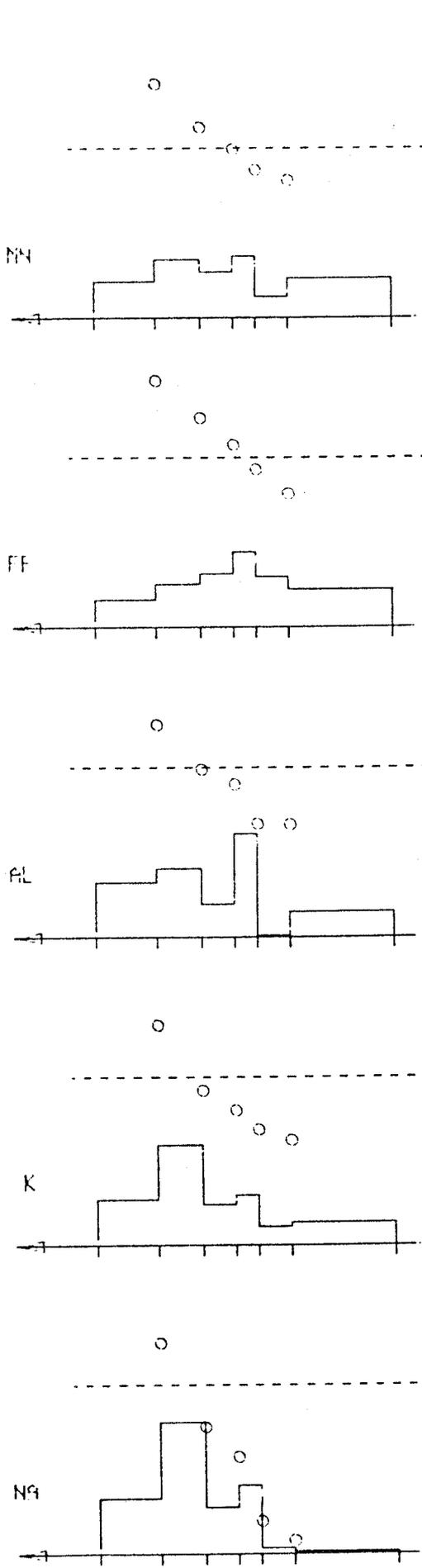
DUNKERQUE, le 28.09.83

SODIUM	D.M.P = 1.15	M.M.D = 0.54
ALUMINIUM	D.M.P = 1.91	
FER	D.M.P = 1.65	M.M.D = 1.53
MANGANESE	D.M.P = 1.32	M.M.D = 0.84
CUIVRE	D.M.P = 0.58	M.M.D = 0.43
ZINC	D.M.P = 0.97	M.M.D = 0.78
CADMIUM	D.M.P = 1.16	M.M.D = 1.15
PLOMB	D.M.P = 0.52	

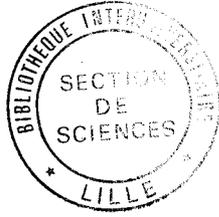


DUNKERQUE, le 08.06.84

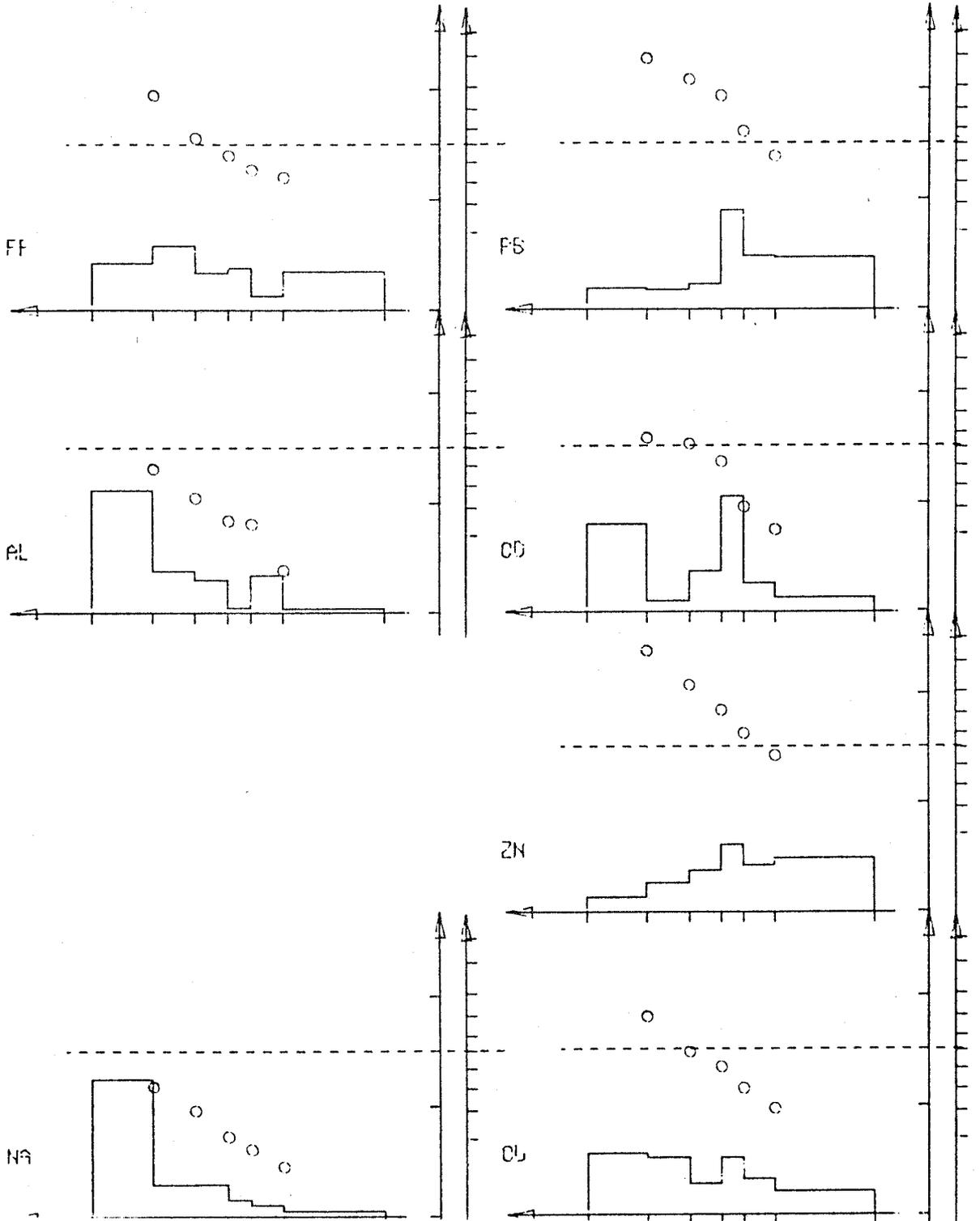
SODIUM	D.M.P ≈ 2.55	M.M.D = 3.09
POTASSIUM	D.M.P ≈ 2.07	M.M.D = 1.92
ALUMINIUM	D.M.P ≈ 2.10	M.M.D = 1.82
FER	D.M.P ≈ 1.29	M.M.D = 0.80
MANGANESE	D.M.P ≈ 1.57	M.M.D = 1.00
CUIVRE	D.M.P ≈ 0.72	M.M.D = 0.21
ZINC	D.M.P ≈ 1.81	M.M.D = 1.27
CADMIUM	D.M.P ≈ 2.09	M.M.D = 0.48
PLOMB	D.M.P = 1.01	M.M.D = 0.48



ERAY-DUNES, le 30.06.82



SODIUM	D.M.P =3.90	M.M.D =%15.83
ALUMINIUM	D.M.P =3.61	M.M.D =7.69
FER	D.M.P =1.86	M.M.D =1.29
CUIVRE	D.M.P =2.23	M.M.D =1.97
ZINC	D.M.P =0.87	M.M.D =0.43
CADMIUM	D.M.P =2.65	M.M.D =2.43
PLOMB	D.M.P =0.95	M.M.D =0.43









036107891

## RESUME

Le travail entrepris s'insère dans la problématique des apports de métaux-traces au milieu marin par le biais des aérosols. L'étude s'est développée sur le littoral Nord-Pas de Calais et concerne les métaux-traces Fe, Zn, Cu, Cd et Mn ainsi que Al et Na traceurs respectifs des aérosols terrigènes et marins. Elle a permis d'établir un bilan des retombées atmosphériques qui apparaissent plus marquées sur le littoral de la Flandre que sur la façade Ouest. Calculés pour une bande marine de 10 km de large, ces apports annuels de métaux-traces sont respectivement de 385, 50, 12, 14, 0,75 et 65 tonnes. Enfin la comparaison des apports secs et humides montre que Fe, Cu et Mn se déposent plutôt par voie humide contrairement au plomb.

Des prélèvements par impacteur à cascade ont permis d'atteindre la distribution masse-taille des métaux et de proposer les valeurs moyennes des diamètres médians massiques équivalents des particules, compris entre  $0,41\mu\text{m}(\text{Pb})$  et  $2,54\mu\text{m}(\text{Na})$ . L'analyse de ces données a mis en évidence une dualité Pb-Zn dans la fraction submicronique des aérosols. Ces deux métaux, associés au cuivre  $<1\mu\text{m}$ , sont fortement liés aux rejets anthropiques. L'Analyse Factorielle des Correspondances a montré d'autre part que Cu et Na sont associés dans les particules supérieures au micron.

Une approche de la spéciation de Cu, Cd et Pb à l'interface air-mer permet d'expliquer la présence de cuivre dans l'aérosol d'origine marine. Inversement le plomb, essentiellement particulaire, a plutôt tendance à sédimenter.

La mesure de l'abondance relative des isotopes stables du plomb atmosphérique permet enfin d'estimer la proportion des composantes industrielle et automobile.

L'évolution du rapport  $\left| \frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}} \right|$  indique que la source automobile représente de 47 à 88% de la charge particulaire en plomb, suivant les sites.

### Mots Clefs:

- Aérosol
- Élément trace
- Analyse factorielle
- Flux matière
- Interface air mer
- Plomb
- Pollution air
- Littoral

