

N° d'ordre : 1298

50376
1985
269

x 50376
1985
269

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

mention **SPECTROCHIMIE**

par

DOMINIQUE DELABRE



*Les Métaux Lourds dans les Sédiments
du Littoral Nord de la France et leur
Disponibilité lors des Rejets
de Dragages*

SOUTENUE LE 6 SEPTEMBRE 1985 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. A. RICHARD

PRESIDENT

M. M. WARTEL

RAPPORTEUR

MM. J.M. DELABRE

EXAMINATEURS

J.L. MARTIN

M. WOZNIAK

P. MICHEL



S O M M A I R E

1/10/69
à 180
- 1/10/69
à 180

INTRODUCTION

X CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METAUX ET METHODES D'ETUDES DES METAUX-TRACES

I.1. Origine des métaux-traces et teneurs

I.1.1 Teneurs naturelles des métaux dans l'environnement aquatique

I.1.2 Les apports de métaux liés à l'activité humaine

I.2 Le cas du Littoral Nord de la France

I.2.1 Morphologie

I.2.2 Les principaux apports de métaux traces sur le littoral Nord

I.2.2. a - Flux de quelques métaux traces apportés par les quatre principaux estuaires (Somme, Authie, Canche, Aa)

I.2.2. b - Flux de métaux lourds rejetés directement en mer par des émissaires industriels

I.2.2. c - Flux issus des zones portuaires et industrielles de Calais et Dunkerque

I.2.2. d - Flux atmosphériques de métaux lourds sur le Littoral Nord

I.3. Formes physico-chimiques des métaux

I.3.1 Biodisponibilité des métaux

I.3.2 Phase dissoute et phase particulaire

I.3.3 Formes chimiques des métaux. Réactions de transfert entre les phases aqueuses et solides

I.3.3. a - Composés détritiques

I.3.3. b - Composés authigènes

I.3.3. c - Composés biogènes

I.4. Conséquences pour les méthodes d'études des métaux traces

I.4.1 Problèmes liés à la granulométrie

I.4.1. a - Tamisage et analyse de métaux

I.4.1. b - Choix de la fraction de sédiment à analyser

I.4.2. La perte au feu

I.4.3 Spéciation des métaux

I.5 Conclusion

CHAPITRE II : POLLUTION METALLIQUE DES SEDIMENTS DU LITTORAL NORD DE LA FRANCE

II.1. Prélèvements et Méthodes d'analyse

II.1.1 Prélèvements

II.1.2 Méthodes d'analyses

II.1.2. a - Choix de la fraction granulométrique analysée

II.1.2. b - Analyse des métaux

X II.2. Résultats et commentaires

Y II.2.1. Teneurs moyennes en métaux des sédiments régionaux

X II.2.2. Répartition géographique des polluants

II.2.2. a - Secteur de Dunkerque

II.2.2. b - Secteur Gravelines-Calais

II.2.2. c - Secteur Calais - Cap-Gris-Nez

II.2.2. d - Secteur Cap Gris-Nez - Boulogne

X II.2.2. e - Secteur Sud de Boulogne et des trois estuaires

X CHAPITRE III : INCIDENCE DES DRAGAGES PORTUAIRES SUR LA POLLUTION METALLIQUE DU LITTORAL NORD

X III.1 Flux de métaux lourds liés aux rejets de dragages

X III.1.1. Prélèvements

X III.1.2. Analyses

III.1.2. a - Paramètres étudiés

III.1.2. b - Méthodes d'analyses

X III.1.3 Résultats et Commentaires

III.1.3. a - Commentaires généraux

[III.1.3. b - Estimation des flux de métaux rejetés

X III.2. Etude de la sédimentation d'une vase

III.2.1. Mode opératoire

III.2.2. Résultats et discussion

X III.3. Disponibilité des métaux lourds liés aux sédiments

III.3.1 Prélèvement et caractérisation du sédiment choisi

III.3.2 Incubation du sédiment

III.3.3 Traitements de la suspension incubée

III.3.4 Méthodes d'analyses

III.3.4. a - Analyses des sédiments

III.3.4. b - Analyses des eaux

III.3.5 Résultats

III.3.5. a - Description du sédiment choisi

III.3.5. b - L'eau des suspensions après incubation

III.3.5. c - Les sédiments après incubation

III.3.5. d - Le cuivre dans les sédiments

III.3.5. e - Sélectivité de la spéciation

III.3.5. f - Disponibilité des métaux lourds

X III.4. Conclusion

X RESUME ET CONCLUSIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

I N T R O D U C T I O N

Avec le développement de l'activité humaine, la charge de polluants rejetés dans l'environnement s'est accrue considérablement au point de contraindre les nations industrialisées à s'engager dans une politique de protection de l'environnement depuis quelques décennies. Certains experts (1) estiment que les eaux résiduaires industrielles et domestiques introduisent jusqu'à un million de polluants différents dans les eaux naturelles parmi lesquels, des produits toxiques, mais aussi d'autres substances inoffensives malodorantes ou à l'origine d'un mauvais goût. Les métaux lourds, bien qu'à l'état de traces, sont parmi les toxiques les plus étudiés principalement pour deux raisons :

- leur élimination du milieu aquatique n'est pas habituellement réalisée par des processus naturels comme pour les polluants organiques,
- les substances minérales et organiques les séquestrent facilement, d'où la possibilité de leur accumulation dans les sédiments et de là, par des réactions diverses, leur remobilisation par la chaîne trophique.

Or la mer (une des étapes du cycle des métaux après leur cheminement dans les rivières et les estuaires), constitue une source d'activités pour l'homme en particulier dans sa partie littorale. Dans cette frange côtière qui représente 1,6 % de la surface des terres émergées (2), l'homme tire en effet une partie de sa nourriture, et pratique ses loisirs.

C'est pourquoi, la nécessité d'étudier la pollution du littoral s'impose en particulier dans les régions soumises à une densité de population et une industrialisation importantes telles que le Nord de la France.

Hormis une étude localisée (3) en 1976-77 et les campagnes de surveillance du R.N.O en 1974-77 sur cinq stations dans chacun des trois ports Boulogne, Calais, Dunkerque (5), (6), (7), (8), aucune étude globale de la pollution du littoral Nord et surtout de la pollution métallique n'avait été réalisée. Compte tenu des préoccupations de la Région Nord, le C.N.E.X.O * a mis en place dès 1980 un programme pluriannuel de recherches pluridisciplinaires,

* I.F.R E.M.E.R. actuellement

visant à décrire :

- l'état de pollution de la région
- l'origine et le devenir des polluants
- leur influence sur les organismes marins et l'homme
- l'évolution prévisible du milieu en fonction d'aménagements futurs.

La réponse à ces questions est apportée, en partie, par l'estimation des apports de polluants ou par un état de la contamination chimique des mollusques (11), (12), (13). Néanmoins, les mollusques sont inégalement répartis et ne permettent pas de couvrir l'ensemble de la frange côtière. Il est donc indispensable de s'intéresser à un substrat mieux réparti : le sédiment. Les sédiments, en accumulant des polluants tels que les métaux lourds, présentent des avantages par rapport aux eaux :

- d'une part les teneurs sont plus importantes (1000 à 100000 fois plus pour les métaux lourds) donc mieux déterminées.

- d'autre part, en intégrant la pollution dans le temps, les sédiments offrent à court terme une vision de la répartition des polluants moins fugitive et plus réaliste que celles des eaux dont les concentrations métalliques en un même lieu peuvent fluctuer considérablement entre deux instants très rapprochés. En outre à long terme, les variations de l'accumulation sur une colonne de sédiment permettent de reconstituer l'historique de la pollution.

Après quelques généralités sur les origines des métaux, les concentrations et les formes sous lesquelles, on les trouve dans l'environnement, on envisagera les méthodes d'échantillonnage et d'analyses utilisées au cours de cette étude qui tentera de répondre à trois questions :

- quel est l'état de la pollution métallique du littoral Nord ?

La réponse sera apportée par un bilan des teneurs métalliques des sédiments de l'estran et du domaine subtidal.

- quelle est l'influence des dragages portuaires ?

Il s'agira d'évaluer le flux de métal "potentiellement disponible" rejeté en mer, et d'examiner les phénomènes liés à la remise en suspension de particules sédimentaires.

- quelle est la disponibilité des métaux des sédiments portuaires ?

Une étude expérimentale sur un sédiment portuaire placé dans différentes conditions d'oxydo réduction précisera les formes d'existence des métaux et dans le même temps, leur disponibilité.

CHAPITRE I

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR LES METAUX ET METHODES D'ETUDES DES METAUX TRACES

Ce chapitre a pour objectif de préciser l'origine des métaux présents dans l'environnement, leurs teneurs et leurs formes d'existence afin d'adapter au mieux les méthodes d'études.

Le tableau 1 présente quelques sédiments et leurs teneurs respectives en Zn, Pb, Cu.

Zn	Pb	Cu	Fraction Granulo.	Minéralisation	Localisation	Référence
580 622	279 443		- Total - < 1 µm	HNO ₃ suprapur Acide Perchlorique	Spencer Gulf (Fonderie Zn-Pb) contaminé	(14) P. Dossis L.J. Warren
18,0 150	10,8 68		- Total - < 1 µm	Idem	Spencer Gulf non contaminé	
	80-150 80-200 50	20-40 20 à 40 15	< 63 µm	Chlore nitrique	- Baie de Nice - Baie de Villefranche-s/Mer - époque préindustrielle	(15) F. Rapin F. Fernex
	144 228	38,7 85,9	Total, C _{org} < 1% Total, C _{org} > 2%	HF 40 % HClO ₄ 70 %	Côte ligurienne Italie	(16) B. Cosma R. Frache R. Baffi A. Dadone

Tableau 1 : Teneurs métalliques en µg/g de quelques sédiments pollués ou non et conditions de leur détermination

En fait plusieurs questions surgissent à l'examen de ce tableau :

. Tout d'abord quelle est la localisation du sédiment ?

Est-il à proximité d'une source polluante ou non ?

(sédiment contaminé ou non (P. Dossis))

. Sur quelle fraction granulométrique du sédiment l'analyse a-t-elle été réalisée ?

Les quatre premières lignes du tableau 1 montrent les variations apportées par une analyse sur la fraction $< 1 \mu\text{m}$

. quelle minéralisation est employée ?

S'agit-il d'une minéralisation totale ou partielle ?

. quels sont les composés présents dans les sédiments et susceptibles d'être associés aux métaux ?

La dernière ligne du tableau 1 montre l'importance de la présence de matière organique pour Pb et Cu.

Cette variation des teneurs métalliques des sédiments se retrouve dans les eaux notamment en présence de matières organiques dissoutes ou de particules sédimentaires en suspension.

On s'intéressera d'abord aux origines des métaux traces puis à leurs diverses formes physicochimiques liées à la présence des autres composants du milieu, et enfin dans le chapitre méthodes d'études, on débattera des fractions granulométriques.

I.1 ORIGINE DES METAUX TRACES ET TENEURS

Les métaux traces que l'on rencontre dans les eaux et les sédiments proviennent en général de six grandes catégories de sources (1) (17) :

- l'érosion des roches, le lessivage des sols, les volcans et les sources géothermiques

- l'extraction et le traitement des minerais

- l'utilisation des métaux et composés métalliques

- la combustion de carburants fossiles, la production de ciment et de briques que l'on peut inclure dans les rejets atmosphériques.

- le lessivage des métaux des décharges d'ordures et de déchets solides.

- les rejets d'égouts d'eaux pluviales et résiduaires des zones fortement urbanisées

En fait ces sources peuvent être regroupées en deux grands ensembles :

- les sources naturelles : érosion des roches etc...
- les sources liées à l'activité humaine constituées par les cinq dernières sources évoquées ci-dessus.

Les sources naturelles induisent des teneurs naturelles de métaux que l'on va inventorier, avant de répertorier les apports métalliques d'origine anthropique. Ensuite on envisagera le cas du littoral Nord.

I.1.1 Teneurs naturelles des métaux dans l'environnement aquatique

La distinction entre teneurs naturelles ou "background contamination" et les teneurs induites par l'homme n'est actuellement pas évidente : rares sont les zones exemptes de contamination.

CAS DES SEDIMENTS

Des estimations de teneurs naturelles ont été réalisées par certains auteurs sur des sédiments datés et antérieurs au développement industriel ou sur des sédiments situés en amont des apports (Tableau 2a).

C'est de cette manière que Forstner et Müller (18) ont démontré que plus de 90 % des concentrations en cuivre, zinc, plomb, mercure et cadmium des sédiments récents de la partie aval du Rhin résultaient de l'activité humaine, 80 % pour le chrome et seulement 60 % pour le nickel alors que le cobalt proviendrait plutôt de sources naturelles pour 65 %.

Parmi les sources naturelles de métaux, l'érosion des roches tient une part dominante. La nature de la roche soumise à l'érosion conditionne donc la teneur en métal des sédiments. C'est pourquoi une roche standard a été choisie en fonction de critères de non pollution, de granulométrie, de conditions de formation. La roche supportant le mieux une comparaison avec des sédiments aquatiques récents est un sédiment argileux fossile "Shale Standard" (1). Le tableau 2b ci-dessous, inspiré des résultats de Turekian et Wedelpohl 1961 (22) regroupe les concentrations des métaux, en mg/kg, dans différentes roches y compris le "Shale Standard".

Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Sn	Ni	Cr	Co	Ti	Fe	Mn	Référence
	15,9 13,6 24,5	9,4 9,5 13,4	0,13 0,10 0,04							856 2790 4290		J zone sableuse avec plantes K sédiment graveleux avec débris de coquilles L vase grise graveleuse sans trace de vie (14) Spencer Gulf AUSTRALIE Sédiments Calcaires Subtidaux
20 (4-42) 47 (12-81)	45 (17-83) 77 (34-106)	18 (11-33) 23 (12-32)		0,05 (0,02-0,08) 0,07 (0,04-0,11)		19 (5-71) 51 (19-94)	57 (16-139) 84 (56-109)	10 (6-14) 26 (11-42)			310 (120-660) 3580 (260-9450)	Sédiment côtier de détroit arctique profondeur 500 m Sédiment arctique d'eau profonde profondeur 500 m (19) Baffin Bay
15		50	0,15	0,10	0,20							Sédiments marins d'âge pré-industriel (15) Baie de Nice Baie de Villefranche/Mer
9,02	44,4	10,5	0,43			15,4	25,5					Californie du Sud (20)
	110 180 80-100	10 6,1 10-30	0,6									San Pedro Basin Los Angeles 30 km au large Idem à 100 km au large Puget Sound Washington à 3 km d'un émissaire (21) Sédiments côtiers d'âge préindustriel prélevés par carottage dans les zones indiquées ci-contre
45	95	20	0,3	0,4		68	90	19			850	Sédiments argileux non pollués : Shale Standard (22)
10-30 45 9 30 250	39-60 95 15 20 35 165	10-15 20 7 9 9 80		0,08 0,4 0,03 0,04 0,0 0,0	1,5-3 6 0,0 0,0 0,0 105	4,5-15 68 2 20 30 225	4,1-22 90 35 11 11 90	1-7 19 0,3 0,1 0,7 74	1200-3400 4600 1500 400 770 4600	14200-29600 47200 9800 3800 9000 65000	380-540 850 1100 1000 6700	Concentrations moyennes dans la croûte terrestre (23) Granite Schistes } Roches sédimentaires Grès } Carbonates } Carbonates } Sédiments marins des profondeurs Argiles }

Tableau 2 a : Teneurs naturelles (Background or Baseline contamination) de quelques métaux dans des sédiments marins et des roches, en mg/kg de matière sèche



Métal	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Ni	Cr	Co	Fe *	Mn
Roche										
Roche granitique	30	60	15	0,13	0,08	15	22	7	22000	540
Schiste argileux										
Shale Standard	45	95	20	0,3	0,4	68	90	19	46700	850
Argiles marins des profondeurs	250	165	80	0,43	0,4	225	90	74	65000	6700
Grès	15	16	7	0,02	0,03	2	35	0,3	9800	390
Carbonates	4	20	9	0,035	0,04	20	11	0,1	3800	1100

Tableau 2 b : Concentrations moyennes des métaux lourds dans les roches granitiques, les argiles, les sédiments sableux et calcaires d'après Turekian et Wedelpohl 1961 (22). Données en mg/kg

* Données citées par M. Pinta (23)



De toute évidence, les sédiments marins argileux montrent les plus fortes concentrations en métaux : environ 5 fois plus de Cu, 4 fois plus de Pb, 3 à 4 fois plus de Ni que le schiste argileux. Les roches granitiques contiennent les métaux en quantités plus faibles que les schistes. Quant aux grès et aux carbonates, leurs teneurs en métaux sont nettement inférieures à celles des schistes argileux.

Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Sn	Ni	Cr	Co	Ti	Fe	Mn	REFERENCE
0,12-0,15			0,01-0,03			0,18-0,40	0,17-0,25				0,02-0,10	Atlantique Nord in (19)
0,10-0,30						0,10-0,20						
0,10-0,24			0,01-0,10			0,20-0,70	0,10-0,17			2,9	0,02-0,10	Pacifique Nord
0,10-0,40						0,18-0,60						
S 0,1 F 0,3	S 0,01 F 0,62	S 0,005- 0,015 F 0,001	S 0,01 F 0,07	0,01	0,01	S 0,2 F 0,7	S 0,08 F 0,15	0,04	1	1,3	0,2	S = Surface F = Fond in (1)

Tableau 3 a : Teneurs moyennes naturelles en métaux lourds dans l'eau de mer en $\mu\text{g/l}$

Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Sn	Ni	Cr	Co	Ti	Fe	Mn	REFERENCE
1,8	0,5 10	0,2	0,07	0,01	0,03	0,3	0,5	0,05	1	30	5	in (1)

Tableau 3 b : Teneurs moyennes naturelles en métaux lourds dans les eaux douces en $\mu\text{g/l}$



Les teneurs naturelles en métaux, des sédiments marins sont très variables (Tableau 2a). Elles dépendent de la provenance du sédiment c'est-à-dire de sa composition minérale (Tableau 2b) et organique (Tableau 1 et 2a). D'une manière générale, les résultats du tableau 2a sont en accord avec ceux du tableau 2b.

CAS DES EAUX

L'évaluation des teneurs naturelles des métaux lourds dans les eaux est encore plus délicate. Malgré les nombreuses précautions (24) prises lors des prélèvements, les analyses de métaux traces dans les eaux n'échappent pas toujours aux nombreuses possibilités de contamination. D'autre part, les concentrations de métaux traces dans l'eau de mer sont soumises à des variations dues à l'activité planctonique. Le phytoplancton excrète des substances susceptibles de chélater les métaux (1) et ainsi d'augmenter leur concentration dans la phase dissoute. Le plancton peut aussi assimiler les métaux traces au sein de ses organismes, et agir ensuite comme un transporteur de métaux lors de sa migration ou de sa mort suivie d'une descente en eau profonde. La coïncidence des zones de formation des nodules de manganèse avec des régions de haute productivité des eaux, accompagnée d'une sédimentation importante de débris organiques, fait considérer le plancton comme l'ultime source des métaux contenus dans ces nodules de manganèse. Bruland (25) a suggéré que les diatomées jouaient un rôle important dans le cycle biogéochimique du zinc après constatation d'une corrélation très significative entre Zn et Si. Il a, par exemple, trouvé pour un même lieu des concentrations de Zn de 0,01 µg/l dans les eaux de surface, 0,62 µg/l dans les eaux profondes. Cet enrichissement du fond par rapport à la surface est également cité par d'autres auteurs comme Sclater et al (1976) pour Ni (26), Schaule et Patterson (1978) pour Pb (27), Cranston et Murray (1978) pour Cr (VI) (28) (Tableau 3a, référence (1)).

Le Tableau 3b regroupe des teneurs moyennes naturelles dans les eaux douces. On constate qu'elles sont plus fortes qu'en eau de mer surtout pour Fe, Mn, Zn, Pb, Cu.

I.1.2 Les apports de métaux liés à l'activité humaine

Le tableau 4 rassemble les différents secteurs industriels à l'origine des rejets de métaux. La liste est longue, mais il faut encore y ajouter l'utilisation des produits de l'industrie à la fois dans le domaine rural et dans les zones urbaines.

Les apports de métaux liés au domaine rural proviennent essentiellement des engrais, des pesticides, du recyclage des boues de station d'épuration comme engrais, et surtout de l'érosion des sols. Le travail des sols est considéré comme responsable de 95 à 99 % de leur érosion (1). D'autre part les engrais, surtout phosphatés, contiennent des teneurs en métaux appréciables (jusqu'à 91 mg de Cd/kg d'engrais phosphatés australiens (1)). Les boues de station d'épuration utilisées comme apport d'éléments majeurs (N, P, K) sur les zones de cultures ajoutent souvent aux métaux déjà présents dans les sols (origine naturelle) des métaux toxiques en quantité importante (Tableau 5). Actuellement la réglementation qui concerne le recyclage de ces boues s'appuie sur des niveaux guides (Tableau 6) c'est-à-dire des teneurs totales. En fait le problème est plus complexe, la disponibilité des métaux pour les végétaux dépend du pH des sols, de la teneur en matières organiques etc... La réglementation n'est donc pas complète.

Elément	Concentration en mg/kg de matière sèche	
	Etendue	Moyenne
Zn	700 - 49000	3000
Cu	200 - 8000	800
Pb	120 - 3000	700
Cr	40 - 8800	250
Ni	20 - 5300	80
Cd	60 - 1500	-
Mn	150 - 2500	400

Tableau 5 : Concentrations de métaux des boues résiduares en Angleterre et au Pays de Galles. Extrait de (1)

METAUX	SECTEURS INDUSTRIELS
Cu	Industries électriques, photographiques et lithographiques, métallurgiques. Industries du textile, du verre, des pesticides. Raffinerie, papeterie, cartonnerie. Tanneries, galvanoplastie. Engrais, Fabrication de pigments, de céramique.
Zn	Industries électriques, pharmaceutiques. Engrais, Fabrication de pesticides, de caoutchouc, des parfums, et cosmétiques, de peintures et teintures. Industries des alcalis, du chlore. Raffinage. Métallurgie. Mines.
Pb	Fabrication de pesticides, d'engrais, de verre, de teinture, de céramique, de peinture anti-rouille. Industrie de la soie. Papeterie. Imprimerie. Raffinage. Traitement de minéral. Fabrication d'accumulateurs, d'antidétonnant. Combustion du charbon. Fabrication de canalisation en plomb.
Cd	Métallurgie, galvanoplastie, raffinage du pétrole. Fabrication d'alliages, de pigments pour peintures, d'encre pour imprimerie, de textile, de céramique, de ciment, d'engrais (super phosphate), de pesticides, de matière plastique (PVC), de caoutchouc, d'huiles pour moteur, d'accumulateurs électriques, de cellules photoélectriques, de soufre.
Hg	Fabrication du chlore, de la soude, des chlorures et acétates de vinyle, de pesticides pour l'agriculture, de fongicides des peintures, de matériel électrique et d'appareil de mesure, d'explosif, d'encre de pigment. Industrie des cosmétiques, industries pharmaceutiques, fabrication d'amalgame dentaire, galvanoplastie, Tanneries, Mines, Industrie Nucléaire, combustion du charbon.
Ni	Papeterie. Raffinage du pétrole. Engrais, fabrication d'encre, de céramique, d'aciers inoxydables, industrie de l'électronique et de l'électricité, galvanoplastie.
Cr	Papeteries, galvanoplastie, raffinage du pétrole, Tanneries. Fabrication de peintures, teintures, d'explosifs, de verre, d'acier spéciaux, de céramique. Industrie photographique. Engrais.
Co	Fabrication d'encre, de porcelaine, de verre, d'alliage. Technologie de l'industrie nucléaire. Galvanoplastie.
Ti	Industrie aéronautique. Fabrication de dioxyde de titane
Fe	Extraction de minéral, Fabrication d'encre, de céramique, de peinture, de teinture, de verre, d'acier. Mines
Mn	Industrie de la céramique, du verre, de la peinture de la teinture. Fabrication d'alliage. Traitement thermique des métaux, fabrication de batteries sèches.
Sn	Métallurgie, étamage, soudure, alliages antifriction, bronze laiton. Fabrication de verre, céramiques et plastiques (PVC), d'huiles et lubrifiants, de caoutchouc, de fongicide pour l'agriculture. Fongicide dans les peintures, les textiles, le bois, et dans la fabrication du papier.

Tableau 4 : Secteurs industriels à l'origine de rejets de métaux dans l'environnement d'après les données de Förstner et Wittman (1), de F. Rapin et al (15), de M. Pinta (23), et de D. Boust (29)

Elément	France	Suède
Zn	3000	10000
Cu	1500	3000
Pb	300	300
Cr	200	1000
Ni	-	500
Cd	15	15
Mn	8	8

Tableau 6 : Niveaux guides pour les concentrations maximales des métaux lourds dans les boues de station d'épuration destinées à l'enrichissement des sols en France et en Suède en mg/kg de matière sèche. Extrait de (1).

Dans les zones urbanisées, les apports de métaux sont liés aux effluents domestiques et aux eaux pluviales.

Après passage dans les stations d'épuration et selon l'importance du traitement, les effluents domestiques contribuent à un enrichissement appréciable de la charge de métaux particuliers (associés aux M.e.S) des eaux continentales, surtout en Cuivre, Plomb, Zinc, (Cadmium). Ces métaux résultent de la corrosion des réseaux urbains de distribution d'eau (1). Bien que plus complexe, la phase dissoute des effluents intervient également et notamment avec des métaux tels que Fe, Mn, Cr, Co, Zn associés à des substances comme les détergents domestiques.

Coresponsables de l'érosion des sols et agents de transport des polluants du milieu rural, les eaux de pluies peuvent lessiver les décharges d'ordures et de déchets divers voire industriels rencontrées dans les zones urbanisées, et constituer ainsi un apport de métaux, et d'autres polluants dangereux surtout pour la nappe phréatique. Mais étant donnée la pollution des zones urbanisées, c'est dans les réseaux urbains d'eaux pluviales qu'apparaît l'importance des pluies. Leur action ne consiste pas en un simple lavage des surfaces (toits, routes etc...) contaminées par des dépôts de poussières atmosphériques. Au cours de leurs chutes, les pluies dissolvent et entraînent les polluants émis dans l'atmosphère sous forme de gaz et de poussières en suspension dans l'air. Elles véhiculent aussi les produits de la corrosion occasionnée par l'air pollué ou par les polluants qu'elles ont dissous (30). Les eaux de pluies constituent par conséquent une véritable transition entre les rejets liquides de métaux et les apports atmosphériques.

La pollution atmosphérique a d'une part une origine naturelle liée au volcanisme et à la géothermie et d'autre part une origine liée à l'activité humaine : fonderie, combustion de charbon et de pétrole, cimenteries, antidétonnant des carburants. Les polluants sont transportés sur de grandes distances, d'où la mise en évidence par certains auteurs (1) d'apports anthropogènes de Pb dans des glaces datées du Groenland : à partir de 1750 et jusqu'en 1940 la concentration en Pb des glaces passe de 0,02 ppb à 0,08 ppb principalement sous l'influence des fonderies de plomb, de 1940 à 1950 la concentration de Pb augmente brutalement de 0,08 ppb à 0,20 ppb à cause de la combustion de plomb tétraéthyl.

Aux U.S.A la combustion d'essence représente la principale source de plomb pour un bassin hydrographique. L.L. Getz (31) rapporte que la combustion d'essence émet 50 % du Pb contenu dans l'essence (2,5 g/gal) en milieu urbain et 80 % de ce même plomb en milieu rural.

Comme la plupart des métaux, exceptés Hg, As qui possèdent des formes volatiles, le plomb se trouve dans l'atmosphère sous forme d'aérosol (32). Patterson (33) a estimé que le tiers de l'apport global de plomb aux océans se réalise par aérosol.

D'autres sources dites à haute température enrichissent ainsi l'atmosphère en métaux lourds, principalement en mercure, cadmium, zinc, plomb pour la combustion du charbon, en vanadium, mercure, nickel pour la combustion des pétroles, et en mercure, cadmium, zinc et plomb (30000 t. de Pb/an) pour la production de ciment. Les fonderies émettent des particules comportant des métaux lourds (Tableau 7). Selon J. Ch. Jennet et coll. (34) 25 % de Pb, Zn, Cd particulaires sont associés aux particules de \varnothing 0.74 μ m, 50 % de cuivre particulaire sont associés aux particules de \varnothing 8 μ m et 25 % aux particules de \varnothing > 12 μ m. Ce qui explique la faible émission de Cu, par une meilleure rétention au niveau des filtres à poussières de fonderies, et surtout explique les émissions de Pb, Cd et Zn malgré les progrès techniques en matière de filtration de poussières.

Cu	Zn	Pb	Cd
0,05	1,53	16,3	0,74

Tableau 7 : Pourcentage pondéral moyen "métal particulaire / particules" dans les émissions des fonderies de plomb A.M.A.X (Missouri) d'après (34).

Ces poussières sédimentent plus ou moins vite en fonction de leur taille, de leur densité, des pluies et du vent (32). Le tableau 8 rassemble quelques valeurs de flux atmosphériques de métaux parvenant au sol (dépôt d'aérosols + pluies) en $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Fe	Mn	Zone	Pays	Référence
9,3	103	64		3,3	420		U/I	Danemark	1973-1974
3,3	41	22		1,5	155		R	Copenhague (médiane)	(32)
22,4	390	40,5	1,3	1,5	160	20	R	Allemagne moyenne d'échantillons mensuels	1974 - 75 (32)
16,8	190	37	0,7		1130		U/I	Hollande	1974 - 75 (32)
4,7	82	22,6	0,4		325		R	moyenne de 7 stations	
39	103	39		41	575	26	U/I	moyenne 2 stations	} Angleterre 1973 (32)
14	55	18		10	150	6,9	R	moyenne 5 stations	
10,5	31	11			195	7,5	Mer	Mer du Nord	1979 (35)

Tableau 8 : Flux atmosphériques de quelques métaux en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$

U = zone urbaine
 I = zone industrialisée
 R = zone rurale

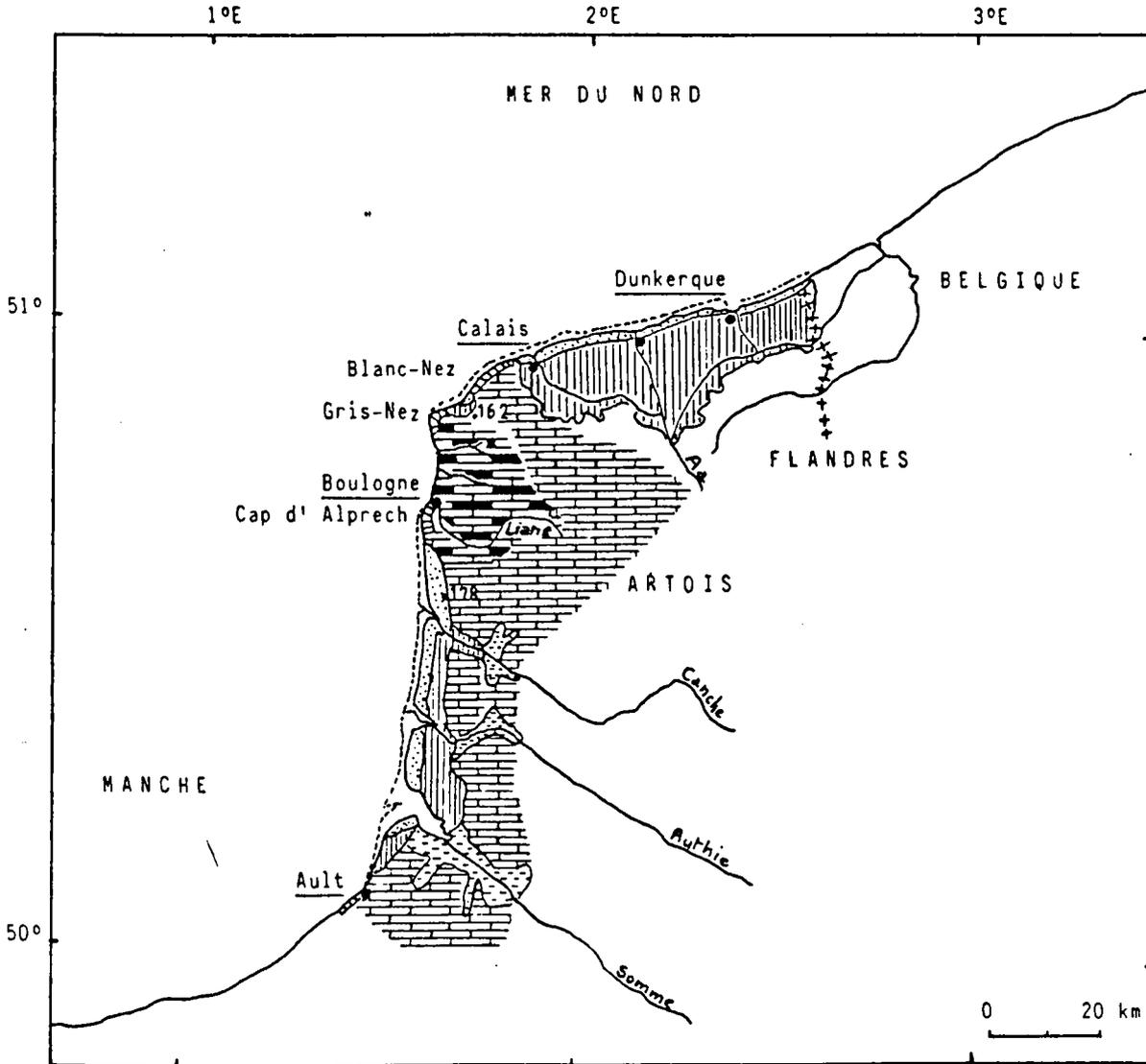


I. 2 LE CAS DU LITTORAL NORD DE LA FRANCE

I.2.1 Morphologie

Le littoral Nord s'étend depuis Ault (Somme) jusqu'à la frontière belge sur environ 165 km d'abord orienté Sud-Nord jusqu'au Gris Nez, puis SW-NE jusqu'à la frontière. Il est baigné par les eaux de la Manche au Sud et de la

Figure 1 : GEOMORPHOLOGIE DU LITTORAL NORD DE LA FRANCE



 Cordon de dunes

 Côte à falaises

 Dépôts marins

 Calcaire du Jurassique

 Calcaire du Crétacé

 Dépôts fluviatiles



Mer du Nord soumises à un trafic maritime intense ; en témoigne l'importance des ports de Boulogne, Calais et Dunkerque. La côte Nord (Bray-Dunes - Calais) est la plaine maritime des Flandres - dépôt quaternaire - d'altitude inférieure au zéro des cartes, bordée par un cordon de dunes de 5 à 10 m de hauteur et un estran large de 1 Km. Le domaine subtidal peu profond présente un alignement de bancs de sable parallèles à la côte. A Sangatte commence le Boulonnais avec la falaise calcaire du Cap Blanc Nez (150 m), extrémité nord du Crétacé d'Artois. Ensuite apparaît une cuvette triangulaire de calcaire du Jurassique limitée par les falaises du Cap Gris Nez au Nord et du Cap d'Alprech au Sud. Plus au sud s'étend la région du Marquenterre, terrain quaternaire de faible altitude bordé jusqu'à l'estuaire de la Somme par un cordon dunaire et un estran très large alors qu'au Sud de la Somme s'étendent des cordons de galets en provenance des falaises d'Ault (crétacé). Ce dernier point illustre les remaniements sédimentaires induits par le courant de dérive qui longe la côte vers le Nord (figure 1).

I.2.2 Les principaux apports de métaux traces sur le littoral Nord

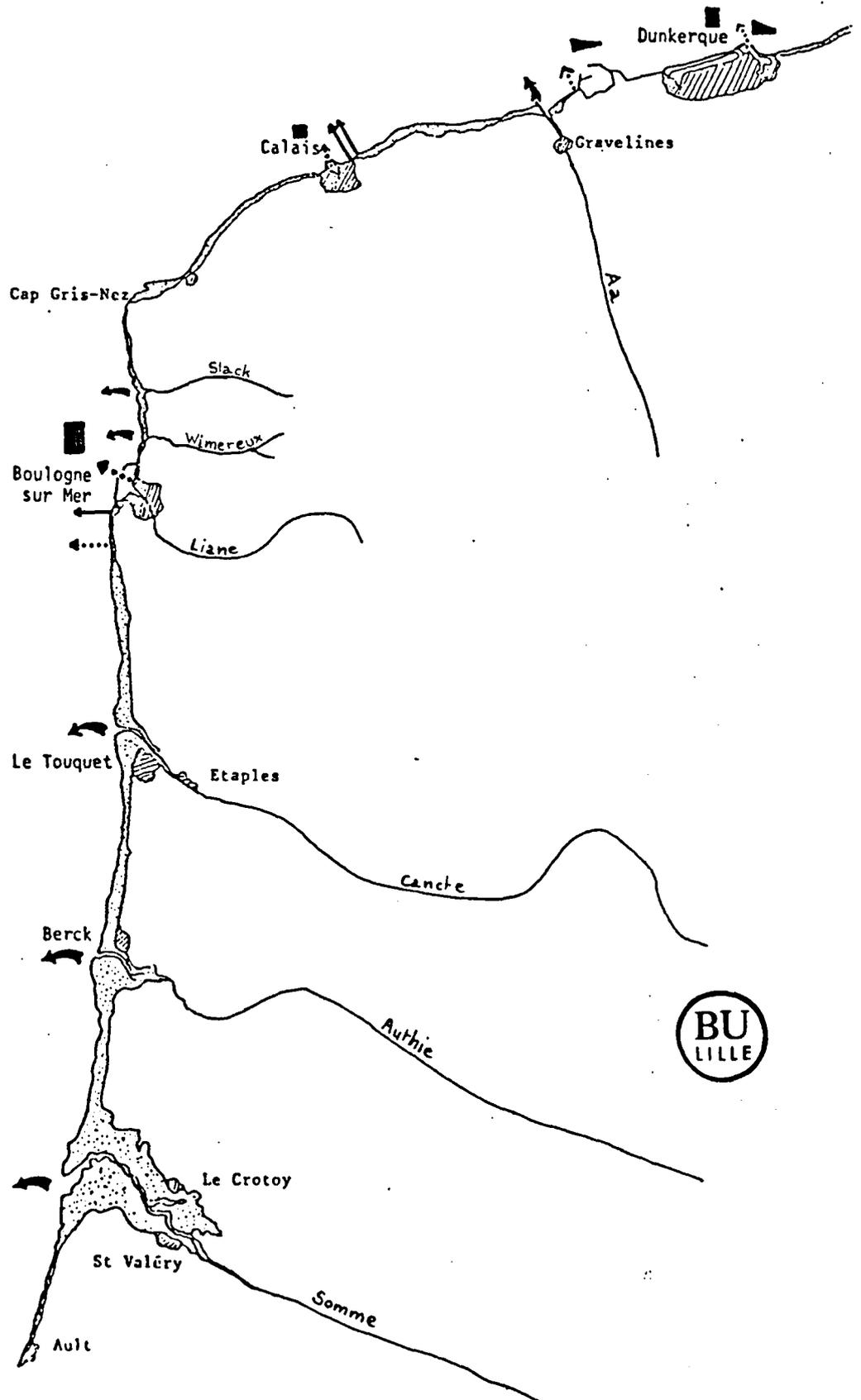
Les apports de métaux traces sur le littoral sont essentiellement réalisés par les grands estuaires picards (Somme, Authie, Canche) qui drainent la région Artois-Picardie, par les activités industrielles et portuaires de grands ports comme Boulogne, Calais, Dunkerque, par des industries implantées sur le littoral et par un ensemble de canaux (wateringues) qui drainent la plaine maritime des Flandres et dont l'Aa fleuve côtier est un des exutoires. Il existe aussi quelques apports de moindre importance comme quelques rejets urbains, le rejet de la Centrale Nucléaire de Gravelines et les rivières côtières Wimereux, Slack (figure 2). Les estimations de quelques uns de ces apports sont répertoriées dans les paragraphes suivants.

I.2.2. a - Flux de quelques métaux traces apportés par les quatre principaux estuaires (Somme, Authie, Canche, Aa)

Le tableau 9 donne la somme annuelle des flux mensuels calculés à partir des concentrations de polluants mesurées par l'Institut Pasteur de Lille

Figure 2 : Localisation des principaux rejets sur le littoral Nord

- ← Emissaire
- ←..... Rejets divers
- Dépôt de dragage
- ↪ Rejet estuarien



(12) en 1982 et des débits moyens sur cinq années (1975-1979).

	Zn	Cd	Pb	Cu	Hg	Débit
Aa	2400	50	700	450	< 0,7	4,6
Canche	4100	110	930	750	< 1,6	10,2
Authie	3200	170	570	950	< 1,0	6,5
Somme	13800	130	2770	2200	< 4,0	25,7
TOTAL	23500	460	4970	4350	< 7,3	47,0

Tableau 9 : Flux estimés de quelques métaux traces apportés par l'Aa, La Canche, l'Authie, La Somme en kg/an.

Débit en m³/s. D'après l'Institut Pasteur de Lille (1983) (12)

Le flux de mercure est estimé inférieur à 7,3 kg/an car les mesures, même après concentration sur fil d'or, ont donné dans les eaux des concentrations inférieures au seuil de détection de 0,005 µg/l.

I.2.2. b - Flux de métaux lourds rejetés directement en mer par des émissaires industriels

Ces flux ont été déterminés à partir du débit moyen journalier et d'une mesure sur un échantillon prélevé en continu pendant un certain temps au refoulement des pompes de rejet en mer (36, 37). Le tableau 10 rassemble des données concernant deux industries : la papeterie Boucher et Tioxide installées à Calais.

Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Ni	Cr	Ti	Fe	Mn	Débit	Réf.
1,3	1,8	0,7	0	0,001	-	-	-	2,5	5,2	2750	BOUCHER 1975(36)
0,8	0,3	0	0	0	0,02	0	-	1,2	0,6	1209	1976(37)
0,6	103	0,9	0	0	4,6	274	1767	26790	348	5700	TIOXIDE 1976(37)

Tableau 10 : Flux de quelques métaux rejetés directement en mer par des industries implantées sur le littoral en kg/jour.

Débit en m³/jour

La composition du rejet de la papeterie Boucher est très fluctuante. L'essentiel du rejet de Tioxide est constitué de fer, titane, manganèse et chrome. Tioxide utilise le procédé au sulfate mais a considérablement réduit (8 fois moins) les rejets de fer depuis 1967 en utilisant un minerai enrichi à 70 % en oxyde de titane (Slag), en remplacement de l'ilménite. L'utilisation d'ilménite conduirait Tioxide à des rejets de sels de fer de 200000 t/an (38).

1.2.2 c - Flux issus des zones portuaires et industrielles de Calais et Dunkerque

Le tableau 11 rassemble des flux de métaux rejetés par les industries et mesurés de deux manières.

- soit en amont du débouché dans le port d'un exutoire alimenté par diverses sources de rejet (cf. Calais)

- soit directement aux pompes de refoulement de chaque industrie (cf Dunkerque)

Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Ni	Cr	Fe	Mn	Débit	Référence
12,7	48,7	17,7	1,3	0,116	61	9,4	207	20,9	239250	Calais
										1975 (36)
5,0	210	0	0	0	66	0	223	47,0	449503	Calais
										1976 (37)
9	44,5	48	4,7	0,1	23	2,5	231	26	208000	Dunkerque
										1975 (36)
9,8	103	10,2	0	0	263	17,7	123	54	300647	Dunkerque
										1976 (37)
2,2	38,2	1,7	0,12	0,01	2	3,2	168	20	142660	Dunkerque *
										10/3/81 moins
										canal exutoire

Tableau 11 : Flux de quelques métaux rejetés par les industries des ports de Calais et Dunkerque

Flux en kg/jour . Débit en m³/jour

* Estimation réalisée à partir d'analyses ponctuelles de la C.I.P.L.I.N.O.R. sur les rejets de B.P., C.F.R., Usinor Mardyck, Usinor Dunkerque et de mesures de débits résultant de l'autosurveillance des Industries.

A Calais les flux ont été évalués par l'I.R.C.H.A. sur trois exutoires :

- le Canal de Marck (fossé des fortifications)
- le Canal de Pierrettes (grand courant)
- le Canal de Calais à St Omer

A Dunkerque, l'I.R.C.H.A. a sommé les flux provenant des rejets de quatre grandes industries (Usinor Dunkerque, Usinor Mardyck, Raffinerie C.F.R., Raffinerie B.P.) et du Canal Exutoire (ouvrage Tixier)

I.2.2 d - Flux atmosphériques de métaux lourds sur le littoral Nord

Les apports atmosphériques de métaux lourds sur le littoral Nord ont été estimés par le Laboratoire de Chimie analytique et marine de l'Université de Lille (39) sous forme de flux dûs aux précipitations et de flux dûs aux aérosols (tableau 12 a)

	Al	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn
Précipitations							
Flux total (dis- sous, particulaire)	282	14,5	7,8	35,9	0,6	246	120
Aérosols							
Flux total	107	40,3	4,8	43	0,75	187	-

Tableau 12 a : Flux atmosphériques totaux de métaux lourds sur le littoral en $\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ d'après (39).

Attestant du manque de fiabilité des mesures de précipitations, l'auteur a évalué les apports de métaux lourds dûs uniquement aux aérosols sur la frange côtière Bray-Dunes - Fort Mahon large de 10 km et longue de 125 km (tableau 12 b).

Cu	Zn	Pb	Cd	Fe
6	54	50	1	234

Tableau 12 b : Apports atmosphériques de métaux lourds sur la frange côtière Bray-Dunes - Fort Mahon sous forme d'aérosols.
Données en Tonnes/an d'après (39)

Bien que les tableaux 9 à 12 b ne comportent que les valeurs approxi-
matives de quelques apports, sans tenir compte de leurs dispersions ou dilu-
tions, il est néanmoins possible d'en tirer quelques conclusions :

	Cu	Zn	Pb	Fe	Cr	Ti
Tioxyde (1976)	0,2	37	0,3	9785	100	645
Estuaires (1972)	4,3	24	4,9			
Calais+Dunkerque (1976)	5,4	114	3,7	126	6	
Aérosols sur le littoral (1982)	6,0	54	50,0	234		

Tableau 12 c : Estimations des apports de métaux lourds sur le lit-
toral en Tonnes/an

- les apports de fer, titane et chrome sont essentiellement dûs à Tioxyde (rejets liquides)
- en l'absence de données complémentaires sur le port de Boulogne, l'apport de zinc est cependant le fait des industries des ports
- la majeure partie du plomb est apportée par les aérosols

Les aérosols constituent d'ailleurs un apport de métaux lourds impor-
tant : pour Cu, Zn, Cd, Pb, le rapport apport aérosol/apport estuaire vaut res-
pectivement 1,38 ; 2,29 ; 2,17 ; et 10,06.

Après les apports aqueux (Estuaires, Port, Emissaires industriels) et
les apports atmosphériques (aérosols, précipitations) restent à évaluer les re-
jets "solides" de métaux lourds dûs aux dragages portuaires. Leur apport au mi-
lieu marin sera conditionné par la disponibilité des formes métalliques pré-
sentes dans les sédiments.

I.3 FORMES PHYSICO-CHIMIQUES DES METAUX

Parmi tous les facteurs physico-chimiques qui régissent l'accumulation de métaux dans les organismes vivants, les différentes formes métalliques sont d'une importance capitale parce qu'elles conditionnent directement la disponibilité des métaux pour ces organismes et les échanges aux niveaux des interfaces sédiment - eau et eau - atmosphère. De Groot (40) a résumé ces formes d'existence des métaux dans l'environnement aquatique (tableau 13)

	<u>Aspect physique</u>	<u>Phase chimique</u>
Métaux lourds dans l'environnement aquatique	{ Dissous Matières en suspension Sédiment déposé Eau interstitielle	{ Adsorbée Matière organique Oxyde de Fe et Mn Structure minérale Minéraux lourds

Tableau 13 : Formes d'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatique d'après De Groot (40)

I.3.1 Biodisponibilité des métaux

Une première distinction s'impose à l'examen du tableau 13, il existe en effet deux grandes phases :

- une phase dissoute (eau, eau interstitielle)
- une phase solide (particule en suspension, sédiment)

Ce point sera développé plus loin, mais l'on peut d'ores et déjà constater son influence sur l'accumulation des métaux par les organismes.

En effet, les métaux de la phase dissoute sont essentiellement incorporés par les organismes autotrophes (phytoplancton) et par les branchies, la surface de la peau ou les couches de mucus des organismes hétérotrophes au moyen de mécanismes de transports passifs et actifs (41). L'incorporation de métaux particuliers s'inclut dans l'incorporation de métaux via la nourriture qui est soumise à des variations importantes et dépend surtout des habitudes alimentaires des organismes concernés : les organismes hétérotrophes. On (1) les divise généralement en cinq groupes :

- phytophages
- filtrants
- mangeurs de sédiments
- détritivores
- carnivores

Les organismes fouisseurs, mangeurs de sédiments comme quelques vers marins contiennent certains métaux (Cu et Cd), non soumis à un processus de régulation biologique, en quantité proportionnelle à celle du sédiment (42).

Pour les organismes filtrants comme la moule, Mytilus edulis, capables de sélectionner les particules nutritives d'un ensemble de particules en suspension (43), l'incorporation de métaux semble plutôt se faire par les branchies. L'importante sécrétion de mucus au niveau de ces branchies constitue un excellent substrat pour la fixation d'ions métalliques (44). Cependant, Georges (45) a observé au niveau des branchies de Mytilus edulis, une pinocytose de particules d'oxydes ferriques, suivie d'un transfert vers d'autres tissus par amœbocytes.

Le mode d'incorporation des métaux constaté dans le cas de la moule remet en question, pour les métaux, les idées couramment admises sur l'enrichissement en polluant des maillons des chaînes trophiques, phénomène observé par contre pour les pesticides. Des études réalisées sur les chaînes trophiques (Benthos ----> poissons) (46) (47) ont mis en évidence une décroissance de la concentration du métal depuis le premier maillon jusqu'au dernier. Ceci tend à prouver que le benthos, directement dépendant du sédiment, a la concentration en métal la plus forte (48) et qu'il en cède peu aux m-

aillons suivants. Excepté pour le mercure dont on connaît l'affinité pour la matière organique, la bioamplification des métaux lourds dans la chaîne trophique semble être une schématisation erronée. Les teneurs plus fortes que la teneur naturelle, décelées dans les derniers maillons serait donc le fait d'une incorporation par voie dissoute, c'est-à-dire par les branchies et la peau essentiellement.

Dès lors, on comprend l'intérêt de la spéciation des métaux lourds réalisée dans les eaux mais aussi dans les sédiments. L'importance des sédiments se situe au niveau de leur interface avec l'eau. Ils jouent trois rôles dans la chimie des métaux (49) :

- la couche superficielle du sédiment, généralement oxydée, agit comme une barrière de diffusion pour les espèces solubles de métaux lourds en provenance des couches réductrices sous-jacentes,
- les sédiments de surface s'échangent facilement avec les sédiments en suspension en particulier dans les estuaires
- la couche superficielle oxydée du sédiment abrite la méiofaune qui est donc la faune la plus concernée par la pollution métallique et qui peut être consommable par l'homme.

Ce paragraphe a démarré sur une distinction entre phase dissoute et phase solide ou phase particulaire. Qu'en est-il exactement ?

I.3.2 Phase dissoute et phase particulaire

Cette distinction tient à la fois :

- de la nécessité pour l'analyse chimique de séparer une phase liquide d'une phase solide fractionnée en particules plus ou moins fines,
- et des avantages et inconvénients des méthodes de séparation disponibles (50). La méthode couramment pratiquée est la filtration sur membrane.

La limite entre phase dissoute et phase particulaire a été fixée par la plupart des auteurs à 0,45 μm .

Mais cela ne signifie pas que tous les métaux contenus dans la fraction $< 0,45 \mu\text{m}$ sont en solution vraie (51). Ils peuvent être sous forme d'ions métalliques libres, de complexes inorganiques ou organiques, et surtout, ils peuvent s'associer aux particules $< 0,45 \mu\text{m}$ et aux colloïdes. Macromolécules organiques ou inorganiques chargées électriquement et dotées d'une grande surface par unité de masse, les colloïdes constituent la véritable transition entre les phases particulaire et dissoute. Leur rôle dans les transferts de métaux apparaît notamment dans les estuaires par des processus de floculation (41).

Vu la part importante des particules dans le transport des métaux — plus de 90 % du métal transporté par le Mississippi (52) — il est nécessaire de quantifier l'association des métaux aux particules. Certains auteurs (41) utilisent le coefficient de distribution K_d défini par :

$$K_d = \frac{C_p}{C_w}$$

où C_p est la concentration de métal associé à une masse donnée de particules. C_p rassemble le métal précipité sur le filtre et le métal associé aux particules.

C_w est la concentration de métal dans une masse équivalente d'eau. C_w rassemble le métal dissous libre, le métal associé à la matière organique dissoute et colloïdale, et le métal adsorbé sur les particules de taille $< 0,45 \mu\text{m}$

Mais plus simplement, le tableau 14 rassemble des valeurs de rapports métal particulaire / (métal particulaire + métal dissous), le métal particulaire étant le métal associé aux particules $> 0,45 \mu\text{m}$.

Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Co	Fe	Mn	Hg	Références
92,2	90,4	97,7	87,0	96,4	98,7		99,9	98,5		Estuaire du Mississipi (Presley) (52)
93				97	90	98				Amazone
64	37	72	44	23	70				56	Rhin(Hollande)
50	44	83	28	24	80				61	Rhin(R.F.A)
83	44	64	18	50						Mer du Nord

Tableau 14 : Evaluation de la fraction de métal associée aux particules par métal particulaire / métal total en %

A la lumière de ces chiffres, il convient donc de décrire les associations métal-particule et surtout les réactions de transferts qu'elles nécessitent entre l'eau et les particules de la suspension ou du sédiment.

I.3.3 Formes chimiques des métaux. Réactions de transfert entre les phases aqueuses et solides

Les formes chimiques des métaux ont trois origines possibles ce qui permet d'ailleurs de classer les sédiments (21). Il s'agit des origines :

- détritique
- authigène
- biogène

Les réactions de transfert de métaux lourds conduisant à la fixation ou à l'incorporation des métaux dans le sédiment sont :

- l'incorporation sous forme inerte dans des structures minérales

- la précipitation par dépassement du produit de solubilité
- les adsorptions physique et chimique
- la coprécipitation
- la complexation associée à une floculation

I.3.3. a - Composés détritiques

Les composés d'origine détritique proviennent de l'érosion des roches et sont véhiculés par les rivières, le vent. Ce sont pour l'essentiel et dans l'ordre des teneurs métalliques croissantes du quartz, des feldspaths, des minéraux argileux et des minéraux lourds.

Les métaux lourds sont transférés dans la substance minérale sous forme de métal fixé en position inerte dans le réseau cristallin. Dans le cas des minéraux argileux il existe un deuxième type de réaction de transfert : l'adsorption, physique ou chimique.

Le quartz est assez pauvre en métal en moyenne : Zn = 7 $\mu\text{g/g}$, Pb = 1 $\mu\text{g/g}$, Cu = 2 $\mu\text{g/g}$ (53 a,b,c). Il se comporte dans le sédiment comme un diluant. Si les feldspaths contiennent relativement peu de zinc (15 $\mu\text{g/g}$ en moyenne) (53 a), il n'en est pas moins vrai que les feldspaths potassiques peuvent afficher jusqu'à 50 $\mu\text{g/g}$ de plomb (21) et de 2 à 700 $\mu\text{g/g}$ soit en moyenne 53 $\mu\text{g/g}$ de plomb selon (53 c). Les argiles moins riches en métaux lourds que les minéraux lourds sont examinés dans le paragraphe suivant qui concerne la fixation du métal sous forme inerte. Chromite, ilménite, apatite sont des minéraux lourds comportant respectivement 8000 μg de Zn/g, 2400 μg de Zn/g et 50 μg de Pb/g mais comme les autres minéraux lourds, leur contribution au poids total du sédiment est faible, moins de 1 % (21).

Dans le cas des argiles, la teneur en métaux traces dépend de la réaction de transfert que l'on considère. En effet les métaux peuvent être fixés en position inerte à l'intérieur du réseau de silicates (peu important) ou adsorbés physiquement par des forces électrostatiques, ou adsorbés chimiquement. L'adsorption physique est non spécifique et s'explique par le phénomène de la double couche électrique : une couche de surface hydroxylée chargée négativement et une couche diffuse chargée positivement. L'adsorption chimique est spécifique : un proton ou un autre cation est échangé avec l'ion métallique qui s'adsorbe.

Ce deuxième type d'adsorption est souvent apprécié globalement par la "capacité d'échange" des argiles que certains auteurs (54) ont évaluée pour les minéraux argileux suivants :

- kaolinite	3 à 15 meq/100 g
- illite	10 à 40 meq/100 g
- chlorite	20 à 50 meq/100 g
- Montmorillonite	80 à 120 meq/100 g

Après la différence de capacité d'échange des argiles, la nature du métal, sa concentration, sa valence, la forme sous laquelle il se présente (ion métallique ou complexe hydroxylé, etc...), le pH sont autant de facteurs qui conditionnent l'adsorption du métal sur les argiles ou sur tout autre adsorbant. Dans certains cas, l'adsorption du métal ne présente pas de maximum (Isotherme de Freundlich) : tel est le cas du Cuivre et du Zinc, qui s'adsorbent donc physiquement sur les argiles (1). La présence d'un maximum d'adsorption du métal donné permet de déterminer la capacité d'échange pour ce métal (Isotherme de Langmuir) et caractérise l'adsorption spécifique ou adsorption chimique.

En fait l'adsorption spécifique des métaux sur les argiles est partiellement connue dans le domaine des sols mais pour les sédiments en milieu aquatique le rôle exact des argiles reste à déterminer (21). On considère actuellement qu'il se limite à un simple rôle de support (55) pour les enduits de composés authigènes (Hydroxyde de Fer et oxyde de Mn) ou biogènes (matières organiques) qui masquent donc les possibilités réelles des argiles et surestiment leur capacité d'échange.

I.3.3. b - Composés authigènes

Les composés authigènes se forment lors de modifications physico-chimiques de l'eau ou du sédiment (eau interstitielle). Il s'agit principalement de précipités de carbonates, de sulfures et d'hydroxydes métalliques. Les oxydes de Manganèse et les hydroxydes et oxydes de Fer constituent les composés authigènes les plus importants.

Les composés authigènes contribuent à l'enrichissement en métaux des sédiments par des réactions de précipitation, de coprécipitation et de sorption.

REACTIONS DE PRECIPITATION

La précipitation des hydroxydes, carbonates et sulfures de métaux lourds survient lors du dépassement du produit de solubilité de ces composés. Les hydroxydes sont "actifs"* sous forme amorphe ou précipités en très petits cristaux (1). La pression de CO_2 conditionne la solubilité de certains carbonates de métaux lourds par formation de bicarbonates de métaux lourds. Les sulfures métalliques sont pratiquement insolubles à pH neutre. Les domaines de stabilité des métaux associés à ces trois anions peuvent être schématisés de la manière suivante :

- En milieu oxydant $E_h > 0$ le métal est sous forme Me^{2+} ou Me^{3+} pour $\text{pH} < 7$ ou $\text{pH} < 8$

- A $\text{pH} > 7$ ou 8 la forme stable est d'abord le carbonate puis l'hydroxyde ou directement l'hydroxyde

- En milieu réducteur $E_h < 0$ le sulfure est la forme stable pour une gamme de pH très large.

En fait la complexité du mélange des composés des sédiments ne permet pas de distinguer un métal trace précipité sous forme d'hydroxyde, de carbonate ou de sulfure. La part de sédiment formée par précipitation directe d'hydroxyde de carbonate ou de sulfure de métaux traces est d'autant plus difficile à évaluer que des métaux plus concentrés comme le fer et le calcium peuvent précipiter respectivement sous forme d'hydroxyde et de carbonate et engendrer des mécanismes de transfert de métaux traces plus importants tels que la sorption et la copréciptation.

REACTIONS DE COPRECIPITATION

La copréciptation des métaux traces consiste en l'entraînement de ces métaux par des substances plus concentrées qui précipitent par dépassement de leur produit de solubilité. Ces substances plus concentrées sont les oxydes, hydroxydes et sulfures de fer et surtout le carbonate de calcium. Peu de données existent sur la copréciptation avec les composés du fer en milieu

* forme active par opposition à la forme inactive de certains hydroxydes convertis en forme stable ou "agée" au cours de temps à l'échelle géologique

marin. En revanche, Patchineelam (56) cite un phénomène de coprécipitation de cadmium, de cuivre et de zinc avec le carbonate de calcium dans l'estuaire de l'Elbe. Les particules de carbonate de calcium contiennent 10 fois plus de Cd, 6 fois plus de Cu et 4,5 fois plus de Zn que les roches carbonatées citées dans le tableau 2b. La coprécipitation résulte d'un mélange de deux masses d'eau différentes. La coprécipitation des métaux avec le carbonate de calcium représente donc une réaction de transfert importante, plus importante dans le cas des carbonates que la sorption.

REACTIONS DE SORPTION

Chez les composés authigènes, la sorption est surtout caractéristique des hydroxydes et oxydes de fer et manganèse. Ce sont des composés qui possèdent de grandes surfaces spécifiques. Les formes amorphes ou faiblement cristallisées de FeOOH (hydroxydes de fer le plus actif) et MnO₂ présentent respectivement des surfaces spécifiques de 230 à 320 m²/g et 300 m²/g (1). Dans le cas de l'étude, la formation des hydroxydes et des oxydes de fer et manganèse se produit lorsque une eau relativement acide se mélange à une eau alcaline comme dans le cas du rejet en mer des eaux acides riches en fer de certaines usines ou dans le cas des estuaires. Les facteurs qui influencent la formation des hydroxydes et oxydes de fer et manganèse sont rappelés par Forstner (1).

- le pH : il doit être alcalin à légèrement acide
- la présence d'ions inorganiques : SO₄²⁻, HCO₃⁻ orthophosphate
- la matière organique : elle peut réduire Fe (III) et MnO₂. Elle peut modifier la structure des hydroxydes, leur donner un caractère colloïdal et modifier leur capacité de sorption.
- certains métaux lourds comme le cuivre peuvent catalyser l'oxydation de composés ferreux
- les argiles et d'une manière générale les particules sédimentaires, chargées négativement en milieu marin, favorisent la formation d'enduit d'hydroxyde de fer.

La sorption des métaux sur les hydroxydes et oxydes de fer et manganèse résulterait de différents mécanismes que B. Welté (57) divise en deux catégories d'adsorption :

Fixation en des sites d'échanges

- . Elle peut résulter d'un échange d'un ion métallique libre ou d'un complexe hydroxylé avec les protons de surface
- . ou de l'hydrolyse de surface des ions métalliques
- . ou de l'adsorption d'espèces chimiques dont l'élimination représente un équilibre entre les termes d'énergies coulombienne, chimique et de désolvation.

Adsorption

Le mécanisme qui dépend du pH est décrit par Stumm (58), comme la formation du complexe avec les groupes fonctionnels amphotères des hydroxydes. A pH basique, l'on a MeO^- qui fixe les cations métalliques. Me représente le fer ou le manganèse.

Millward (59) (60) a montré en outre que le pH de début d'adsorption de Cd, Mn, Zn sur des hydroxydes de Fe fraîchement précipités augmente avec la salinité, alors que Cu commence à s'adsorber sur ces hydroxydes au même pH quelle que soit la salinité. Ce qui prouverait que Zn, Mn, Cd seraient partagés entre la phase solide et la phase liquide dans le cas d'un estuaire ou d'un rejet d'eaux riches en fer dans la mer. Seul (parmi les quatre métaux étudiés par l'auteur) Cu serait complètement associé au précipité d'hydroxyde de fer et participerait au processus de sédimentation.

Ces conclusions s'appuient sur des expériences menées en l'absence de matière organique. Or de même que certains composés authigènes, la matière organique peut former des enduits sur les particules qui masquent le rôle de sorption des argiles et parfois celui des hydroxydes et oxydes de fer et manganèse quand elle abonde. Il convient par conséquent de s'intéresser aux composés biogènes.

I.3.3. c - Composés biogènes

Les composés biogènes proviennent de la destruction des organismes, ce sont des restes squelettiques calcaires ou siliceux et des produits organiques issus de la dégradation des tissus des organismes (21).

Selon Calvert (61) les débris calcaires appartiendraient à la fraction sableuse, alors que la matière organique et les débris siliceux se trouveraient plutôt dans les fractions limons et argiles. Cependant les restes siliceux ou calcaires d'un organisme contiennent moins de Zn et Cd que le tissu organique (21). Lande (62) rappelle que chez les mollusques, il y a 20 fois moins de Zn dans les coquilles que dans le tissu mou. Dossis et Warren (14) ont montré sur les sous-fractions (séparées par un gradient de densité) de la fraction 10 à 1000 µm de trois sédiments côtiers calcaires que :

- la sous-fraction riche en matière organique est la plus concentrée en métal après les minéraux lourds, mais elle interviendrait dans le sédiment pour un maximum de 10 % de la concentration totale du métal (moins de 1 % pour les minéraux lourds).

- la sous-fraction contenant des microdébris de coquille est 6 fois moins concentrée que la fraction matière organique.

La fixation du métal sur les coquilles calcaires serait liée à un phénomène d'adsorption passive (1). La capacité de fixation de métaux des coquilles calcaires est grande (14) mais à moins de constituer l'essentiel du sédiment, les débris minéraux d'organismes ne sont pas les composés biogènes les plus importants. C'est pourquoi on s'intéressera, ci-dessous, surtout aux matières organiques.

MATIERES ORGANIQUES

Les matières organiques dissoutes du milieu marin (tableau 15) se composent de 60 à 80 % de substances humiques et 20 à 40 % de polypeptides, polysaccharides, acides aminés et autres composés organiques facilement dégradables (41).

Concentration en C organique (mg/l)	Mer à la côte	Mer au large	
		surface	profondeur
Dissous	1 à 5	1 à 1,5	0,5 à 0,8
Particulaire	0,1 à 1	0,01 à 1	0,003 à 0,01
TOTAL	1 à 6	1 à 2,5	0,5 à 0,8

Tableau 15 : Concentrations en C organique dans la mer en mg/l selon (1).

Les substances humiques marines contiennent moitié moins de groupes carboxylique et phénol que les matières humiques d'eau douce mais plus de soufre et d'azote (63). Parmi les matières humiques, les composés susceptibles de se trouver en solution sont par ordre de solubilité croissante les acides humiques, les acides fulviques. G.R. Harvey (64) a isolé des acides humiques et fulviques de l'eau de mer : ce sont des composés fortement aliphatiques relativement similaires ne différant que par l'absence de cycles aromatiques chez les acides fulviques. Les acides humiques marins dissous sont moins concentrés que les acides fulviques (tableau 16).

Station	Saison	Jour / Nuit		Acides humiques	Acides fulviques
		Jour	Nuit		
Milieu oligotrophe (Gulf loop)	Automne	Jour		26	724
		Nuit		3	190
	Printemps	Jour		14	234
		Nuit		9	58
Voisinage de l'estuaire du Mississippi	Automne	Nuit		126	1270
	Printemps	Nuit		176	904

Tableau 16 : Quelques concentrations d'acides humiques et fulviques dissous dans le golfe du Mexique en µg/l selon les données de G.R. Harvey (64)

Dans les sédiments les matières humiques peuvent constituer 40 à 70 % de la matière organique (65).

Les métaux peuvent être associés à la matière organique par des réactions d'adsorption physique, d'échange d'ions ou par la formation de complexes et de chélates (41). Le transfert dans les sédiments s'effectue par coagulation et floculation, phénomène dû à la nature colloïdale des substances les plus représentées : les substances humiques. Il ne faut cependant pas négliger le transfert des métaux associés (par les réactions décrites, ci-dessus), aux enduits de matières organiques qui recouvrent les particules argileuses en cours de sédimentation.

Grâce à leur solubilité, les acides fulviques exercent un rôle important de transport des métaux lourds dans la phase aqueuse alors que les acides humiques interviennent plutôt au niveau du transport et de la rétention des métaux par les sédiments (55).

Rashid (66) a estimé la capacité de fixation des acides humiques entre 200 et 600 meq de métal pour 100 g dont 1/3 constitue la capacité d'échange de cations et 2/3 la capacité de complexation.

Les acides fulviques sont de bons complexants du zinc alors que les acides humiques réagissent plutôt avec le cuivre (67).

La floculation des substances humiques se produit surtout au niveau des estuaires. Elle ne concerne que environ 10 % de la matière organique dissoute (41). Certains métaux comme Co, Cu, Ni, Pb, Zn, et surtout Fe peuvent être entraînés dans cette floculation. Les pourcentages d'élimination des métaux de la phase dissoute sont environ 100 % pour Fe, 20 à 40 % pour Mn, Cu, Ni et Al, moins de 10 % pour Co, Cd selon Sholkovitz (68).

En résumé, les transferts de métaux entre phase aqueuse et phase particulaire se réalisent principalement par des réactions de complexation et floculation avec les matières organiques, et des réactions de sorption avec les hydroxydes et oxydes de fer et manganèse qui précipitent ou qui sont déjà associés à la phase particulaire. Les composés détritiques tels que le quartz,

les feldspaths fixent en effet très peu de métaux et agissent comme diluant de la concentration totale du métal dans le sédiment.

Cependant, les minéraux argileux mettent en évidence un autre rôle des composés détritiques plus important : celui de substrat pour les enduits d'oxyde et hydroxyde de fer - manganèse et pour les enduits de matières organiques, capables d'augmenter considérablement la capacité de fixation de métaux des minéraux détritiques. Bien que ce rôle de substrat puisse être exercé par certains grains des fractions sable ($>63 \mu\text{m}$) ou limons (2 à $63 \mu\text{m}$), les particules argileuses ($<2 \mu\text{m}$) restent le substrat idéal. Finement divisées, elles augmentent la surface réactive et favorisent la formation des enduits d'hydroxyde de fer colloïdaux et de matières organiques, et par suite favorisent l'ensemble des réactions de transfert évoquées ci-dessus.

Ces remarques permettent d'envisager les conséquences au niveau du transport des polluants mais avant tout au niveau des méthodes d'études des métaux dans les sédiments et les suspensions.

I.4 CONSEQUENCES POUR LES METHODES D'ETUDES DES METAUX TRACES

Les principales conséquences résident dans la détermination de paramètres sédimentologiques et géochimiques tels que granulométrie, teneur en matières organiques, et dans le choix de la fraction de sédiment qui subira l'analyse de métaux et du type de minéralisation (totale ou fractionnée).

I.4.1 Problèmes liés à la granulométrie

I.4.1. a - Tamisage et analyse de métaux.

Parmi les méthodes permettant de caractériser un sédiment, il en est une très utilisée qui consiste à établir la granulométrie du sédiment par tamisage. On classe généralement les fractions granulométriques en :

graviers	$\varnothing > 2000 \mu\text{m}$
sables	$2000 > \varnothing > 63 \mu\text{m}$
limons	$63 > \varnothing > 2 \mu\text{m}$
argiles	$\varnothing < 2 \mu\text{m}$

Pour des sédiments sableux donc pauvres en particules fines $< 63 \mu\text{m}$ le tamisage par voie sèche permet d'éviter les problèmes de décantation ou de filtration rencontrés dans le cas d'un tamisage par voie humide. Cependant pour des sédiments vaseux, donc riches en particules fines, le tamisage par voie sèche est totalement inadapté, car le séchage préalable entraîne la formation d'agglomérats et une prise en masse de la vase. Il faut alors avoir recours au tamisage par voie humide qui dans le cas de sédiments intermédiaires entre le sable et la vase, a l'avantage de récupérer plus de particules fines. Les inconvénients majeurs du tamisage par voie humide apparaissent lorsque l'on veut doser les métaux sur l'une des fractions granulométriques. En effet, D. Robbe (69) a montré que le tamisage sur tamis inox ou nylon n'excluait pas les contaminations. Il a conclu à une contamination importante par les soudures des tamis en inox notamment en Zn, Sn, Cd, et Pb pour les fractions de $\phi > 40 \mu\text{m}$, et à une légère contamination en Cu et Cr. La contamination est en outre proportionnelle au temps de contact avec les tamis, donc augmente avec la prise d'essai et avec la diminution de la taille des mailles (augmentation de la surface des soudures). Un tamisage jusqu'à $5 \mu\text{m}$ avec de l'eau à pH 7 a donné pour la somme des fractions granulométriques, une concentration en Pb égale à 32 fois la concentration totale du sédiment brut (172 fois avec de l'eau à pH 5,65). La nature de l'eau utilisée influe et une eau de minéralisation, et de pH comparable avec l'eau qui recouvre le sédiment est souhaitable. L'auteur conseille le tamis inox jusqu'à $40 \mu\text{m}$, si l'on ne dose pas Sn, Zn, Cd et Pb dans le sédiment, et le tamis nylon dans le cas contraire, surtout si l'on tamise jusqu'à $5 \mu\text{m}$. Reste à déterminer la fraction de sédiment à analyser.

I.4.1. b - Choix de la fraction de sédiment à analyser

On a vu ci-dessus, que les particules argileuses et leurs enduits d'oxydes et de matières organiques sont les composés du sédiment qui retiennent le plus de métaux alors que le quartz se comporte comme diluant. Des sédiments d'un même lieu aux compositions granulométriques différentes n'accumuleront pas la même quantité de métaux, face à un même flux de pollution. Par conséquent, l'analyse des métaux de la fraction totale des sédiments ne donnera pas de résultats comparables.

Plusieurs auteurs ont constaté l'augmentation de la concentration des métaux lorsque la fraction granulométrique analysée devient plus fine. Pour

pallier aux inconvénients de l'analyse de la fraction totale, ils ont proposé l'analyse sur des fractions granulométriques $<63 \mu\text{m}$ (15), $<50 \mu\text{m}$ (29), $<20 \mu\text{m}$ (70) (71), $<16 \mu\text{m}$ (40).

Mais D. Boust (72) rappelle que ces fractions peuvent présenter également une hétérogénéité : soit une dominante limon soit une dominante argile, et par conséquent, ces choix ne sont valables que dans un environnement sédimentaire homogène, car ils ne tiennent pas compte des particularités d'environnements différents.

Il en résulte que la méthode consistant à doser les teneurs totales en métaux traces, et à les comparer au pourcentage d'une fraction granulométrique déterminée des sédiments reste la plus intéressante, d'autant qu'elle élimine les contaminations dues aux tamisages (uniquement utilisés pour établir la granulométrie). Ces comparaisons effectuées permettent, parfois, avec d'autres comparaisons réalisées entre les teneurs totales en métaux et les concentrations de carbone organique, ou d'éléments majeurs comme l'aluminium de regrouper les sédiments d'une région en zones homogènes, comparables quantitativement par normalisation. Ces normalisations s'effectuent généralement par rapport au fer ou à l'aluminium (20), ou par rapport au césium (70), si elles sont justifiées par l'existence d'une relation linéaire entre le métal et l'élément de référence.

I.4.2 la perte au feu

Parmi les paramètres qui caractérisent un sédiment et que l'on tente de corréler aux teneurs métalliques, la perte au feu est souvent utilisée à tort comme mesure de la matière organique du sédiment (73) (74) (75). Et ceci, d'autant plus que la perte au feu se mesure à des températures différentes selon les auteurs (Tableau 17).

Perte au feu	Origine du sédiment	Référence
450°C 30 min sur fraction totale séchée	Mer	(76)
550°C 60 min après séchage à 103°C une nuit		(77)
800°C 4 heures	Rivière	(74)
500°C 1 heure	Rivière	(75)
550°C	Mer	(78)
1000°C 4 heures	Mer / Estuaire	(29)
450°C et 600°C après destruction des carbonates par HCl 10 % en excès	Mer / Estuaire	(73)

Tableau 17 : Différentes méthodes de détermination de la perte au feu



Dans son étude comparative des deux types de méthodes de détermination de la matière organique N. Dankers (79) montre que la valeur par excès de la perte au feu (l'oxydation chimique par un réactif donnant la valeur exacte) peut être due à deux causes :

- une perte de carbonates si la température excède 550°C
- une déshydratation des argiles, variable selon les minéraux argileux et estimée en moyenne à 9 % de la fraction argileuse. Une température supérieure à 400°C est nécessaire à la déshydratation des argiles.

Il convient par conséquent de prendre des précautions quand on interprète les données de perte au feu sur des sédiments plus ou moins argileux ou carbonatés.

Pour étudier les métaux et le sédiment qui les contient, une méthode complémentaire consiste à réaliser une spéciation des métaux dans le sédiment.

I.4.3 Spéciation des métaux

La spéciation des métaux est la détermination des différentes formes physico-chimiques des métaux dont on a vu l'importance dans les paragraphes précédents, mais aussi la complexité. C'est pourquoi, la spéciation des métaux dans le sédiment ne consistera pas en une caractérisation individuelle de chacune des formes physico-chimiques pour chaque métal. Elle tentera plutôt d'extraire des phases du sédiment qui répondent de manière similaire à des conditions chimiques imposées, et auxquelles sont liés des métaux susceptibles d'être libérés. L'extraction n'est bien sûr pas très sélective mais généralement la forme physico-chimique que l'on envisage d'extraire, et dont la phase porte le nom est prépondérante.

Différentes méthodes ont été utilisées par de nombreux auteurs, et s'appuient sur des techniques issues de l'étude des sols. Les modes opératoires consistent en des extractions successives au nombre de trois, quatre, cinq ou sept.

Les schémas de spéciation à trois phases sont conçus pour donner des méthodes de routine capables de fournir un maximum d'informations sur la disponibilité des métaux des sédiments étudiés. Les tableaux 18 a,b,c rassemblent les schémas utilisés par Y. Kitano (80), J.G. Farmer (81) et W. Salomons (82).

Phase extraite	Mode opératoire
Sulfures, Carbonates, Phase échangeable des argiles	HCl 0,1 N pendant 12 h à température ambiante
Matière organique	H ₂ O ₂ 30 % dans HCl 0,05 N à chaud
Résiduel silicaté	HF + HNO ₃ + HClO ₄

Tableau 18 a : Schéma de spéciation de Y. Kitano

Phase extraite	Mode opératoire
Echangeables, carbonates Oxydes de Fe et Mn	NH ₂ OH HCl 0,25 M + CH ₃ CO ₂ H 25 % à 60°C pendant une nuit
Extrait par H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ 30 % à chaud
Résiduel	HCl + HNO ₃ + HF + H ₃ BO ₃

Tableau 18 b : Schéma de spéciation de J.G. Farmer

Phase extraite	Mode opératoire
Echangeables, carbonates Composés du Mn	NH ₂ OH HCl acidifié
Matière organique	H ₂ O ₂ 30 % acidifié + CH ₃ COONH ₄
Résiduel	HF + HClO ₄

Tableau 18 c : Schéma de spéciation de W. Salomons

B.J. Presley (52) utilise, pour les sédiments de l'estuaire du Mississippi, le schéma de spéciation suivant :

- 1 Métal échangeable : 1 N NH₄Cl à pH 7 avec agitation pendant 18 h
- 2 Métal associé aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn : Tampon citrate pH 4,7 + dithionite de sodium avec agitation pendant 2 h à 60°C
- 3 Métal associé à la matière organique : Hypochlorite de sodium à pH 7 suivi d'un traitement par la solution citrate dithionite
- 4 Métal du résidu silicaté HF + HClO₄ + HNO₃



Tableau 19 : Schéma de spéciation de B.J. Presley.

Mais ces extractions ne sont pas très sélectives en particulier pour la phase n° 1 des schémas à trois extractions. U. Forstner (83) a proposé un schéma en sept étapes qui est un peu plus sélectif, mais qui néanmoins pose des problèmes au niveau des réactifs (Tableau 19).

-
- 1 Cations échangeables : acétate d'ammonium 1 M, pH 7
 - 2 Fraction carbonate : échange cationique acide
 - 3 Phases facilement réductibles : (Oxydes de Mn ; oxyhydrates de Fe amorphes) ; $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M + HNO_3 0,01 M, pH 2
 - 4 Phases modérément réductibles (oxyhydrates de fer peu cristallisés) : oxalate d'ammonium 0,2 M + acide oxalique 0,2 M, pH 3
 - 5 Phases fer non silicatées : extraction citrate - dithionite
 - 6 Fractions organiques : H_2O_2 30 % (90°C) + NH_4OAc 1 M, pH 2
 - 7 Silicates détritiques : minéralisation HF/HClO_4
-

Tableau 20 : Schéma de spéciation des métaux traces particulières selon Förstner (83)

W. Salomons et U. Forstner (82) ainsi que B. Welté (57) rappellent en effet les problèmes liés à l'utilisation de la dithionite :

- la contamination en métaux lourds, la dithionite est difficile à purifier,
- l'encrassement des brûleurs en A.A.S.,
- la formation de sulfures en présence d'une forte concentration de dithionite.

D'où un retour à un schéma à six étapes, et plus souvent cinq étapes par suppression de la phase carbonate incluse dans la phase facilement réductible (84), ou par suppression de la phase modérément réductible (85) (86) (87) (88) dont l'extraction par la solution d'oxalate d'ammonium et d'acide oxalique est justifiée selon Salomons (82) lorsque le sédiment est riche en fer.

Parmi les réactifs qui permettent d'extraire les "métaux échangeables", il y a NH_4Cl 1 M à pH 7 utilisé par B.J. Presley (52), mais déconseillé par B. Welté (57) parce qu'il n'extraît que les métaux échangeables des argiles. Tessier (85) préfère NaOAc 1M pH 8,2 et surtout MgCl_2 1 M pH 7, car l'acétate forme un complexe avec les ions Ca^{2+} d'où une destruction partielle et anticipée du carbonate de calcium. Salomons et Förtsner (82) rejettent MgCl_2 pour sa tendance à extraire plus de Ni et Mn qu'il n'y en a sous forme échangeable, à cause de l'action complexante des chlorures. Ils sélectionnent de ce fait NH_4OAc 1 M pH 7 comme Calmano (84) et Nembrini (86). Boust (29) et Added (88) lui préfèrent NH_4OAc 1M pH 8 pour éviter l'attaque partielle des carbonates.

Pour l'extraction du métal associé au carbonate, NaOAc 1 M à pH 5 dans l'acide acétique est choisi par (85), (86), (88), plutôt que l'échange cationique acide proposé par (83).

Pour les oxydes et hydroxydes de Fe et Mn, hormis les deux réactifs déjà cités plus haut, deux autres réactifs combinés sont couramment employés :

- NH_2OH , HCl 0,1 M + HNO_3 0,01 M (57), (83), (84)
- NH_2OH , HCl 0,04 M + HOAc 25 % (85), (86), (88)

Le premier permet d'extraire à température ambiante la phase facilement réductible composé d'oxydes de manganèse et d'oxyhydroxydes amorphes de fer.

Le second, mis au point sur des sédiments marins par Chester et Hughes (89) pour la séparation des minerais ferroinorganiques, des carbonates et des métaux adsorbés, peut être retenu pour l'extraction à chaud (96°C) de la phase globale "oxyde de Fe et Mn" de sédiments marins (86), (88), ou de la phase modérément réductibles (oxydes oxyhydroxydes de Fe et Mn plus cristallisés).

Dans le cas où l'on ne s'intéresse pas seulement aux métaux traces mais aussi au fer, cette méthode n'est pas valable car elle ne permet pas d'extraire le fer des complexes ferrorganiques en particulier dans les sédiments de rivières (57) (82).

Pour extraire la matière organique, Salomons (82) rappelle l'utilisation de solvants organiques, mais les réactifs suivants sont plus fréquents :

- Hypochlorite de sodium pH 7 + traitement citrate/dithionite (52)
- NaOH 0,1 N ou NH₄OH 1 N (49)
- H₂O₂ 30 % + NH₄OAc 1 M pH 2 (82)(83)
- H₂O₂ 30 % pH 2 + HNO₃ 0,02 M (85)(86)
puis NH₄OAc 3,2 M + HNO₃ 20 %
- H₂O₂ 30 % pH 2 + HNO₃ (88)
puis NH₄OAc 3,2 M
- H₂O₂ 30 % + NH₄OAc 1 M (84)
- H₂O₂ 30 % + HNO₃ pH 2 (57)(90)
puis HNO₃ 0,01 M

La soude n'extrait que les substances humiques donc ne suffit pas pour la matière organique. Vu les inconvénients de la dithionite, l'oxydation par H₂O₂ 30 % à pH 2 suivie soit d'une extraction par l'acétate d'ammonium, soit par HNO₃ 0,01 M reste la meilleure méthode.

La phase extraite contiendra, en outre, les métaux associés aux sulfures, car il n'est pas possible de séparer le métal lié aux sulfures du métal lié à la matière organique (82).

Pour l'attaque de la phase résiduelle, les méthodes couramment employées sont celles de l'attaque totale du sédiment par un acide concentré à chaud ou un mélange d'acides tels que :

- HNO₃ concentré (49) (84) (86)
- HF + HClO₄ (83) (85)
- HF + HClO₄ + HNO₃ (52)
- eau régale (90)

Par ce rappel des schémas de spéciation, les plus récents on voit que le choix d'une méthode rapide et sélective n'est pas facile, d'autant qu'à la

diversité des réactifs et combinaisons de réactifs s'ajoutent trois paramètres essentiels :

- la durée de chaque extraction
- la température
- le rapport solide/volume de réactif

A noter également, la préparation ou conservation des échantillons de sédiments : un sédiment réducteur humide analysé avant et après ne présentera pas les mêmes phases.

I.5 CONCLUSION

A l'issue de cette revue bibliographique on peut s'attendre pour Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Mn, métaux qui intéressent cette étude, à des origines naturelles (roches, volcanismes, sols) et à des origines liées à l'activité humaine. Les premières induisent des teneurs naturelles dont a vu qu'elles peuvent être importantes en fonction de la roche mère, du volcanisme, ou des sols en présence, mais la plupart du temps, elles sont inférieures aux concentrations métalliques témoignant des divers activités humaines.

Les métaux, émis dans l'atmosphère ou dans l'eau, atteignent par le biais du ruissellement ou du lessivage, les cours d'eau, puis l'océan d'où ils peuvent répartir sous forme d'aérosol. Les phénomènes physico-chimiques auxquels les métaux participent pendant leurs cycles dans l'environnement, conditionnent leurs formes d'existence, leur transport, et leur disponibilité pour les organismes vivants.

Les particules en suspension ou sédimentées, par leur grand pouvoir d'accumulation des métaux et leur rôle de transporteur, constituent le support idéal à l'étude de la pollution métallique d'une zone côtière. En outre le perfectionnement des appareils de mesures (absorption atomique, etc...) associés à des méthodes d'extractions successives (spéciation), permet de dépasser le stade de la détermination de la concentration totale des métaux traces dans les sédiments. Il ne s'agit pas bien sûr d'une approche exhaustive et détaillée des formes physico-chimiques des métaux qui nécessiterait la détermination d'un nombre considérable de paramètres, mais d'une tentative d'explication de la disponibilité des métaux pour les êtres vivants, et plus généralement du devenir des métaux contenus dans les sédiments.

CHAPITRE II

C H A P I T R E I I

POLLUTION METALLIQUE DES SEDIMENTS DU LITTORAL NORD DE LA FRANCE

Avant d'envisager l'origine et le devenir des polluants métalliques, il est indispensable d'effectuer le bilan de la contamination du littoral Nord. La zone à laquelle on s'est intéressé est comprise entre la frontière Belge et Ault (Sud de la Somme) et couvre une frange de 10 km de largeur, correspondant à l'estran et à la zone subtidale.

Les déterminations qui ont été effectuées s'inscrivent dans la campagne "Hydrobios II" (estran et zone subtidale proche) qui s'est déroulée en 1981-82 sous l'égide du C.N.E.X.O. et au sein du laboratoire de chimie analytique du Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille.

Afin de compléter l'exploitation des résultats on y associera les relevés d'une première campagne de prélèvements menée à bord du navire océanographique "Le Noroft" en 1980 (9) dans la zone subtidale éloignée (1 - 10 km).

Les métaux recherchés dans les sédiments sont Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Mn et Al.

II.1 PRELEVEMENTS ET METHODES D'ANALYSE

II.1.1 Prélèvements

La campagne de prélèvements (Hydrobios II) s'est déroulée en Septembre - Octobre 1981. Les sédiments de l'estran ont été prélevés à marée basse, en surface (2-3 cm), avec des pots en polyéthylène. Dans la zone subtidale, les prélèvements ont été effectués à partir d'un Zodiac, avec une drague constituée d'un pot en polyéthylène lesté qui permet de recueillir le sédiment superficiel (1 à 3 cm selon la dureté).

Les quantités prélevées étaient habituellement de 0,5 à 5 kg mais certains sables d'estran très pauvres en fraction fine et peu pollués, ont nécessité un second prélèvement avec des quantités pouvant dépasser 50 kg.

Les échantillons ont été placés dans des sacs en polyéthylène et congelés.

II.1.2 Méthodes d'analyses

II.1.2. a - Choix de la fraction granulométrique

Pour "Hydrobios 80" (9), toutes les analyses de métaux avaient été pratiquées sur la fraction-fine ($<63 \mu\text{m}$) des sédiments. Malgré les inconvénients de ce choix (cf.I.4.1 a), les sédiments de Hydrobios II ont été analysés sur la même fraction fine ($<63 \mu\text{m}$) après séchage à 60°C et tamisage par voie sèche, de manière à pouvoir comparer les résultats sur l'ensemble du littoral. Le pourcentage de fraction fine ($<63 \mu\text{m}$) a été évidemment évalué pour chacun des échantillons.

II.1.2. b - Analyse des métaux

- Minéralisation (sauf Hg et Al) 2 g de sédiment (fraction fine) sont minéralisés dans un bécher en teflon par 10 ml d'acide nitrique Suprapur (65 %) d'abord à froid pendant une nuit, puis à chaud pendant deux heures. Le minéralisat est ensuite évaporé à sec, puis repris à chaud (180°C) par 15 ml d'acide nitrique 1 N. Après refroidissement, le minéralisat est filtré sur papier Whatman 2V, récupéré dans une fiole jaugée et ajusté à 50 ml.

Remarque : Ce type de minéralisation ne solubilise que la fraction mobilisable selon J.L. Charlou (91). On a comparé cette méthode de minéralisation à deux autres utilisant les mélanges :

- . $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$
- . $\text{HF} + \text{HClO}_4$ (Tableau 21)

Le sédiment analysé est certifié, il s'agit du N.B.S SRM 1646 Estuarine Sediment.

Métal	Minéralisation		Minéralisation		Minéralisation		S R M 1646	
	HNO ₃		HNO ₃ + HCl		HF + HClO ₄			
	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	
Cu	17,0	91,9	16,5	89,2	18,5	100	18	± 3
Zn	112	83,0	118	87,4	135	100	138	± 6
Pb	20,5	75,4	20,0	73,5	27,2	100	28,2	± 1,8
Cd	0,25	69,4	0,26	72,2	0,36	100	0,36	± 0,007
Ni	27,5	76,4	27,5	76,4	36,0	100	32	± 3
Cr	17,5	22,7	18,5	24,0	77,0	100	76	± 3
Co	8,6	95,6	8,6	95,6	9,0	100	10,5	± 1,3
Fe *	2,45	78,0	2,52	80,3	3,14	100	3,35	± 0,10
Mn	240	75,0	240	75,0	320	100	375	± 20

Tableau 21 : Concentrations moyennes en µg/g et en % de quelques métaux dans un sédiment d'estuaire N.B.S SRM 1646 après minéralisation nitrique, chloronitrique, et fluoroperchlorique. Pourcentage par rapport à la minéralisation HF + HClO₄ (* la concentration du fer n'est pas en µg/g mais en %)

L'importance de la fraction mobilisable dépend évidemment du type d'association qui lie le métal au sédiment. Elle atteint 95 % de la fraction totale (minéralisation HF + HClO₄) pour Co et 22,7 % pour Cr contre 70 à 92 % pour les autres métaux.

En fait, comme le rappelle U. Förstner (92), une étude qui s'intéresse aux conséquences de la pollution métallique des sédiments sur les êtres vivants ne doit pas prendre en compte les métaux inclus dans la structure interne des minéraux détritiques. L'apport de ces derniers à l'environnement se concrétise à l'échelle des temps géologiques. La minéralisation par HNO₃ seul est donc suffisante - le mélange HCl + HNO₃ n'améliore que la récupération de Fe, Cr et Zn dans le minéralisat.

- Dosage : Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb (91)

. Absorption atomique en four graphite (ou en flamme si concentration élevée)

. Appareillage : VARIAN AA6, four CR A90, correction par lampe H₂

Zn, Fe, Mn (91)

- . Absorption atomique en flamme
- . Appareillage : VARIAN AA 1475, correction par lampe D₂

Ti (93)

- . Colorimétrie automatisée à l'acide chromotropique en milieu tamponné pH 3,0

- Cas du mercure

. Minéralisation : 1g de fraction fine est minéralisé à froid pendant 48 heures en tube scellé par 10 ml d'acide nitrique Suprapur (65 %). Le minéralisat est filtré sur papier Whatman 2 V et récupéré dans une fiole jaugée et ajusté à 50 ml.

. Dosage : par absorption atomique en vapeur froide après réduction par SnCl₂ avec l'appareillage VARIAN AA 175 et une cellule de 170 mm.

- Cas de l'Aluminium (93)

.Minéralisation de 0,1 g de fraction fine par fusion à 800°C avec 5 g de soude en creuset nickel - Reprise et neutralisation par 10 ml d'acide nitrique à 65 %

.Dosage par colorimétrie automatisée à l'ériochrome cyanine en milieu tamponné pH 5,4, plutôt que par absorption atomique après minéralisation par HF-HNO₃, H₂O₂ (29).

II.2 RESULTATS ET DISCUSSION

La localisation des stations de prélèvement et la représentation schématique des concentrations en métaux figurent sur les cartes en annexes 1 et 2. Les résultats obtenus en 1980 au large, et ceux obtenus en 1981 sur l'estran et la zone subtidale proche y figurent en parallèle.

L'annexe 3 regroupe les résultats chiffrés des deux campagnes de prélèvements.

Pour l'examen de ces données, deux références s'imposent après ce qui a été rappelé dans le chapitre concernant les teneurs naturelles. La première

référence est le sédiment argileux fossile "Shale Standard" pour son caractère "standard" déjà évoqué antérieurement (I.1.1.). La seconde référence, choisie en raison de la fraction granulométrique analysée, consiste en une évaluation des teneurs naturelles moyennes de la fraction $< 63 \mu\text{m}$ de quatre sédiments d'âge préindustriel des Baies de Nice et Villefranche-sur-mer réalisée par F. Rapin (15). Ces valeurs sont rappelées dans le tableau 22.

	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg	Ni	Cr	Co	Mn
Shale Standard	45	95	20	0,3	0,4	68	90	19	850
Sédiments d'âge pré-industriel de F. Rapin	15		50	0,15	0,10				

Tableau 22 : Teneurs naturelles choisies comme références pour l'étude des sédiments du littoral Nord (en mg/kg)

Les teneurs rencontrées dans les sédiments méditerranéens sont plus faibles que celles du "Shale Standard" excepté pour le plomb. Cependant, dans un premier temps on comparera les résultats concernant les sédiments du littoral Nord de la France aux teneurs du "Shale Standard" en complétant les valeurs de référence par les concentrations en titane (4600 mg/kg) et fer (47200 mg/kg) des schistes cités par M. Pinta (23), et pour lesquels les teneurs des autres métaux sont tout à fait identiques à celles du "Shale Standard". Il est important de souligner que les plus faibles teneurs en titane rencontrées dans la croûte terrestre (23) sont :

- . 400 mg/kg pour les carbonates des roches sédimentaires
- . 770 mg/kg pour les carbonates constituant les sédiments marins des profondeurs

II.2.1 Teneurs moyennes en métaux des sédiments régionaux

Les teneurs moyennes sont regroupées dans les tableaux 23 et 24 en cinq groupes : l'estran, les deux zones subtidales, les estuaires et les ports.

Eléments	ESTRANS			ESTUAIRES			PORTS		
	\bar{m}	s	mini - maxi	\bar{m}	s	mini - maxi	\bar{m}	s	mini - maxi
Cu mg/kg	8.9	7.7	3.0 - 41	9.9	5.4	5.0 - 34	23	23	5.5 - 66
Zn	46	20	23 - 99	54	30	19 - 143	253	307	38 - 955
Pb	14	27	5.0 - 183	14.8	8.8	5.9 - 55	50.7	47.3	9 - 135
Cd	0.55	0.30	0.20 - 1.40	0.60	0.62	0.13 - 3.50	0.87	0.62	0.30 - 2.00
Ni	9.0	12	2.7 - 53	6.8	5.4	2.8 - 16.5	9.11	5.05	4 - 19
Cr	15	6.5	5.7 - 31	15.3	6.0	8.5 - 37	26.3	11.2	13 - 49
Co	0.88	0.40	0.25 - 2.00	1.34	0.47	0.25 - 2.25	2.23	1.08	0.75 - 3.45
Ti	63	41	12 - 175	53	29	21 - 150	79	41	20 - 127
Fe	6685	3980	2150 - 24750	6633	2556	3500 - 12225	13316	7326	4000 - 19700
Mn	201	180	80 - 533	167	36	93 - 225	327	159	180 - 690
Hg	0.450	0.710	0.064 - 4.02	0.168	0.117	0.051 - 0.579	0.393	0.253	0.050 - 0.755

Tableau 23 : Concentrations moyennes des métaux en mg/kg dans la fraction fine (<63 μ m) des sédiments du Littoral Nord de la France

Eléments	subtidale II (< 2 km)			subtidale I * (3-10 km)		
	\bar{m}	s	mini - maxi	\bar{m}	s	mini - maxi
Cu mg/kg	5.6	1.6	3.0 - 8.5	7.9	6.7	0.7 - 50
Zn	52	17	25 - 97	182	703	2 - 4547
Pb	9.28	4.50	4.0 - 27	260	820	6.4 - 5000
Cd	0.36	0.08	0.25 - 0.60	1.67	1.39	0.36 - 12
Ni	4.6	1.4	2.8 - 8.8	9.7	14	2.4 - 130
Cr	13	4.3	5.5 - 25	14	9	4 - 52
Co	0.84	0.31	0.25 - 1.45	1.81	1.52	0.56 - 14
Ti	61	45	25 - 230	19	18	3 - 122
Fe	6370	2521	2600 - 13475	6615	13166	1500 - 129800
Mn	174	49	90 - 290	181	130	75 - 1076
Hg	0.254	0.193	0.045 - 0.886	0.278	0.432	0.070 - 3.0



Tableau 24 : Concentrations moyennes des métaux en mg/kg dans la fraction fine (<63 μ m) des sédiments du Littoral Nord de la France

La comparaison de ces teneurs avec celles du sédiment "Shale Standard" permet de déterminer l'existence d'un enrichissement métallique du Littoral Nord réparti comme suit :

Zn Ports, Subtidal I
Pb Ports, Subtidal I
Cd Ports, Estuaires, Estrans, Subtidal I et II
Hg Estrans

Cu, Ni, Cr, Co, Ti, Fe, Mn ont en moyenne des teneurs inférieures à celle du "Shale Standard".

Parmi les cinq groupes envisagés, la zone subtidale proche semble la moins contaminée, viennent ensuite l'estran (excepté pour le mercure) et les estuaires. Bien que les sédiments "Ports" ne proviennent que de l'entrée des ports, leur contamination est supérieure à celle des zones précitées, mais inférieure à la contamination réelle des bassins portuaires. En moyenne la plus contaminée, la zone Subtidale I témoigne plus que les quatre autres groupes de l'hétérogénéité de la répartition des polluants. Cette hétérogénéité implique un examen plus fin des différents secteurs géographiques, à l'aide des cartes et des tableaux de résultats en annexes 2 et 3. Outre la référence "Shale Standard", on utilisera les valeurs de F. Rapin (15) citées dans le tableau 22 pour faire ressortir des écarts relativement importants entre des teneurs cependant déjà inférieures à celles du "Shale Standard". On mettra ainsi en évidence des "pollutions moindres".

II.2.2. Répartition géographique des polluants

Cette description s'appuie sur un découpage du littoral Nord en cinq secteurs.

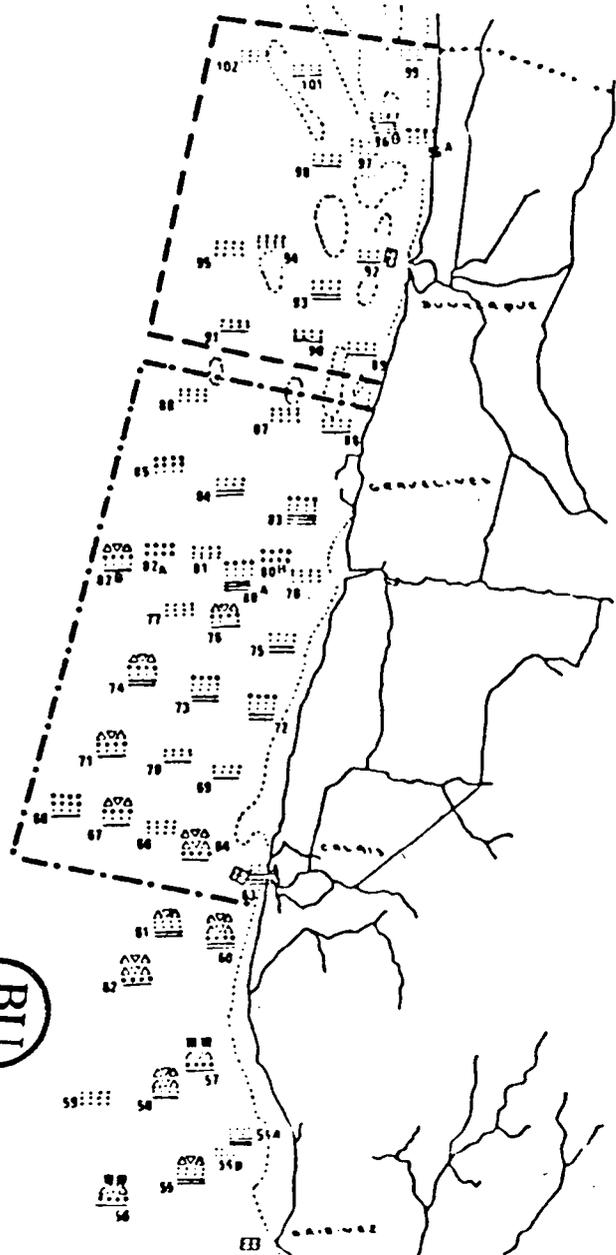
II.2.2. a - Secteur de Dunkerque

Pour l'ensemble de ce secteur, les teneurs en Co, Cr, Ni, Fe, Mn et Ti sont inférieures aux valeurs de référence (Tableau 22). On constate cependant, parmi ces teneurs, des valeurs plus fortes que d'autres, à la fois dans et aux abords du port de Dunkerque : points 7, 8, 9 II* (Canal exutoire, Entrée du Port, Bassin Maritime) pour Co et, point 10 II, au droit des aciéries pour Ni.

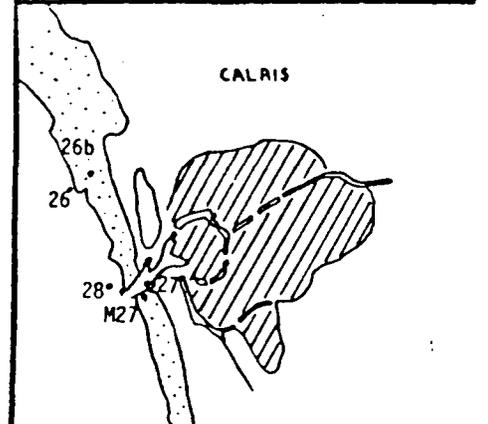
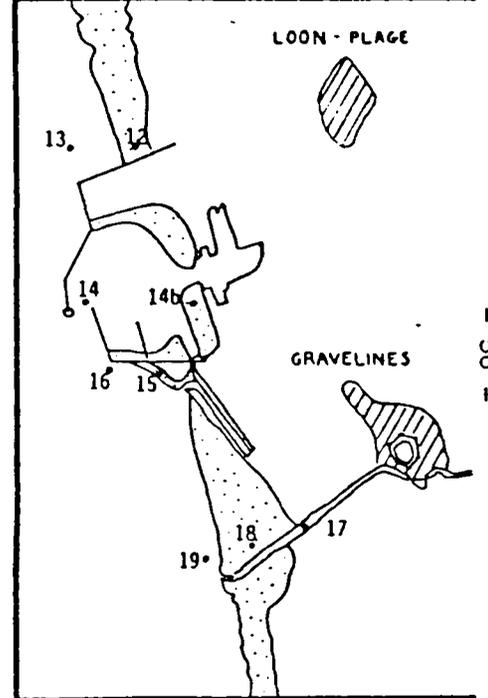
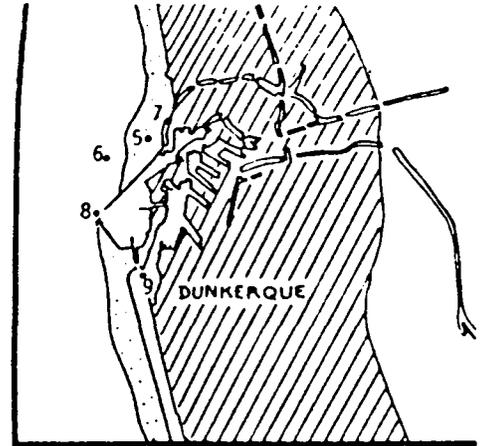
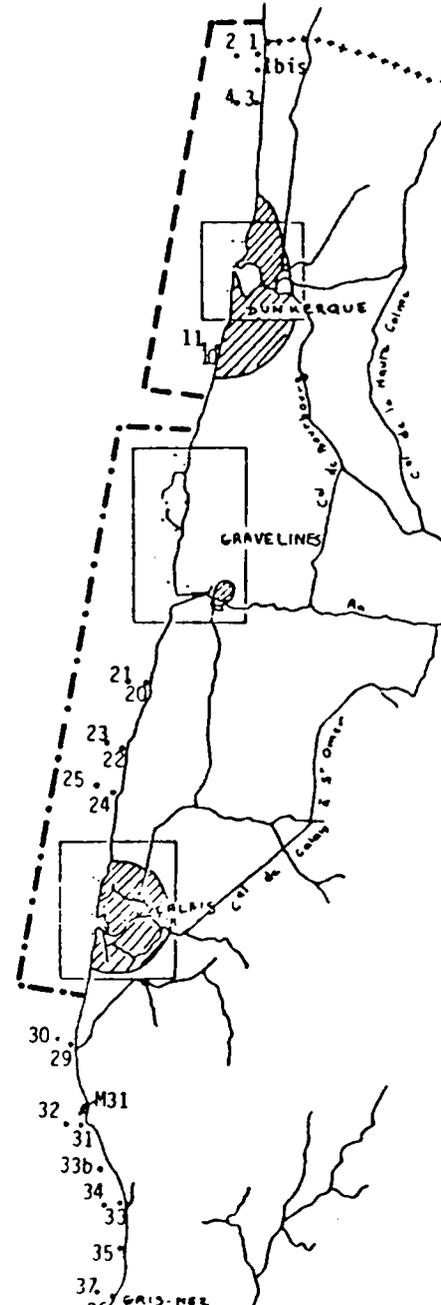
* Le chiffre romain placé derrière le numéro du point indique le numéro de la

Figure 3 : Secteurs de Dunkerque et de Gravelines - Calais

HYDROBIOS I



HYDROBIOS II



Les teneurs en Ti, plus fortes pour l'estran et la zone subtidale proche, diminuent vers le large mais dans tous les cas sont bien inférieures aux teneurs de référence et aux minima cités ci-dessus pour la croûte terrestre. Cette variation doit être probablement liée à la nature du sédiment, elle se retrouve d'ailleurs dans les autres secteurs.

La zone subtidale éloignée présente une contamination générale en Cd, et en particulier au point 97 I déjà très chargé en Pb et Zn. Les points 89, 94, 95, 98, 99 102, I pour Pb, 100 I pour Zn, et 92 I pour Hg constituent d'autres points fortement contaminés, sans lien évident avec un apport connu sur l'estran.

Dans la frange côtière plus proche, on rencontre des teneurs élevées en Hg et Cd sur l'estran aux environs de Bray-Dunes (points 1, 3 et surtout 1 bis II) qui peuvent provenir d'apports urbains ou hospitaliers (Hg). Les teneurs en Cu de cette zone sont toutes inférieures à la valeur de référence de F. Rapin excepté au point 1 bis II dont la valeur est légèrement inférieure à 45 mg/kg.

Des teneurs en Cd supérieures à 0,3 mg/kg, atteignant même plus de 1 mg/kg de fraction fine, sont relevées dans le port de Dunkerque et ses abords (points 7, 8, 9, 5, 6, II), alors que le cuivre, le plomb et le zinc ne contaminent fortement que le bassin maritime (9 II) et le canal exutoire (7 II), point le plus riche en fer du secteur.

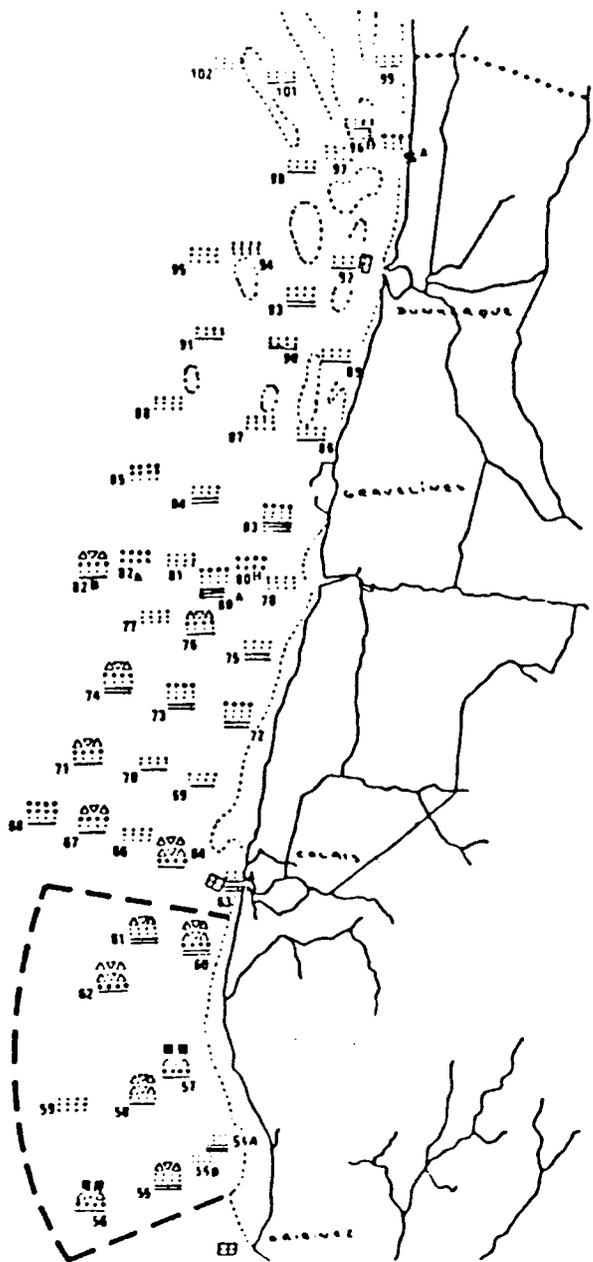
II.2.2. b - Secteur Gravelines - Calais

Ce secteur est caractérisé par une pollution métallique particulièrement importante de la zone subtidale éloignée. Tout d'abord en Cu aux deux points 66 I et 77 I. Leurs teneurs en Cu ne dépassent pas 45 mg/kg de fraction fine, mais elles sont les seules qui soient supérieures à 15 mg/kg de fraction fine (2ème référence. Tableau 22). Viennent ensuite Zn avec deux points (83 I et 87 I) anormalement contaminés (3 à 4 g/kg), et enfin Pb et Cd qui contaminent la plupart des points dont surtout 66 I avec 5 g de Pb et 4 g de Cd par kg de fraction fine.

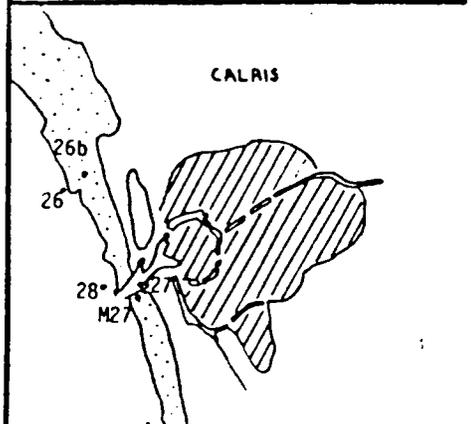
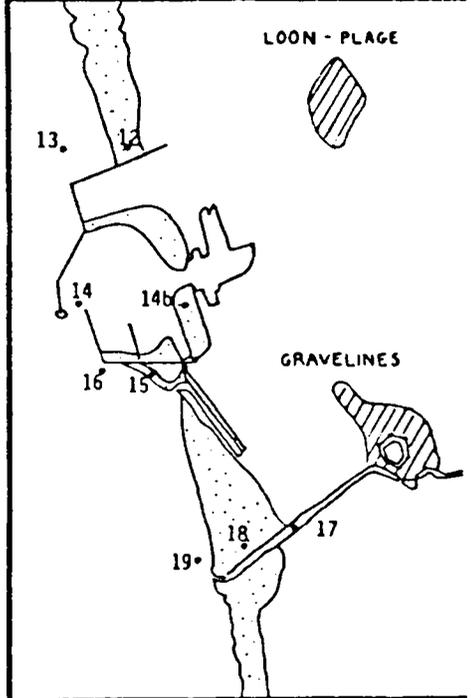
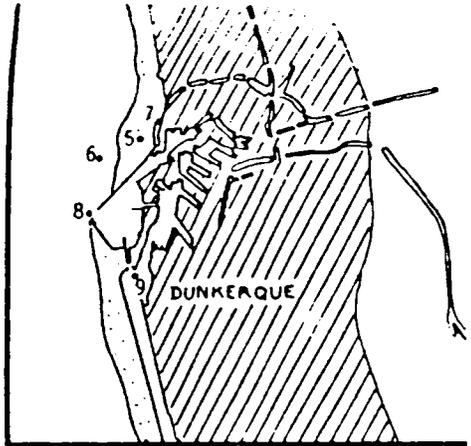
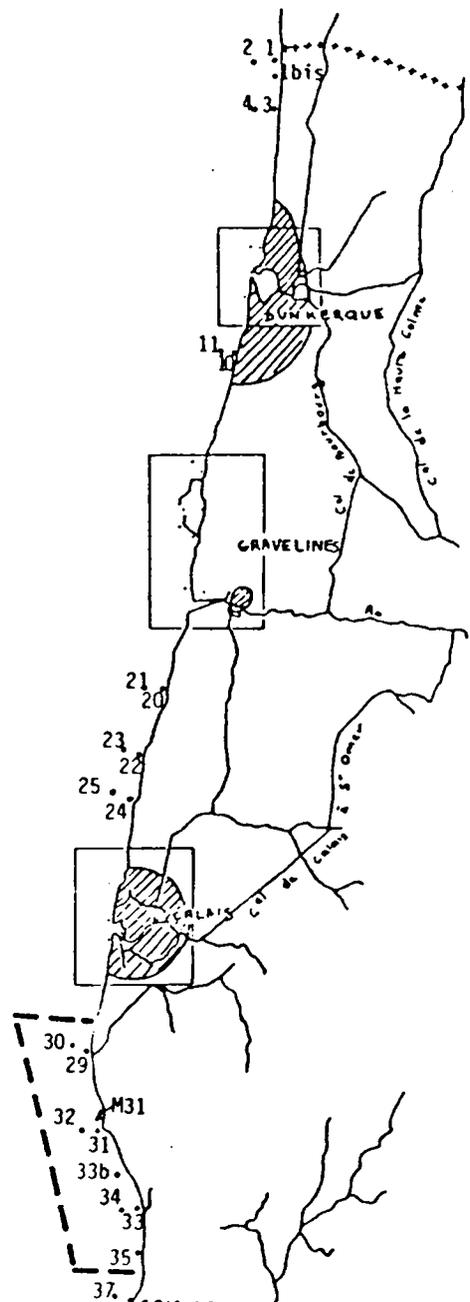
A l'opposé, la frange côtière plus proche apparaît moins polluée. Le cadmium n'affiche que des concentrations maximales de 0,5 à 0,6 mg/kg au ni-

Figure 4 : Secteur de Calais - Cap Gris-Nez

HYDROBIOS I



HYDROBIOS II



veau du port de Calais et de l'estuaire de l'Aa et le zinc respectivement 201,5 mg/kg et 125 mg/kg en 27 II et 17 II. Le seul fait marquant réside dans la forte teneur en Hg du point 26 B II, situé sur l'estran, dans un cratère creusé par les eaux qui s'écoulent d'une cassure dans l'émissaire d'une papeterie. On y trouve également un peu plus de nickel qu'ailleurs (56 mg/kg) mais cette valeur reste inférieure à la référence du tableau 22.

II.2.2. c - Secteur Calais - Cap Gris-Nez

Ce secteur borde une région plutôt agricole, ce qui en explique sans doute la contamination métallique très ponctuelle.

La zone subtidale éloignée est distinguée par l'existence d'une forte contamination en Pb en trois points situés au large du Cap Blanc-Nez, et pour l'un d'entre eux (57 I) par d'importantes teneurs en Ni, Fe, et Hg. Ce dernier point est aussi plus riche en Co que ses voisins sans que Co dépasse les 19 mg/kg du "Shale Standard".

Le cadmium est présent dans toute cette zone, avec des teneurs supérieures à 1 mg/kg, en particulier, au point 56 I riche en Zn.

L'estran est, par contre, assez propre, excepté une très légère contamination en Cd. Un point particulier (35 II) au débouché du ruisseau "du Chatelet" exhibe de fortes concentrations en Pb et Hg. Le cuivre y est présent à un niveau moindre. La contamination de ce point est peut-être en relation avec l'activité cynégétique dans le marais arrière-littoral.

II.2.2. d - Secteur Cap Gris-Nez - Boulogne

La zone subtidale de ce secteur présente une contamination générale en Cd, et particulièrement forte au point 32 I déjà riche en Zn, Hg, Pb et un peu plus chargé en Ni que les points voisins.

Les points 37 I et 37' I situés au nord-ouest de Boulogne sont particulièrement pollués en Pb, Cd, Hg et à un niveau moindre en Cu (27,4 mg/kg pour 37' I). Le point 37' présente aussi des teneurs en Ni et Cr remarquables bien qu'inférieures aux valeurs de référence du tableau 22. Cette contamination semble s'étendre plus au nord, aux points 41 I et 44 I.

Figure 5 : Secteurs de Cap Gris-Nez - Boulogne et des trois estuaires

HYDROBIOS I

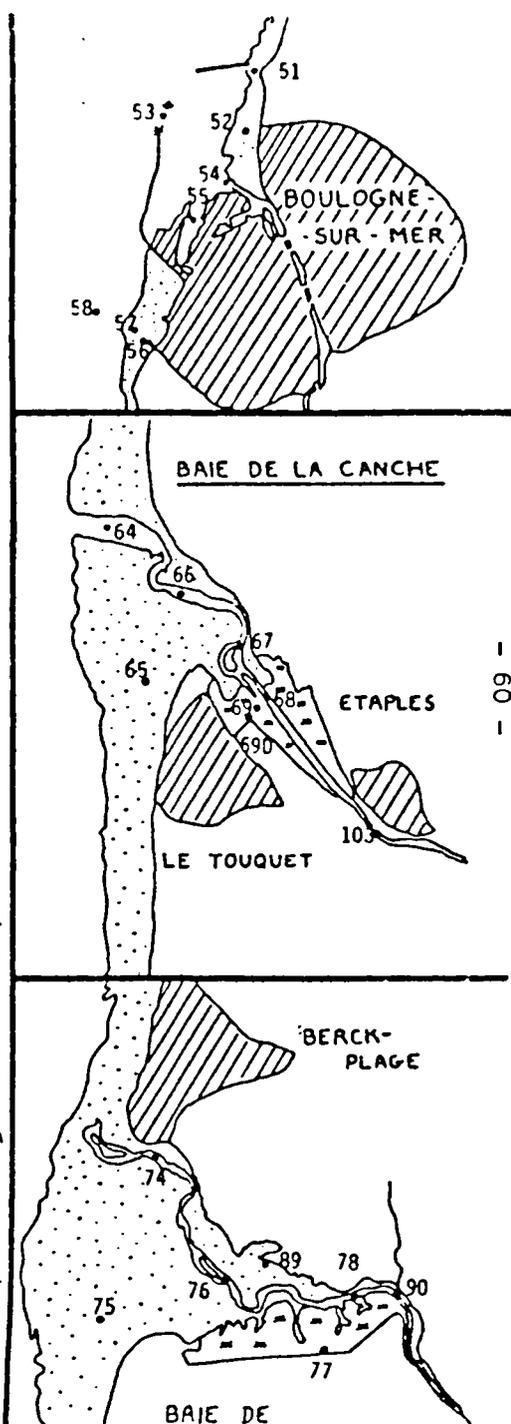
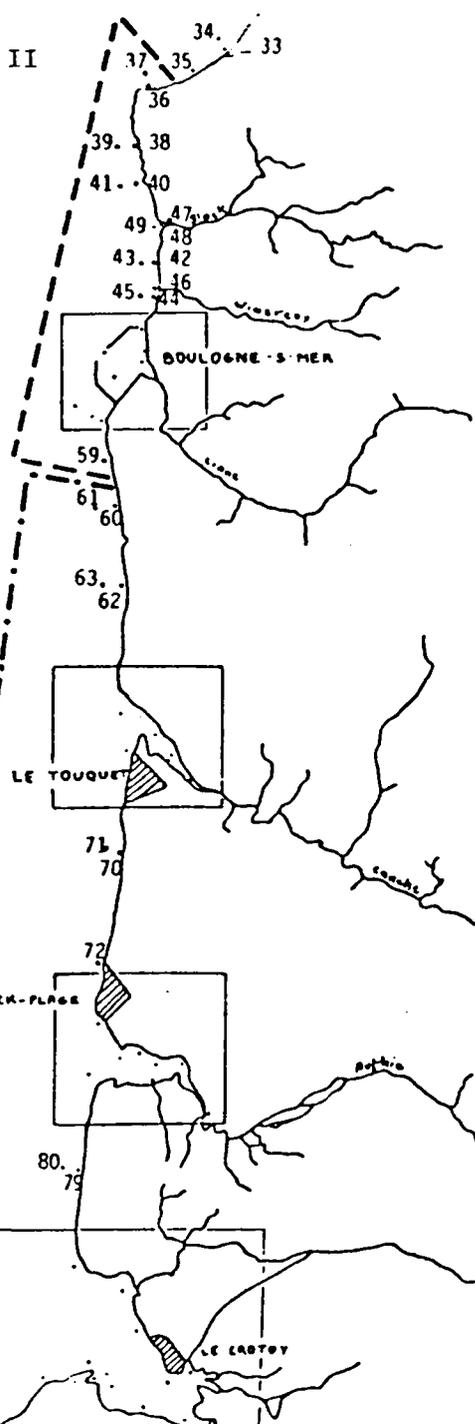
HYDROBIOS II



GRANULOMETRIE

Fraction		Symbole
Cailloux	> 20mm	■ ■ ■
Galets	> 5mm	△ △ △
Sables grossiers	> 0.5mm	● ● ●
fins	> 63μ	○ ○ ○
Argiles et silts	< 63μ	≡ ≡ ≡

Fraction	Nb de lignes	Importance (en poids)
dominantes	2 ou 3	50 %
mineures	1	20 %



1-60

Pour la proche zone littorale, l'essentiel de la pollution est concentré au niveau du port minéralier de Boulogne au voisinage des aciéries. Le point 55 II est en effet chargé : en Zn, Pb, Cd et très légèrement en Cu. On note aussi un léger enrichissement en Cd au large du Portel et du Fort de l'Heurt (57, 58 II), et un autre, un peu plus fort, sur la plage de Boulogne près des rejets d'égouts (52 II).

Par rapport à la référence "Shale Standard" il n'y a pas de teneurs anormales en Co, Cr, Ni, Hg, Mn, Ti, mais, cependant les cartes montrent des valeurs assez élevées en Cr, Co, Ni et Mn au point 55 II, en Cr aux points 52 II et 56 II à proximité des rejets d'égouts de Boulogne et du Portel.

II.2.2. e - Secteur Sud de Boulogne et des trois estuaires

Malgré les apports de trois estuaires, la zone sud du littoral Nord apparaît la moins polluée de toutes celles étudiées.

On retrouve une contamination générale en Cd de la zone subtidale éloignée bien marquée au Nord-Ouest de la Baie de Somme (points 5, 6, 8, 11 I) et au débouché de l'estuaire de la Canche (points 18, 23, 26 I). Il existe au large de l'estuaire de l'Authie quelques points forts en Pb.

Pour la frange côtière plus proche, il faut remonter le chenal des estuaires ou pénétrer dans les mollières pour observer des concentrations notables :

- Canche : contamination en Hg à Etaples (pt 103 II) et en Pb, Cd dans les mollières (pt 69 II).

- Authie : contamination importante en Cd au fond de l'estuaire (pt 90 et 91 II) et dans la mollière (pt 77 II)

- Somme : contamination légère en Cd de quelques points situés dans le chenal en aval des écluses et au débouché de la Maye, mais surtout des teneurs élevées en Cd, Pb, Zn, Hg, Mn, Cu en aval des écluses (pt 93 II) et particulièrement en amont de ces écluses de la Somme et du canal (pts 94 et 94 B II). Cd, Pb, Zn, Cu contaminent aussi la mollière (pt 101 B).

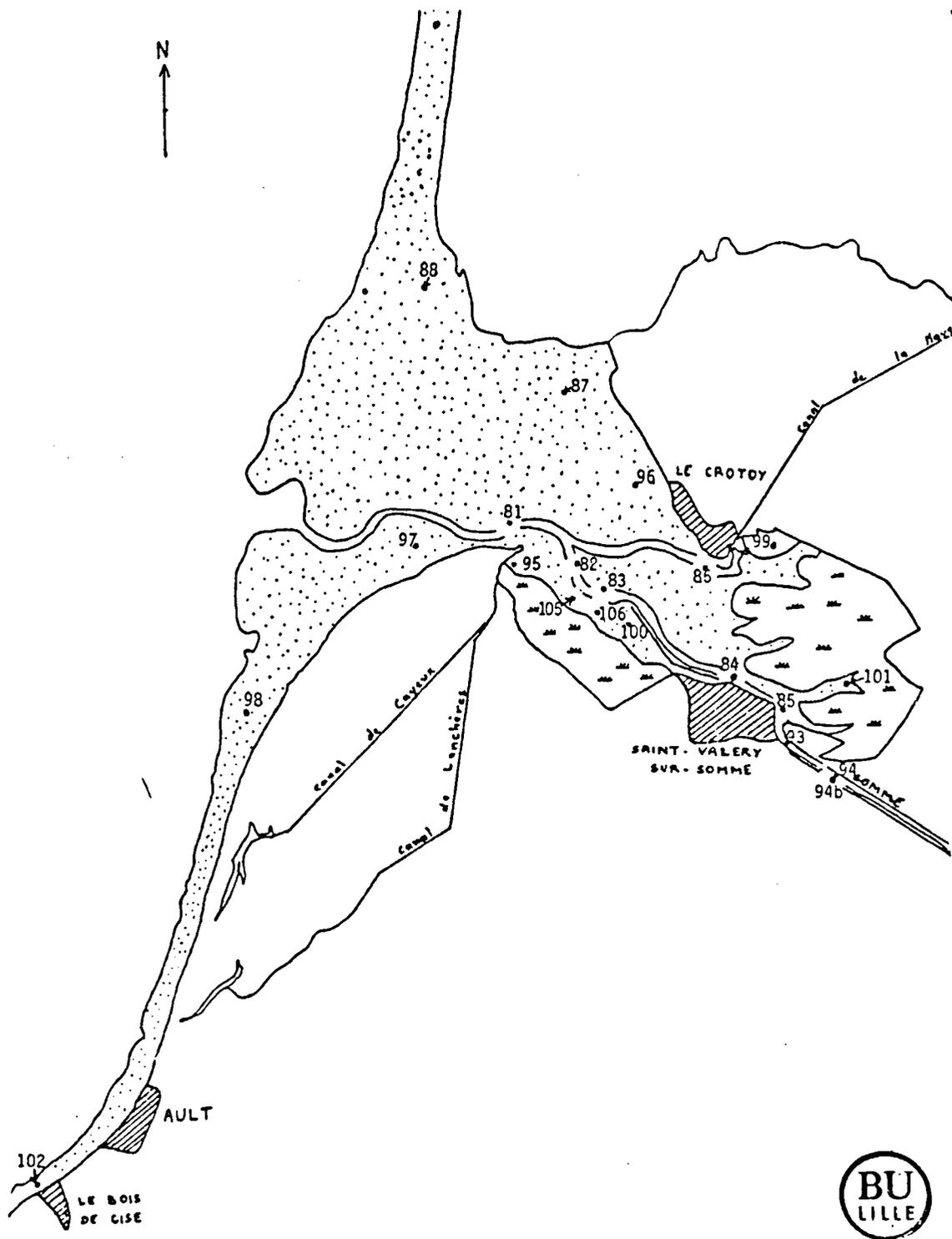


Figure 6 : Estuaire de la Somme

La figure 7 récapitule les principaux contaminants sur le littoral Nord

La mise en évidence de contaminations métalliques des sédiments du littoral Nord peut dépendre du choix de la référence : le passage des teneurs moyennes rencontrées en France (10) aux teneurs du "Shale Standard" entraîne quelques modifications dans les conclusions. Ainsi les teneurs des métaux tels que Ti, Cr, Co, Ni, Fe, Mn par ailleurs (10) assez élevées ne sont plus représentées sur la figure 7. Les teneurs métalliques du "Shale Standard" sont plus fortes que celles rencontrées dans les sédiments du littoral français, mais elles ne sont cependant pas excessives. En fait, Boust (29) retient des teneurs naturelles de ces métaux dans des suspensions d'estuaires non pollués qui leur sont légèrement supérieures.

L'utilisation du sédiment "Shale Standard" comme référence bien qu'il ne prenne pas en compte les particularités régionales, reste un moyen rapide et pratique de détection d'une pollution importante (1). Elle permet de distinguer deux grandes zones dans le littoral Nord :

- Au sud de Boulogne, la pollution métallique est localisée au fond des estuaires et dans les mollières, et ne semble pas avoir d'influence perceptible dans les sédiments marins.

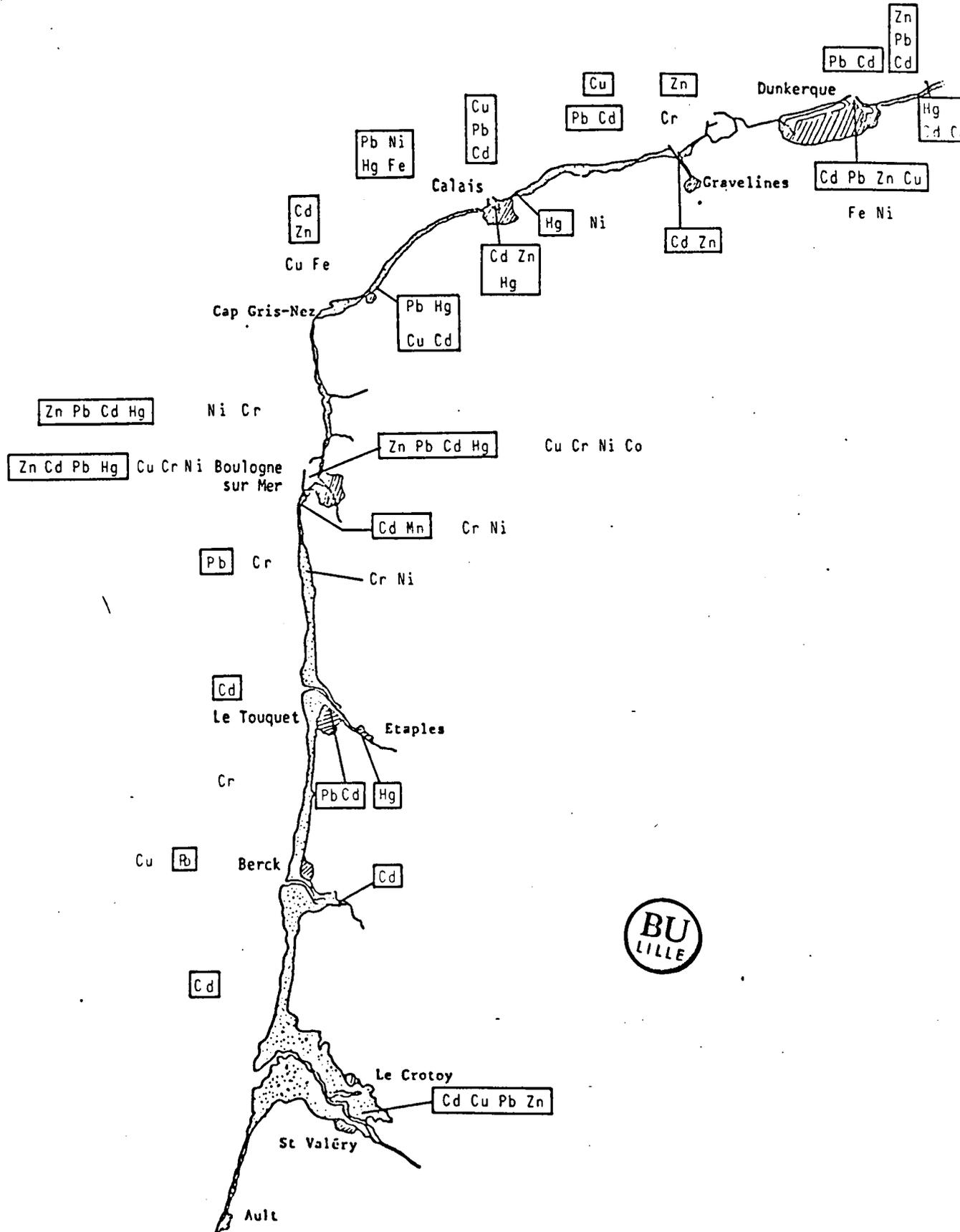
- A partir de Boulogne et jusqu'à la frontière belge on constate que : d'une part, la pollution côtière est diversifiée en fonction des activités locales et du degré d'urbanisation. Les métaux se retrouvent surtout dans les ports et au niveau de rejets ponctuels sur l'estran généralement propre,

d'autre part, il existe au large une pollution importante en Pb, Cd, Zn, et Cu sans rapport direct avec un rejet côtier (Subtidal I).

Ces conclusions s'appuient sur les teneurs métalliques, à l'état brut de la fraction fine $<63 \mu\text{m}$ (limons + argiles). Pour compléter ces conclusions, il est d'usage de pratiquer, moyennant quelques précautions, une normalisation par rapport à un élément de référence, généralement Al ou Fe. L'aluminium doit être écarté car il n'a pas fait l'objet de dosages sur tous les prélèvements de la campagne Hydrobios I : il ne reste donc que le fer.

Figure 7 : PRINCIPAUX CONTAMINANTS METALLIQUES DES SEDIMENTS

□ Concentrations supérieures à celles du Shale Standard



En toute rigueur l'élément de référence doit être insensible aux conditions physico-chimiques du milieu et être contenu dans la phase argileuse en quantité proportionnelle à l'abondance de celle-ci. Il doit, en outre, y avoir au moins une relation de covariance entre le métal analysé et l'élément de référence sur un nombre d'échantillons statistiquement significatif dans un environnement homogène.

Cette relation de covariance n'existe pas, entre les métaux analysés et le fer, dans la zone subtidale I que l'on se propose d'examiner. Bien que le fer soit un constituant important des argiles, il n'est pas vraiment un bon élément de référence à cause de sa sensibilité aux conditions physico-chimiques (revêtements d'hydroxydes et d'oxydes de fer sur les particules fines). La normalisation n'est donc pas justifiée pour la zone subtidale I.

Cependant si la normalisation n'est pas rigoureuse, compte tenu des critères énoncées ci-dessus, elle peut quand même permettre de caractériser un stock sédimentaire moyen et de comparer des environnements différents (72). Or les cinq secteurs du littoral Nord déjà choisis précédemment peuvent très bien constituer ces environnements différents.

Le rapport [Métal] / [Fer] a été calculé pour chaque point de la zone subtidale éloignée. L'examen de ces valeurs "normalisées" conduit à subdiviser le secteur Boulogne Sud-Somme en deux : secteur Boulogne-Canche et secteur Authie-Somme. Le tableau 25 reprend les minima, maxima et les moyennes des valeurs de chaque secteur.

L'examen des moyennes montre que le secteur Canche-Boulogne est pour l'ensemble des métaux le moins contaminé des six.

La représentation des teneurs normalisées par rapport au fer pour Pb, Cd, Cu, Hg, Zn sur des cartes selon une gamme logarithmique n'apporte aucun renseignement supplémentaire, mais confirme une contamination importante en Cd, Pb, Zn et Cu à proximité des ports de Boulogne, Calais et Dunkerque.

La localisation des points contaminés permet d'envisager les dépôts de dragages comme une des sources de pollution.

Points n°	Secteur de Dunkerque 102-89	n	S. de Gravelines - Calais 88-63	n	S. Calais - Cap Gris-Nez 62-54	n	S. Gris-Nez - Boulogne 53-32	n	S. Canche - Boulogne 31-20	n	S. Authie - Somme 19-1	n
Cu/Fe	9,55 (3,53-26,52)	15	14,23 (5,73-68,18)	26	17,99 (0,57-64,10)	10	19,3 (2,14-86,79)	18	15,00 (11,55-25,33)	10	32,95 (14,68-82,10)	14
Zn/Fe	9 31 (39,6-12630)	15	477 (45,3-5318)	26	93,2 (3,52-185)	10	163 (6,20-1076)	18	101 (59,5-183)	10	124 (86,5-192)	14
Pb/Fe	616 (11,2-6956)	15	1472 (16,9-11363)	26	1012 (5,25-9822)	10	215 (18,5-2854)	18	82,2 (16,8-639)	10	67,3 (18,4-142)	14
Cd/Fe	3,31 (1,01-9,25)	15	2,91 (0,57-11,89)	26	2,11 (0,11-6,18)	10	5,85 (1,03-50,33)	18	3,35 (1,59-8,60)	10	8,32 (1,32-23,00)	14
Hg/Fe	0,62 (0,10-1,64)	15	0,43 (0,07-1,79)	26	0,28 (0,06-1,15)	10	1,23 (0,12-8,02)	18	0,29 (0,15-0,82)	10	0,95 (0,38-2,63)	14
Ni/Fe	19,2 (8,3-40,8)	15	16,9 (6,7-52,6)	26	16,3 (6,1-55,1)	10	25,7 (8,1-121,5)	18	10,4 (7,8-15,5)	10	21,5 (10,6-33,0)	14
Cr/Fe	30,4 (11,6-71,9)	15	34,4 (11,1-101,5)	26	23,5 (0,9-109,0)	10	25,4 (10,1-69,3)	18	21,1 (11,8-63,1)	10	74,4 (15,8-251)	14
Co/Fe	3,71 (2,26-6,52)	15	3,48 (2,43-4,88)	26	2,98 (1,08-4,81)	10	3,33 (1,33-10,41)	18	2,88 (2,01-5,48)	10	3,48 (2,27-5,45)	14
Ti/Fe	43,8 (11,8-221,8)	15	28,2 (14,6-46,9)	26	17,3 (3,7-36,6)	10	29,6 (10,3-59,2)	18	21,2 (9,2-34,7)	10	134 (144-419)	14
Mn/Fe	339 (211-704)	15	365 (120-1790)	26	384 (14-1131)	10	348 (177-1008)	18	338 (226-1032)	10	420 (204-762)	14

Tableau 25 : Valeurs moyennes, minimales et maximales des teneurs normalisées au fer dans les sédiments de la zone subtidale I. Toutes les valeurs sont calculées à partir des teneurs en mg/kg sauf pour Fe en % ; n = nombre d'échantillons



En effet, le point 37 I est situé dans le dépôt de dragage du port de Boulogne, les points 41 I et 44 I sont en aval du 37 I selon la direction S-N du courant dominant. Le point 66 I se trouve à proximité du dépôt de dragage du port de Calais et enfin trois autres dépôts existent au voisinage des points 84 I, 90 I et 92 I.

La nature généralement vaseuse des sédiments portuaires qui sont de ce fait susceptibles d'être dispersés fort loin par les courants de marée, et l'orientation dominante de ces courants SW-NE sont deux raisons supplémentaires qui justifient l'hypothèse de la contamination de la zone subtidale éloignée par les dépôts de dragage entre Boulogne et Dunkerque.

Afin de préciser et confirmer cette hypothèse, il faut maintenant évaluer le flux de métaux potentiellement disponibles apporté par les dépôts de dragage et la disponibilité des métaux des sédiments portuaires.

CHAPITRE III

C H A P I T R E III

INCIDENCE DES DRAGAGES PORTUAIRES SUR LA POLLUTION METALLIQUE DU LITTORAL NORD

L'analyse des résultats relatifs à la contamination des sédiments du littoral Nord par les métaux lourds a révélé que parmi les sources de pollution, les dragages pouvaient être mis en cause. Nous nous proposons d'examiner cette hypothèse en évaluant l'importance quantitative des rejets de métaux lourds accumulés par les vases portuaires à la suite des apports terrestres et des activités portuaires.

Mais, il ne s'agit que d'évaluer une quantité de métal potentiellement disponible. Reste à préciser la disponibilité des différents métaux contenus dans les sédiments dragués.

Dans ce but, le comportement physico-chimique des métaux liés au sédiment sera précisé par des expériences en laboratoire comprenant un test de sédimentation mais surtout les minéralisations sélectives des sédiments (spéciation).

III. 1 FLUX DE METAUX LOURDS LIES AUX REJETS DE DRAGAGES

Les mesures ont été réalisées sur les sédiments de deux ports : Calais et Dunkerque respectivement en Juin et Juillet 82.

En Juin 82, le port de Calais disposait d'une drague à godets (Maxime Dutrey) desservie par deux porteurs et d'une autre drague (Liane), en fait un porteur équipé de bennes preneuses.

En Juillet 82, une barge à bennes preneuses (Flamant) desservie par deux porteurs draguait l'avant-port Est de Dunkerque.

III.1.1. Prélèvements

Tous les prélèvements de sédiments dans ces deux ports ont été exécutés à l'aide du Zodiac de l'Institut Pasteur.

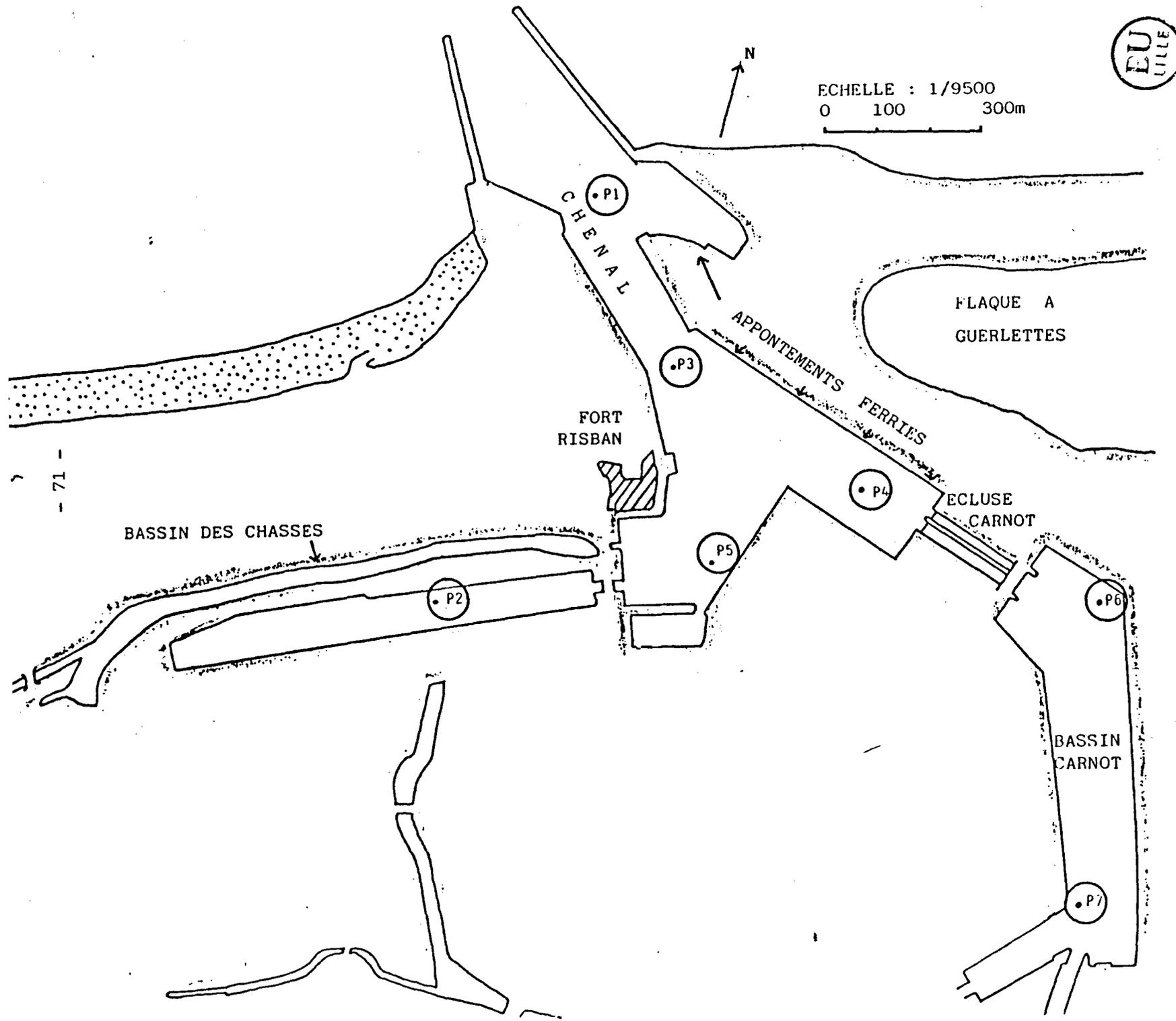
Les sédiments susceptibles d'être dragués ont été prélevés avec une benne Birge Eckman à main ou avec la drague à pot de polyéthylène lesté (cf chapitre II), et conservés dans des sacs de polyéthylène.

La liste de prélèvements de sédiments dans chaque port est reproduite dans les tableaux suivants et les lieux de prélèvements repérés sur les cartes jointes.

Point	Lieu de prélèvement	Mode de prélèvement	Remarques
P1	Milieu du Chenal à la base des jetées	benne	vase noire
P2	Bassin de plaisance à flot	benne	vase noire
P3	Côté gauche du Chenal	benne	vase noire
			sédiment en cours de dragage
P4	Fond du port, côté écluse Carnot	benne	vase noire
P5	Fond du port, côté plaisanciers	benne	vase noire
P6	Entrée du bassin Carnot (à flot)	benne	vase noire
P7	Fond du bassin Carnot	benne	vase noire



Tableau 26 : Liste des prélèvements de sédiments réalisés dans le port de Calais



PORT DE CALAIS
 Fig. 8 : SITUATION DES
 POINTS DE PRELEVEMENT DE
 SEDIMENT (P1 à P7)

Sédiments du Port Est

Point	Lieu de Prélèvement	Mode	Remarques
P2	Avant port	benne	sur le lieu du dra- gage
P2porteur	Dans le porteur	pelle	sédiment effective- ment rejeté
P3	Chenal, aval de l'exutoire	benne	
P4	Chenal, amont de l'exutoire	benne	
P4 bis	Chantier France Dunkerque	benne	vase noire putride
P5	Début du port d'échouage	benne	
P6	Fond du port d'échouage		

Sédiments des darses et des bassins à flot

B1	Entrée du bassin du commerce	drague	
B2	darse n°1	drague	
B3	darse N° 2	drague	près d'une écluse
B4	près écluse Trystram	drague	
B5	près écluse Wattier	drague	en sortie des docks flottants
B6	Entre écluse De Gaulle et appontement pétrolier	drague	
B8	Bassin maritime	drague	Centrale EdF
B9	Bassin maritime	drague	Poste minéralier
B10	Bassin maritime	drague	Poste minéralier
B11	Bassin maritime	drague	Sortie du canal
B12	Bassin maritime	drague	Appontements pétro- liers

Sédiments de l'avant port Ouest



PW1	Bassin à marée	benne	port rapide
PW2	Bassin à marée	benne	poste C.F.E.M.
PW3	Avant Port Ouest	benne	poste pétrolier
PW4	Avant Port Ouest	benne	passé

Tableau 27 : Liste des prélèvements de sédiments réalisés dans le port de Dunkerque

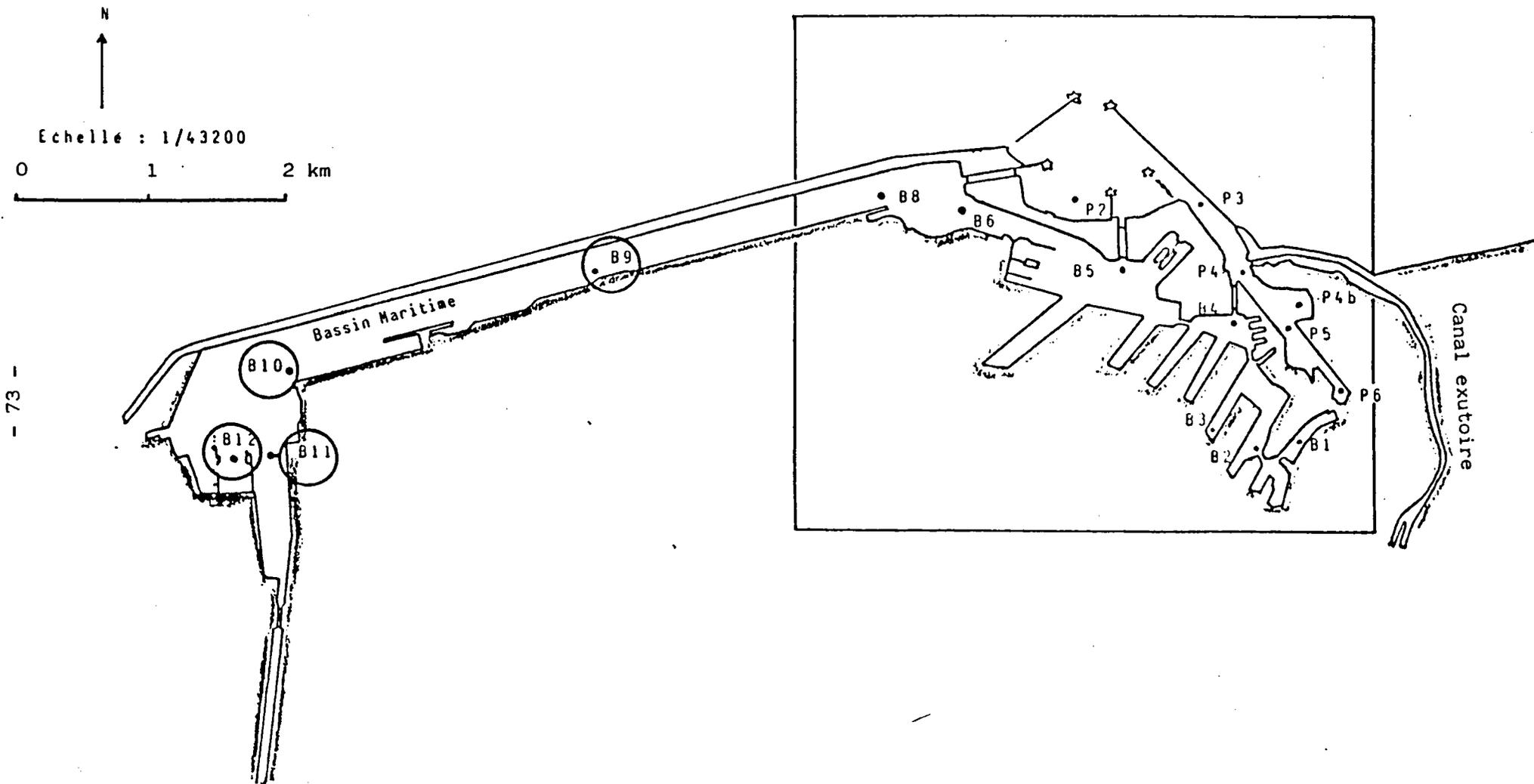


Fig. 9 : SITUATION DES POINTS DE PRELEVEMENT DE SEDIMENT A DUNKERQUE

P1 à P6 : dans le port à marée
 B1 à B12 : dans les bassins à flot



échelle : 1/25000
0 500 1000 m

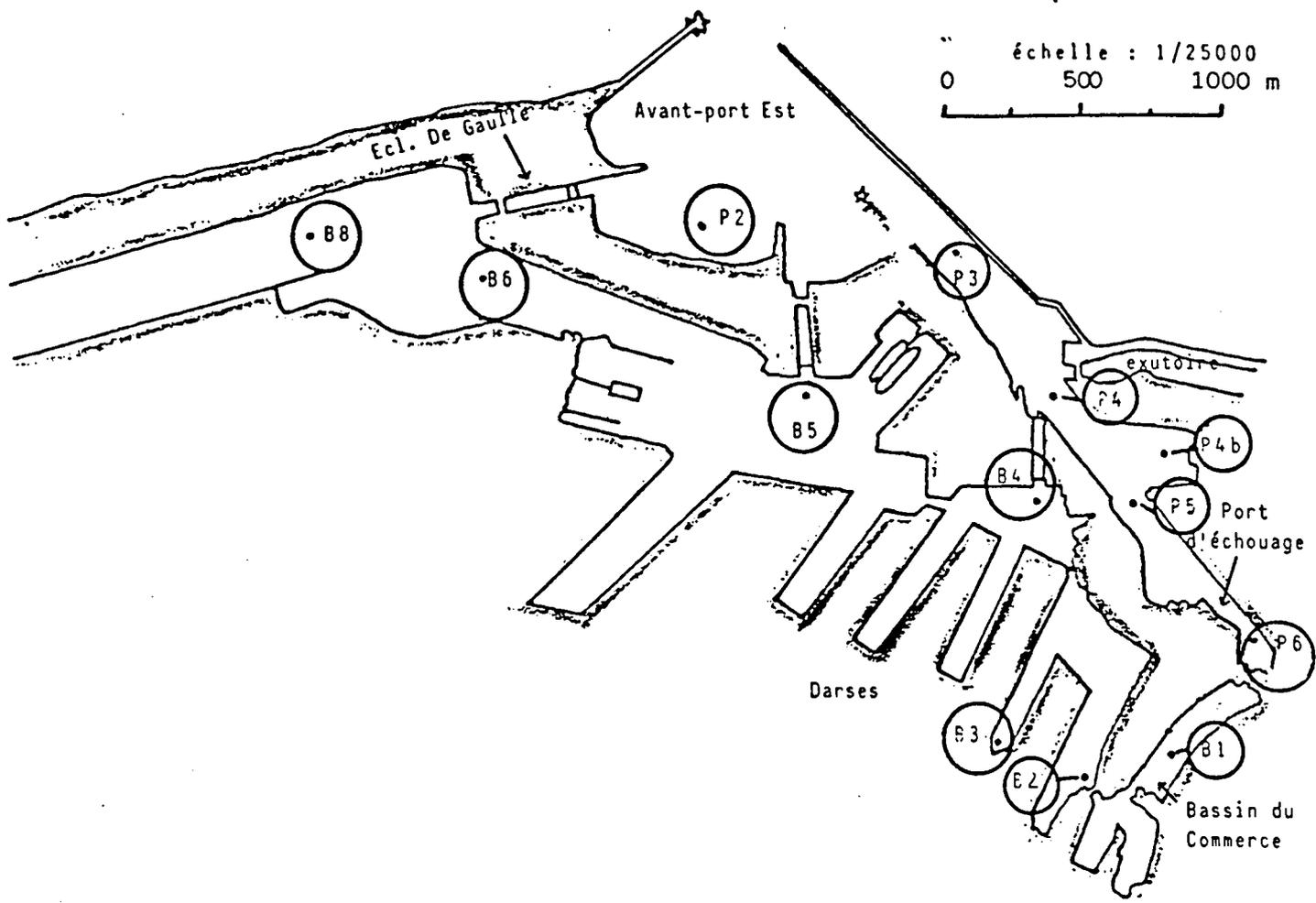


Fig. 10 : SITUATION DES POINTS DE PRELEVEMENT DE SEDIMENT
A DUNKERQUE

P1 à P6 : dans le port à marée
B1 à B8 : dans les bassins à flot



- 75 -
AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

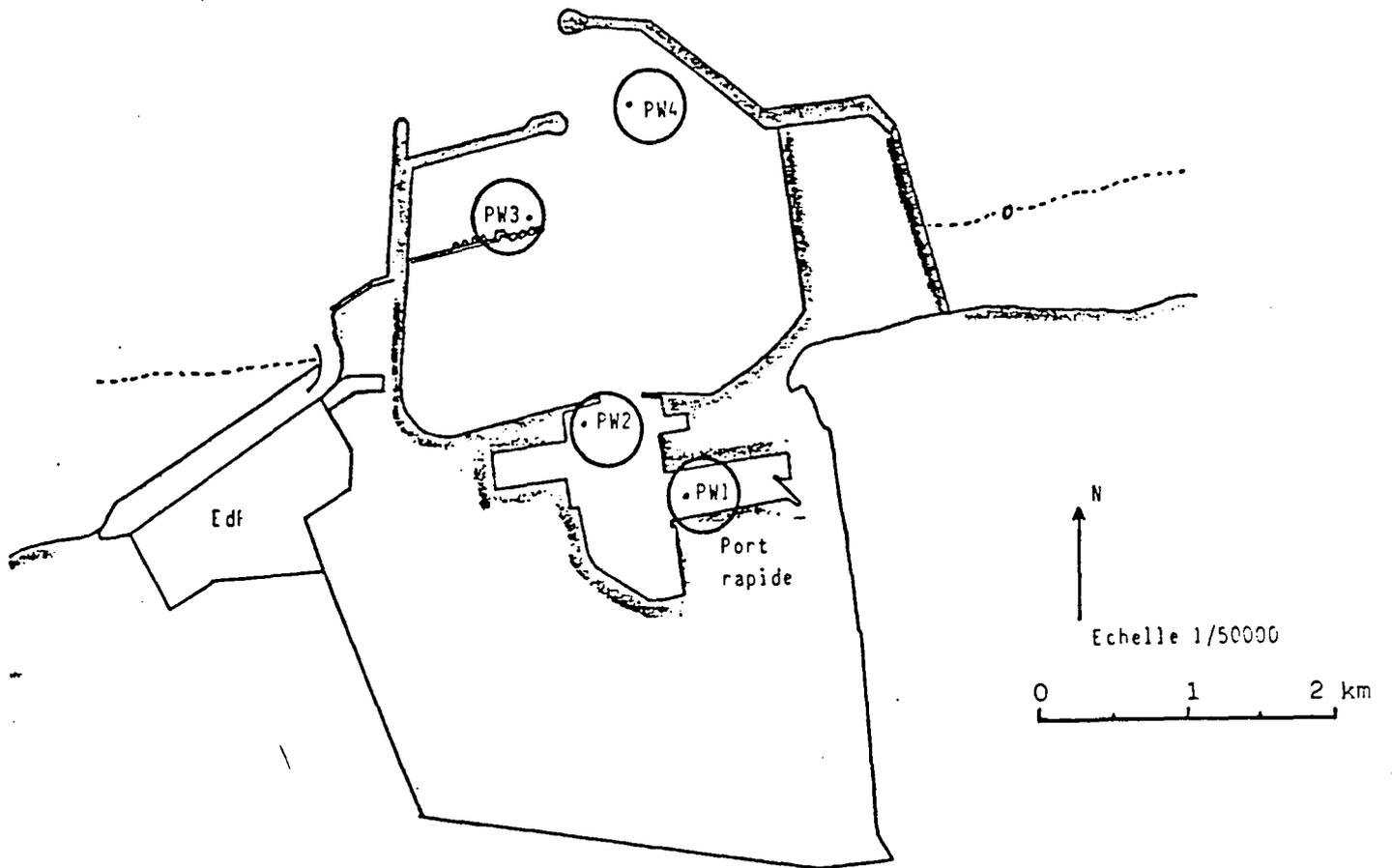


Fig. 11 : SITUATION DES POINTS DE PRELEVEMENT DE SEDIMENT



III.1.2. Analyses

III.1.2. a - Paramètres étudiés

Le chapitre II indique que les principaux contaminants de la zone sub-tidale éloignée sont le zinc, le cuivre, le plomb, le cadmium et le mercure. Ce sont ces métaux qui ont été analysés dans les sédiments portuaires.

Pour mieux caractériser les échantillons, le fer, l'aluminium, le manganèse et la perte au feu ont été déterminés.

Enfin suite aux remarques émises dans le paragraphe I.4.1, toutes les analyses ont été effectuées sur la fraction totale du sédiment, une granulométrie sommaire complétant la caractérisation de certains sédiments.

III.1.2. b - Méthodes d'analyses

- Granulométrie

Sur les sédiments dragués une analyse granulométrique sommaire a été réalisée par voie humide et sur tamis de 63, 100, 250 et 500 μm .

- Perte au feu à 550°C

- Analyse des métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, Fe, Mn et Al)

Excepté le fait que les minéralisations portent sur la fraction totale et non sur la fraction fine, les méthodes d'analyses de métaux sont en tout point les mêmes qu'au paragraphe II.1.2. b.

III.1.3 Résultats et Commentaires

L'ensemble des résultats des analyses figure en annexe 4,5 pour le port de Calais et en annexe 6,7 pour le port de Dunkerque sous forme de tableaux de chiffres et de cartes.

III.1.3. a - Commentaires généraux

Tant à Calais qu'à Dunkerque les sédiments prélevés dans le fond du port apparaissent comme des vases noires très souvent putrides et capables de dégager des quantités d'hydrogène sulfuré importantes.

Ces vases sont caractérisées par une importante teneur en fraction fine : environ 80 % de particules de taille inférieure à 63 µm (voir tableau 28).

Sédiment	< 63 µm	63-100 µm	100-250 µm	250 à 500 µm	> 500 µm
P3 porteur de Calais	75,89	2,21	17,23	4,28	0,38
P2 porteur de Dunkerque	81,87	3,38	14,38	0,30	0,08

Tableau 28 : Granulométrie sommaire en % de deux sédiments dragués respectivement à Calais et Dunkerque

Les teneurs en aluminium, fer et manganèse sont aussi élevées :

Al \approx 30 % ; Fe \approx 10000 mg/kg ; Mn \approx 300 mg/kg

La perte au feu est importante : environ 10 %; cependant il faut se garder d'assimiler en totalité cette perte au feu à la teneur en matière organique. En effet, les teneurs en fraction fine et aluminium révèlent la présence de minéraux argileux probablement nombreux, or la température de détermination de la perte au feu étant nettement supérieure à 400°C, on peut s'attendre à une augmentation de la perte au feu liée à la déshydratation des minéraux argileux (voit I.4.2). La perte au feu doit donc être complétée par une détermination des minéraux argileux pour permettre l'estimation de la concentration en matière organique.

En ce qui concerne les métaux, les vases portuaires montrent un pouvoir d'accumulation assez grand. Les teneurs métalliques sont variables selon la localisation mais parfois très élevées :

- A Calais le plomb varie de 40 à 3200 mg/kg et le cadmium de 0,2 à 16,8 mg/kg pour les sédiments P1 à P7.

- A Dunkerque le fer dépasse 20000 mg/kg au point B9, en face du quai minéralier et le cuivre approche 200 mg/kg dans le bassin du Commerce (B1, B2) réservé en partie aux bateaux de plaisance.

L'un des aspects de la variation des teneurs métalliques avec la localisation est montré par la décroissance de ces teneurs au fur et à mesure que l'on se rapproche de la sortie du port. Le cuivre, le zinc et le plomb illustrent bien ce phénomène à Calais (P7 → P1) et à Dunkerque (P6 → P2). Ceci doit être relié en particulier à la diminution du pourcentage de fines et à une transformation progressive des vases en sédiments plus "marins" vers la sortie du port.

III.1.3. b - Estimation des flux de métaux rejetés

Les flux de pollution dus aux dragages ont été calculés à partir des concentrations en métaux des sédiments portuaires et des quantités rejetées. Il ne s'agit là que d'une estimation car les volumes rejetés varient d'une année à l'autre et sont eux-mêmes estimés à partir du nombre de rotations et de la charge nominale (et pas toujours effective) des porteurs.

Les flux ont été calculés à partir des volumes de sédiments humides dragués dans chaque port. Chaque port est divisé en différents secteurs :

Calais - Chenal -----> P1
- Port et avant port ----> P2 à P7

Dunkerque - Port ouest ----> PW1, PW2, PW3, PW4
- Avant-port est -----> P2 à P6
- Bassins -----> B1 à B12

Pour chaque secteur d'un port, la concentration moyenne de chaque métal a été calculée puis multipliée par la masse de sédiment sec draguée, en prenant une densité moyenne (expérimentale) des vases humides de $1,3 \text{ T/m}^3$, et un taux de matière sèche moyen de 40 %.

Les volumes de sédiments, les masses de matières sèches, les concentrations moyennes des différents métaux, et les flux annuels de chaque métal sont regroupés dans le tableau 29 pour Calais et Dunkerque.

	CALAIS		DUNKERQUE			* T O T A L (BOULOGNE INCLUS)
	CHENAL	AV. P. et P.	PORT OUEST	AV.P.EST	BASSINS	
Volume de sédiments m ³ /an	77375	232125	2465000	1615000	170000	5065500
Masse de sédiments secs T/an	40235	120705	1281800	839800	88400	2634060
Concentration Cu g/T	9,2	59	16,3	45	95	79,5 T/an
Flux T/an	0,4	7,1	20,9	37,8	8,4	
Concentration Zn g/T	117	1857	128	321	867	782 T/an
Flux T/an	4,7	224	164	269	77	
Concentration Pb g/T	39	757	52	132	475	330 T/an
Flux T/an	1,6	91,4	67	111	42	
Concentration Cd g/T	0,19	4,84	0,45	0,96	2,53	2,4 T/an
Flux T/an	0,01	0,58	0,57	0,81	0,22	
Concentration Fe g/T	5628	9642	11400	12650	11579	30148 T/an
Flux T/an	226	1164	14612	10623	1023	
Concentration Mn g/t	121	225	218	236	291	587 T/an
Flux T/an	4,9	27,2	279	198	26	
Concentration Hg g/T	0,15	0,73	0,18	0,25	0,31	0,63 T/an
Flux T/an	0,006	0,09	0,23	0,21	0,03	

Tableau 29 : Rejets de sédiments et de métaux par les dragages des ports du Nord de la France

* les flux de métaux lourds rejetés à Boulogne et les volumes de sédiments dragués à Calais et Dunkerque ont été communiqués par le Service Maritime des ports de Boulogne-sur-Mer et Calais



Afin de donner une idée des rejets pour la région, on a cumulé les flux des ports de Dunkerque et de Calais avec ceux de Boulogne. Les flux de métaux lourds rejetés à Boulogne ainsi que les volumes de sédiments dragués à Calais et Dunkerque ont été communiqués par le Service Maritime des Ports de Boulogne-sur-Mer et de Calais.

Comparé aux apports de métaux sur le littoral Nord (I.2.2), le flux de métaux lourds lié aux dragages portuaires est considérable : 5 fois plus grand pour le cuivre ; 3,4 pour le zinc ; 5,6 pour le plomb. Mais, il ne s'agit là que de métaux potentiellement disponibles. En effet, les métaux sont liés aux particules de sédiments qui en outre peuvent être dispersées. D'où deux questions :

- le sédiment dragué est-il dispersé lors de son rejet, et dans quelle proportion ?
- quelle est la disponibilité des métaux pour l'environnement ?

III.2 ETUDE DE LA SEDIMENTATION D'UNE VASE

Les vases portuaires sont caractérisées, comme on l'a vu ci-dessus par une proportion importante de fraction fine susceptible de rester facilement en suspension, et d'être ainsi entraînée par les courants de marée loin de la zone de dépôt.

Dans le but d'apprécier la part de vase restant en suspension, le sédiment P4 bis du port de Dunkerque a subi un test de sédimentation au laboratoire.

III.2.1 Mode opératoire

Une masse déterminée de sédiment humide, préalablement homogénéisé est introduite au sommet d'un tube de verre de 10,2 cm de diamètre qui contient une colonne d'eau de mer de 1 m de hauteur. La base du tube est conique et prolongée par un robinet qui permet le prélèvement de la vase sédimentée à différents temps.

Cette expérience aboutit au tracé d'une courbe du pourcentage cumulé de sédiment déposé par rapport au temps (figure 12).

III.2.2 Résultats et discussion

La hauteur d'eau et les temps relevés lors des prélèvements permettent de calculer les vitesses de sédimentation des particules, et d'évaluer ainsi, par l'application de la loi de Stokes, le diamètre approximatif de ces particules (voir tableau 30).

La loi des Stokes a pour formule :

$$V_s = \frac{1}{18} g \frac{d^2}{\eta} (\rho_s - \rho_e)$$

avec d = diamètre des particules en cm

g = accélération de la pesanteur en cm/s²

η = viscosité dynamique de l'eau en Po

ρ_s = masse volumique des particules en g/cm³

ρ_e = masse volumique de l'eau en g/cm³

V_s = vitesse de sédimentation en cm/s

$$d^2 = \frac{18 \eta V_s}{g (\rho_s - \rho_e)}$$

ρ_s est calculé à partir de la densité moyenne des vases humides 1,3 g/cm³ et du taux de matières sèches moyen 40 %.

$$\rho_s = 2,175 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_e = 1,025 \text{ g/cm}^3$$

$$\eta = 10^{-2} \text{ Po}$$

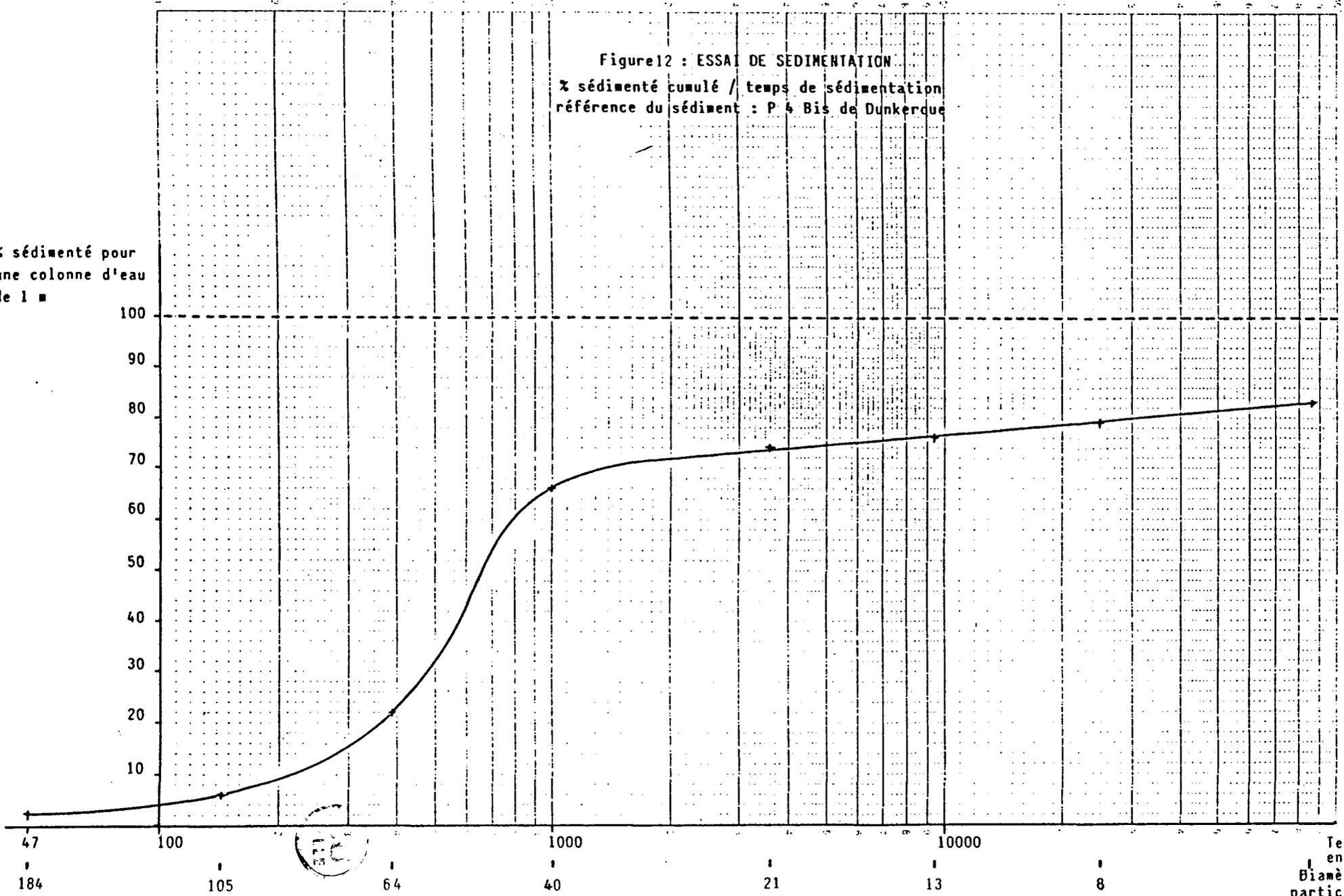
$$g = 981 \text{ cm/s}^2$$

t(s)	47	145	390	1000	3600	9400	25000	86000
d(μm)	184	105	64	40	21	13	8	4,4

Tableau 30 : Diamètres approximatifs des particules sédimentées en fonction du temps.

Figure 12 : ESSAI DE SEDIMENTATION
 X sédimenté cumulé / temps de sédimentation
 référence du sédiment : P 4 Bis de Dunkerque

X sédimenté pour
 une colonne d'eau
 de 1 m



Temps de sédimentation
 en s pour 1m d'eau
 Diamètre approximatif des
 particules en μm

L'examen de la courbe et des diamètres approximatifs des particules conduit aux commentaires suivants :

- 26 % des particules mettent plus d'une heure pour sédimenter dans une colonne d'eau de 1 m

- les particules de diamètre compris entre 64 μm et 40 μm représentent 44 % de la vase introduite, et séimentent en un temps maximum de 17 minutes et un temps moyen de 10 minutes.

Or les profondeurs rencontrées aux environs des zones de dépôts des sédiments dragués à Dunkerque atteignent 10 m. Le temps nécessaire à la sédimentation des particules de diamètre compris entre 64 et 40 μm serait 2 h 50 au maximum et 1 h 40 en moyenne. Pour les 26 % de particules plus petites, le temps de sédimentation serait de 10 h au minimum.

Evidemment ces calculs ne tiennent pas compte des turbulences du milieu naturel qui allongeraient encore le temps de sédimentation. Néanmoins, la dispersion des particules de vases est appréciable : pendant les 6 heures d'un demi-cycle de marée, avec un courant moyen de 2,5 km/h, les 26 % de particules en suspension peuvent parcourir 15 km.

Ces résultats sont confirmés par les prélèvements de sédiments réalisés un mois après rejet sur la zone de dépôt de Dunkerque. Il ne reste sur le fond sableux que quelques blocs de vase compactée par les bennes preneuses lors du dragage et ayant donc atteint rapidement le fond (13).

III.3. DISPONIBILITE DES METAUX LOURDS LIES AUX SEDIMENTS

Cette fois, l'objectif est d'étudier l'influence de différentes conditions d'oxydoréduction, en milieu marin, sur les diverses formes chimiques des métaux lourds zinc, cadmium, plomb, cuivre disponibles ou potentiellement disponibles dans un sédiment portuaire. Dans ce but, un schéma de minéralisations sélectives ou schéma de spéciation est utilisé pour analyser la fraction particulaire d'une suspension du sédiment dans l'eau de mer après un certains temps d'incubation à potentiel d'oxydoréduction E_{ENH} et pH fixés.

III.3.1. Prélèvement et caractérisation du sédiment choisi

Le sédiment choisi a été prélevé, avec une benne Birge Eckman à main, dans le port d'échouage de Dunkerque près du Point P6 le 21 Février 1983, et conservé dans un récipient en verre sous atmosphère d'azote à 4°C jusqu'à utilisation.

Avant incubation, le sédiment brut a fait l'objet de la détermination des paramètres suivants :

- Potentiel redox E/_{ENH}
- Humidité
- Granulométrie
- Minéraux argileux
- Aluminium
- Carbonates et Sulfures
- Perte au feu
- Carbone constituant les acides fulviques et humiques
- Azote
- Métaux lourds : Zinc, Cadmium, Plomb, Cuivre, Fer, Manganèse

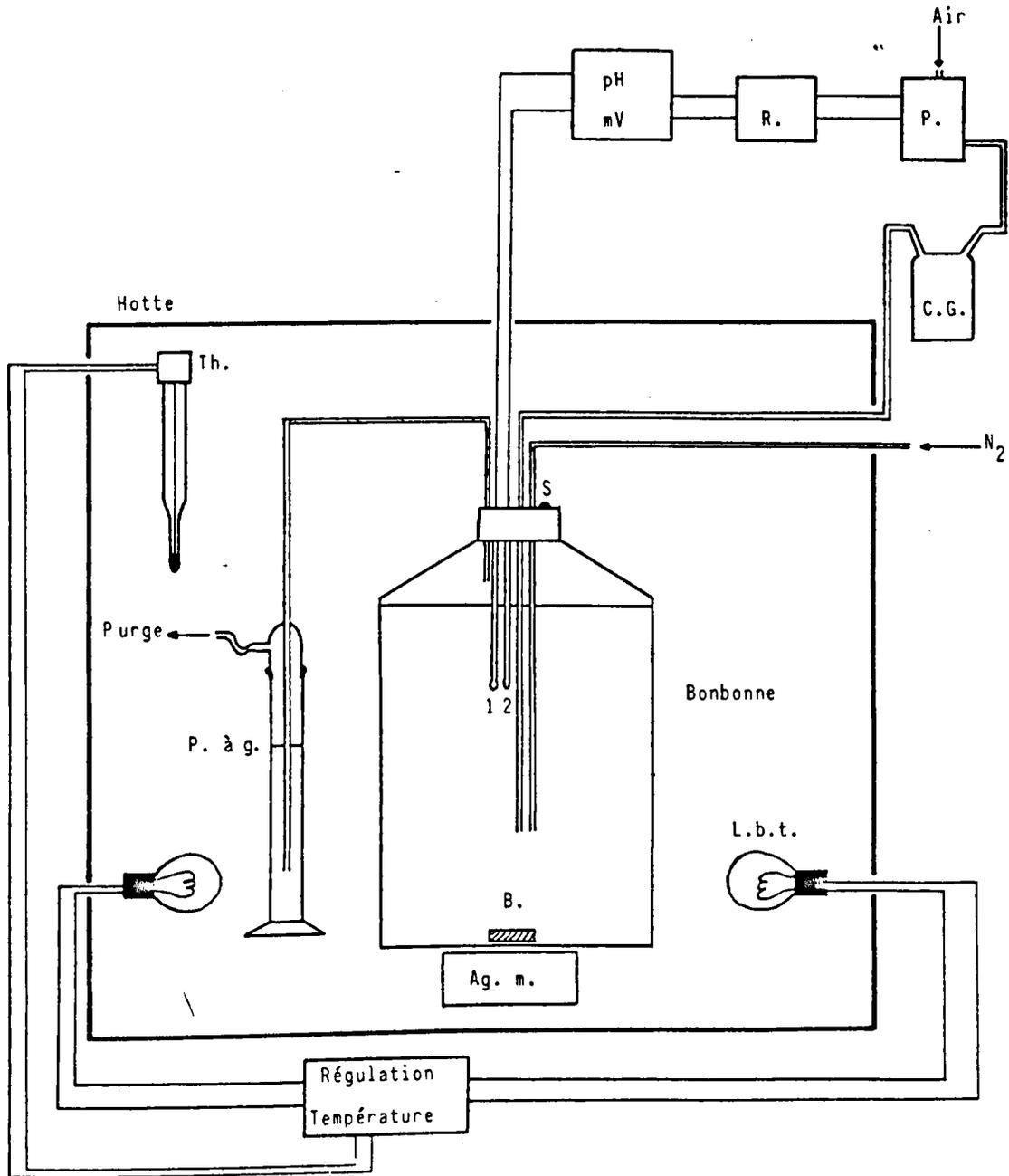
III.3.2 Incubation du sédiment (figure 13)

Une quantité déterminée de sédiment humide est introduite dans une bonbonne de verre de 5 l, et maintenue en suspension dans l'eau de mer par agitation à l'aide d'un barreau magnétique. La proportion volumique solide/eau est fixée à 1/10 pour un volume total de suspension de 4 l.

La bonbonne est obturée par un bouchon de caoutchouc qui est traversé par une électrode combinée Orion avec référence argent (+ 244 mV à 23°C) pour la lecture du potentiel, et par une électrode de mesure du pH, un septum et trois tubes de verre.

L'électrode indicatrice de potentiel est reliée à un voltmètre lui-même couplé à un circuit électrique qui commande le fonctionnement d'une pompe à air d'aquarium lorsque le potentiel redox de la suspension chute sous la valeur désirée. L'air est amené dans la suspension par l'un des tubes de verre. Un compteur de gaz permet de mesurer la quantité d'air consommée. Le pompe s'arrête dès que le potentiel désiré est atteint. Un deuxième tube permet un barbotage d'azote afin de purger l'excès d'oxygène présent au dessus de la surface en fin d'aération ou lors d'une fuite.

Sous atmosphère d'azote la tendance naturelle du sédiment est de devenir réducteur, donc une régulation du potentiel redox avec introduction d'air est suffisante pour revenir au même état d'oxydation.



Ag. m. Agitateur magnétique
B. Barreau magnétique
C.G. Compteur à gaz
L.b.t. Lampe basse tension
P. Pompe à air
P. à g. Piège à gaz

pH mV pH mètre, millivoltmètre
1. électrode pH
2. électrode combinée Orion (E/ENH)
R. Régulation de potentiel
S. Séptum
Th. Thermomètre à contact



Figure 13 : Dispositif utilisé pour l'incubation du sédiment avec régulation de potentiel rédox et de température.

Le troisième tube de verre évacue l'excédent de gaz dans un piège à pyrogallol.

Enfin le pH est régulé manuellement par l'introduction de soude ou d'acide chlorhydrique 1 N par le septum.

L'ensemble de cette installation exceptées la régulation et la pompe à air) est placé dans une hotte fermée et régulée en température à 23°C avec deux lampes à incandescence basse tension, et un thermomètre à contact.

Le sédiment est étudié pour deux potentiels imposés différents - 150 mV/_{ENH}, + 420 mV/_{ENH}, et un pH voisin de celui de l'eau de mer (pH 8). Ces conditions de potentiels et de pH correspondent tout à fait à des environnements naturels (figures 14 et 15).

L'eau de mer utilisée provient de l'avant-port ouest de Dunkerque. Sa composition se rapproche de celle de l'eau du site de dépôt. Elle est prélevée avant chaque incubation.

Après obtention du pH et du potentiel désirés, ce qui nécessite quelques semaines d'incubation, le sédiment est encore incubé pendant quelques jours avant d'être prélevé.

III.3.3. Traitements de la suspension incubée

La suspension de sédiment est prélevée et centrifugée sous atmosphère d'azote à 10000 tours/minute pendant 30 minutes pour séparer le sédiment et l'eau de mer.

L'eau est filtrée à 0,45 µm sous atmosphère d'azote puis acidifiée avec HCl Suprapur à pH < 2 avant de subir des analyses de métaux lourds et d'éléments majeurs.

Le culot de sédiment résultant de la centrifugation est lavé sous atmosphère d'azote par agitation dans de l'eau fraîchement distillée pendant 5 min. Cette nouvelle suspension est centrifugée à 10000 t/min pendant 30 min, puis filtrée à 0,45 µm sous azote. Le filtrat est récupéré et acidifié par HCl Suprapur, il constitue la fraction hydrosoluble du sédiment. Des essais préa

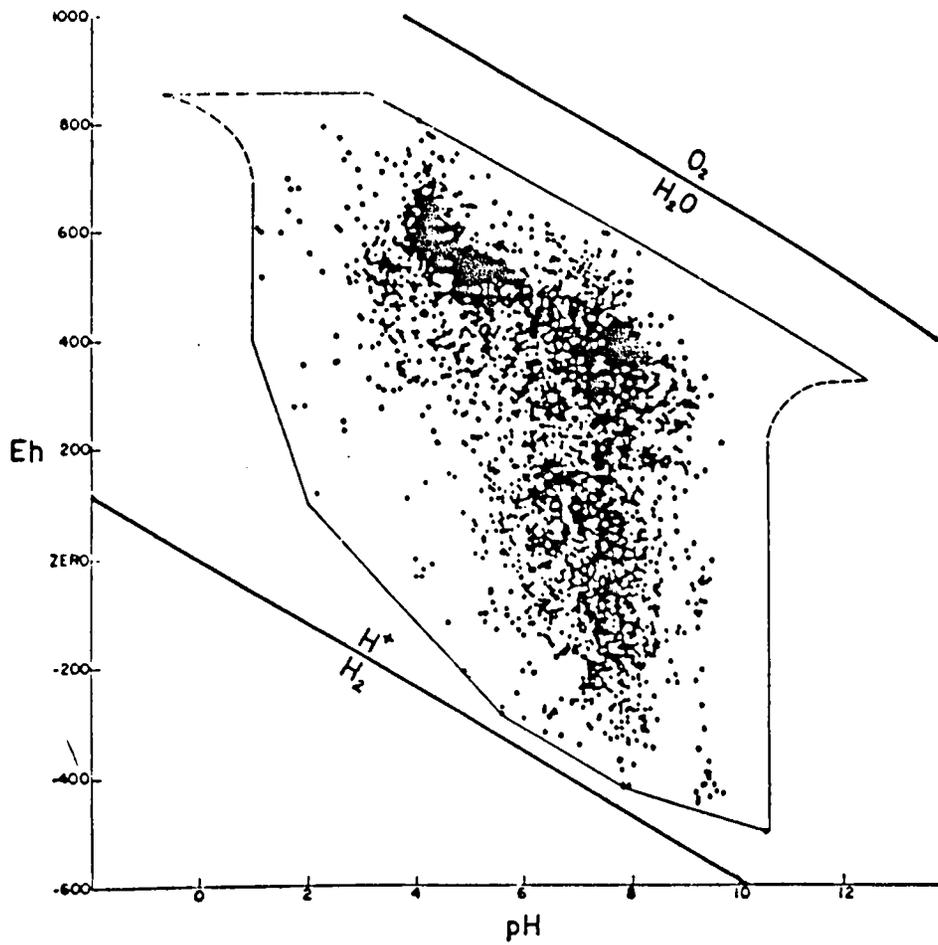


Figure 14 : Distribution des mesures de E_h -pH des environnements aqueux naturels d'après (95).



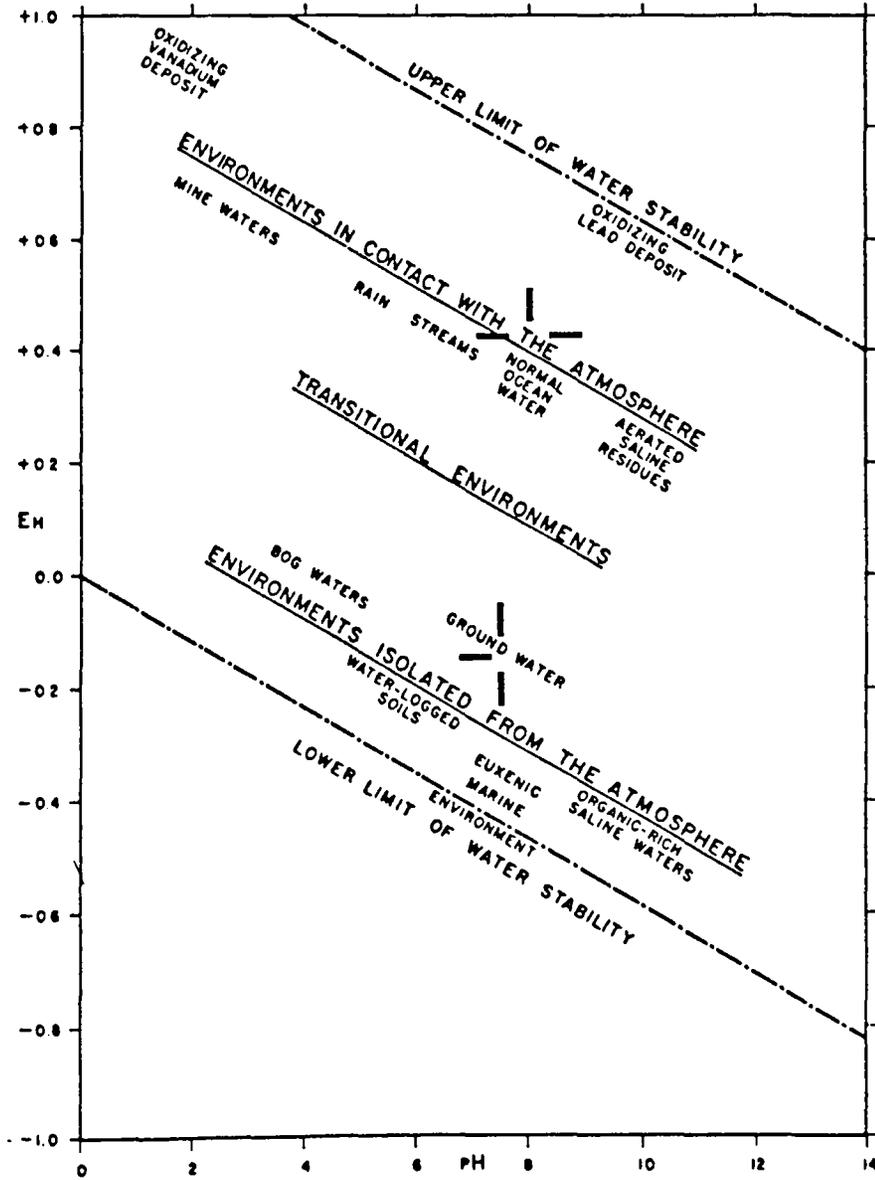


Figure 15 : Position approximative de quelques environnements naturels en fonction de E_h et pH d'après (95)

⊕ Positions des sédiments incubés



lables, de spéciation ont prouvé que ce lavage du sédiment est nécessaire. Outre le fait de récupérer les composés organiques solubles dans l'eau et susceptibles d'être associés à des métaux, c'est surtout la diminution de la charge saline (NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2) qui est recherchée. En effet il faut éliminer le sodium parce qu'il est particulièrement gênant par l'interférence qu'il provoque lors du dosage des métaux en spectrophotométrie d'absorption atomique.

Après ces traitements, les eaux et le sédiment incubés sont prêts à subir les analyses dont les méthodes sont décrites ci-dessous.

III.3.4 Méthodes d'analyses

III.3.4. a - Analyses des sédiments

- Potentiel d'oxydoréduction E/ENH

Pour le sédiment, il est mesuré avec une électrode combinée Orion (référence Ag : + 244 mV) enfoncée de 10 mm dans le sédiment (73) et laissée 5 minutes pour équilibre avant lecture.

- Granulométrie

Elle est réalisée dans un premier temps par voie humide sur tamis inox 500, 250, 100, 63 μm .

Elle est ensuite complétée par une analyse granulométrique plus fine au sédimentographe pour évaluer les fractions silt (2 à 63 μm) et argile (< 2 μm).

- Minéraux argileux

Ils sont déterminés par diffraction aux rayons X (Laboratoire de Sédimentologie et Géochimie de USTL).

- Aluminium voir paragraphe III.1.2. b-

- Carbonates et sulfures

Le principe du dosage des carbonates et des sulfures consiste à mesurer les concentrations de H_2S et CO_2 dégagés dans un flacon sous vide, par l'action de HCl sur une masse déterminée de sédiment humide.

Mode opératoire

Une masse de 0,5 à 1 g de sédiment humide est placée dans un flacon haloforme avec quelques billes de verre (agitation). Le flacon est ensuite bouché sous vide, et le bouchon serti.

On ajoute 2 ml de HCl 2N à l'aide d'une seringue.

La réaction se produit sous vide avec un légère agitation. Avant de prélever les gaz, on rétablit la pression atmosphérique dans le flacon à l'aide d'une aiguille de seringue.

Pour l'analyse, 100 μ l de gaz sont prélevés et injectés dans le chromatographe suivant :

- Intersmat I.G.C 12 M avec colonne Porapakq \varnothing 1/8" x 5 m, $\theta = 90^\circ C$
- Détecteur catharomètre courant de cellule 220 mA, $\theta = 90^\circ C$
- gaz vecteur : hydrogène 45 ml/mn

L'étalonnage est réalisé avec du CO_2 en bouteille (volume injecté : 5 à 80 μ l) et avec du H_2S produit en flacon par l'action de HCl concentré sur Na_2S sous pression atmosphérique.

- Perte au feu à $550^\circ C$

- Azote (méthode Kjeldahl)

L'échantillon de vase séchée et finement broyée (environ 3 g) est chauffé en présence d'acide sulfurique concentré. Les matières organiques azotées sont transformées en ammoniacque, fixé sous forme de sulfate d'ammonium $SO_4 (NH_4)_2$. La transformation nécessite l'emploi d'un catalyseur ($CuSO_4 + K_2C_2O_4$). L'ammoniacque est déplacé en milieu très basique (soude concentrée 15 N) par distillation et entrainement de vapeurs recueillies dans une solution d'acide borique (3,5 %). On dose par H_2SO_4 titré N/50. L'indicateur utilisé est un mélange de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol dans l'alcool.

- Carbone des acides fulviques et humiques

. Minéralisation : Environ 10 g de sédiment humide sont agités avec 100 ml de NaOH 0,5 M pendant 2 h. Puis une centrifugation à 5000 t/min pendant 15 mn sépare la phase liquide du culot de sédiment. La solution obtenue est acidifiée à $\text{pH} < 2$ par HCl 2 N et, centrifugée à basse température pour favoriser la précipitation des acides humiques et récupérer la phase liquide qui contient les acides fulviques. Le culot d'acides humiques est remis en solution par 50 ml de NaOH 0,5 M.

. Dosage du carbone : par analyseur TCM 400 IP Carlo Erba

- Métaux lourds

Le zinc, le cadmium, le plomb, le cuivre, le fer et le manganèse sont dosés selon des méthodes déjà décrites au paragraphe III.1.2. b

- Minéralisations sélectives (spéciation)

Ces minéralisations sélectives ont pour but de fractionner le sédiment en différentes phases caractéristiques qui subissent chacune une analyse de métaux lourds selon la méthode décrite précédemment.

Compte tenu des schémas de spéciation existants et des critiques formulées à leur sujet (paragraphe I, 4, 3), le schéma de Nembrini G.P. (86) est retenu parce qu'il réalise un bon compromis entre une bonne spécificité déjà éprouvée sur des sédiments marins et un temps d'exécution relativement court (tableau 31).

Fraction extraite	Modes opératoires pour 1 g de sédiment sec
I Echangeable à pH 8	1 M NH_4OAc (10 ml), pH 8, 1 h, 20°C agitation continue
II Carbonate + échangeable à pH 5	1 M NaOAc (20 ml), pH 5 avec HOAC, 5 h, 20°C, agitation continue
III Fe - Mn oxydes	0,04 M NH_2OH , HCl dans 25 % (V/V) HOAC (20 ml) 6 h, 96°C, agitation intermittente
IV Matière organique Sulfures	0,02 M HNO_3 (5 ml) + 30 % H_2O_2 (5 ml), pH 2, 2 h, 85°C, agitation intermittente ; puis 30 % H_2O_2 (5 ml), pH 2, 3 h, 85°C, agitation intermittente ; puis 3,2 M NH_4OAc dans 20 % (V/V) HNO_3 (10 ml), 0,5 h, 20°C, agitation continue
V Résiduel	HNO_3 (conc) (20 ml), 4 h, 120°C

Tableau 31 : Schéma de minéralisations sélectives de Nembrini G P. (86) modifié (OAc est utilisé comme abréviation pour CH_3COO^-)

Le schéma de Nembrini G.P. est cependant légèrement modifié pour la première minéralisation. En effet, pour éviter une attaque partielle des carbonates avant la deuxième minéralisation (29) (88), le pH de l'acétate d'ammonium 1 M est fixé à 8 au lieu de 7 par appoint d'ammoniaque.

En outre, pour compléter les modes opératoires, il faut préciser que chaque minéralisation se termine par une centrifugation puis une filtration de la phase liquide sur papier Whatman 2V. Le minéralisat est conservé, en vue de l'analyse des métaux lourds, dans un flacon de polyéthylène après avoir été acidifié à $\text{pH} < 2$ avec HNO_3 Suprapur.

Le culot de centrifugation est rincé avec de l'eau distillée, centrifugé puis conservé sous azote jusqu'à la minéralisation suivante.

III.3.4. b - Analyses des eaux

- Métaux dissous

. les eaux de mer témoin, et incubées, après filtration et acidification par HCl, sont minéralisées pendant une nuit aux rayons ultraviolets (185 et 254 nm) afin de doser les métaux Cd, Cu, Pb, Zn en polarographie impulsionnelle à redissolution anodique (DPASV ; appareillage PAR 174 + SMD 103 + AEC M315 A).

. la fraction hydrosoluble filtrée et acidifiée est analysée en absorption atomique pour Zn, Cd, Pb, Cu, Mn et Fe de la même manière que les minéralisations du sédiment (Voir III.3.4. a).

- Éléments majeurs

L'eau de mer incubée et la fraction hydrosoluble font l'objet d'un dosage par analyseur Technicon pour les éléments suivants :

- . calcium, sodium, potassium
- . chlorure, sulfate, silice
- . nitrite, nitrate, ammoniacque, azote

- Carbone organique dissous

Il est analysé dans l'eau de mer incubée et la fraction hydrosoluble par un analyseur TCM 400/p Carlo Erba.

III.3.5 Résultats

III.3.5. a - Description du sédiment choisi

Les caractéristiques physiques et chimiques du sédiment brut choisi pour être incubé à différents potentiels sont rassemblées dans le tableau 32 (% , g/kg et mg/kg se réfèrent à la masse sèche du sédiment).

<u>Potentiel redox</u> E/ENH	- 56 mV		
<u>Humidité</u>	69,94 %	. <u>Sulfures</u> (en S ²⁻)	0,47 %
<u>Granulométrie</u>			
. > 500 µm	1,44 %	. <u>Carbonates</u> (en CO ₃ ²⁻)	16,16 %
. 500-250 µm	1,75 %	. <u>Azote</u> (en N)	0,42 %
. 250-100 µm	8,32 %	. <u>Perte au feu</u>	11,38 %
. 100-63 µm	2,16 %	. <u>Carbone des acides</u>	
. <63 µm	86,33 %	<u>fulviques</u>	2,23 g/kg
limon 63-2 µm	47,48 %	. <u>Carbone des acides</u>	
		<u>humiques</u>	1,05 g/kg
argile <2 µm	38,85 %		
		. <u>Métaux lourds</u>	
<u>Minéraux argileux</u>		. Zn	650 mg/kg
. Chlorite	5 %	. Cd	1,88 mg/kg
. Illite	25 %	. Pb	135 mg/kg
. Interstratifiés irréguliers	10 %	. Cu	210 mg/kg
illite vermiculite		. Mn	240 mg/kg
illite smectite		. Fe	16600 mg/kg
. Interstratifiés irréguliers	10 %		
chlorite vermiculite		. <u>Aluminium</u>	2,2 %
chlorite smectite			
. smectite	35 %		
. kaolinite	15 %		



Tableau 32 : Caractéristiques physiques et chimiques du sédiment de Dunkerque choisi pour l'étude de la disponibilité des métaux lourds.

Ce sédiment a l'aspect, d'une vase noire modérément réductrice (E/ENH = - 56 mV) qui dégage une forte odeur de sulfure d'hydrogène (sulfures = 0,47 % de S²⁻). Il comprend une fraction fine importante (86,33 %) dont près de la moitié, sous forme d'argiles. Cette forte teneur de minéraux argileux augmente la perte au feu dans une proportion que l'on peut estimer, en se référant au pourcentage moyen d'eau des argiles. Dankers N. (79) considère que l'eau représente 9 % de la fraction argileuse.

Le sédiment de Dunkerque contient 38,85 % d'argiles donc leur déshydratation totale augmente la perte au feu à 550°C d'environ 3,5 %.

En supposant que les carbonates ne soient pas détruits puisque la température ne dépasse pas 550°C, la perte au feu corrigée de 7,9 % pourrait être assimilée à la matière organique du sédiment. Or le dosage des carbonates avant et après perte au feu à 550°C révèle une disparition d'environ 40 % de la teneur en carbonate du sédiment, soit une contribution à la perte au feu de 6,5 %.

Finalement, la perte au feu à 550°C qui correspond effectivement à la matière organique se réduit à 1,4 %.

Parmi cette matière organique, les acides fulviques et humiques représentent une part que l'on peut aussi évaluer. Selon Buffe J.A.E (94), les acides fulviques contiennent 42 à 52 % de carbone et les acides humiques 55 à 60 % de carbone. Ceci permet avec les teneurs en carbone fulvique et humique du tableau 32 de calculer les teneurs en acides fulviques [Ac.F.] et en acides humiques [Ac.H.] du sédiment de Dunkerque :

- [Ac. F.] = 4,7 g/kg de sédiment sec
- [Ac. H.] = 1,8 g/kg de sédiment sec

Ce qui donne une teneur totale de matières humiques de 6,5 g/kg de sédiment sec. Cette teneur correspond en fait à 46 % de la matière organique représentée par la perte au feu corrigée. Ce pourcentage est voisin des valeurs rencontrées dans la littérature (65) (voir paragraphe I.3.3. c).

En ce qui concerne les métaux lourds, le sédiment ne présente pas de particularité bien nette, les teneurs métalliques sont en accord avec les teneurs moyennes de Dunkerque Est et Centre du tableau 29. La teneur en plomb est un peu inférieure à la moyenne alors que la teneur en fer est au contraire légèrement supérieure à la moyenne.

III.3.5. b - l'eau des suspensions après incubation

Dans un premier temps, on va considérer l'eau de mer résultant des incubations à - 150 et + 420 mV ainsi que la fraction hydrosoluble dont les compositions respectives en éléments majeurs figurent dans le tableau 33.

	INCUBATION à $E/E_{NH^+} = -150$ mV		INCUBATION à $E/E_{NH^+} = +420$ mV	
	Eau de Mer incubée	Fraction hydrosoluble	Eau de Mer incubée	Fraction Hydrosoluble
Volume total en ml	3800	280	3600	280
Ca ²⁺ en mg/l	460	12	680	12
Na ⁺ en mg/l	10396	460	11500	276
K ⁺ en mg/l	410,5	28,9	488,7	15
Cl ⁻ en mg/l	18000	740	19000	440
SO ₄ ²⁻ en mg/l	2400	55	3600	73,5
NO ₃ ⁻ en mg de NO ₃ ⁻ /l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
NO ₂ ⁻ en mg de NO ₂ ⁻ /l	0,14	0,05	36,8	0,83
NH ₄ ⁺ en mg de NH ₄ ⁺ /l	12,8	1,0	1,3	0,1
* COT en mg de C/l	6,3	4,5	17,7	2,5
** CIT en mg de C/l	75,9	7,8	15,4	3,9

Tableau 33 : Composition en éléments majeurs des eaux de mer incubées et des fractions hydrosolubles correspondantes

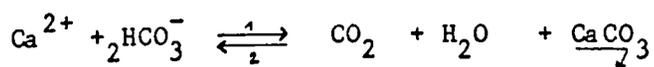
\ *C.O.T : carbone organique total ;
 ** C.I.T. : carbone inorganique total



Quand le potentiel croît l'eau de mer voit ses concentrations en sulfate et nitrite augmenter alors que la concentration en ammoniacque diminue. Il n'y a pas d'évolution perceptible de la concentration en nitrate. Ces différentes évolutions correspondent cependant tout à fait à une oxydation du milieu et en particulier :

- oxydation des sulfures du sédiment en sulfates solubles
- oxydation de l'ammoniacque en nitrites

De même que l'ammoniacque, le carbone inorganique C.I.T. diminue quand le potentiel redox augmente. Ceci résulte d'un autre phénomène à savoir l'élimination du CO_2 par l'aération importante nécessaire à la régulation du potentiel oxydant. Il y a en effet déplacement de l'équilibre suivant dans le sens n°1 :



Conjointement il y a augmentation du carbonate de calcium (voir sédiments).

Pour l'augmentation du C.O.T, il semblerait que la seule explication envisageable soit une prolifération de microorganismes due à l'aération prolongée de la suspension.

A noter que l'eau de mer utilisée dans chaque incubation n'est pas la même, elle a été prélevée à deux moments différents. Il s'ensuit que la composition en éléments majeurs (Ca, Na, etc) peut différer légèrement.

Pour la fraction hydrosoluble, on remarque les mêmes évolutions que pour l'eau de mer incubée, mais les concentrations sont nettement inférieures excepté pour le C.O.T. En effet les valeurs du C.O.T de l'eau de mer incubée à potentiel réducteur et de la fraction hydrosoluble correspondante ne diffèrent que de 30 % environ.

Les concentrations des métaux dans l'eau de mer avant et après incubation, leurs teneurs (en mg/kg de sédiment sec) dans la fraction hydrosoluble et dans les différentes fractions des sédiments réducteur et oxydant sont consignées dans le tableau 34.

REFERENCE		Suspension de sédiment incubée à $E/ENH = -150$ mV pH = 7,55						Suspension de sédiment incubée à $E/ENH = 420$ mV pH = 8						
		Unite	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe	Zn	Cd	Pb	Cu	Mn	Fe
EAUX	Eau de mer	µg/l	226,0	0,37	1,4	3,4			3,7	0,28	0,4	1,2		
	Eau de mer incubée	µg/l	14,0	1,90	12,0	13,3			67,0	8,00	8,4	44,3		
SEDIMENTS	Fraction Hydrosoluble	mg/kg	0,47	<0,02	<0,04	0,13	0,43	2,56	0,73	<0,02	<0,04	0,59	<0,45	6,40
	Fraction Echangeable à pH 8	mg/kg	0,39	<0,02	<0,04	0,02	3,56	0,95	22,9	0,12	<0,04	4,83	0,51	0,17
	Fraction Carbonates et échangeables à pH 5	mg/kg	17,6	<0,02	1,14	0,16	104	5114	401	1,31	38,4	36,7	140	161
	Fraction Fe-Mn Oxydes	mg/kg	435	1,40	86,1	0,92	33,8	3474	199	0,36	67,6	0,99	39,5	9721
	Fraction Matières organiques et Sulfures	mg/kg	121	0,61	33,9	103	24,7	2797	55,1	0,33	49,1	102	34,7	3691
	Fraction Résiduelle	mg/kg	22,8	0,03	12,6	20,5	25,1	8052	29,4	0,04	28,6	26,9	34,3	11974
	Somme des Fractions	mg/kg	597,3	2,04	134	124	192	19440	708	2,16	184	172	249	25554
Fraction totale	mg/kg	625	2,25	160	140	230	19500	683	1,80	171	145	238	19250	

Tableau 34 : Résultats des analyses de métaux lourds dans les suspensions de sédiments incubées à - 150 mV et + 420 mV



Pour l'eau de mer, l'examen de ce tableau impose une première remarque l'eau de mer utilisée pour l'incubation à potentiel - 150 mV présente une forte concentration en zinc. Celle-ci résulte, en fait, d'une contamination par la pompe qui alimente le réseau d'eau de mer du laboratoire de l'antenne * de l'Institut Pasteur de Lille. Aussi pour l'essai suivant l'eau a-t-elle été prélevée manuellement.

Par conséquent, la diminution de la concentration en zinc de l'eau de mer après incubation à - 150 mV n'est due qu'à la très forte concentration initiale, et correspond à un réajustement de l'équilibre entre le zinc dissous et le zinc captif du sédiment.

En général, l'eau de mer apparaît enrichie en métaux lourds après incubation à potentiel réducteur et à potentiel oxydant mais d'avantage à potentiel oxydant. En effet le rapport des concentrations métalliques.

	<u>[métal de l'eau de mer incubée + 420 mV]</u>
	[métal de l'eau de mer avant incubation à + 420 mV]
R	-----
	<u>[métal de l'eau de mer incubée à - 150 mV]</u>
	[métal de l'eau de mer avant incubation à - 150 mV]



permet d'évaluer l'enrichissement en métaux lourds de l'eau de mer incubée à 420 mV par rapport à celui de l'eau incubée à - 150 mV. R vaut respectivement pour Cd, Pb et Cu 6,7 ; 2,6 ; 12.

III.3.5. c - Les sédiments après incubation

Comme annoncé ci-dessus, les résultats des analyses de métaux dans les différentes fractions des sédiments figurent dans le tableau 34. En complément de ces données, quelques caractéristiques des sédiments sont rappelées dans le tableau 35.

* L'antenne de l'Institut Pasteur de Lille est située près de l'avant port Ouest de Dunkerque

	Sédiment réducteur	Sédiment oxydant
E/ ENH	- 150 m V	+ 420 mV
pH	7,55	8,00
S ²⁻	0,54 %	0,00 %
CO ₃ ²⁻	20,21 %	19,86 %

Tableau 35 : Quelques caractéristiques des sédiments incubés
% / masse de sédiment sec

La figure 16 représente sous forme d'histogrammes le pourcentage de chaque métal associé aux différentes fractions du sédiment. Elle comporte aussi la concentration totale de chaque métal exprimée en pour cent de la somme des concentrations partielles issues de la spéciation.

Concentration totale et somme des concentrations partielles

Pour chaque métal, ces deux concentrations totales théoriquement égales montrent des écarts qui s'expliquent :

- d'une part par l'accumulation des erreurs expérimentales lors de la spéciation
- d'autre part par le fait que les attaques successives de la spéciation peuvent être plus efficaces que l'attaque totale du sédiment.

Remarque : le N.B.S. donne les concentrations totales des métaux dans ses sédiments de référence avec des pourcentages d'erreur variant de 3 à 15 % (tableau 21), donc voisins des écarts observés.

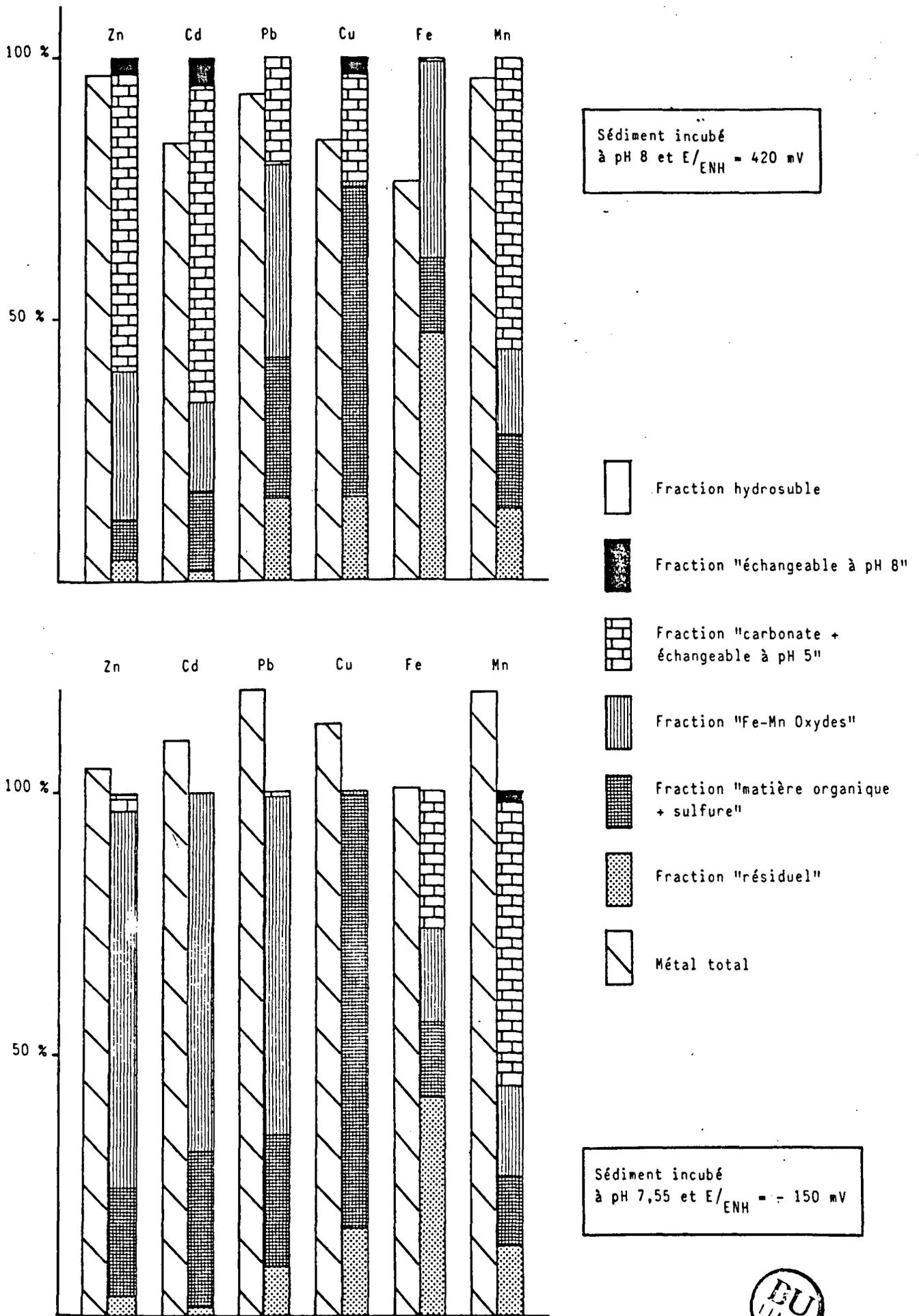


Figure 16 : Répartition des métaux lourds selon les différentes fractions de la spéciation.



Fer

Dans le sédiment réducteur on trouve environ 41 % du fer dans la fraction "résiduel". Le fer est quantitativement peu lié à la fraction "matière organique + sulfure". On le trouve sous forme d'oxyde et oxyhydroxyde mais surtout il est associé aux carbonates et à la phase échangeable à pH 5 pour 26 %.

Quand le potentiel augmente, l'évolution se traduit essentiellement par la disparition de la fraction associée aux carbonates au profit des formes oxyde et oxyhydroxyde.

Cette évolution du fer est prévisible à partir du diagramme $E/E_{ENH}/pH$ (figure 17). A pH 7,55 et $E/E_{ENH} = -150$ mV le fer est dans le domaine carbonate, si E/E_{ENH} augmente jusqu'à 420 mV et que le pH est ajusté à 8, le fer est sous forme $Fe(OH)_3$.

La fraction échangeable à pH 8 est un peu plus importante en milieu réducteur qu'en milieu oxydant, mais dans les deux cas, elle reste négligeable par rapport aux autres fractions y compris la fraction hydrosoluble (plus acide, donc plus riche en fer). En milieu réducteur, l'existence de la fraction échangeable à pH 8 peut être due à la formation d'un complexe du fer II avec l'ammoniaque présent dans le tampon acétate d'ammonium.

Manganèse

En milieu réducteur le manganèse présente une fraction échangeable relativement importante : 2 %. Cette fraction échangeable disparaît en milieu oxydant. En fait pour $E/E_{ENH} = -150$ mV et pH = 7,55, le manganèse est à l'état de Mn^{2+} (figure 18) donc ne peut être qu'adsorbé ou précipité avec un anion autre que S^{2-} , CO_3^{2-} ou OH^- . Quand le potentiel augmente jusqu'à 420 mV il y a formation de Mn_2O_3 .

Autre fait marquant, le manganèse est associé quel que soit le potentiel redox à la fraction carbonate pour environ 55 %. Ceci n'est pas incompatible avec la présence de Mn^{2+} , en effet Martin L. Franklin (96) rappelle l'association fréquente de Mn^{2+} au carbonate de calcium des sédiments réducteurs. Et il ajoute que cette association ne résulterait pas d'une interaction entre le manganèse et la surface de la calcite selon trois étapes (adsorption rapide,

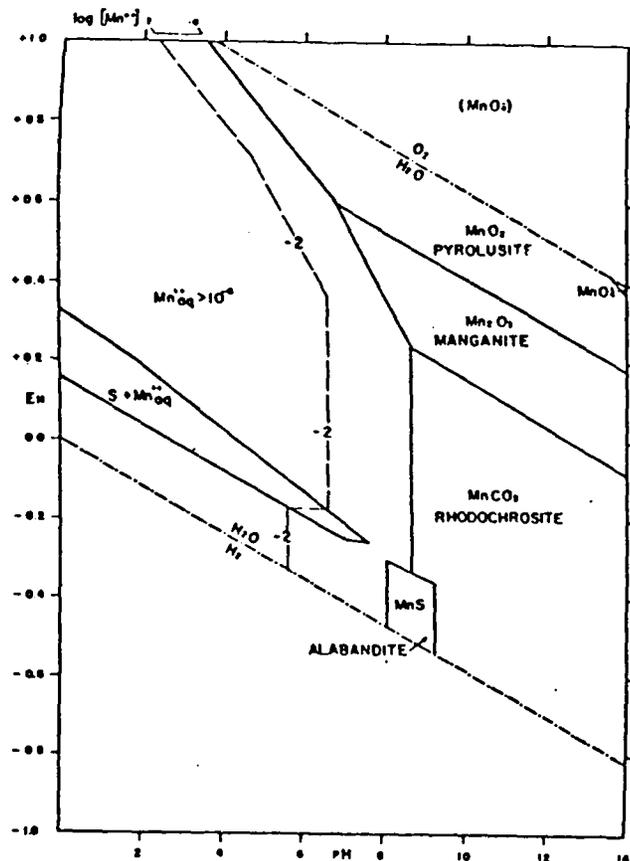


Figure 13 : Domaines de stabilité de quelques composés du manganèse dans l'eau à 25°C et sous une pression de 1 atm. en fonction de E_h et pH, selon (95). Soufre total dissous = 10^{-1} M, $P_{CO_2} = 10^{-4}$.

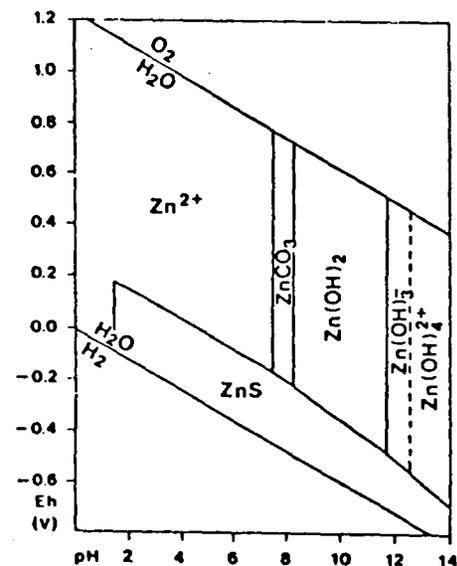


Figure 19 : Domaines de stabilité de quelques composés du zinc dans l'eau à 25°C et sous une pression totale de 1 atm. en fonction de E_h et pH selon (1). Zinc dissous = 10^{-5} M, Soufre et dioxyde de carbone dissous = 10^{-3} M.

"nucléation", croissance du cristal) comme dans les solutions diluées. En milieu marin, Mg^{2+} entrerait en compétition avec Mn^{2+} pour les sites d'adsorption de la calcite et empêcherait la "nucléation" de $MnCO_3$. Ce qui aboutirait à la formation d'un composé mixte Mn-Calcite à la surface de la calcite.

Les fractions "oxydes", "matières organiques" et "résiduel" ne montrent pas d'évolution quand $E/_{ENH}$ change.

Zinc

Environ 73 % du zinc se trouvent associés à la fraction "oxydes de fer et manganèse" et 20 % seulement à la fraction "matière organique et sulfure" pour $E/_{ENH} = -150$ mV. A priori, en milieu réducteur, la situation devrait être inverse. D'autant que d'après le pH et le potentiel redox, le zinc est associé aux sulfures essentiellement (figure 19).

A partir de cette remarque, on peut se demander si les sulfures ne sont pas détruits par l'extraction de la fraction "Fe-Mn Oxydes".

Des dosages de sulfures sur le sédiment réducteur avant et après extraction de la fraction "Fe-Mn Oxydes" par le mélange 0,04 M NH_2OH , HCl + 25 % HOAc pendant 2 h 30 mn à 96°C montrent que les sulfures ont disparu (tableau 36).

	Sédiment avant extraction de la fraction "Fe - Mn Oxydes"	Sédiment après extraction de la fraction "Fe - Mn Oxydes"
Sulfures	0,54 % de S^{2-}	0,00 % de S^{2-}

Tableau 36 : Dosage de sulfure dans le sédiment réducteur après extraction avec le réactif "Fe - Mn Oxydes"

Afin de vérifier que seule cette extraction est en cause, les sulfures ont été dosés, avant et après extraction de la fraction "carbonates + échangeables à pH 5". Leur concentration reste inchangée.

En milieu oxydant, la fraction de zinc associé aux "oxydes" de fer et manganèse est considérablement diminuée au profit de la fraction "carbonate et échangeables à pH 5" qui comptabilise 57 % du zinc, modification prévisible par l'examen du diagramme (figure 19), si l'on suppose le zinc associé aux sulfures en milieu réducteur.

En outre, quasiment inexistantes en milieu réducteur, des espèces du zinc échangeables à pH 8 apparaissent en milieu oxydant, et mobilisent 3 % de ce métal, confirmant ainsi la tendance du sédiment à libérer du métal, fait déjà remarqué lors de l'examen de l'eau de mer incubée.

La fraction du zinc associé à la matière organique quant à elle, est fortement réduite, peut-être partiellement au profit de la fraction échangeable. Cette fraction échangeable est assez mal définie (82), et rend difficile le choix du réactif qui l'extraira, d'où un problème de sélectivité de la spéciation (voir III.3.5. e).

Cadmium

La répartition du cadmium entre les différentes fractions est tout à fait comparable à celle du zinc.

La fraction de cadmium liée aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse est prépondérante en milieu réducteur, environ 69 %, et elle supporte les mêmes remarques que le zinc à propos des sulfures.

30 % du cadmium contre 20 % du zinc sont extraits dans la fraction "matières organiques + sulfures".

Quand le milieu devient très oxydant, 61 % du cadmium s'associent aux carbonates, et deviennent échangeables à pH 5 aux dépens des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse, et de la matière organique.

Enfin conformément à la littérature (1), le cadmium s'avère très échangeable à pH 8 en milieu oxydant (~6 % du métal).

Plomb

Pour $E_{ENH} = -150$ mV, le plomb est à l'image du cadmium avec toutefois environ 9 % de plomb lié à la fraction "résiduel" contre 2 % pour le cadmium. Comme pour le zinc et le cadmium, c'est la fraction "oxydes de fer et manganèse" qui renferme le plus de plomb sans doute pour les mêmes raisons.

Pour $E_{ENH} = 420$ mV, le pourcentage de plomb lié à la matière organique reste en apparence inchangé 25 %. Mais la fraction "Fe-Mn Oxyde" cède environ 20 % du plomb à la fraction "Carbonates + échangeables à pH 5" tout en restant majoritaire.

Pour les deux potentiels, on ne décèle pas de plomb échangeable à pH 8. Ce constat est en accord avec les résultats de R.P. Gambrell (97) qui attribue l'apparition de plomb échangeable plutôt à une chute de pH qu'à un changement de potentiel redox.

Après cet examen des histogrammes, il apparaît que, mis à part la fraction "échangeable" à pH 8, le zinc, le cadmium et le plomb présentent des spéciations comparables. Le cuivre, du fait de sa grande affinité pour la matière organique, se présente différemment et fait donc l'objet d'une étude approfondie.

III.3.5. d - Le cuivre dans les sédiments

Les résultats de la spéciation du cuivre, représentés aussi par des histogrammes dans la figure 20, se résument aux trois points suivants :

- quel que soit le potentiel redox, comme on pouvait s'y attendre, la fraction "résiduel" contient 16 % du cuivre qui par ailleurs est très peu associé à la fraction "oxydes de fer et de manganèse" (1 % du métal total).

- ce qui caractérise le cuivre est qu'il est essentiellement associé à la fraction "matière organique + sulfure" : 83 % du métal total en milieu réducteur et 60 % en milieu oxydant.

- comme pour le zinc et le cadmium, il existe en milieu oxydant une fraction échangeable à pH 8 : elle renferme environ 3 % du cuivre total.

La spéciation ne permet pas d'une part de séparer le métal associé aux sulfures et le métal associé à la matière organique (I.4.3), et d'autre part de préciser la composition de la fraction échangeable.

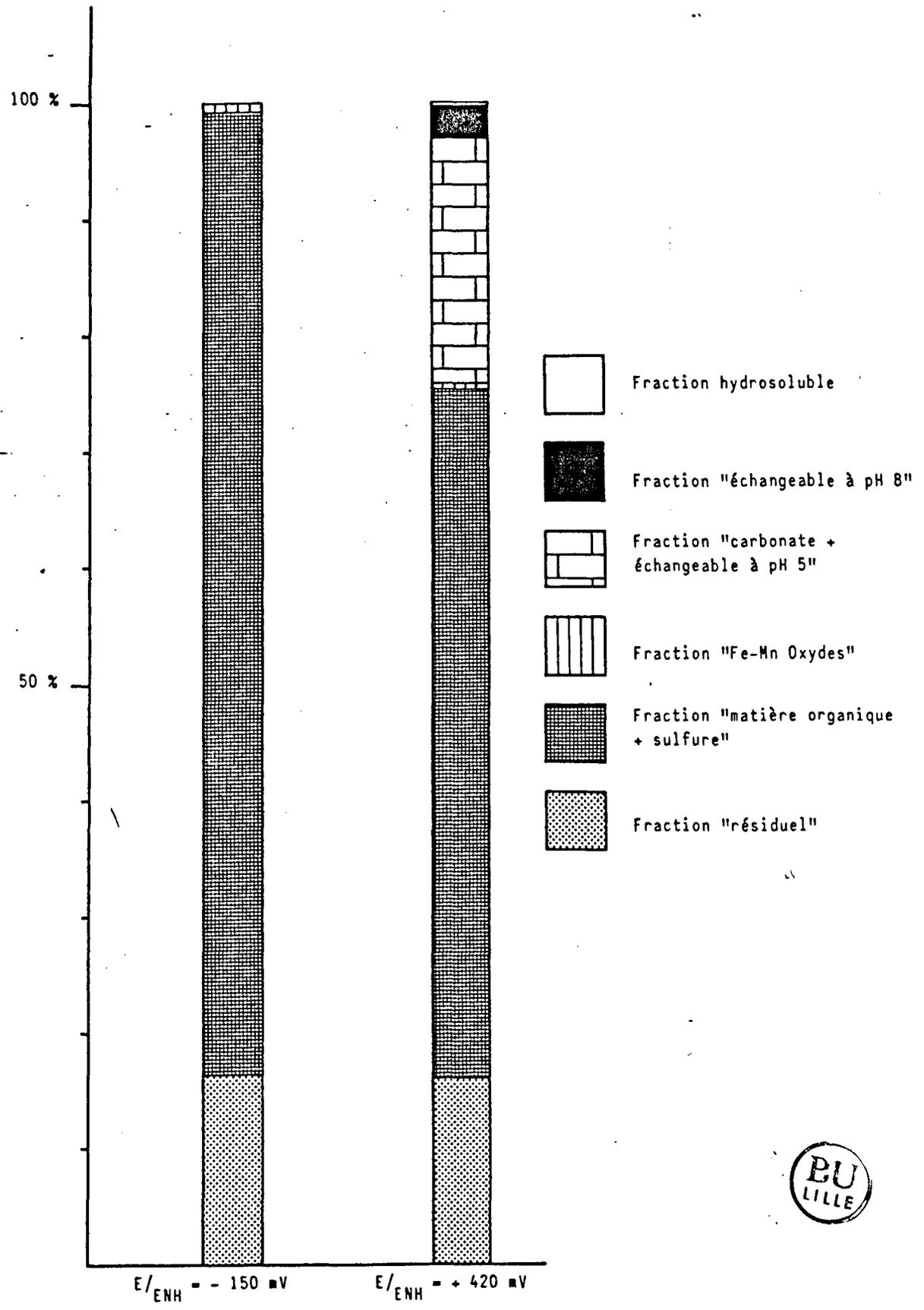


Figure 20 : Répartition du cuivre selon les différentes fractions de la spéciation pour $E/_{ENH} = -150 \text{ mV}$ et $+420 \text{ mV}$

Cependant, des informations complémentaires ont pu être obtenues pour combler ces deux lacunes de la méthode. En effet, comme les données de la littérature (constante de stabilité etc...) sont assez complètes, il a été possible de calculer les diagrammes de répartition des espèces dans lesquelles peut être engagé le cuivre, suivant les différentes conditions expérimentales rencontrées lors des incubations (pH, potentiel) ou lors des minéralisations sélectives (nature du réactif, pH...). Les calculs ont été effectués à l'aide d'un programme informatique dont le principe est donné dans l'annexe n° 8.

Ces tracés de diagramme sont avant tout destinés à préciser des tendances sans prétendre représenter le comportement réel du sédiment. En effet, les tracés qui seront examinés par la suite, postulent

- que seules des réactions chimiques interviennent
- et que le sédiment est à l'équilibre dans sa totalité.

Or, il est certain que les phénomènes réels peuvent s'en écarter d'une manière notable. L'existence de réactions solide-solide et solide-liquide qui impliquent des mécanismes diffusionnels très lents, fait que l'équilibre ne peut être que localement atteint. De plus, la complexité des formes physico-chimiques des métaux oblige à ignorer certains mécanismes, faute de modèle utilisable.

Les constituants, permettant de définir les principales espèces chimiques susceptibles d'être présentes dans la suspension de sédiment, et leurs concentrations totales respectives figurent dans le tableau 37.

Constituant	Concentration en mole/l de suspension
Ca ²⁺	5,8.10 ⁻²
Mg ²⁺	2.10 ⁻³
Cl ⁻	5,37.10 ⁻¹
CO ₃ ²⁻	6.10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	3,3.10 ⁻³
Cu	4,6.10 ⁻⁵
Hum	5.10 ⁻⁴
H ⁺	10 ⁻⁸

Tableau 37 : Concentrations totales des constituants utilisées dans le calcul des diagrammes

Hum signifie acide humique

Les constantes de stabilité des 24 espèces solubles et les produits de solubilités des 4 espèces insolubles sont reportés dans le tableau 38.

<u>Espèces majeures</u>					
		$\log \beta = \log ([MX] / [M] [X])$			
M \ X		SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Hum
Ca ²⁺		2,30	1,26	3,2	4,0
Mg ²⁺		2,24	0,93	3,4	4,0
		$\log s = \log ([M] [X])$			
Ca ²⁺				- 8,3	
<u>Espèces du cuivre</u>					
		$\log \beta_n = \log ([MX_n] / [M] [X]^n)$			
X		log β_1	log β_2	log β_3	log β_4
Cl ⁻		0,1	- 0,5	- 2,7	- 4,4
OH ⁻		6,3	14,3		
HCO ₃ ⁻		2,7			
CO ₃ ²⁻		6,7	10,0		
Hum		9 à 12			
		$\log s_n = \log ([M] [X]^n)$			
S ²⁻		- 36,1			
CO ₃ ²⁻		- 9,6			
OH ⁻			- 19,9		
<u>Constantes d'acidité</u>					
H ₂ CO ₃	pk ₁ = 6,2		pk ₂ = 10,2		
H ₂ S	pk ₁ = 7,0		pk ₂ = 14,0		
H ₂ O	pk _w = 14				
<u>Potentiel normal</u>					
SO ₄ ²⁻ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻		\rightleftharpoons		S ²⁻ + 4 H ₂ O	E ₀ = 0,148 V



Tableau 38 : Constantes de stabilité et produits de solubilité des espèces prises en compte dans le modèle, exprimés sous forme de logarithme

Pour alléger les calculs, les espèces contenant du cuivre au degré d'oxydation (I) ont été écartées. En effet, elles ne sont susceptibles d'apparaître que dans un domaine de potentiel intermédiaire pour lequel nous ne disposons pas de résultats expérimentaux.

Le but de l'exploitation des diagrammes de répartition des espèces chimiques est de préciser le contenu de la fraction "matière organique + sulfure" et celui de la fraction "échangeable à pH 8". On envisagera donc chaque fraction séparément.

La fraction "matière organique + sulfure"

Les premiers diagrammes concernent la fixation du Cu^{2+} et des principaux cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}) aux acides humiques en fonction du potentiel d'oxydoréduction, et pour un pH égal à 8 (voisin du pH de l'eau de mer).

Tout d'abord, en l'absence d'acide humique, cas qui correspondrait aux zones du sédiment ne pouvant être en contact avec ces acides, on constate (figure 21) que le cuivre qui existe à l'état du CuS en milieu réducteur (- 150 mV/ENH) passe à l'état de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu oxydant (+ 420 mV/ENH). Cet hydroxyde de cuivre peut d'ailleurs être associé à des formes carbonatées du sédiment.

Les constantes de stabilité des complexes formés par Cu^{2+} et les acides humiques des sédiments marins étant assez variables ($10^{9,9}$ à $10^{11,4}$ selon (98)), des diagrammes ont été tracés pour β_{CuHum} valant 10^9 et 10^{12} . Leur examen (figures 22.1 et 22.2) montre que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est remplacé par le complexe humique du cuivre CuHum . La formation de ce complexe commence à un potentiel d'autant plus réducteur que β_{CuHum} est élevée, mais sans empêcher la formation du sulfure de cuivre.

Par conséquent, certains complexes CuHum peuvent exister dans le sédiment de Dunkerque incubé à - 150 mV.

En outre, les diagrammes des figures 22.1 et 22.2 mettent en évidence la compétition qui oppose le cuivre au calcium et au magnésium vis à vis des acides humiques. Le calcium et le magnésium monopolisent les sites de complexation, non par la stabilité de leurs complexes humiques, mais par leurs concentrations élevées. Au contraire, le cuivre à l'état de traces dans le sédiment forme des complexes humiques très stables (tableau 38).

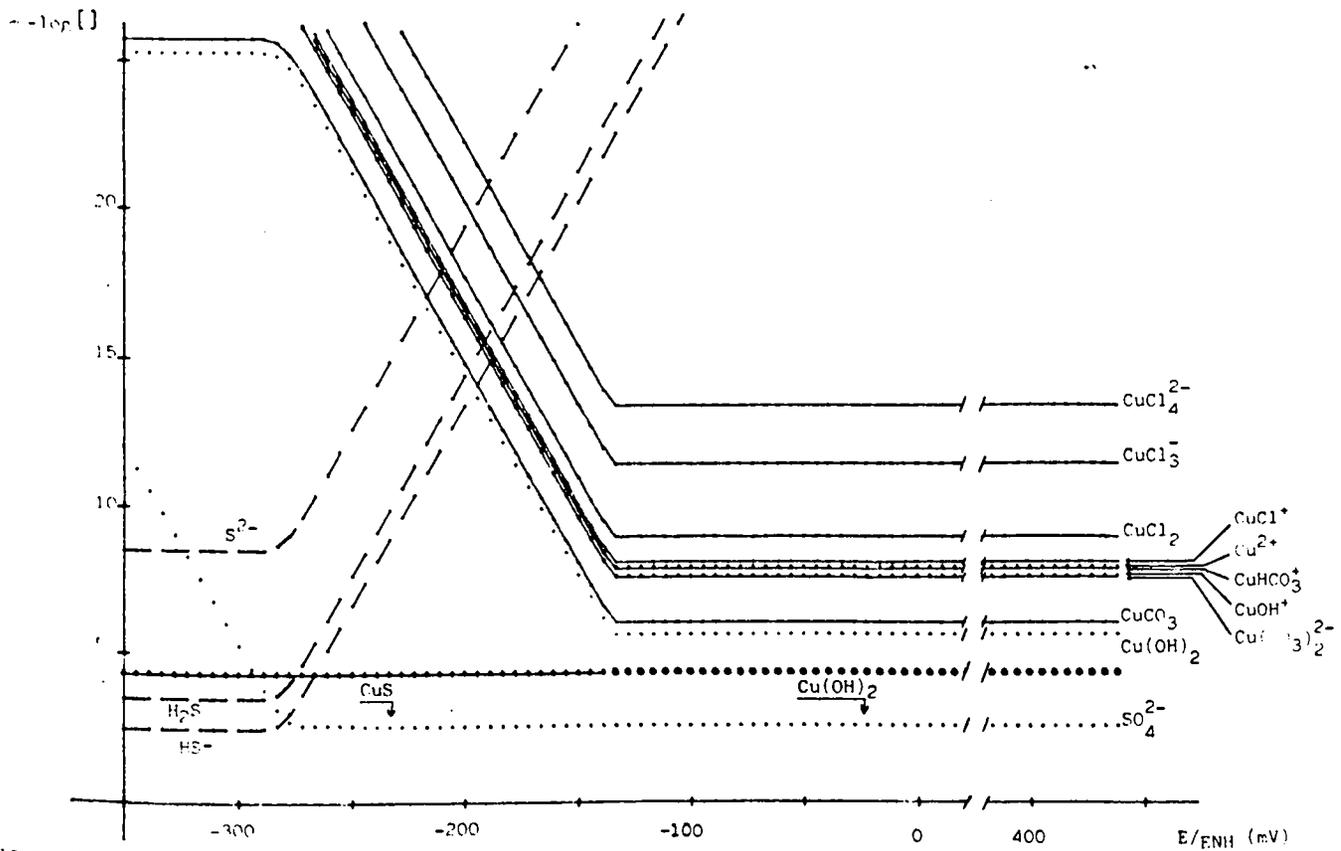


Figure 21 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en l'absence d'acide humique

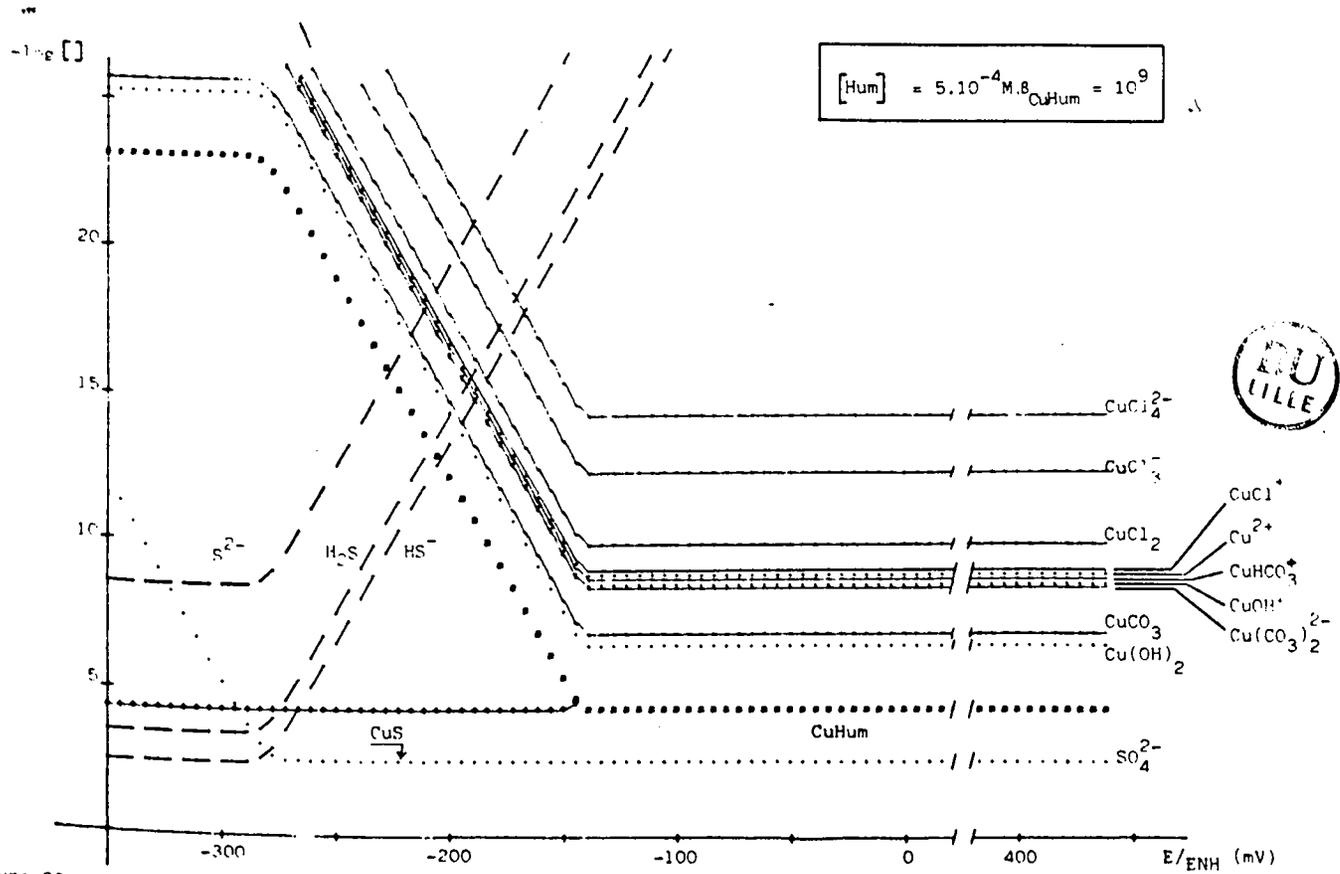


Figure 22.1 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique.

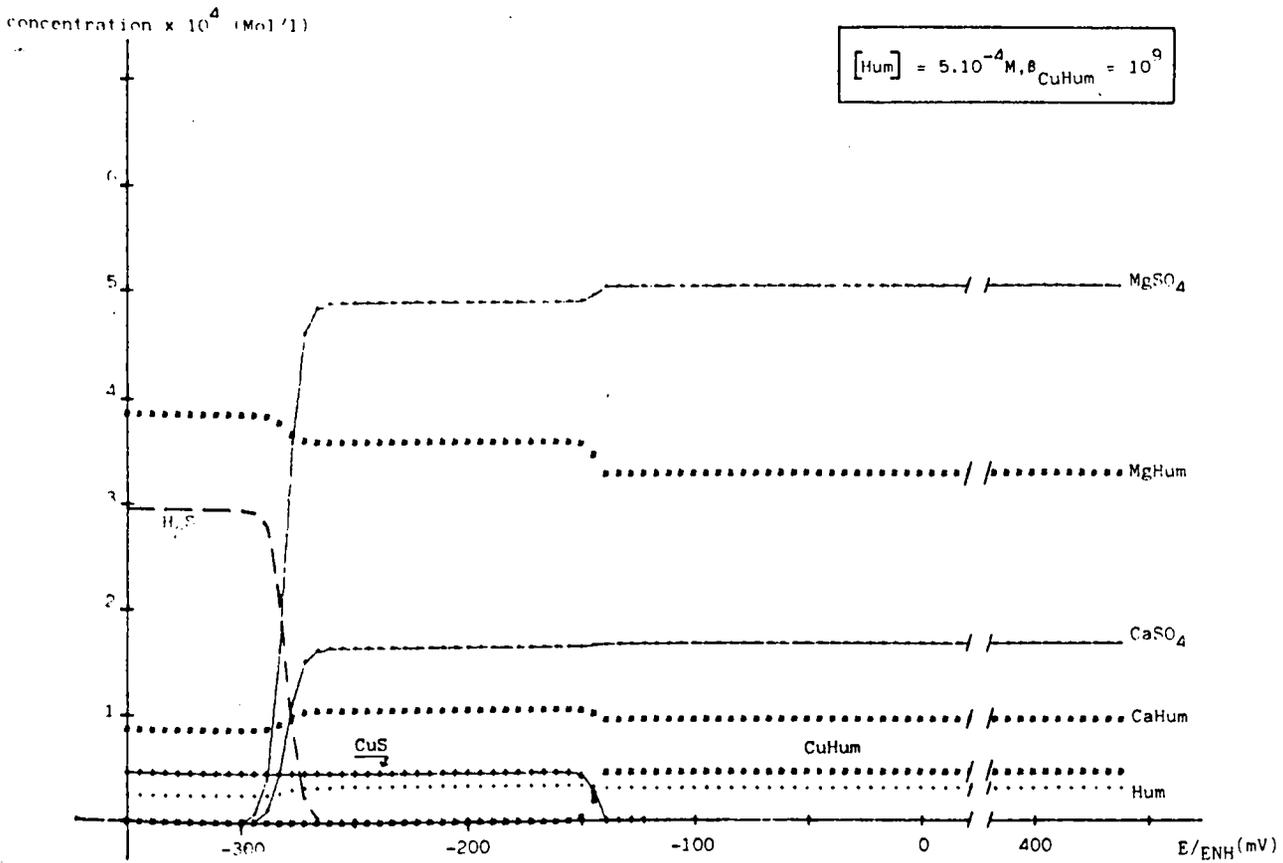


Figure 22.1.b. : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique.

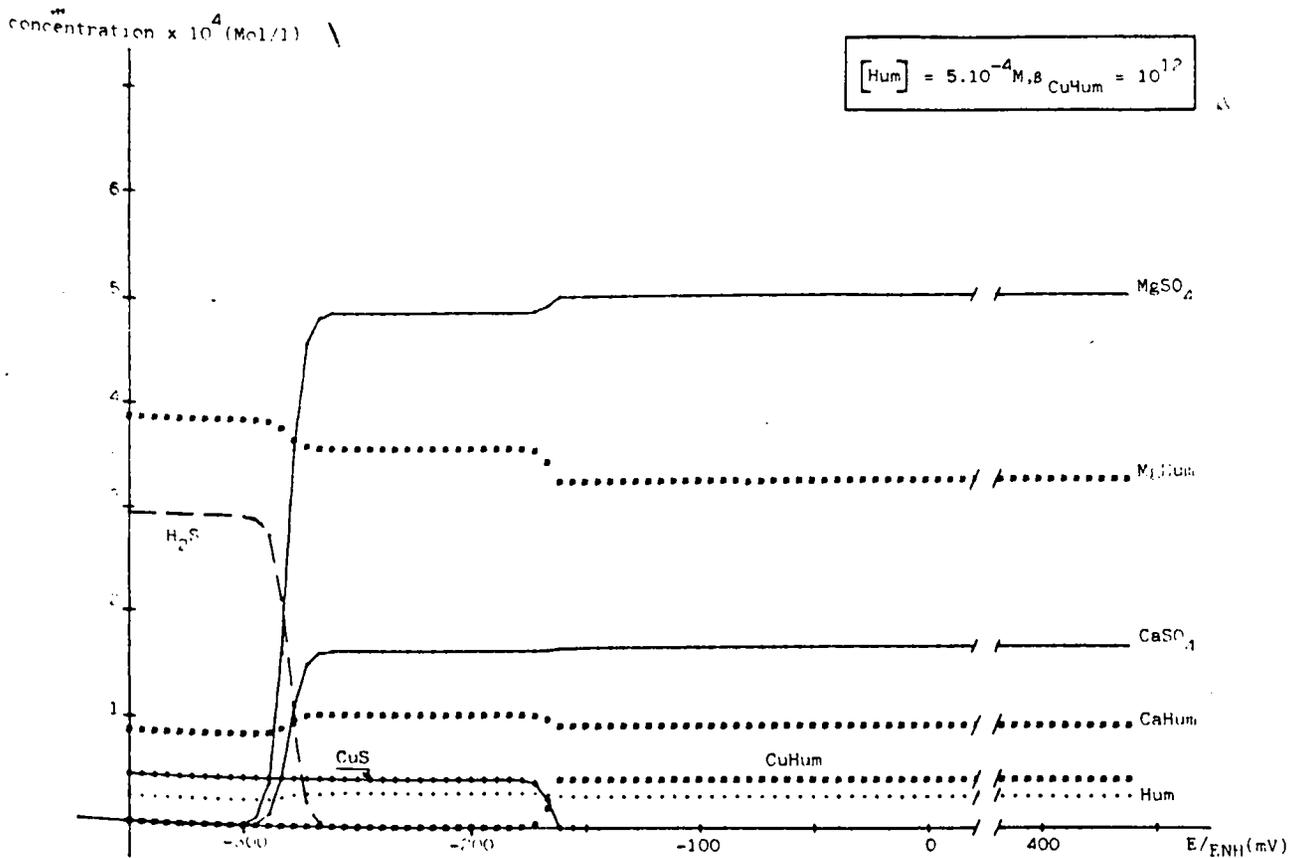


Figure 22.2 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique.



On peut ajouter également que le cadmium et le zinc sont présents dans le sédiment à des concentrations comparables à celle du cuivre, et qu'ils forment des complexes humiques aussi peu stables que ceux du calcium et du magnésium ($\beta_{ZnHum} \approx \beta_{CuHum} \approx 10^5$ selon (98)). Le cadmium et le zinc ne peuvent donc se retrouver en grande quantité dans la fraction "matière organique + sulfure" de la spéciation.

Alors que le contenu de la fraction "matière organique + sulfure" posait des problèmes en milieu réducteur, en milieu oxydant c'est la fraction "échangeable à pH 8" qui pose des difficultés pour le cuivre mais aussi pour le cadmium et le zinc.

La fraction "échangeable à pH 8"

Selon B. Welté (57), la fraction échangeable est engendrée par trois capacités d'échange : celle des argiles, celle des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, et enfin celle de la matière organique.

Si la conception des diagrammes ne permet pas d'apprécier les échanges de cations au niveau des argiles ou des oxydes, en revanche, elle permet d'envisager l'influence de la solution d'acétate d'ammonium pH 8 sur le métal lié aux acides humiques.

La solution d'acétate d'ammonium à pH 8 contient une quantité non négligeable d'ammoniaque libre ($pNH_3 = 1,2$) qui favorise la formation de complexes aminés stables avec le cadmium, le zinc et surtout le cuivre (tableau 39). La figure 23 montre en effet la solubilisation complète de l'hydroxyde de cuivre par l'ammoniaque en l'absence de matière organique.

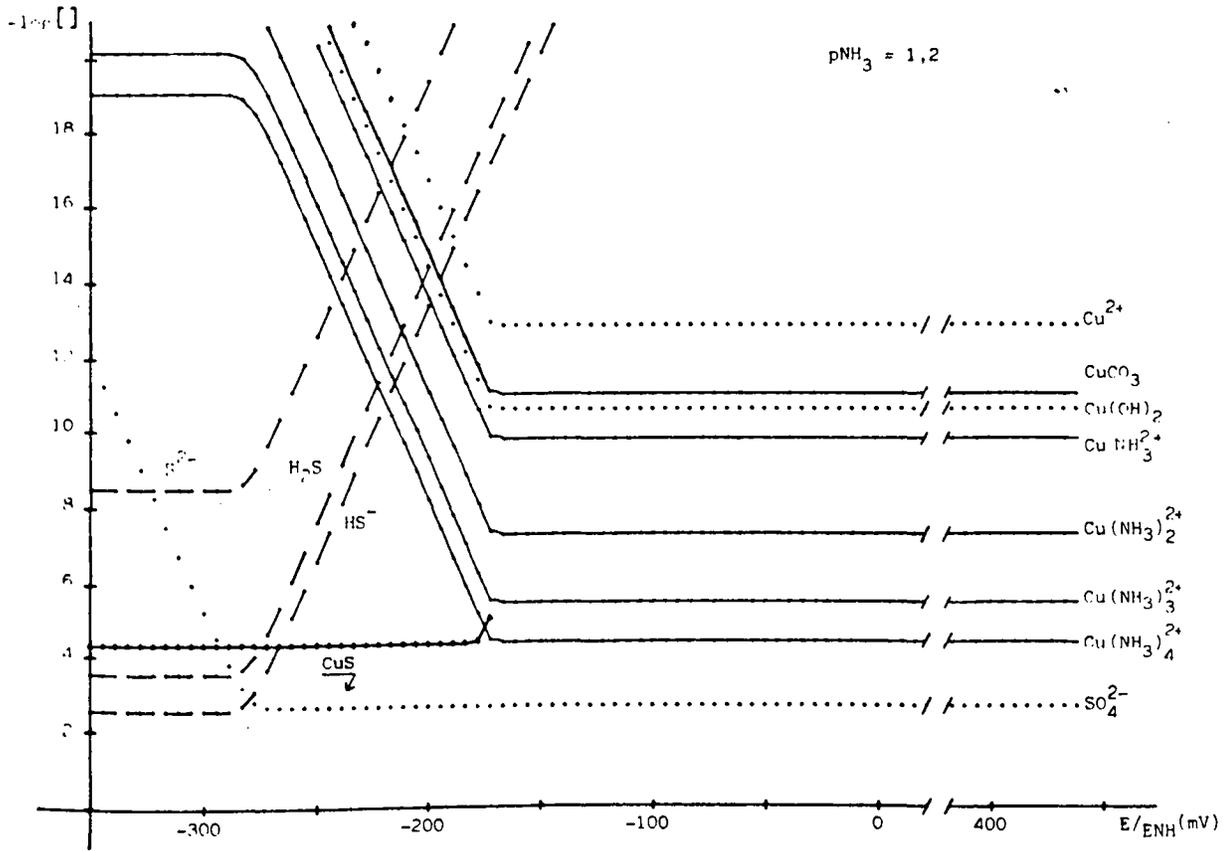


Figure 23 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'ammoniaque

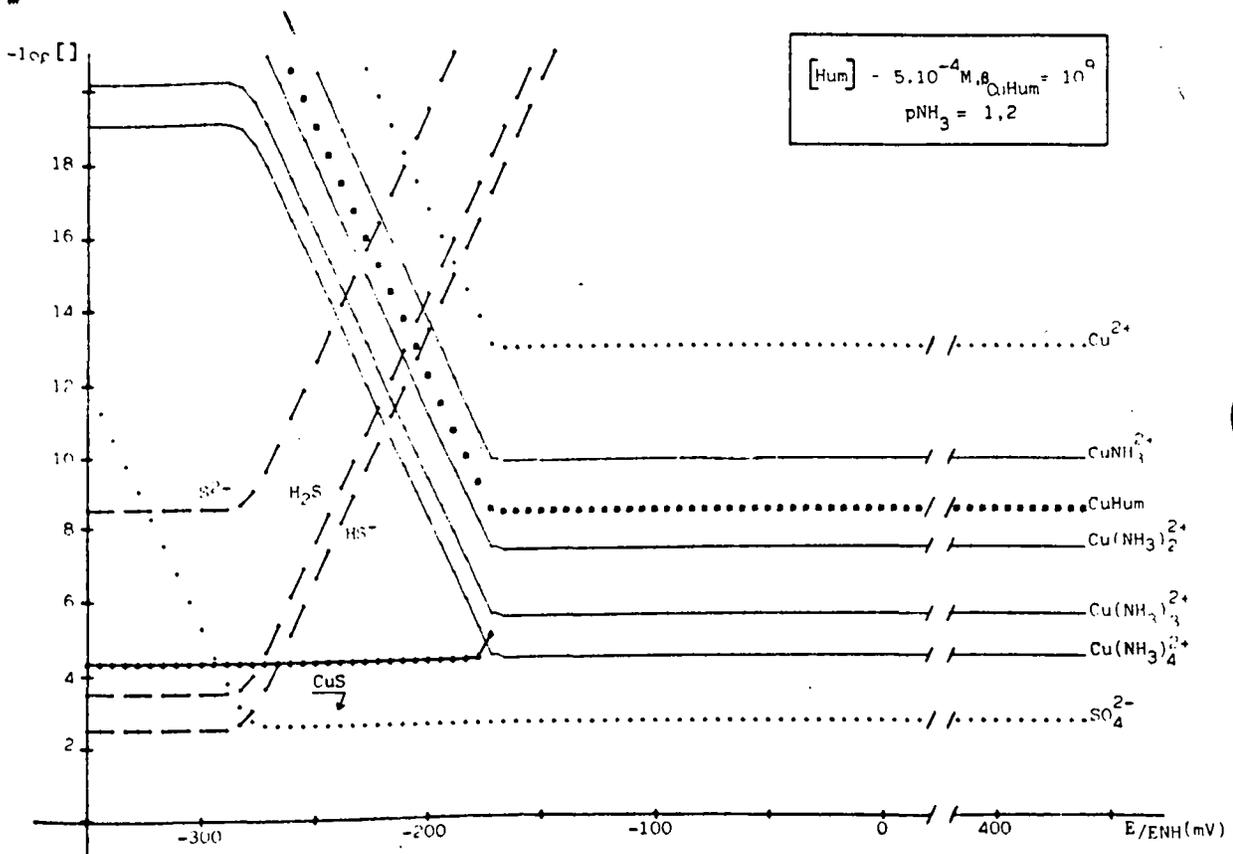


Figure 24 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque

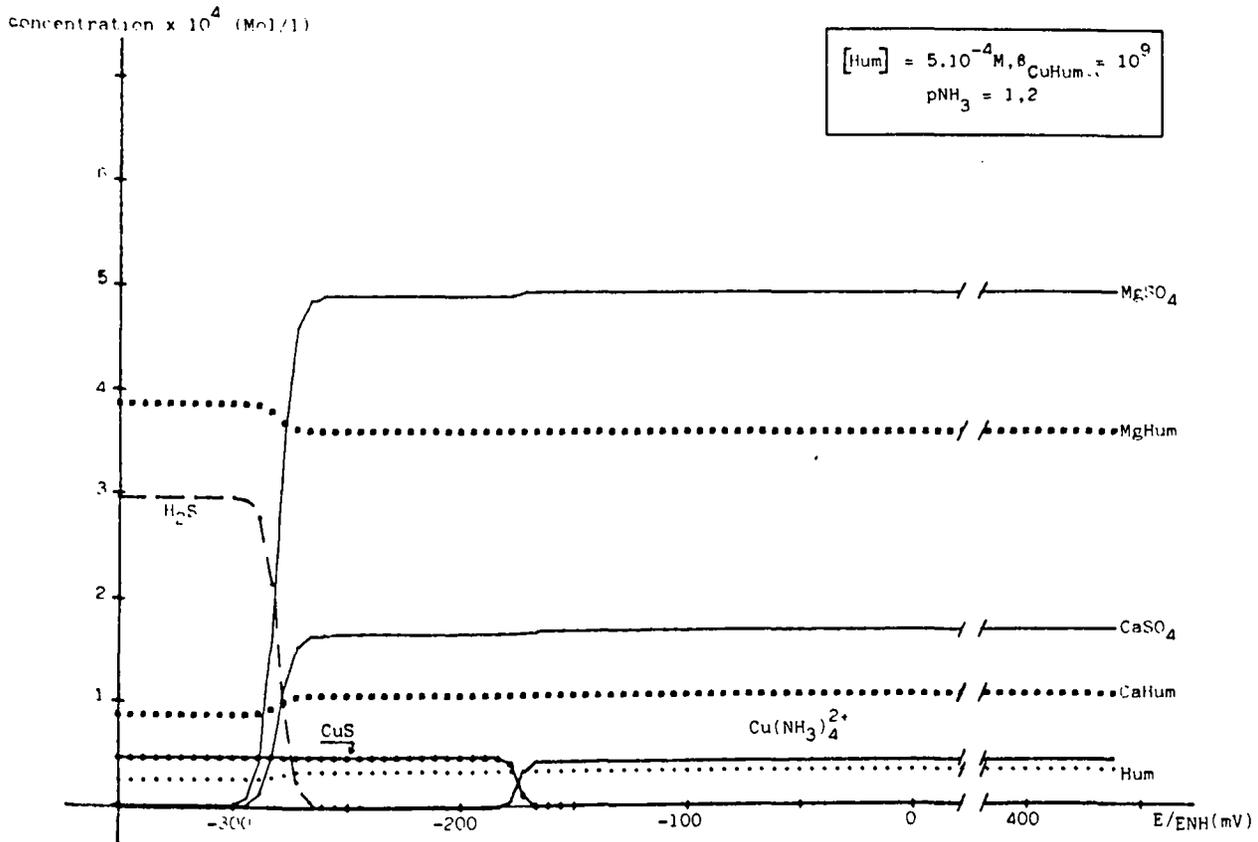


Figure 24 b : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque

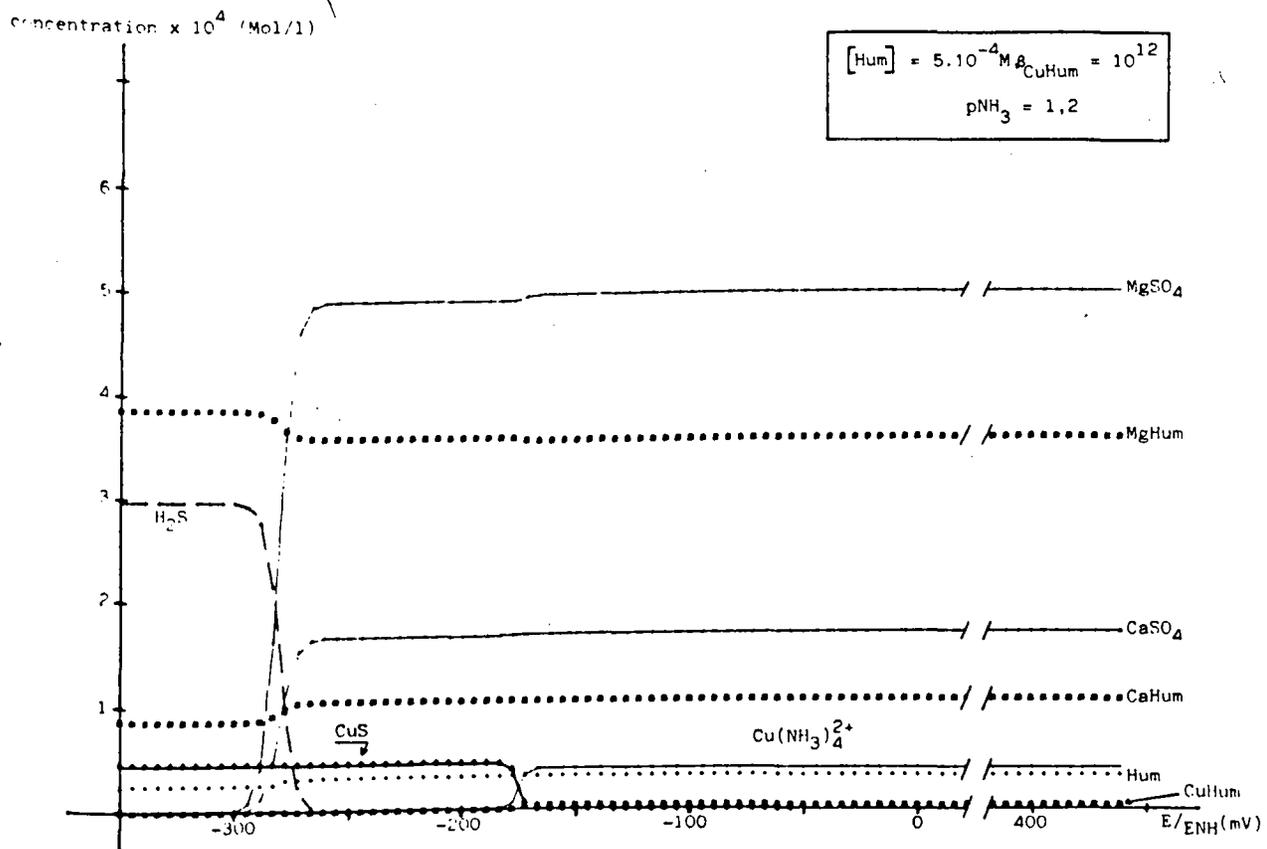


Figure 25 : Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque

Complexes aminés du Cuivre

$$\log \beta = \log ([\text{Cu} (\text{NH}_3)_n^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^n)$$

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
NH_3	4,3	8,0	11,0	13,3

Tableau 39 : Constantes de stabilité des complexes aminés du cuivre, pris en compte dans le modèle pour l'étude de la fraction échangeable à pH 8, (exprimées en logarithme).

En présence d'acides humiques (5.10^{-4} M) capables de former des complexes du cuivre très stables (β_{CuHum} varie de 10^9 à 10^{12}), les complexes aminés du cuivre, en particulier $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, se forment aux dépens des complexes humiques (figures 24 et 25). Sur les diagrammes 24 et 25, les concentrations des complexes humiques du cuivre se trouvent fortement réduites. Mais, comme l'indiquent les remarques préliminaires sur le tracé des diagrammes, il ne s'agit là que d'une simulation excluant des réactions compétitives avec des échangeurs de cations non représentés.

Ce que l'on peut retenir de cette simulation est que la fraction échangeable à pH 8 est vraiment une fraction mal définie. Elle peut, en effet comprendre des métaux issus de la transformation de complexes stables, et non plus seulement des métaux fixés sur des sites d'échanges.

Outre la difficulté de trouver un extractant qui ne favorise pas un métal plus qu'un autre (voir remarque pour MgCl_2 au paragraphe I.4.3), on rencontre maintenant la difficulté de ne pas transformer des composés réputés stables et surtout appartenant à d'autres fractions de la spéciation.

En fait, c'est encore la sélectivité des réactifs de la spéciation qui est remise en cause.

III.3.5. e - Sélectivité de la spéciation

Le commentaire des résultats de la spéciation a permis de déceler deux inconvénients du schéma d'extractions sélectives :

- il est difficile de définir précisément la fraction échangeable, et par conséquent, de choisir le réactif qui l'extraira.

- les sulfures disparaissent pendant l'extraction des oxydes de fer et de manganèse.

Néanmoins les modifications suivantes devraient minimiser ces difficultés.

Extraction de la fraction échangeable

La solution d'acétate d'ammonium apparaît comme le meilleur réactif (voir étude bibliographique paragraphe I.4.3). Mais plutôt que d'ajuster son pH à 8 pour éviter une attaque partielle des carbonates, peut-être vaut-il mieux lui conserver son pH 7. On diminuerait ainsi l'excès d'ammoniaque libre susceptible de transformer certains complexes organiques de métaux stables.

Disparition des sulfures

Lors de l'extraction du métal associé aux oxydes de fer et de manganèse, le sédiment est en contact avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, acidifiée par l'acide acétique, pendant 6 heures à 96°C. A cette température et en milieu acide il n'est pas vraiment étonnant que les sulfures disparaissent avant leur propre extraction.

Pour récupérer les métaux associés aux sulfures dans la fraction "matière organique + sulfures", une solution envisageable serait de l'extraire avant la fraction "Fe-Mn oxydes". Ce protocole a d'ailleurs été utilisé par Meguelatti N. (99). Au cours de travaux sur des sédiments d'eau douce il utilise un schéma de spéciation en cinq étapes dont l'innovation consiste à extraire le métal de la fraction "matière organique + sulfures" après la fraction "échangeable" et avant la fraction "carbonate". La fraction réductible c'est-à-dire les métaux liés aux oxydes et hydroxydes de fer et manganèse, est extraite dans l'avant dernière étape de la spéciation.

L'inconvénient de cette innovation est dû à la présence d'oxyde de Mn dans le sédiment. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces oxydes peuvent adsorber le métal libéré par l'oxydation de la matière organique.

Pour éviter ce phénomène, la solution la plus intéressante semble être une extraction préalable des métaux associés aux oxydes de manganèse et de fer amorphes qui constituent la fraction "facilement réductible". Les métaux associés aux autres oxydes de fer constituent la fraction "modérément réductible". Ceci conduirait au schéma de spéciation suivant :

- 1 - fraction "échangeable"
- 2 - fraction "carbonate"
- 3 - fraction "facilement réductible"
- 4 - fraction "matière organique + sulfure"
- 5 - fraction "modérément réductible"
- 6 - fraction "résiduel"

C'est le type de spéciation réalisée par B. Welté (90) sur des sédiments d'eau douce. L'extraction de la fraction "facilement réductible" utilise du chlorhydrate d'hydroxylamine 0,1 M acidifié par HNO_3 0,01 M à la température ambiante pendant 45 minutes.

Evidemment ceci rajoute une étape donc augmente la durée de la spéciation, ce qui n'est pas favorable à une application de routine.

III.3.5. f - Disponibilité des métaux lourds

Si le schéma de spéciation utilisé ne s'applique pas parfaitement au sédiment incubé en milieu réducteur, il est cependant loin d'être inintéressant. Le but de cette étude est surtout de prévoir et de constater l'évolution du sédiment réducteur du port de Dunkerque, lorsqu'il est rejeté au large, dans une mer bien oxygénée, et animée par des courants capables de disperser, c'est-à-dire, de maintenir les particules fines du sédiment en suspension diluée, pendant un temps assez long (III.2.2). Cette dilution des particules fines du sédiment favorise bien sûr l'oxydation de la matière organique et des sulfures, mais aussi la désorption des métaux. C'est pourquoi, on s'intéressera surtout au sédiment incubé à + 420 mV et pH 8, potentiel et pH d'une eau de mer normale au contact de l'atmosphère (figure 15).

L'apport de métal par le sédiment peut être évalué grâce à la spéciation. En effet, le sédiment est soumis à deux phénomènes qui interfèrent :

- d'une part, une dégradation physico-chimique dont on peut prévoir l'évolution en comparant les spéciations du sédiment réducteur et du sédiment oxydant.

- d'autre part, une dégradation biologique d'origine microbienne dont on peut aussi évaluer les conséquences lorsqu'on sait qu'elle s'exerce principalement sur la matière organique.

La dégradation physico-chimique en milieu réducteur ou oxydant se déroule essentiellement au sein du sédiment, et consiste en une redistribution des métaux entre les différentes fractions isolées lors de la spéciation excepté le résiduel (tableau 34).

La dégradation biologique d'origine microbienne peut se manifester de trois manières différentes :

- en détruisant la matière organique pour la transformer en molécules plus petites, plus solubles et plus complexantes pour les métaux.
- en convertissant certains métaux en complexes méthylés facilement assimilables par les êtres vivants, et hautement toxiques.
- en changeant les conditions physico-chimiques grâce au propre métabolisme des microbes.

Ce dernier comportement montre à quel point les deux types de dégradation sont imbriqués et donc difficilement séparables.

A court terme (quelques semaines), les conséquences de leurs actions combinées peuvent être directement observées grâce à l'incubation. Son principal avantage est de permettre l'estimation de la quantité de métal effectivement relarguée dans l'eau.

L'apport de zinc, cadmium, plomb, cuivre à l'eau, en milieu oxydant, par le sédiment du port de Dunkerque peut être évalué grâce aux concentrations relevées dans l'eau de mer avant et après incubation (tableau 34).

Le sédiment humide est dilué au 1/10 dans l'eau de mer. En tenant compte de l'humidité, l'incubation concerne en fait 0,1495 kg de sédiment sec, et un volume total d'eau de 3,95 l. Le tableau 40 indique la masse de chaque métal lourd relargué par kg de sédiment sec, et son pourcentage par rapport à

la concentration totale de chaque métal dans le sédiment avant incubation (somme des fractions + métal relargué).

	Zn	Cd	Pb	Cu
Concentration - avant incubation	3,7	0,28	0,4	1,2
en µg/l d'eau				
de mer - après incubation	67,0	8,00	8,4	44,3
Métal relargué en mg/kg de	1,671	0,204	0,211	1,138
sédiment sec				
Métal relargué en % du métal total	0,24	8,63	0,11	0,66
(Σ des fractions + métal relargué)				

Tableau 40 : Apports de métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cu) sous forme dissoute par le sédiment du port de Dunkerque.

A court terme, le relargage de métal dans l'eau de mer, par le sédiment est généralement faible par rapport à la quantité totale de chaque métal initialement liée au sédiment.

Les apports de plomb, zinc et cuivre, dans l'ordre croissant, ne dépassent pas 1 % du métal total.

Seul le cadmium se distingue avec un relargage de 8,63 % de sa concentration totale, ce qui est considérable pour ce métal de haute toxicité, et qui est probablement dû à son affinité pour les chlorures.

Ces résultats sont conformes à la littérature. R.P. Gambrell (97) confirme le faible relargage de métaux à court terme. Par ailleurs, des travaux réalisés dans la Baie de San Francisco (1) témoignent d'une augmentation en milieu oxydant du relargage de cadmium à mesure que la salinité augmente.

A plus long terme, dans le cas d'une oxydation du sédiment, la spéciation montre une redistribution du métal au sein du sédiment sans grand échange avec l'eau, comme on vient de le voir. Apparemment l'oxydation de la matière

organique du sédiment initial (celle des sulfures ayant déjà eu lieu) libèrerait du métal qui se lierait aux oxydes de fer, de manganèse et aux carbonates. Ce métal constituerait en outre une fraction échangeable à pH 8. R.P. Gambrell (97) et Windom (99, 100) ont constaté cette redistribution dans des sédiments marins et estuariens.

Compte tenu des hypothèses habituellement retenues, c'est-à-dire, une destruction complète de la matière organique par oxydation et par l'activité bactérienne, et une désorption du métal échangeable du fait de la dilution, le relargage de métal en milieu oxydant serait au maximum égal aux valeurs du tableau 41.

	Zn	Cd	Pb	Cu
Métal échangeable à pH 8 en %	3,2	5,6	-	2,8
Métal associé à la matière organique en %	8	15	27	59
Métal potentiellement relargable en milieu oxydant	11,2	20,6	27	61,8

Tableau 41 : Relargage potentiel de métaux lourds par le sédiment du port de Dunkerque en milieu oxydant. En % de la concentration totale de chaque métal dans le sédiment sec.

En pourcentage du métal total, ce relargage potentiel se répartit dans l'ordre décroissant $Cu \gg Pb > Cd > Zn$. Mais en concentration (mg/kg de sédiment sec), il y a quelques modifications qui n'affectent pas le cuivre dont on connaît l'affinité pour la matière organique : $Cu > Zn > Pb \gg Cd$.

Bien sûr les hypothèses ne tiennent pas compte des équilibres entre les différentes fractions du sédiment, c'est-à-dire de la redistribution du métal entre ces fractions. On peut imaginer que cette redistribution déjà constatée, évolue avec l'oxydation. Par conséquent les chiffres du tableau 41 constituent une prévision peu significative puisque fondée sur une répartition des métaux à un instant t, susceptible d'évoluer dans le temps.

En outre, ces chiffres ne représentent qu'un relargage potentiel qui peut être interrompu par la sédimentation des particules considérées jusqu'ici en suspension. L'enfouissement de ces particules dans les couches profondes d'un sédiment marin, et une activité bactérienne peuvent placer ces particules dans des conditions réductrices et moins basiques.

De telles conditions entraînent la destruction des oxydes de fer, des oxydes de manganèse, des carbonates, et la libération des métaux associés à ces composés.

Le comportement du fer et du manganèse dans le système eau intertielle/sédiment décrit par G.P. Nembrini (86) permet d'imaginer une partie des transformations que subirait les particules du sédiment de Dunkerque lors de leur enfouissement dans un sédiment marin (figure 26).

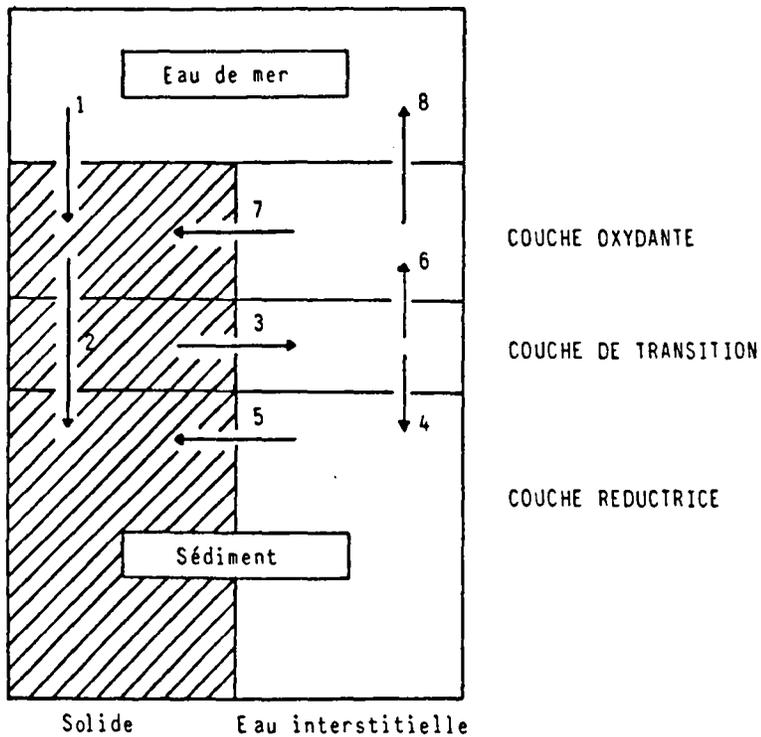
Dans la couche superficielle oxydante du sédiment marin, la matière organique des particules subirait encore son oxydation.

Dans la couche de transition sous-jacente, se produirait une destruction des oxydes de fer et manganèse entraînant la libération du métal qui leur est associé.

Ce métal aurait la possibilité de migrer dans la couche oxydée où il pourrait recoprécipiter avec les oxydes de fer et manganèse ou continuer sa migration dans l'eau de mer sus-jacente.

Enfin le métal soluble pourrait également migrer dans la couche réductrice où il pourrait coprécipiter avec FeS , MnS , ou MnCO_3 , mais où il s'associerait plus probablement aux sulfures et à la matière organique. C'est notamment le cas du cuivre et du cadmium (III.3.5. c et III.3.5. d).

La migration du métal dissous vers l'eau de mer située au dessus du sédiment est considérée généralement comme peu probable, car la couche superficielle oxydée du sédiment marin agit comme une barrière de diffusion pour le métal dissous (49). La disponibilité du métal pour la faune serait donc conditionnée par la pénétration de celle-ci à l'intérieur du sédiment. L'accumulation de métal dans les organismes dépendrait en particulier de la couche de sédiment visitée, et du mode d'incorporation des métaux dans l'organisme. Une incorporation par les branchies ou l'adsorption sur la surface du corps concernerait plutôt le métal dissous dans la zone de transition alors que l'incorporation du métal par voie digestive résulterait de l'absorption de particules.



- 1 Dépôt de MnO_2 et $Fe(OH)_3$
- 2 Enfouissement vers une couche réductrice
- 3 Dissolution de MnO_2 et $Fe(OH)_3$
- 4 Migration en profondeur de Mn^{2+} et Fe^{2+}
- 5 Précipitation de FeS et MnX (S^{-2} , CO_3^{2-})
- 6 Migration ascendante de Mn^{2+} et Fe^{2+}
- 7 Reprécipitation de $Fe(OH)_3$ et MnO_2
- 8 Diffusion dans l'eau susjacent de Mn^{2+} et Fe^{2+}

Figure 26 : MODELE DU SYSTEME SEDIMENT/EAU INTERSTITIELLE
SELON G.P. NEMBRINI (86)

III.4 CONCLUSION

Le dragage des ports s'affirme comme l'une des sources principales de contamination du littoral Nord de la France déjà par le volume de sédiments rejeté : environ 5 millions de m³ par an pour l'ensemble de la région Nord.

Les flux totaux de métaux lourds associés à ces sédiments s'avèrent aussi considérables :

Cuivre	79,5 T/an
Zinc	782 T/an
Plomb	330 T/an
Cadmium	2,4 T/an
Mercuré	0,63 T/an

Cependant, ces considérations globales doivent être tempérées pour deux raisons :

- les sédiments portuaires contiennent environ 80 % de particules fines de diamètre $< 63 \mu\text{m}$,
- tout le métal n'est pas libre.

En effet, les essais réalisés en laboratoire ont montré que les particules fines ont une vitesse de sédimentation très faible : les plus petites particules (26 % du sédiment) sédimenteraient à une profondeur de 10 m en au moins 10 heures, ce qui leur permettraient de parcourir, compte tenu de la vitesse du courant, jusqu'à 15 km pendant une demi-marée. Elles peuvent donc être transportées loin du site de rejet, et s'accumuler dans des zones abritées créant ainsi des contaminations ponctuelles.

Quant aux métaux associés aux particules, l'étude approfondie d'un sédiment du port de Dunkerque a précisé leurs disponibilités. Cette étude révèle d'abord la forte capacité de rétention des métaux liée à la nature argileuse du sédiment (environ 39 % de particules argileuses), et à sa teneur en matière organique (1,4 % en poids dont près de la moitié constituée de matières humiques). L'incubation du sédiment dans des conditions réductrice puis oxydante a

permis d'apprécier la libération de métaux dans l'eau à court terme (quelques semaines). L'application d'un schéma de spéciation (extractions sélectives) au sédiment incubé a dévoilé la répartition des métaux entre toutes ses fractions. Dans le cas particulier du cuivre, la spéciation a été complétée par une modélisation fondée sur le tracé de diagrammes de répartition des espèces en fonction du potentiel redox pour préciser le contenu de deux fractions : "matière organique + sulfure" et "échangeable à pH 8".

Dans le cas d'un rejet du sédiment dans la mer donc en milieu oxydant, le relargage de métaux, à court terme est généralement faible : moins de 1 % du métal total pour le plomb, le zinc et le cuivre. Seul le cadmium se distingue avec un relargage d'environ 8 % de sa concentration totale.

A plus long terme, la spéciation semble indiquer une redistribution du métal entre les différentes fractions du sédiment sans grand échange avec l'eau.

En conséquence, l'influence du dragage des ports sur le littoral Nord est diminuée au niveau du site de rejet à cause de la dispersion des particules et de leur aptitude à retenir les métaux. Mais pour les mêmes raisons, la contamination liée à cette activité peut s'étendre au delà des limites du littoral Nord.

RESUME ET CONCLUSIONS

R E S U M E E T C O N C L U S I O N S

Cette étude de la contamination du littoral du Nord de la France (Frontière belge --> Baie de la Somme) par les métaux lourds s'appuie sur l'analyse et le devenir de ses sédiments. La détermination de leurs teneurs métalliques peut, en effet, jouer un rôle clé dans la mise en évidence des sources de pollution. De plus l'accumulation des métaux dans les sédiments permet de s'affranchir de certaines difficultés rencontrées dans l'analyse des eaux.

Une synthèse bibliographique des connaissances acquises en général sur les métaux, et plus particulièrement sur les métaux dans la région Nord est d'abord envisagée. Elle fait le point sur les nombreux problèmes d'ordre analytique ainsi que sur les teneurs métalliques de référence à partir desquelles on peut considérer qu'il y a pollution. Elle recense en outre les principaux apports de métaux déjà étudiés dans la région : apports des estuaires, des industries portuaires et côtières, et apports atmosphériques.

Un bilan de l'état de contamination des sédiments est ensuite dressé. Il concerne la frange côtière large de 10 Km, correspondant à l'estran et à la zone subtidale. Les métaux recherchés sont Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr, Ti, Fe, Mn et Al.

La zone subtidale éloignée (2 à 10 km) ayant déjà été examinée en 1980 (9), le travail de prélèvement et d'analyse porte sur les sédiments de l'estran et de la zone subtidale proche. Afin de pouvoir faire la synthèse des résultats des deux campagnes, les méthodes d'analyse restent identiques : dosage du métal captif des particules sédimentaires de diamètre inférieur à 63 μm .

Les sédiments du littoral Nord étant généralement de nature sableuse, le choix de la fraction fine ($\emptyset < 63 \mu\text{m}$) présente des avantages :

- la concentration des métaux est inversement proportionnelle au diamètre des particules, par conséquent l'élimination des particules de taille supérieure à 63 μm supprime un effet de dilution, et favorise la détection de la présence des métaux ;

- les natures limoneuse (2 à 63 μm) et surtout argileuse ($\emptyset < 2 \mu\text{m}$) des particules analysées autorisent la comparaison des teneurs métalliques mesurées avec celles du "Shale Standard", sédiment argileux fossile.

Le "Shale Standard" ne tient pas compte des particularités régionales des sédiments, mais il constitue une référence intéressante pour déceler des pollutions importantes dans un environnement sédimentaire récent.

Il met ainsi en évidence une pollution générale du littoral Nord par le cadmium, en particulier au large, et il permet de diviser ce littoral en deux zones situées respectivement au sud et au nord de Boulogne-sur-Mer.

Au sud de Boulogne, les sédiments marins sont peu pollués, les métaux restent au fond des estuaires.

De Boulogne à la frontière belge, près de la côte, la contamination métallique des sédiments est diversifiée en fonction des activités locales et de l'ampleur de l'urbanisation, mais elle est localisée surtout dans les ports et au niveau de rejets ponctuels sur l'estran qui est généralement propre. Au large, les sédiments sont fortement contaminés en plomb, zinc, cadmium et cuivre. Cette pollution est, semble-t-il par sa localisation, liée aux dépôts en mer des sédiments dragués dans les ports.

Ces dépôts représentent un volume total de sédiment d'environ 5 millions de m^3 par an pour la région. Pour estimer l'apport de métal correspondant, les sédiments des ports de Dunkerque et de Calais font l'objet de déterminations de cuivre, plomb, cadmium et zinc sur des échantillons entiers et non pas sur une fraction granulométrique particulière. Le fer, le manganèse et l'aluminium sont aussi déterminés pour mieux caractériser les sédiments. Des données communiquées pour Boulogne, et les résultats des analyses sur Dunkerque et Calais permettent d'évaluer les flux totaux de métaux lourds associés aux sédiments dragués dans la région à 79,5 T de cuivre/an, 782 T de zinc/an, 330 T de plomb/an, 2,4 T de cadmium/an et 0,63 T de mercure/an.

Cet apport considérable, puisque plusieurs fois supérieur aux apports déjà connus, n'est cependant pas libéré totalement dans l'eau au niveau du site de dépôt pour deux raisons.

D'une part, l'examen de la sédimentation d'un de ces sédiments portuaires ou plutôt d'une de ces vases qui comportent en moyenne 80 % de particules fines ($\varnothing < 63 \mu m$), montre que les plus petites particules (les plus chargées en métaux) peuvent rester en suspension plusieurs heures en particulier si le

milieu est turbulent. Par conséquent elles peuvent être dispersées par les courants loin du site de dépôt. Sur le littoral Nord, la dominante des courants est SW --> NE, la dispersion des dépôts de Boulogne, Calais et Dunkerque contribuerait donc à la contamination de la zone située au nord de Boulogne.

D'autre part, l'étude approfondie d'un sédiment du port de Dunkerque précise la disponibilité des métaux en fonction des conditions oxydoréductrices rencontrées dans les ports, et les zones de rejet. Deux échantillons du sédiment sont respectivement incubés à $- 150 \text{ mV/}_{\text{ENH}}$ et $+ 420 \text{ mV/}_{\text{ENH}}$ dans une eau de mer pendant quelques semaines. La libération du métal dans l'eau permet d'apprécier la quantité de métal disponible à court terme (quelques semaines). Celle-ci est particulièrement intéressante dans le cas de l'incubation oxydante, car elle illustre ce qui se passe après dépôt. Moins de 1 % de la concentration totale de chacun des métaux, plomb, zinc, cuivre est relargué par le sédiment en cours d'oxydation. Le cadmium, par contre s'avère très disponible avec un relargage de 8 %.

L'application d'un schéma de minéralisations sélectives (spéciation) aux échantillons de sédiment incubés indique que le métal ne faisant pas partie de la structure silicatée du sédiment représente 96 % du zinc, 98 % du cadmium, environ 87 % du plomb, et 84 % du cuivre. Lors de l'oxydation du sédiment initialement réducteur, la spéciation révèle aussi une évolution consistant en une redistribution, au sein du sédiment, du métal associé aux sulfures et à la matière organique au profit des oxydes de fer, manganèse, des carbonates et des formes échangeables.

La compréhension de ce phénomène est facilitée par une modélisation fondée sur le tracé de diagrammes de répartition des espèces, en fonction du potentiel redox, qui complète avantageusement la spéciation, notamment en la critiquant. Cette modélisation mérite par conséquent d'être développée afin d'intégrer d'autres paramètres pour tenter de simuler toute la complexité des mécanismes physico-chimiques propres aux sédiments.

LISTE DES FIGURES

L I S T E D E S F I G U R E S

- Figure 1 Géomorphologie du littoral Nord de la France
- Figure 2 Localisation des principaux rejets sur le littoral Nord
- Figure 3 Secteurs de Dunkerque et de Gravelines - Calais
- Figure 4 Secteur de Calais - Cap Gris-Nez
- Figure 5 Secteurs de Cap Gris-Nez - Boulogne et de Boulogne Sud et des trois estuaires
- Figure 6 Estuaire de la Somme
- Figure 7 Principaux contaminants métalliques des sédiments
- Figure 8 PORT DE CALAIS . Situation des points de prélèvement de sédiment (P1 à P7)
- Figure 9 PORT DE DUNKERQUE . Situation des points de prélèvement de sédiment (P1 à P6 et B1 à B12)
- Figure 10 PORT DE DUNKERQUE . Situation des points de prélèvement de sédiment (P1 à P6 et B1 à B8)
- Figure 11 AVANT-PORT OUEST DE DUNKERQUE . Situation des points de prélèvement de sédiment
- Figure 12 ESSAI DE SEDIMENTATION . % sédimenté cumulé / temps de sédimentation . Référence du sédiment : P4bis de Dunkerque
- Figure 13 Dispositif utilisé pour l'incubation du sédiment avec régulation de potentiel rédox et de température
- Figure 14 Distribution des mesures de E_h - pH des environnements aquatiques naturels selon (95)

- Figure 15 Position approximative de quelques environnements naturels en fonction de E_h et pH d'après (95)
- Figure 16 Répartition des métaux lourds selon les différentes fractions de la spéciation
- Figure 17 Domaines de stabilité de quelques composés du fer en fonction de E_h et pH selon (1). Activité du soufre : $10^{-3}M$, activité du carbone : $10^{-3}M$.
- Figure 18 Domaines de stabilité de quelques composés du manganèse dans l'eau à 25°C et sous une pression de 1 atm. en fonction de E_h et pH selon (95). Soufre total dissous = $10^{-1}M$, $P_{CO_2} = 10^{-4}$.
- Figure 19 Domaines de stabilité de quelques composés du zinc dans l'eau à 25°C et sous une pression totale de 1 atm. en fonction de E_h et pH selon (1). Zinc dissous = $10^{-5}M$, soufre et dioxyde de carbone dissous = $10^{-3}M$.
- Figure 20 Répartition du cuivre selon les différentes fractions de la spéciation pour $E/ENH = -150mV$ et $+420mV$
- Figure 21 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en l'absence d'acide humique
- Figure 22.1 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique :
 $[Hum] = 5.10^{-4}M$, $\beta_{Hum} = 10^9$.
- Figure 22.1b. Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique :
 $[Hum] = 5.10^{-4}M$, $\beta_{Hum} = 10^9$.
- Figure 22.2 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique :
 $[Hum] = 5.10^{-4}M$, $\beta_{Hum} = 10^{12}$.

- Figure 23 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'ammoniaque : $p\text{NH}_3 = 1,2$
- Figure 24 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque :
 $[\text{Hum}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $\beta_{\text{Hum}} = 10^9$, $p\text{NH}_3 = 1,2$
- Figure 24b. Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque :
 $[\text{Hum}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $\beta_{\text{Hum}} = 10^9$, $p\text{NH}_3 = 1,2$
- Figure 25 Diagramme de répartition, en fonction du potentiel rédox, des espèces du cuivre en présence d'acide humique et d'ammoniaque :
 $[\text{Hum}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $\beta_{\text{Hum}} = 10^{12}$, $p\text{NH}_3 = 1,2$
- Figure 26 Modèle du système sédiment / eau interstitielle selon G.P. Nembrini (86).

LISTE DES TABLEAUX

L I S T E D E S T A B L E A U X

- Tableau 1 Teneurs métalliques en $\mu\text{g/g}$ de quelques sédiments pollués ou non, et conditions de leur détermination
- Tableau 2a Teneurs naturelles (Background or Baseline contamination) de quelques métaux dans des sédiments marins et des roches en mg/kg de matière sèche.
- Tableau 2b Concentrations des métaux lourds dans les roches granitiques, les argiles, les sédiments sableux et calcaires.
- Tableau 3a Teneurs moyennes naturelles en métaux lourds dans l'eau de mer en $\mu\text{g/l}$
- Tableau 3b Teneurs moyennes naturelles en métaux lourds dans les eaux douces en $\mu\text{g/l}$
- Tableau 4 Secteurs industriels à l'origine de rejets de métaux dans l'environnement
- Tableau 5 Concentrations de métaux dans les boues résiduaires en Angleterre et au Pays de Galles
- Tableau 6 Niveaux guides pour les concentrations maximales des métaux lourds dans les boues de station d'épuration destinées à l'engraissement des sols en France et en Suède en mg/kg de matière sèche
- Tableau 7 Pourcentage pondéral moyen "métal particulaire/particules" dans les émissions des fonderies de plomb A.M.A.X (Missouri)
- Tableau 8 Flux atmosphériques de quelques métaux en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$
- Tableau 9 Flux estimés de quelques métaux traces apportés par l'Aa, la Canche, l'Authie, la Somme en kg/an . Débits en m^3/s
- Tableau 10 Flux de quelques métaux rejetés directement en mer par des industries implantées sur le littoral en kg/jour . Débit en m^3/jour .

- Tableau 11 Flux de quelques métaux rejetés par les industries des ports de Calais et Dunkerque.
- Tableau 12a Flux atmosphériques totaux de métaux lourds sur le littoral en $\text{mg m}^{-2} \text{an}^{-1}$
- Tableau 12b Apports atmosphériques de métaux lourds sur la frange côtière Bray-Dunes - Fort-Mahon sous forme d'aérosols. Données en Tonnes/an.
- Tableau 12c Estimations des apports de métaux lourds sur le littoral en Tonnes/an
- Tableau 13 Formes d'existence des métaux lourds dans l'environnement aquatique
- Tableau 14 Evaluation de la fraction de métal associée aux particules par métal particulaire / métal total en %
- Tableau 15 Concentrations en C organique dans le mer en mg/l
- Tableau 16 Quelques concentrations d'acides humiques et fulviques dissous dans le golfe du Mexique en $\mu\text{g/l}$
- Tableau 17 Différentes méthodes de détermination de la perte au feu
- Tableau 18 Schémas de Spéciation
a selon Y. Kitano
b selon J.G. Farmer
c selon W. Salomons
- Tableau 19 Schéma de spéciation de B.J. Presley
- Tableau 20 Schéma de spéciation des métaux traces particulaires selon Förstner (83)
- Tableau 21 Concentrations moyennes en $\mu\text{g/g}$ et en % de quelques métaux dans un sédiment d'estuaire NBS SRM 1646 après minéralisation nitrique, chloronitrique, et fluoroperchlorique.

- Tableau 22 Teneurs naturelles choisies comme références pour l'étude des sédiments du littoral Nord (en mg/kg)
- Tableau 23 Concentrations moyennes des métaux en mg/kg dans la fraction fine (<63 μ m) des sédiments du Littoral du Nord de la France
- Tableau 24 Concentrations moyennes des métaux en mg/kg dans la fraction fine (<63 μ m) des sédiments du Littoral Nord de la France
- Tableau 25 Valeurs moyennes, minimales et maximales des teneurs normalisées au fer dans les sédiments de la zone subtidale I. Toutes les valeurs sont calculées à partir des teneurs en mg/kg sauf pour Fe en % ; n = nombre d'échantillons
- Tableau 26 Liste des prélèvements de sédiments réalisés dans le port de Calais
- Tableau 27 Liste des prélèvements de sédiments réalisés dans le port de Dunkerque
- Tableau 28 Granulométrie sommaire en % de deux sédiments dragués respectivement à Calais et Dunkerque
- Tableau 29 Rejets de sédiments et de métaux par les dragages des ports
- Tableau 30 Diamètres approximatifs des particules sédimentées en fonction du temps
- Tableau 31 Schéma de minéralisations sélectives de Nembrini G.P. modifié
- Tableau 32 Caractéristiques physiques et chimiques du sédiment de Dunkerque choisi pour l'étude de la disponibilité des métaux lourds.
- Tableau 33 Compositions en éléments majeurs des eaux de mer incubées et des fractions hydrosolubles correspondantes
- Tableau 34 Résultats des analyses de métaux lourds dans les suspensions de sédiment incubées à - 150 mV et + 420 mV

- Tableau 35 Quelques caractéristiques des sédiments incubés ..
- Tableau 36 Dosage de sulfure dans le sédiment réducteur après extraction avec le réactif de la fraction "Fe - Mn oxydes"
- Tableau 37 Concentrations totales des constituants utilisés dans le calcul des diagrammes
- Tableau 38 Constantes de stabilité et produits de solubilité des espèces prises en compte dans le modèle, exprimés sous forme de logarithme.
- Tableau 39 Constantes de stabilité des complexes aminés du cuivre pris en compte dans le modèle pour l'étude de la fraction échangeable à pH 8 (exprimés en logarithme)
- Tableau 40 Apports de métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) sous forme dissoute par le sédiment du port de Dunkerque
- ~ Tableau 41 Relargage potentiel de métaux lourds par le sédiment du port de Dunkerque en milieu oxydant. En % de la concentration totale de chaque métal dans le sédiment sec

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

- (1) FORSTNER, U. and WITTMANN, G.T.W. Ed. (1981)
Metal Pollution in the Aquatic Environment
Springer-Verlag New-York, 486 p
- (2) C.N.E.X.O. (1981)
Synthèse des travaux de surveillance 1975-1979 du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, 360 p
- (3) DURCHON, M., GLACON, R. (1977)
Etude de la pollution marine dans la frange côtière s'étendant du Cap Blanc-Nez à la Frontière Belge. 2 Tomes
- (4) C.E.R.B.O.M. et I.N.S.E.R.M.
Enquête National sur l'Etat Sanitaire des zones marines côtières Manche et Mer du Nord. 4 Tomes (Décembre-Novembre 1975, 1975, 1976, 1978).
- (5) C.N.E.X.O.
R.N.O. Recueil des Observations Campagne 1976.
- (6) C.N.E.X.O.
R.N.O. Recueil des Observations Campagne 1977
- (7) C.N.E.X.O.
R.N.O. Recueil des Observations Campagne 1978
- (8) C.N.E.X.O.
Bulletins du R.N.O. n° 2 à 18
- (9) INSTITUT PASTEUR DE LILLE (1980)
Hydrobios 80 : Microbiologie des eaux, micropolluants des sédiments.
Cartes et Commentaires. Monographie 70 p.
- (10) INSTITUT PASTEUR DE LILLE (1983)
Hydrobios II : Micropolluants des sédiments
Cartes et commentaires. Monographie 87 p.
- (11) INSTITUT PASTEUR DE LILLE (1982)
Mollusques 82 : Pollution chimique des moules et des coques du littoral Nord de la France. Monographie 93 p.

- (12) INSTITUT PASTEUR DE LILLE (1983)
Estuaires : Microbiologie et micropolluants des eaux
Monographie : 82 p
- (13) INSTITUT PASTEUR DE LILLE (1983)
Dragages 82 : Influence du dragage des ports sur la pollution marine dans
la Région Nord - Pas-de-Calais.
Monographie : 133 p
- (14) DOSSIS, P. and WARREN, L.J. (1981)
Zinc and Lead in background and contaminated sediments from Spencer Gulf,
South Australia.
Environ. Sci. and Technol. 15 p. 1451
- X (15) RAPIN, F., FERNEX, F. (1981)
Teneurs en métaux lourds dans les sédiments des Baies de Nice et de Ville-
franche-sur-Mer (Méditerranée, France). Origine des contaminations.
Revue Internationale d'Océanographie Médicale. Tomes LXIII-LXIV
- (16) COSMA, B., FRACHE, R., BAFFI, F. and DADONE, A. (1982)
Trace metals in sediments from the ligurian coast, Italy.
Mar. Poll. Bull. 13, N°4, pp 127-132
- (17) FORSTNER, U.
Inorganic pollutants, particularly heavy metals in estuaries
In : Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries (Olausson E. and Cato I.
Ed.)
John Wiley and Sons. New-York 1980 pp 307-349
- (18) FORSTNER, U. and MULLER, G. (1973)
Heavy metal accumulation in river sediments, a reponse to environmental
pollution. In : (1)
- (19) CAMPBELL, J.A., LORING, D.H. (1980)
Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay.
Mar. Poll. Bull. 11 pp 257-261
- (20) KATZ, A., KAPLAN, I.R. (1981)
Heavy metals behavior in coastal sediments of southern California : a cri-
tical review and synthesis. Mar. Chem. 10 pp 261-299

- (21) WARREN, L.J. (1981)
Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium : a review.
Environ. Poll. (Series B) 2, pp 401-436
- (22) TUREKIAN, K.K., WEDEPOHL, K.H. (1961)
Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.
In : (1)
- (23) PINTA, M. (1980)
Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique.
Tomme II 2ème édition. MASSON O.R.S.T.O.M 696 p.
- (24) SPENCER, M.J., BETZER, P.R., PIOTROWICZ S.R. (1982)
Concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in surface waters of the
Northwest Atlantic Ocean - A comparison of GO-FLO and Teflon Water samp-
lers. Mar. Chem. 11, pp 403-410
- (25) BRULAND, K.W., KNAUER, G.A., MARTIN, J.H. (1978)
Zinc in Northeast Pacific water. In : (1)
- (26) SCLATER, F.R., BOYLE, E.A., EDMOND, J.M. (1976)
On the marine geochemistry of Nickel. In : (1)
- (27) SCHAULE, B., PATTERSON, C. (1978)
The occurrence of lead in the Northeast Pacific and the effects of anthro-
pogenic inputs. In : (1)
- (28) CRANSTON, R.E., MURRAY, J.W. (1978)
Dissolved chromium species in seawater. In : (1)
- X (29) BOUST, D. (1981)
Les métaux-traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords.
Rapport CEA-R-5104. Thèse de 3ème cycle. 230 p.
- (30) MALMQUIST, P.A., (1975)
Heavy metals in urban stormwater. In (1)

- (31) GETZ, L.L., HANEY, A.W., LARIMORE, R.W., MC. NURNEY, J.W., LELAND, H.V., PRICE, P.W., ROLFE, G.L., WORTMAN, R.L., HUDSON, J.L., SOLOMON, R.L., REINBOLD, K.A. (1977)
Transport and distribution in a watershed ecosystem.
In : Lead in the environment. Boggess, W.R. (Ed). Natl. Sci. Foundation, Washington pp 105-134
- (32) JEFFRIES, D.S., SNYDER W.R. (1981)
Atmospheric deposition of heavy metals in Central Ontario Water, Air, and Soil Pollution 15, pp 127-152
- (33) PATTERSON, C.C., SETTLE, D., SCHAULE, B., BURNETT, M., (1976)
Transport of pollutant lead to the ocean and within ocean ecosystems. In : (1).
- (34) JENNETT, J.C., WIXSON, B.G., LOWSLEY, I.H., PURUSHOTHAMAN, K., BOLTER, E., HEMPHILL, D.D., GALE, N.L., TRANTER, W.H. (1977)
Transport and distribution from mining, milling, and smelting operations in a forest ecosystem. In : Lead in the environment Boggess, W.R. (Ed), Natl. Sci. Foundation, Washington pp 135-178
- (35) CAMBRAY, R.S., JEFFERIES, D.F., TOPPING, G. (1979)
The atmospheric input of trace element to the North Sea. Mar. Sci. Comm., 5 (2) pp 175-194
- (36) MERTENS, J.L., PRUDHON, F. (1975)
Pollution du littoral Calais - Gravelines - Dunkerque, Estimation des apports terrestres au milieu marin. Rapport I.R.C.H.A.
- (37) MERTENS, J.L., PRUDHON, F. (1976)
Pollution du littoral Calais - Gravelines - Dunkerque, Estimation des apports telluriques au milieu marin. Rapport I.R.C.H.A.
- (38) COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES. COM (83) 189 Final Bruxelles le 14 Avril 1983
Proposition de directive du conseil fixant les modalités d'harmonisation des programmes de réduction de la pollution, en vue de sa suppression, provoquée par les déchets de l'industrie du dioxyde de titane.

- X (39) WARTEL, M., (1982)
Apports atmosphériques. Programme de recherche sur l'environnement marin Nord - Pas-de-Calais. Rapport du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université de Lille I. 36 p
- (40) DE GROOT, A.J., SALOMONS, W., ALLERSMA, E. (1976)
Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. In : Estuarine Chemistry. BURTON, J.D., and LISS, P.S. (Ed) Academic press San Francisco pp 131-157
- (41) OLSEN, C.R., CUTSHALL, N.H., LARSEN, I.L. (1982)
Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments : a review. Mar. Chem., 11 pp 501-533
- (42) BRYAN, G.W., HUMMERSTONE, L.G. (1971)
Adaptation of the Polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metal. I. General observations and adaptation to copper. In : (1)
- (43) KIORBOE, T., MOHLENBERG, F., NORH, O. (1980)
Feeding, particle selection and carbon absorption in Mytilus edulis in different mixtures of algae and resuspended bottom material. Ophelia, 19 (2), pp 193-205
- (44) WILSON, J.G. (1983)
The uptake and accumulation of Ni by Cerastoderma edule and its effect on mortality, body condition and respiration rate. Mar. Environ. Res. 8 pp 129-148
- (45) GEORGE, S.G., PIRIE, B.J.S., COOMBS, T.L. (1976)
The kinetics of accumulation and excretion of ferric hydroxide in Mytilus edulis (L.) and its distribution in the tissues. In : (44).
- (46) RENFRO, W.C., FOWLER, S.W., HEYRAUD, M., LA ROSA, J. (1975)
Relative importance of food and water in long term zinc accumulation by marine biota. In : (1)
- (47) LELAND, M.V. MC. NURNEY, J.M. (1974)
Lead transport in a river ecosystem. In : (1)

- (48) CRECELIUS, E.A., HARDY, J.T., GIBSON, C.I., SCHMIDT, R.L., APTS, C.M., GURTISEN J.M., JOYCE, S.P. (1982)
Copper bioavailability to marine bivalves and schrimp : relationship to cupric ion activity. Mar. Environ. Res. 6 pp 13-26
- (49) LUOMA, S.N., BRYAN, G.W. (1981)
A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. The Science of the Total Environment, 17 pp 165-196
- (50) ETCHEBER, H., JOUANNEAU, J.M. (1980)
Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters : deposition, filtration and centrifugation ; consequences for the determination of some heavy metals.
Estuarine and Coastal Mar. Sci. 11 pp 701-707
- (51) HART, B.T., DAVIES, S.H.R. (1978)
A study of the physico-chemical forms of trace-metals in natural waters and waste wasters. Australian Water Resources Council Technical Paper n° 35. 191 p. Australian government publishing service Canberra.
- (52) PRESLEY, B.J., TEFRY, J.M., SHOKES, R.F. (1980)
Heavy metal inputs to Mississipi delta sediments. A Historical View. Water Air Soil. Pollut. 13 pp 481-494
- (53a) WEDEPOHL, K.M. (1972)
Zinc-abundance in natural waters and in the atmosphere. In : (1)
- (53b) WEDEPOHL, K.M. (1974 a)
Copper-abundance in natural waters and in the atmosphere. In : (1)
- (53c) WEDEPOHL, K.M. (1974 b)
Lead-abundance in natural waters and in the atmosphere. In : (1).
- (54) SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1966)
Lehrbuch der Bodenkunde. In : (1)
- (55) JENNE, E.A. (1976)
Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes. In : (1)

- (56) PATCHINEELAM, S.R. (1975)
Untersuchungen über die Hauptbindungsarten und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. In : (1).
- (57) WELTE, B., BLES, N., MONTIEL A. (1983)
Etudes des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. I. Etude bibliographique. Environ. Technol. Lett. 4, pp 79-88.
- (58) STUMM, W., HOHL, H., CALANG, F. (1976)
Interaction of metal ions with hydrous oxide surface. In : (1)
- (59) MILLWARD, G.E. (1980)
The adsorption of cadmium by iron (III) precipitates in model estuarine solutions. Environ. Technol. Lett. 1 pp 394-399
- (60) MILLWARD, G.E., MOORE, R.M. (1982)
The adsorption of Cu, Mn, and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions. Water Res. 16 pp 981-985
- (61) CALVERT, S.E. (1976)
The mineralogy and geochemistry of near-shore sediments. In : (21)
- (62) LANDE, E. (1977)
Heavy metal pollution in Trondheimsfjorden, Norway, and the recorded effects on the fauna and flora. In : (21)
- (63) NISSENBAUM, A., SWAINE, D.J. (1976)
Organic matter-related interactions in recent sediments : the role of humic substances. In : (41)
- (64) HARVEY, G.R., BORAN, D.A., CHESAL, L.A., TOKAR, J.M. (1983)
The structure of marine fulvic and humic acids. Mar. Chem. 12, pp 119-132.
- (65) PRESLEY, B.J. KOLODNY, Y., NISSENBAUM, A., KAPLAN, I.R., (1972)
Early diagenesis in a reducing fjord, Soanich Inlet, British Columbia-II : trace element distribution in interstitial water and sediment. In : (41)
- (66) RASHID, M.A. (1971)
Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals. In : (1)

- (67) PIOTROWICZ, S.R., HARVEY, G.R., YOUNG, M.S., COURANT, R.A., BORAN, D.A.,
(1981)

Studies of cadmium, copper and zinc complexation by marine fulvic and humic materials in seawater using anodic stripping voltammetry. In : (64)

- (68) SHOLKOVITZ, E.R. (1976)

Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and sea water. In : (41)

- (69) ROBBE, D., DIVET, L., MARCHANDISE, P. (1983)

Influence du tamisage sur les teneurs en éléments métalliques observées dans les sédiments.

Environ. Technol. Lett. 4 pp 27-34

- (70) ACKERMANN, F. (1980)

A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments.

Environ. Technol. Lett. 1 pp 518-527

- (71) THORNE, L.T., NICKLESS, G. (1981)

The relation between heavy metal and particle size fractions within the Severn estuary (U.K.) inter-tidal sediments.

The Science of the Total Environment 19, pp 207-213

- X (72) BOUST, D., JOUANNEAU, J.M., LATOUCHE, C. (1981)

Méthodologies d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariens et littoraux.

Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux, n°30, pp 71-86

- (73) PARKER, J.G. (1982)

Structure and Chemistry of Sediments in Belfast Lough, A Semi-enclosed Marine Bay.

Estuarine, Coastal and Shelf Science 15, pp 373-384

- (74) SUZUKI, M., YAMADA, T., MIYAZAKI, T., KAWAZOE, K. (1979)

Sorption and accumulation of cadmium in the sediment of the Tama river.

Water Res. 13, pp 57-63

- (75) TADA, F., SUZUKI, S. (1982)
Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers.
Water Res. 16 pp 1489-1494
- (76) C.N.E.X.O. Juin 1981
Synthèse des travaux de surveillance 1975-79 du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu marin.
- (77) A.P.H.A. - A.W.W.A. - W.P.C.F.
Standard Methods for the Examination of Water and Waste water 15 th edition 1980
- (78) WOLLAST, R. (1977)
Propriétés physico-chimiques des sédiments et des suspensions de la mer du Nord. Programme National de Recherche et de Développement Belge.
Environnement Eau, IV, pp 124-143
- (79) DANKERS, N. (1983)
A comparison of wet oxidation and loss on ignition of organic material in suspended matter.
Environ. Technol. Lett. 4, pp 283-290
- (80) KITANO, Y., SAKATA, M., MATSUMOTO, E. (1980)
Partitioning of heavy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay.
Geochimica et Cosmochimica Acta 44, pp 1279-1285
- (81) FARMER, J.G. (1983)
Metal Pollution in Marine Sediment Cores from the West Coast of Scotland.
Mar. Environ. Res. 8, pp 1-28
- (82) SALOMONS, W., FORSTNER, U. (1980)
Trace metal analysis on polluted sediments.
Part II : Evaluation of Environmental Impact
Environ. Technol. Lett. 1, pp 506-517
- (83) PATCHINEELAM, S.R., FORSTNER, U. (1977)
Senckenbergiana Mar. 9 pp 75-104. In : (82)

- (84) CALMANO, W., WELLERSHAUS, S., FORSTNER, U. (1982)
Dredging of contaminated sediments in the Weser estuary : chemical forms
of some heavy metals.
Environ. Technol. Lett. 3, pp 199-208
- (85) TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. (1979)
Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace
Metals.
Analytical Chemistry 51/7, pp 844-850
- (86) NEMBRINI, G.P., RAPIN, F., GARCIA, J.I., FORSTNER, U. (1982)
Speciation of Fe and Mn in a sediment core of the Baie de Villefranche
(Mediterranean sea, France)
Environ. Technol. Lett 3, pp 545-552
- (87) VAN VALIN, R., MORSE, J.W. (1982)
An investigation of methods commonly used for the selective removal and
characterization of trace metals in sediments.
Mar. Chem. 11, pp 535-564
- X (88) ADDED A. CINCIARINI, J., FERNEX, F., SERRAC, C., SPAN, D. (1982)
Situation des métaux dans les sédiments marins en des zones plus ou moins
polluées de la Méditerranée nord-occidentale
Journées d'études sur les pollutions marines en méditerranée
- (89) CHESTER, R., HUGUES, M.J. (1967)
Chem. Geol. 2, pp 249-262. In : (82)
- (90) WELTE, B., BLES, N., MONTIEL A. (1983)
Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les
sédiments. II Applications.
Environ. Technol. Lett. 4, pp 223-238
- (91) CHARLOU, J.L. (1975)
Analyse des traces métalliques par spectrophotométrie d'absorption ato-
mique dans les sédiments marins. Manuel des méthodes de prélèvements et
d'analyses. Tome 2. Micropolluants organiques et minéraux. Bulletin R.N.O.

- (92) FORSTNER, U., SALOMONS, W. (1980)
Trace metal analysis on polluted sediments.
Part. I : Assessment of Sources and Intensities.
Environ. Technol. Lett. 1, pp 494-505
- (93) CHARLOT, G., (1978)
Dosage absorptiométrique des éléments minéraux, 3 éd. Masson, Paris : 444 p
- (94) BUFFLE, J.A.E (1977)
Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux
T.S.M. L'EAU 72è année 1, pp 3-10
- (95) GARRELS, R.M., CHRIST, C.L. Ed (1965)
Solutions, Minerals, and Equilibria
Freeman, Cooper & Company San Francisco 450 p
- (96) FRANKLIN, M.L., MORSE, J.W (1983)
The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute
solutions and seawater.
Mar. Chem. 12, pp 241-254
- (97) GAMBRELL, R.P., KHALID, R.A., PATRICK, W.H. (1980)
Chemical Availability of Mercury, Lead, and Zinc in Mobile Bay Sediment
Suspensions as Affected by pH and Oxidation - Reduction Conditions.
Environ. Sci. & Technol. 14/4, pp 431-436
- (98) MANTOURA, R.F.C., DICKSON, A., RILEY, J.P. (1978)
The complexation of Metals with Humic Materials in Natural Waters.
Estuarine and Coastal Mar. Sci. 6, pp 387-408
- (99) NOIROT, P.A., WOZNIAK, M., (1985)
Computing of Liquid-Liquid Equilibria I
Application of a General Chemical Model to the Extraction of Uranium from
Phosphoric Acid by a Hydroxyalkyl-disphosphonic Acid.
Hydrometallurgy, 13, pp 229-248

ANNEXES

A N N E X E S

- Annexe 1 Localisation des points de prélèvement de sédiments des campagnes Hydrobios I et II ; granulométrie des sédiments.
- Annexe 2 Cartes des concentrations métalliques des sédiments (Hydrobios I et II).
- Annexe 3 Concentrations métalliques des sédiments (Hydrobios I et II).
- Annexe 4 Concentrations en métaux dans les sédiments du port de Calais
- Annexe 5 Cartes des concentrations métalliques des sédiments du port de Calais
- Annexe 6 Concentrations en métaux dans les sédiments des ports de Dunkerque Est et Ouest.
- Annexe 7 Cartes des concentrations métalliques des sédiments des ports de Dunkerque Est et Ouest.
- Annexe 8 Description sommaire du programme informatique utilisé pour modéliser la spéciation du cuivre.

ANNEXE 1

Latitude et longitude en degré minute et 1/10 de minute
par rapport au méridien de Greenwich

N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E
1	50°14'7	1°27'6	44	50°49'3	1°32'4	82 A	51°05'9	2°03'4
3	50°15'8	1°25'0	45	50°50'1	1°29'3	82 B	51°05'9	2°03'4
5	50°16'5	1°21'7	46	50°50'6	1°34'4	83	51°02'5	2°09'0
6	50°18'0	1°29'6	47	50°51'2	1°32'1	84	51°04'7	2°08'1
7	50°18'9	1°26'5	49	50°52'7	1°34'6	85	51°06'7	2°07'3
8	50°19'5	1°23'0	50	50°53'3	1°33'1	86	51°03'4	2°13'3
9	50°23'3	1°31'1	53	50°54'9	1°27'7	87	51°04'7	2°12'8
10	50°27'7	1°27'5	54 A	50°54'9	1°38'4	88	51°07'4	2°11'8
11	50°23'6	1°23'5	54 B	50°54'9	1°38'4	89	51°03'6	2°17'2
15	50°26'3	1°31'6	55	50°55'7	1°35'8	90	51°05'1	2°16'8
16	50°26'9	1°28'8	56	50°56'8	1°33'1	91	51°07'5	2°15'5
17	50°27'3	1°25'6	57	50°57'1	1°41'0	92	51°04'0	2°22'3
18	50°29'5	1°33'2	58	51°57'2	1°39'4	93	51°05'4	2°19'7
19	50°30'1	1°30'1	59	50°50'9	1°37'3	94	51°07'4	2°19'6
20	50°31'1	1°27'1	60	50°58'3	1°47'0	95	51°08'6	2°19'4
21	50°33'0	1°32'0	61	50°59'9	1°46'2	96 A	51°05'0	2°28'1
23	50°33'9	1°29'2	62	51°01'2	1°43'3	96 B	51°05'0	2°28'1
25	50°34'7	1°25'1	63	50°58'8	1°50'6	97	51°06'3	2°26'8
26	50°36'3	1°33'0	64	51°00'2	1°50'6	98	51°07'4	2°25'5
27	50°36'8	1°30'3	66	51°01'3	1°50'8	99	51°06'3	2°31'4
28	50°37'1	1°27'6	67	51°02'9	1°50'3	100	51°07'5	2°30'2
29	50°39'9	1°33'2	68	51°04'5	1°49'5	101	51°09'2	2°28'7
30	50°39'5	1°30'3	69	51°00'6	1°55'0	102	51°10'9	2°27'8
31	50°39'7	1°27'2	70	51°02'2	1°54'7			
32	50°43'0	1°31'6	71	51°04'1	1°53'4			
33	50°43'5	1°30'2	72	51°00'6	1°58'8			
34	50°44'5	1°27'3	73	51°02'5	1°58'1			
35	50°49'1	1°33'9	74	51°04'5	1°57'4			
37	50°46'1	1°30'6	75	51°01'0	2°02'2			
37'	50°46'1	1°30'6	76	51°02'9	2°01'8			
39	50°47'1	1°27'3	77	51°04'8	2°00'7			
40	50°46'9	1°35'2	78	51°01'5	2°05'7			
41	50°47'4	1°32'5	80 A	51°03'4	2°04'9			
42	50°48'3	1°29'6	80 B	51°03'4	2°04'9			
43	50°48'8	1°34'5	81	51°04'4	2°04'2			



- II -
SEDIMENT HYDROBIOS (II)

Latitude et longitude en degré minute et 1/10 de minute
par rapport au méridien de Greenwich

N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E
1	51°05'4	2°32'6	33	50°53'5	1°39'6	67	50°32'4	1°36'0
1 B	51°04'8	2°30'5	33B	50°54'3	1°41'0	68	50°32'0	1°36'6
2	51°05'7	2°32'3	34	50°54'0	1°39'2	69ABC	50°31'9	1°36'6
3	51°04'4	2°28'4	35	50°52'6	1°36'8	69D	50°31'9	1°36'5
4	51°04'7	2°28'2	36	50°52'4	1°35'8	70	50°28'8	1°34'2
5	51°03'0	2°22'8	37	50°52'6	1°35'8	71	50°28'8	1°33'7
6	51°03'6	2°22'6	38	50°50'6	1°35'0	72	50°26'2	1°33'6
7	51°02'9	2°22'9	39	50°50'6	1°34'5	73*	-	-
8	51°03'6	2°21'3	40	50°49'2	1°35'6	74	50°23'5	1°33'7
9	51°03'2	2°20'4	41	50°49'0	1°35'3	75	50°22'0	1°33'1
10	51°03'0	2°17'4	42	50°46'9	1°36'2	76	50°22'4	1°34'8
11	51°03'3	2°17'3	43	50°46'9	1°35'6	77	50°21'7	1°36'2
12	51°02'1	2°12'7	44	50°45'8	1°36'2	78	50°22'2	1°36'8
13	51°02'6	2°12'7	45	50°46'0	1°35'8	79	50°19'4	1°32'5
14	51°02'3	2°10'0	46	50°46'2	1°36'4	80	50°19'6	1°31'5
14B	51°01'3	2°10'1	47	50°48'3	1°36'6	81	50°13'2	1°33'7
15	51°01'7	2°08'8	48	50°48'3	1°36'3	82	50°12'7	1°34'9
16	51°02'1	2°08'9	49	50°48'2	1°36'0	83	50°12'4	1°35'2
17	51°00'2	2°06'5	50*	-	-	84	50°11'5	1°37'6
18	51°00'6	2°06'3	51	50°45'0	1°35'5	85	50°11'2	1°38'7
19	51°01'1	2°06'0	52	50°44'2	1°35'5	86	50°12'6	1°37'2
20	51°00'2	2°02'5	53	50°44'7	1°34'3	87	50°14'7	1°34'9
21	51°00'6	2°02'3	54	50°43'9	1°35'3	88	50°16'0	1°32'0
22	50°59'9	1°59'1	55	50°43'7	1°34'6	89	50°22'5	1°36'0
23	51°00'3	1°58'9	56	50°42'4	1°34'0	90	50°22'2	1°37'7
24	50°59'5	1°55'4	57	50°42'5	1°33'7	91	50°20'5	1°38'6
25	51°00'0	1°55'2	58	50°42'7	1°33'0	92*	-	-
26	50°58'7	1°52'0	59	50°40'9	1°34'0	93	50°10'6	1°38'9
26B	50°58'5	1°52'4	60	50°39'2	1°34'2	94	50°10'3	1°39'8
27	50°58'1	1°50'7	61	50°39'2	1°33'7	94B	50°10'3	1°39'8
28	50°58'4	1°50'6	62	50°36'4	1°34'5	95	50°12'9	1°34'0
29	50°57'4	1°46'7	63	50°36'3	1°33'7	96	50°13'6	1°35'9
30	50°57'9	1°46'8	64	50°33'3	1°34'5	97	50°13'0	1°32'0
31	50°55'5	1°42'0	65	50°32'0	1°34'3	98	50°11'1	1°29'1
32*	-	-	66	50°32'9	1°35'4	99	50°12'9	1°38'9



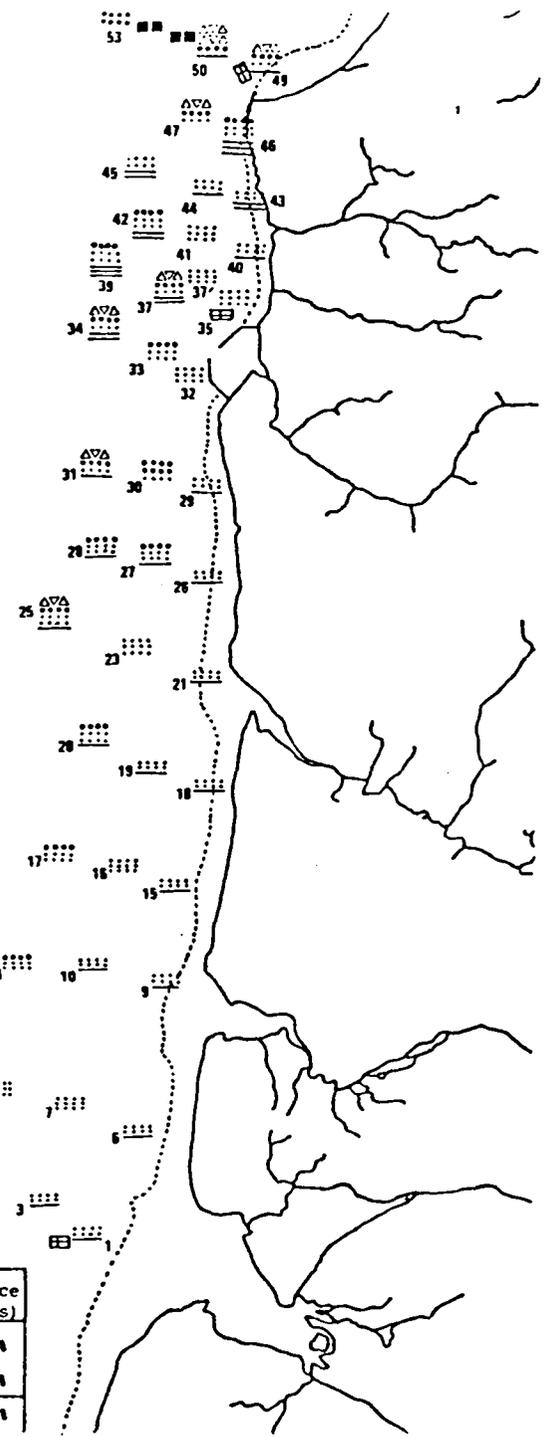
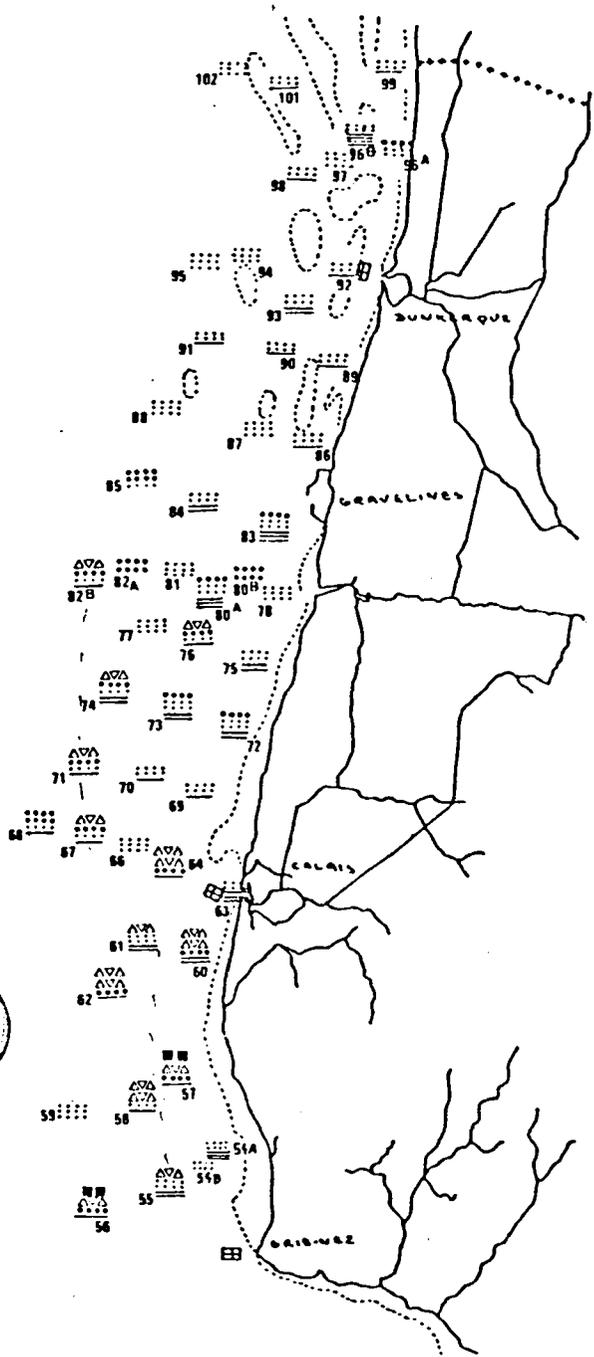
- III -
 SEDIMENT HYDROBIOS (II) suite

Latitude et longitude en degré minute et 1/10 de minute
 par rapport au meridien de Greenwich

N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E	N°	Lat N	Long E
100	50°12'0	1°36'0						
101A	50°11'6	1°40'3						
101B	50°11'5	1°40'3						
101C	50°11'6	1°40'4						
102	50°05'6	1°25'5						
103	50°30'7	1°38'2						
104*	-	-						
105	50°12'5	1°34'9						
106	50°12'5	1°35'2						
SM18	51°00'8	2°06'0						
SM27	50°58'1	1°50'6						
SM31	50°55'9	1°42'7						
SM08	51°03'6	2°20'8						

Numéros des points de prélèvement

Hydrobios I



GRANULOMETRIE

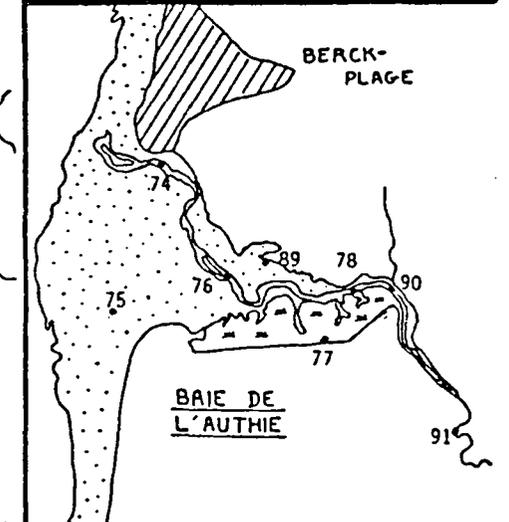
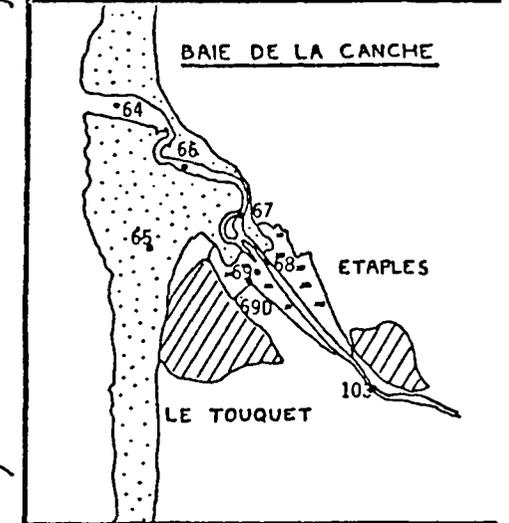
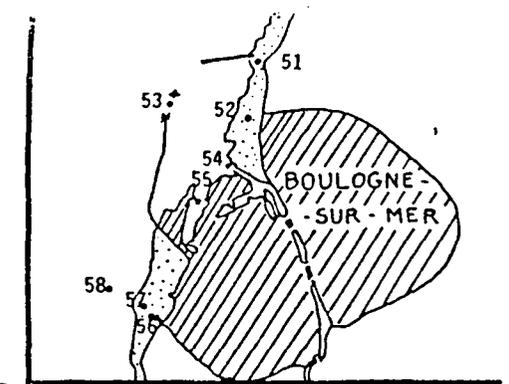
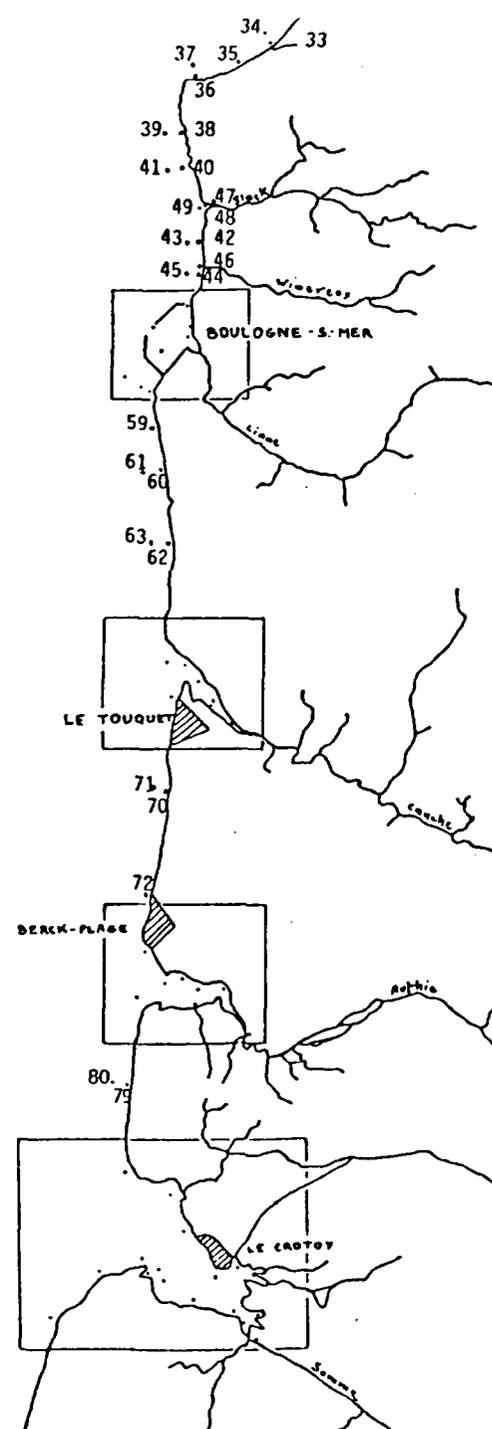
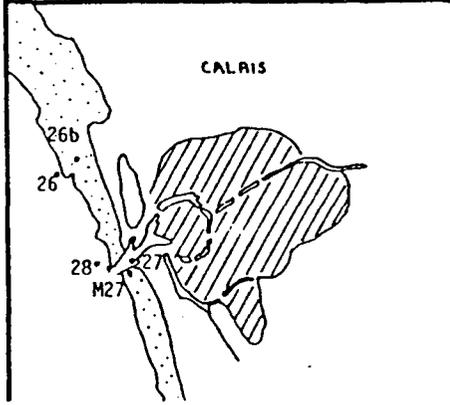
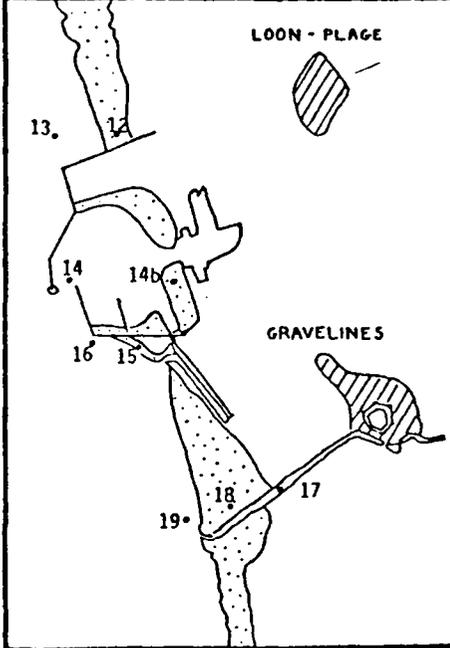
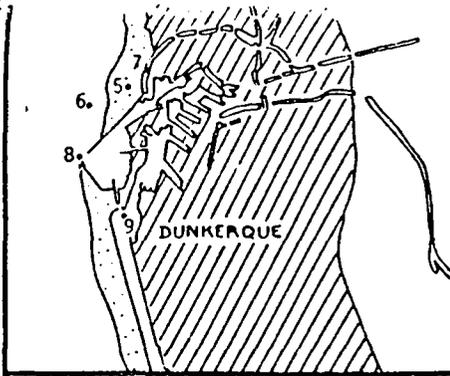
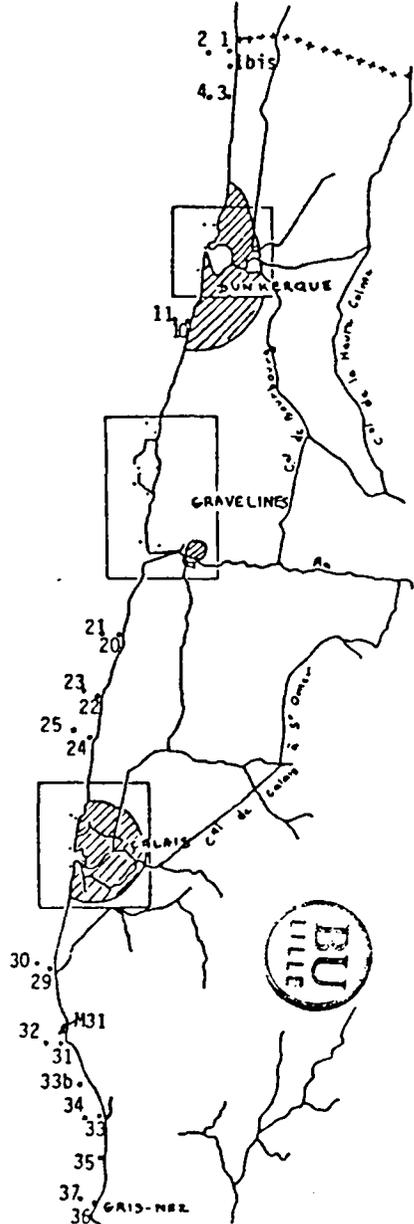
Fraction		Symbole
Cailloux	> 20mm	■■■■
Galets	> 5mm	△▽△
Sables grossiers	> 0.5mm	●●●●
Sables fins	> 63μ
Argiles et silts	< 63μ	====

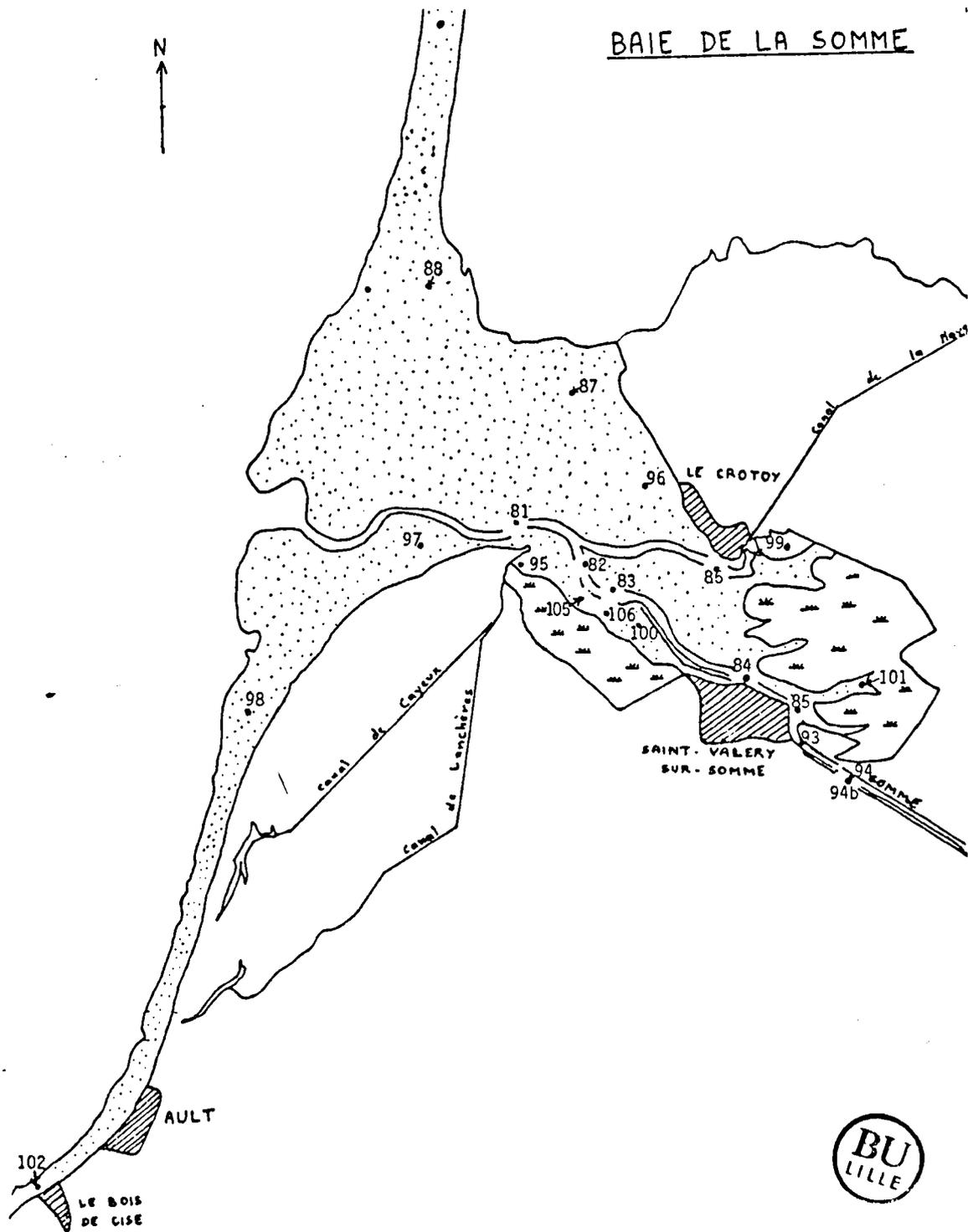
Fraction	Nb de lignes	Importance (en poids)
dominantes	2 ou 3	50 %
mineures	1	20 %
argiles	3	3 à 10 %

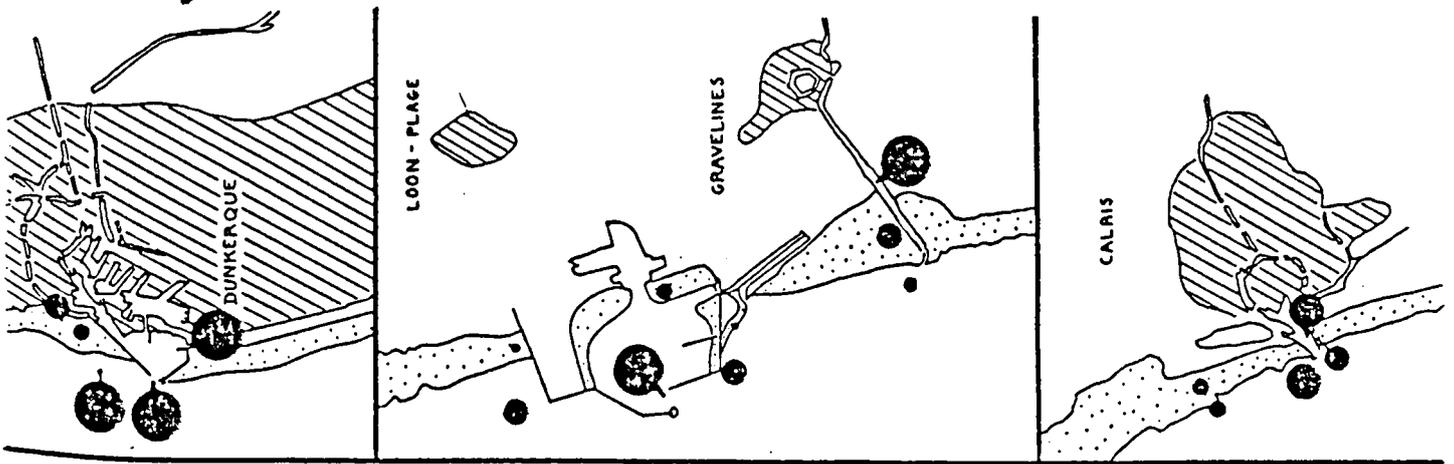
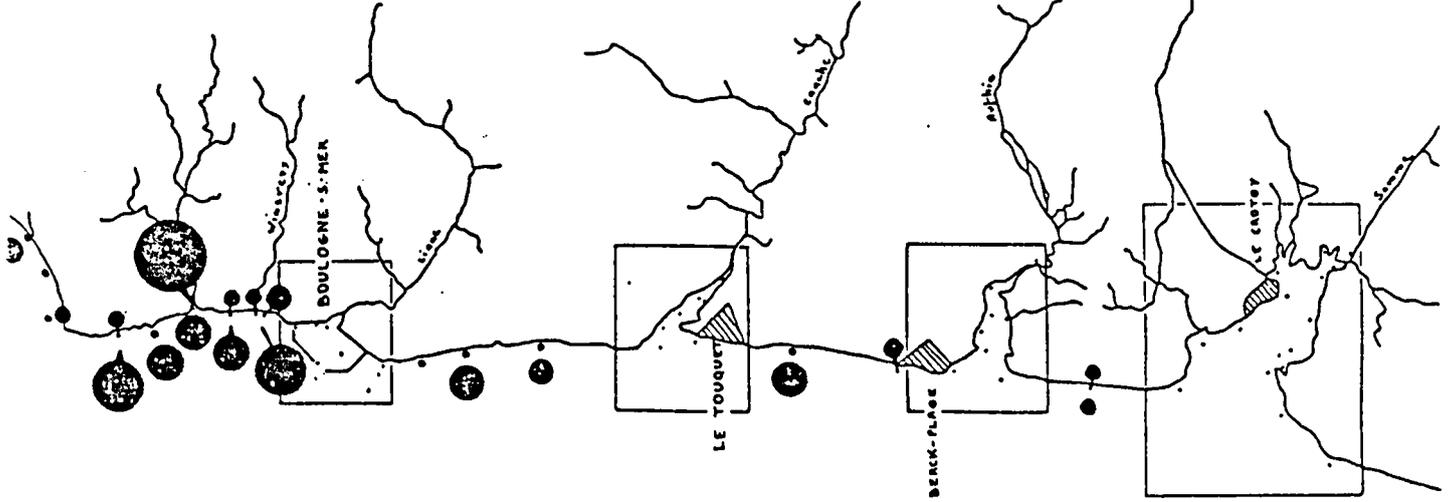
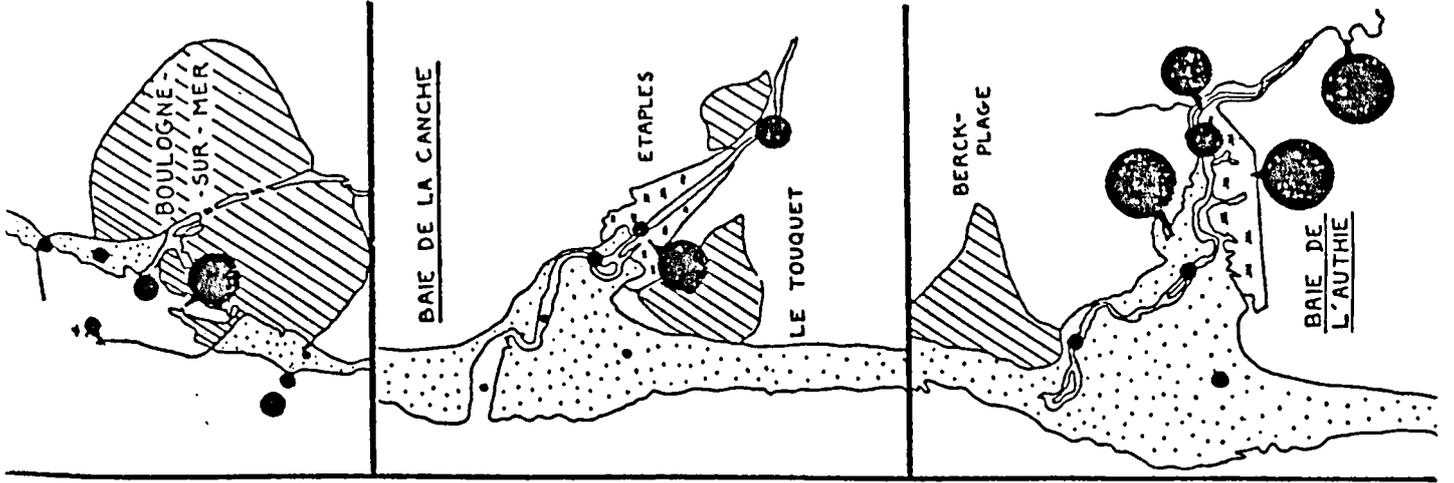


Numéros des points de prélèvement

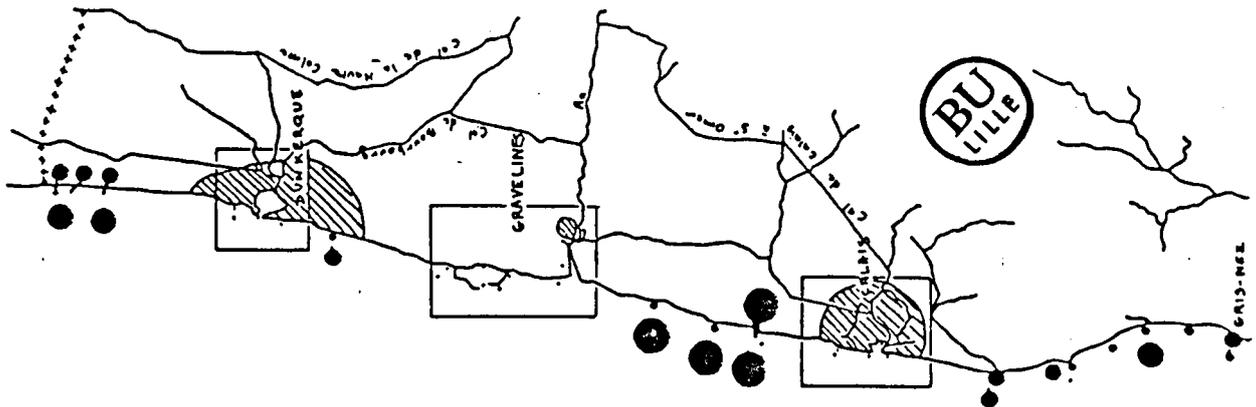
Hydrobios II





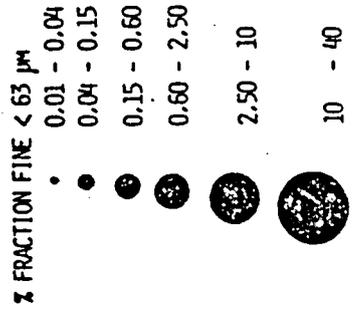
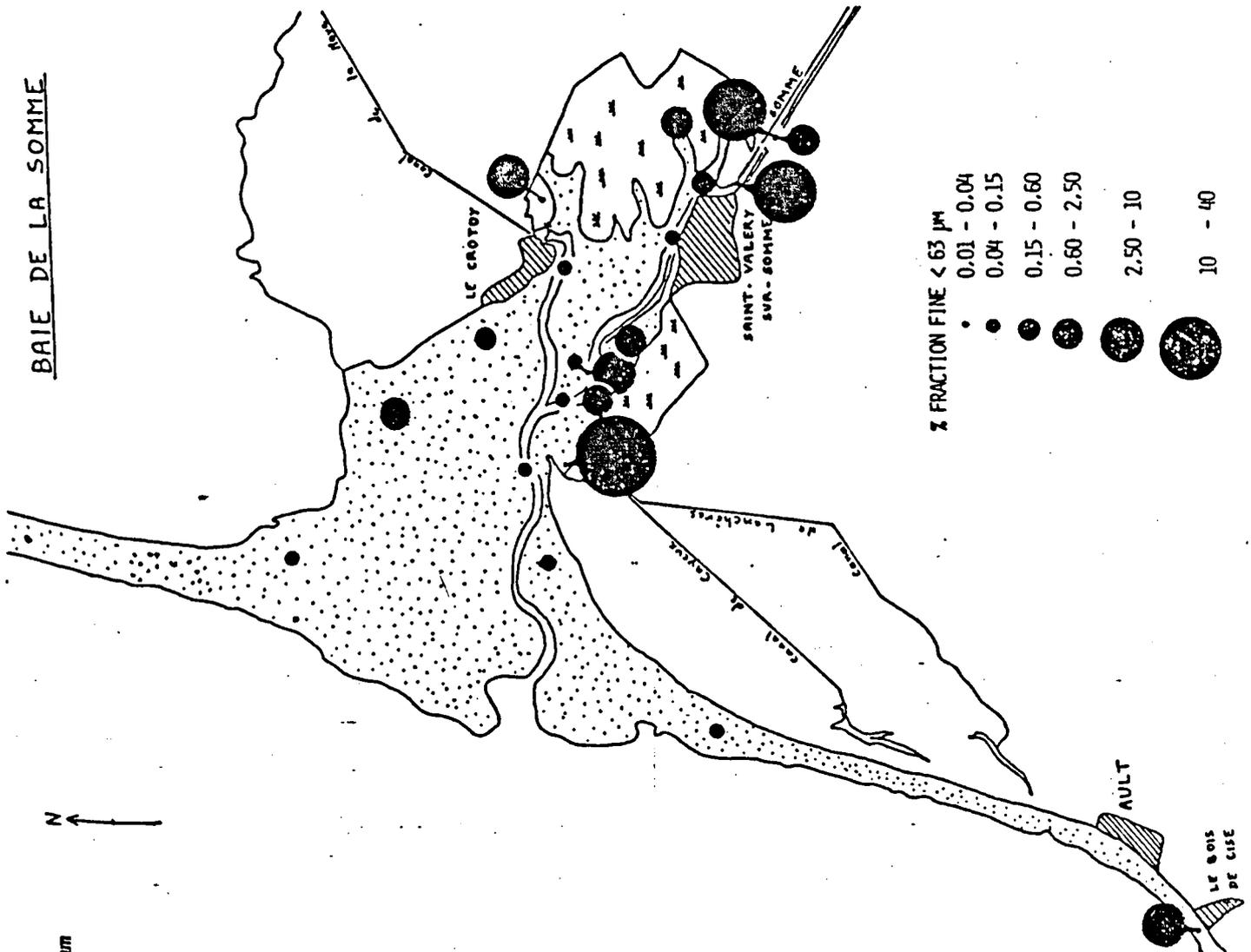


% de fraction fine < 63 μm



GRIS-NEZ

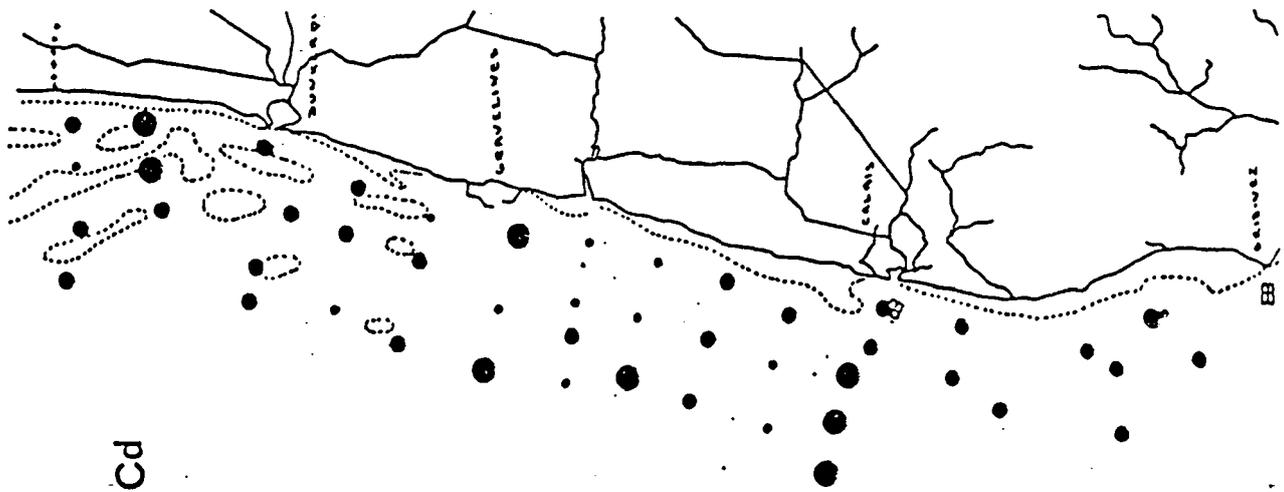
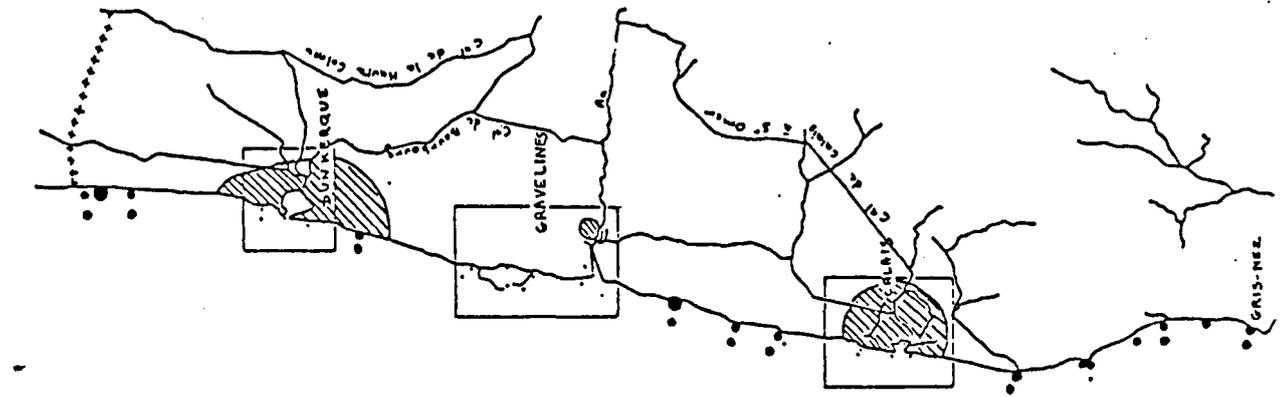
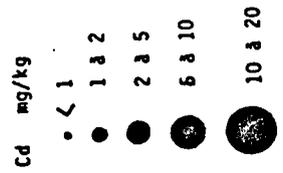
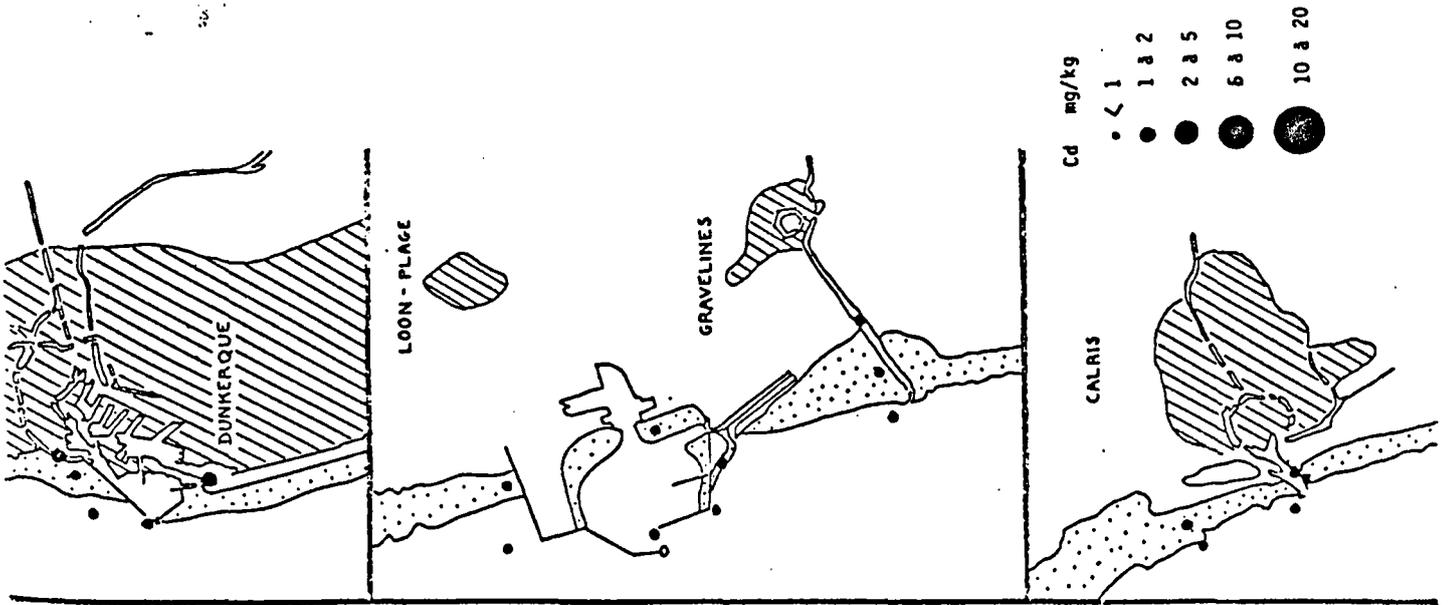
BAIE DE LA SOMME



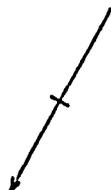
% de fraction fine <math>< 63 \mu\text{m}</math>

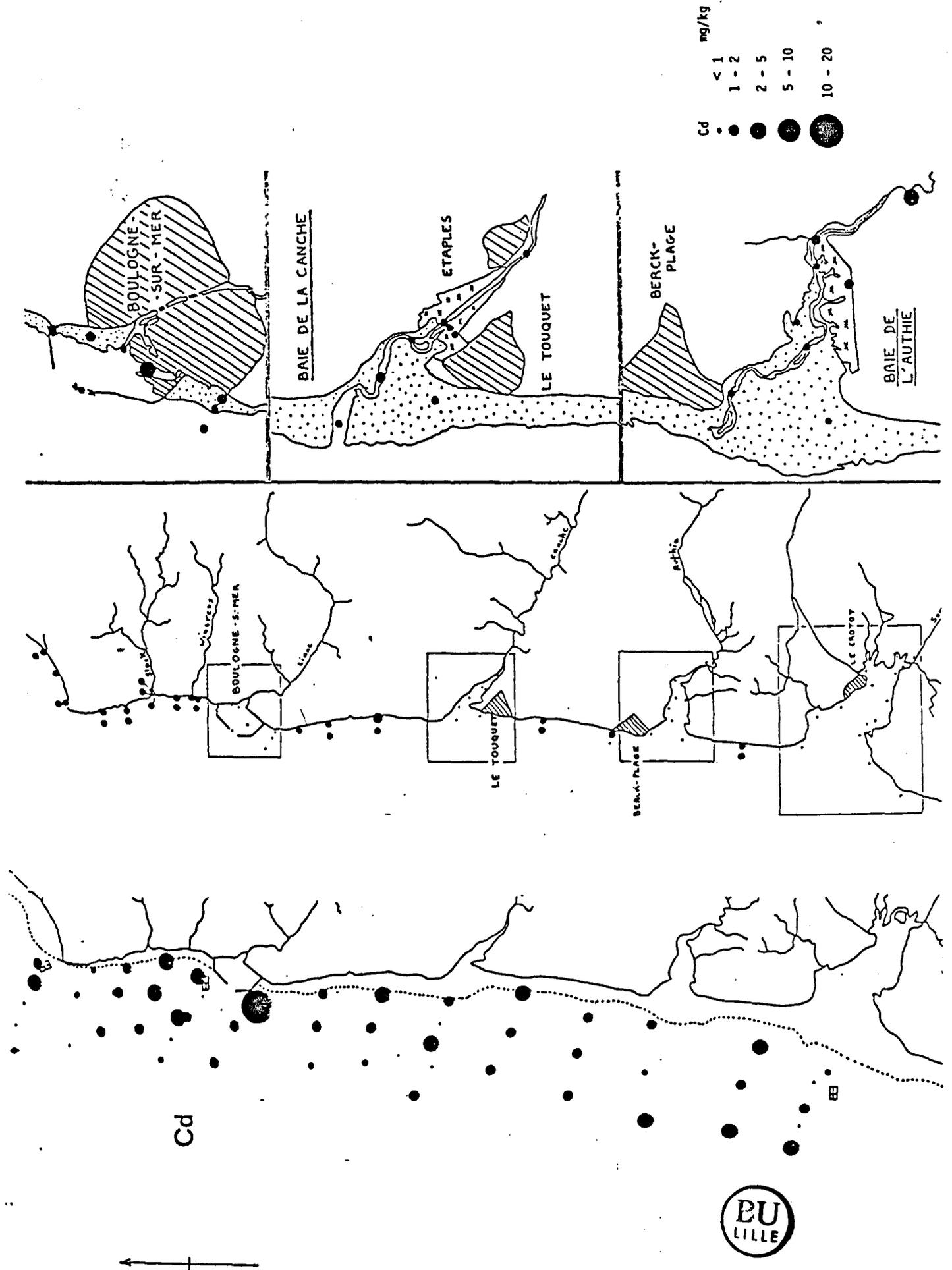


ANNEXE 2

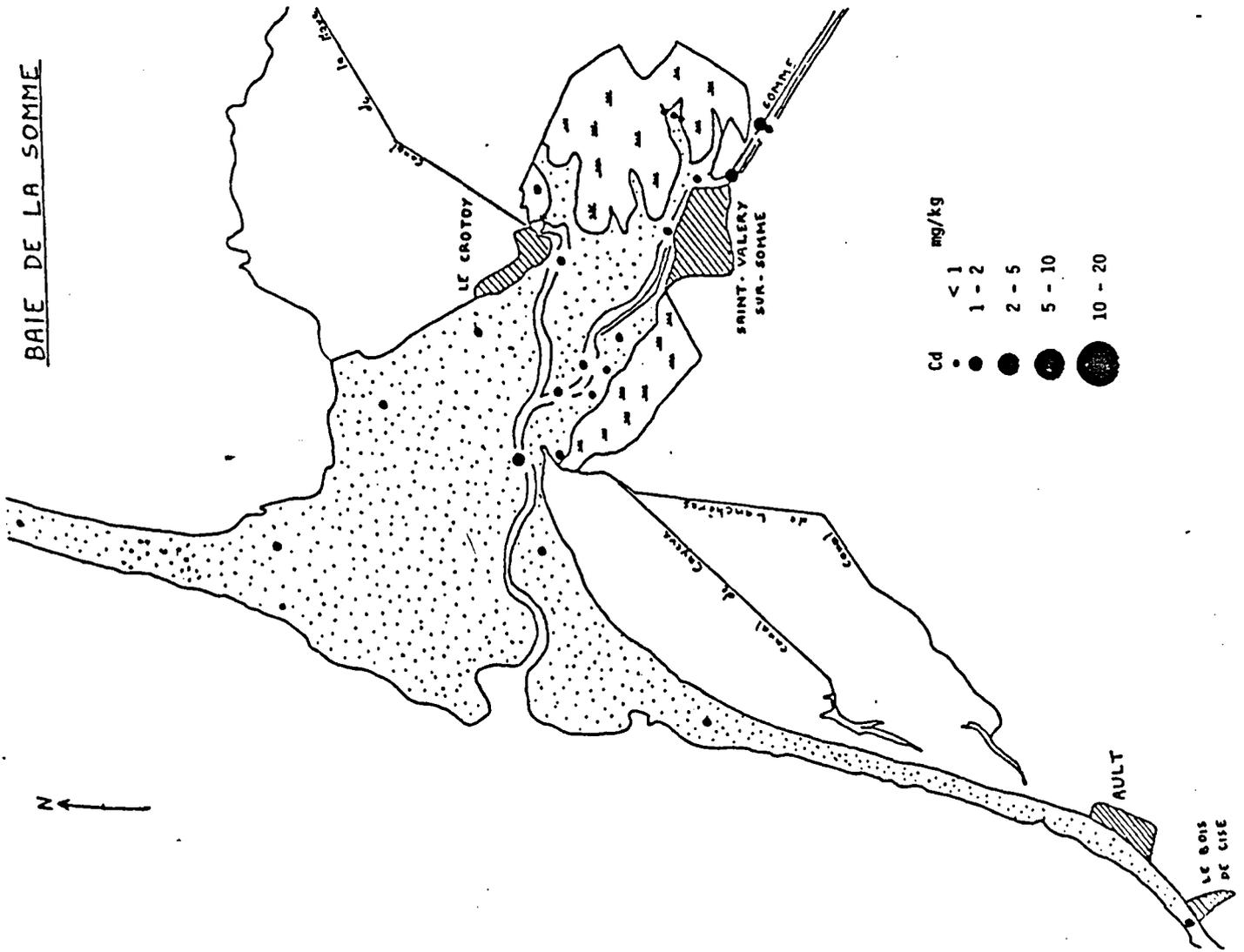


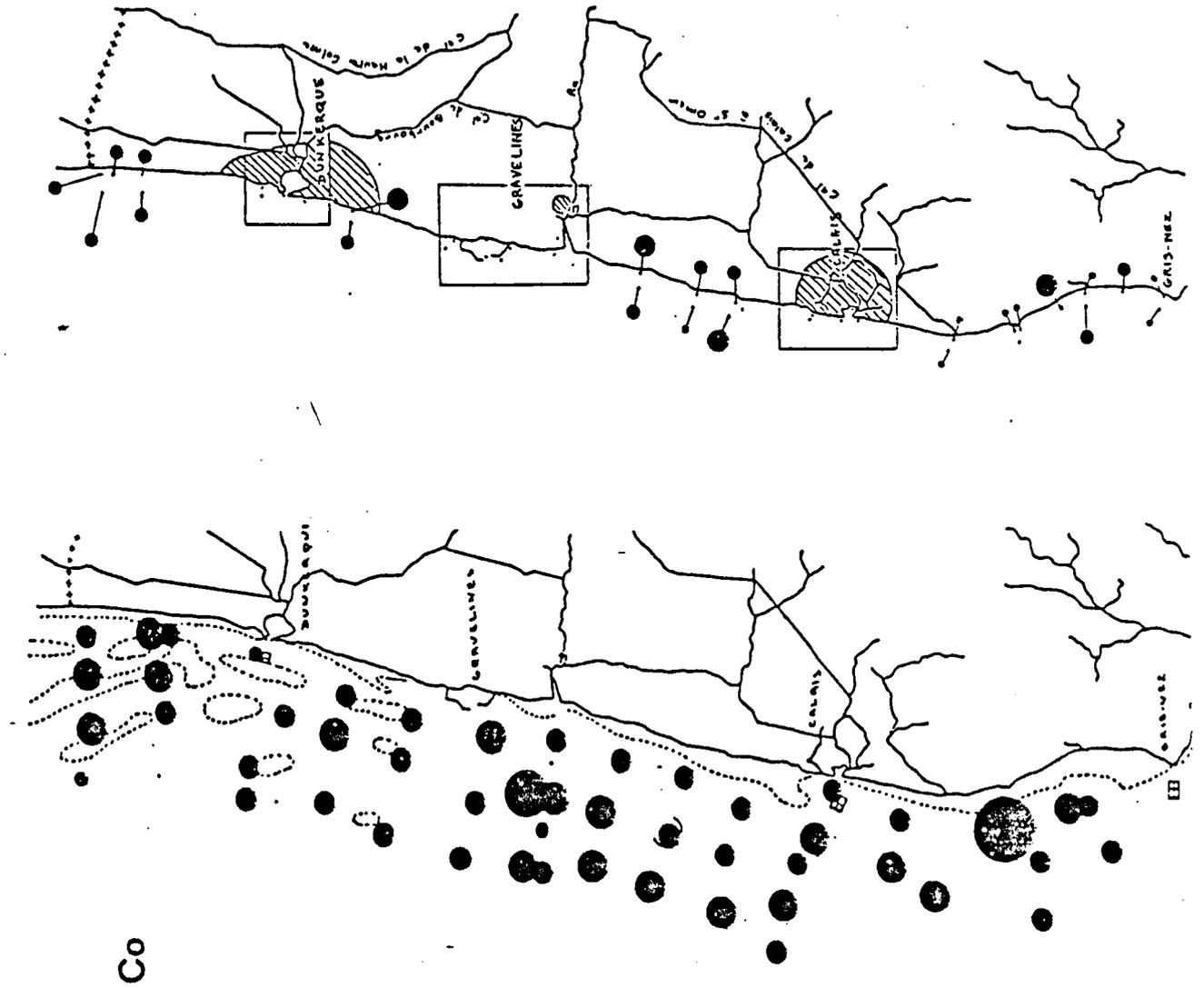
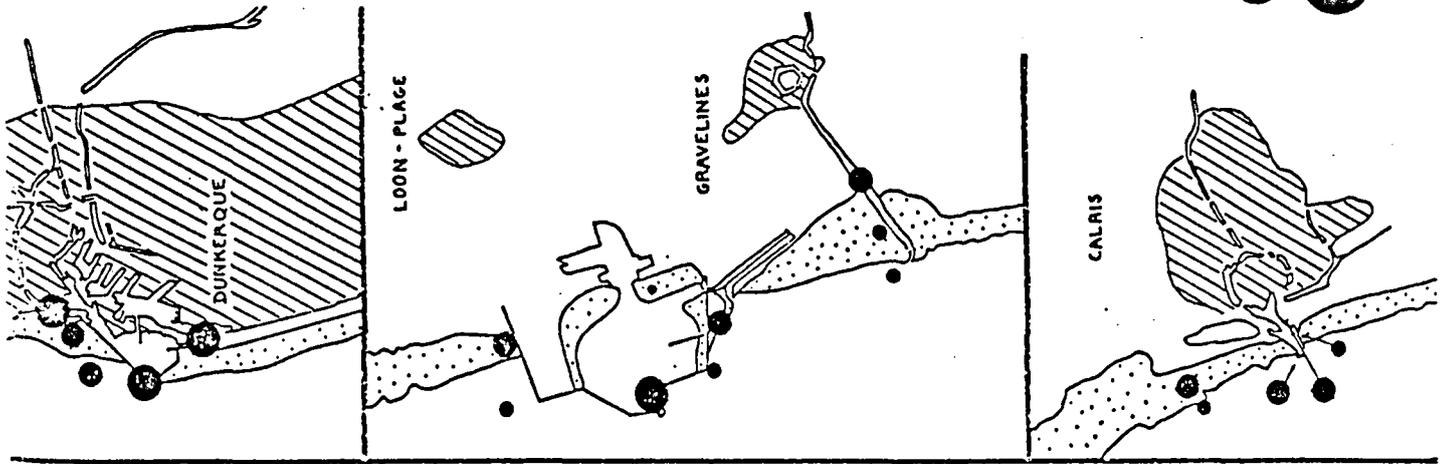
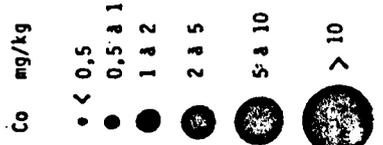
Cd





BAIE DE LA SOMME



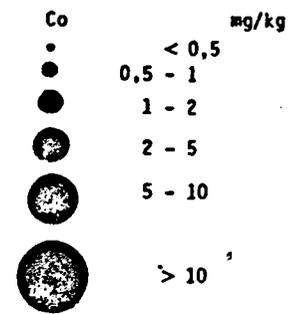
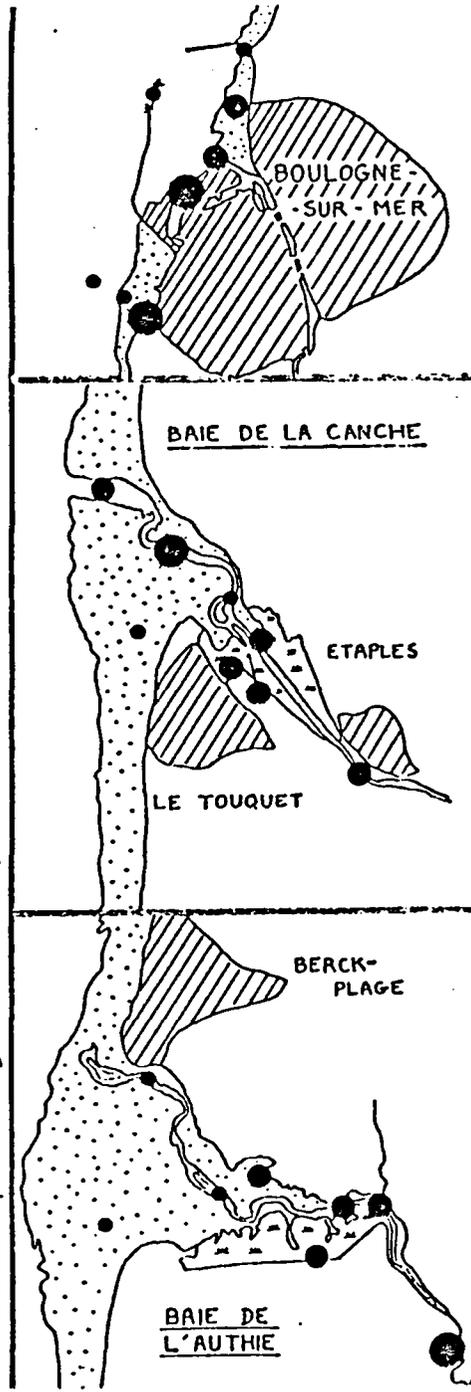
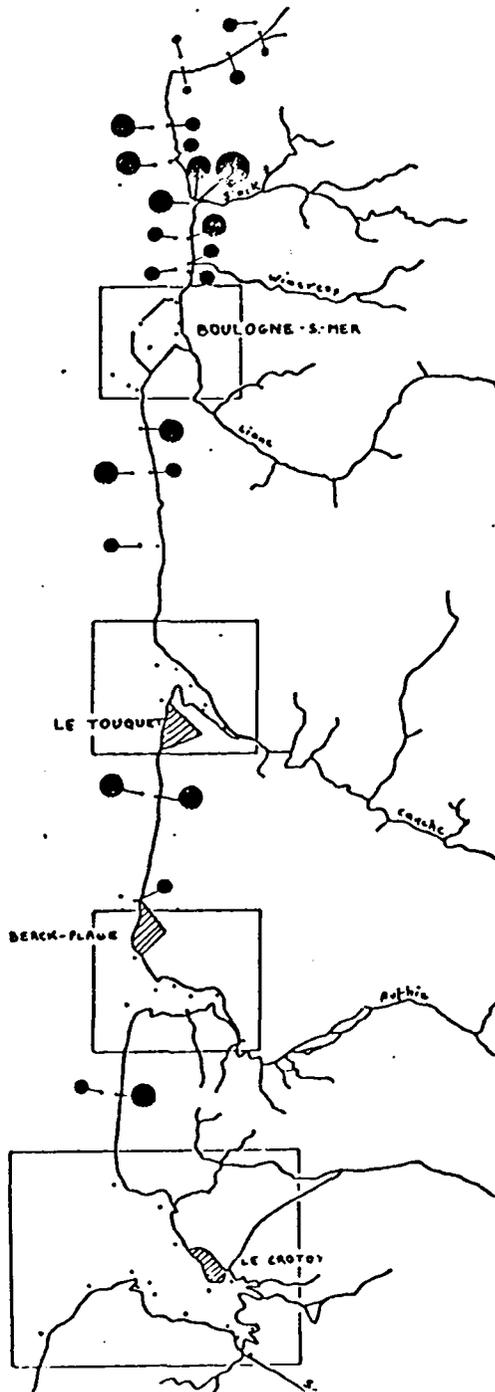
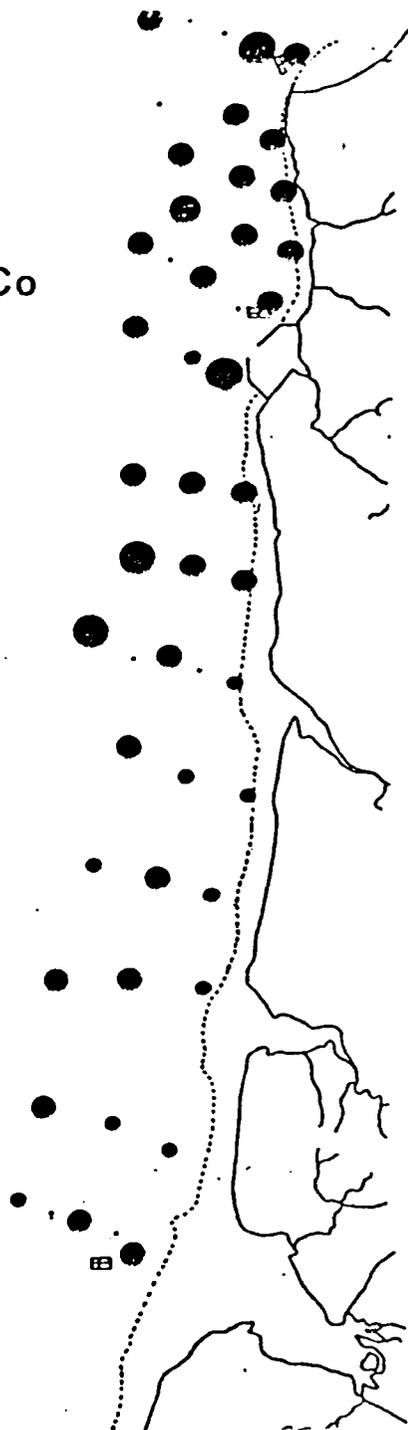


Co

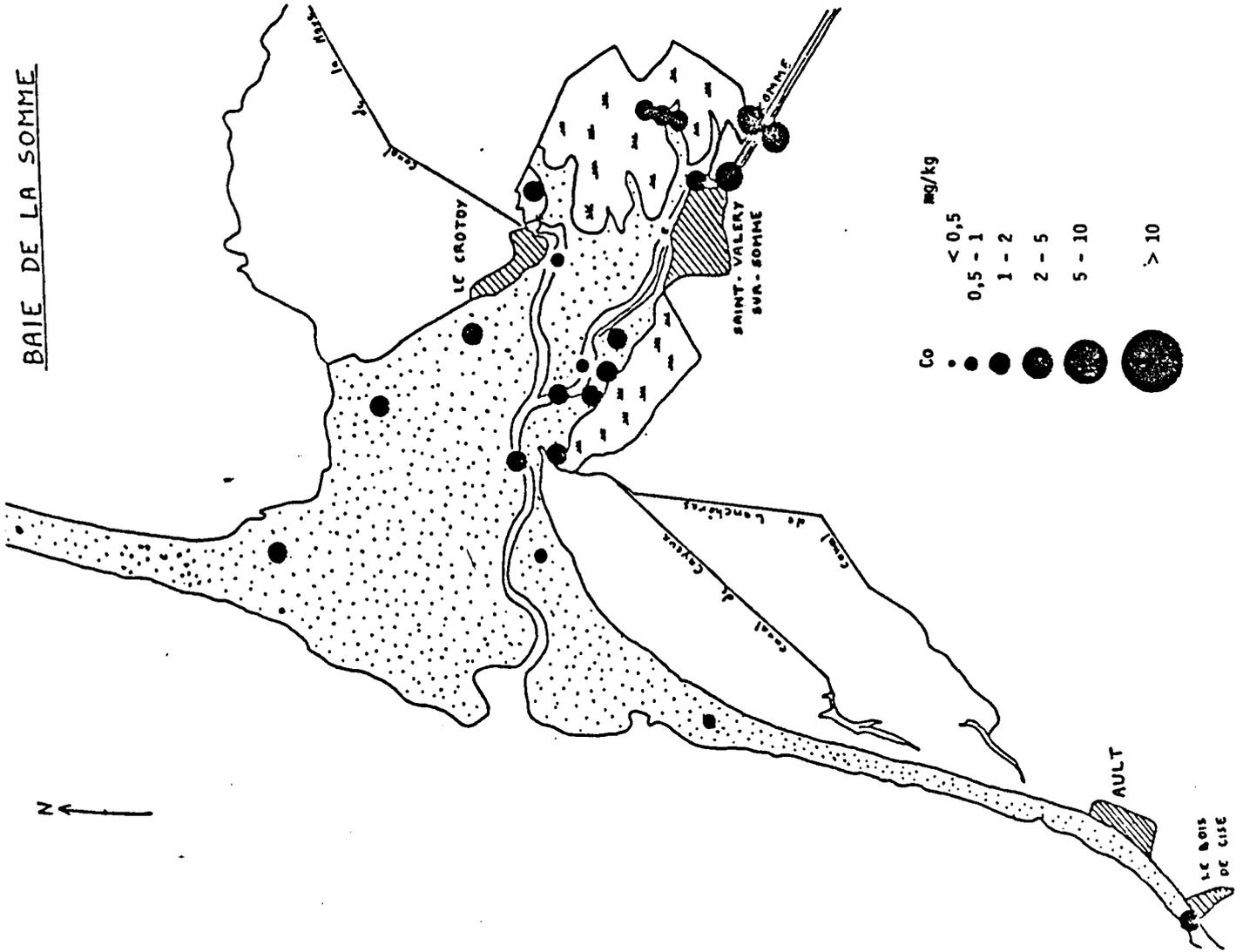




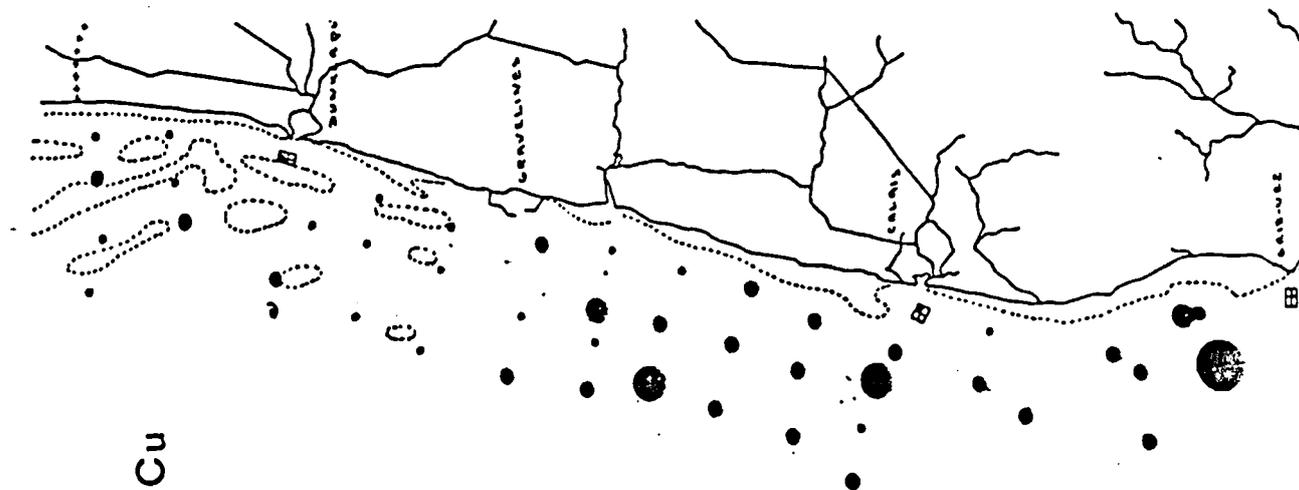
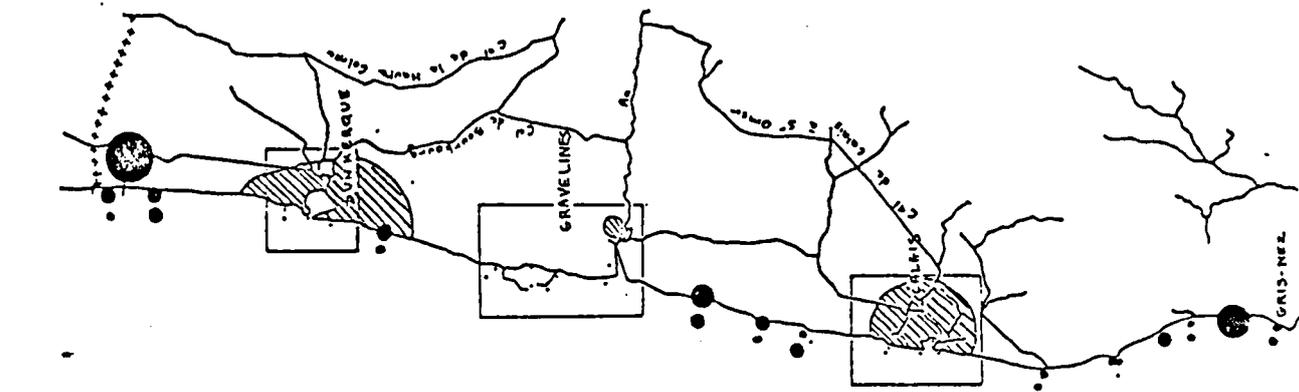
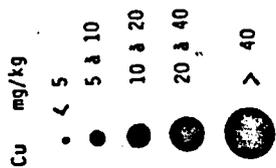
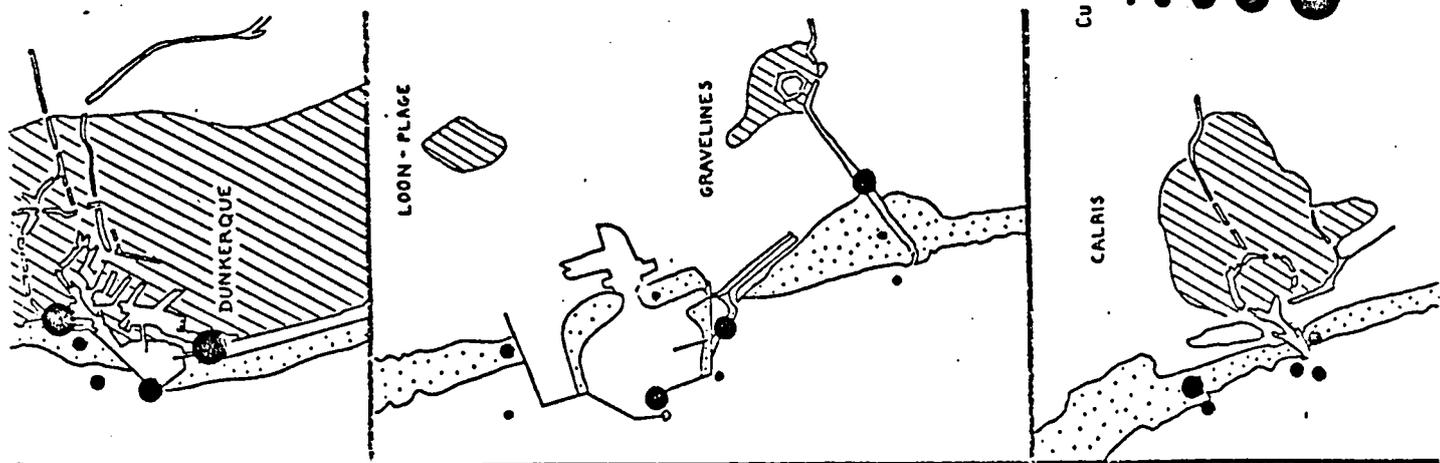
Co



BAIE DE LA SOMME

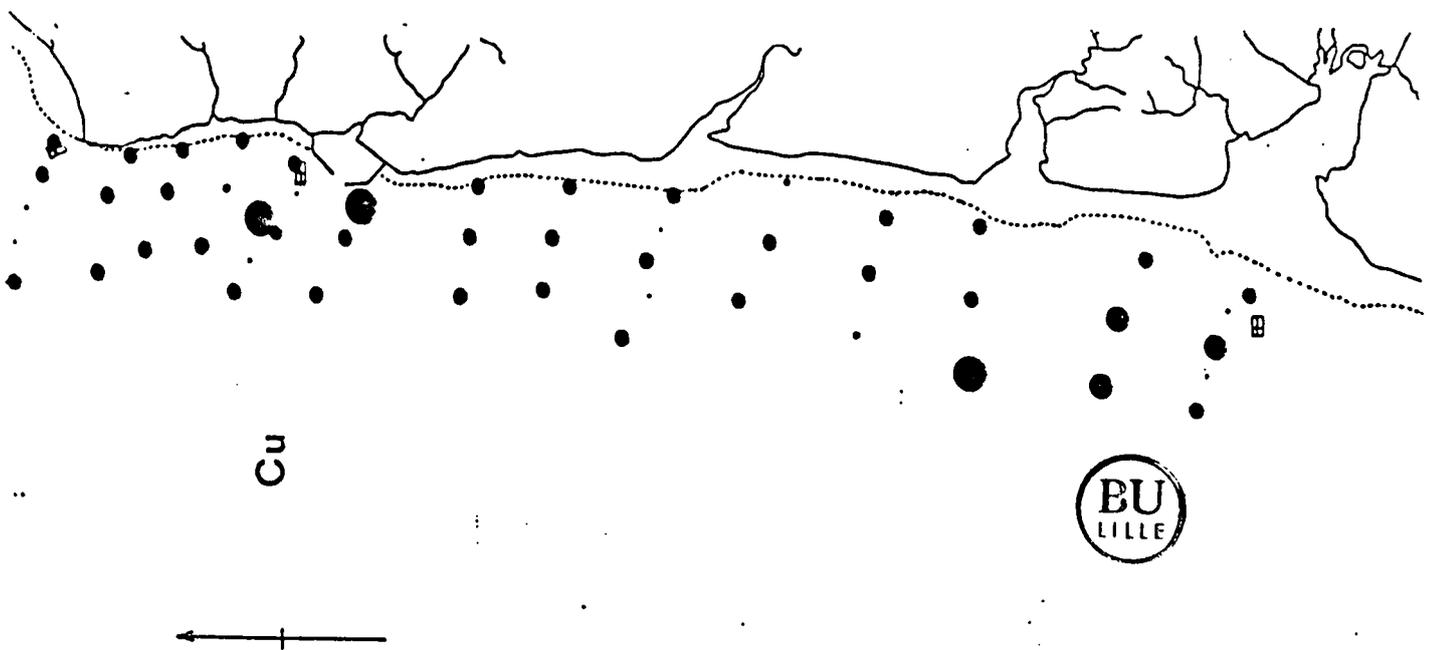
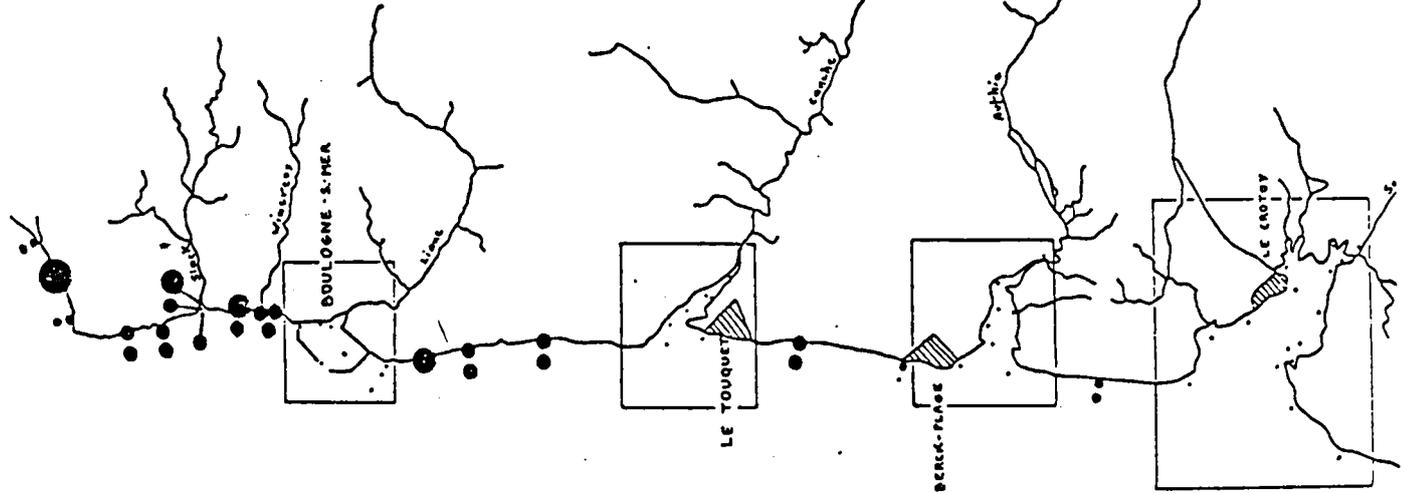
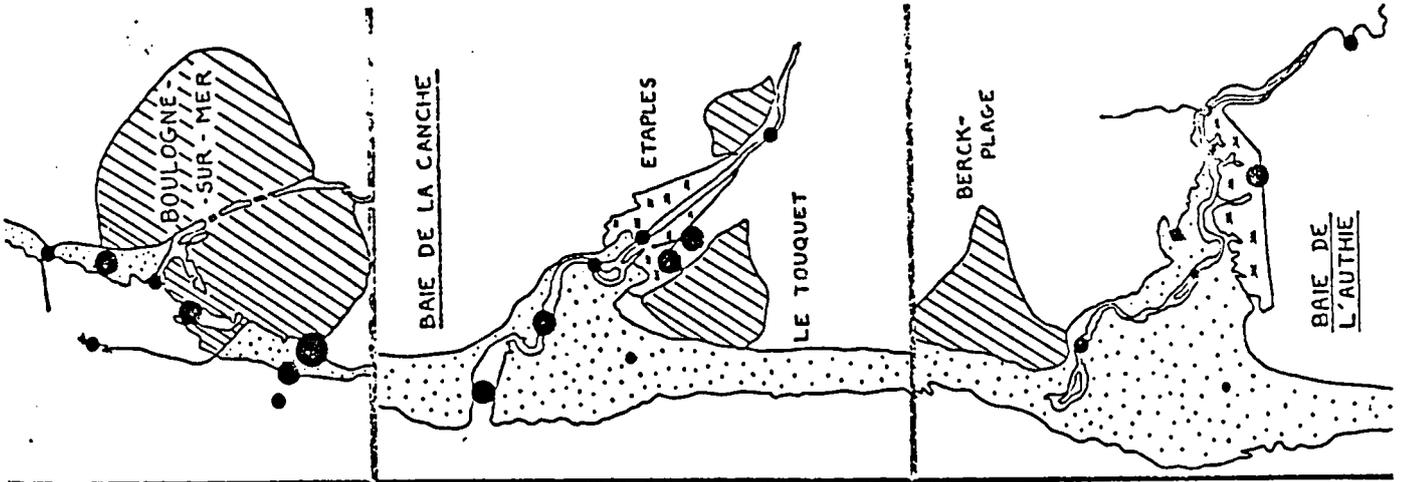
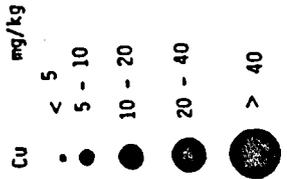


BU
LILLE

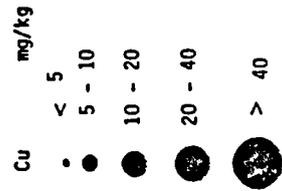
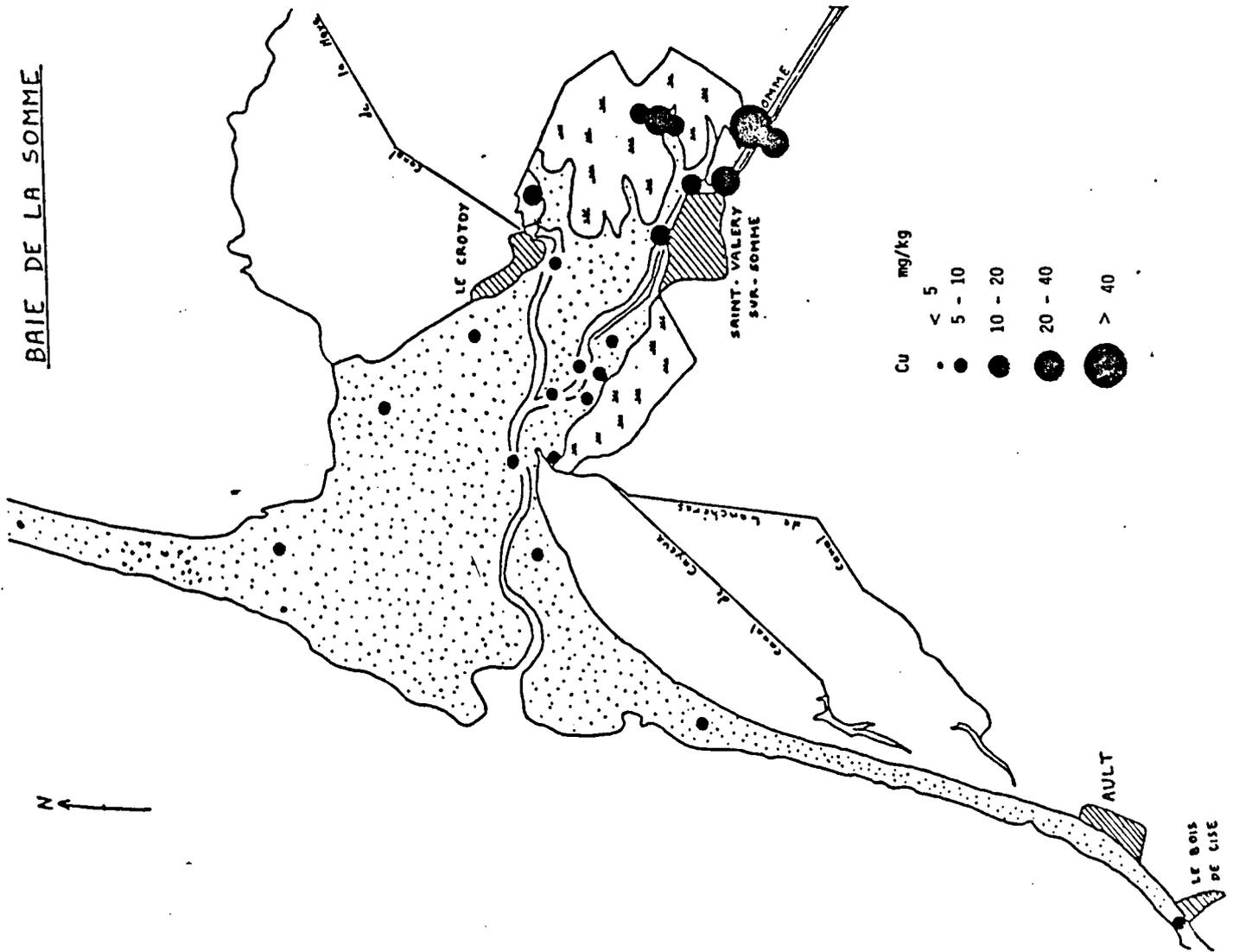


Cu

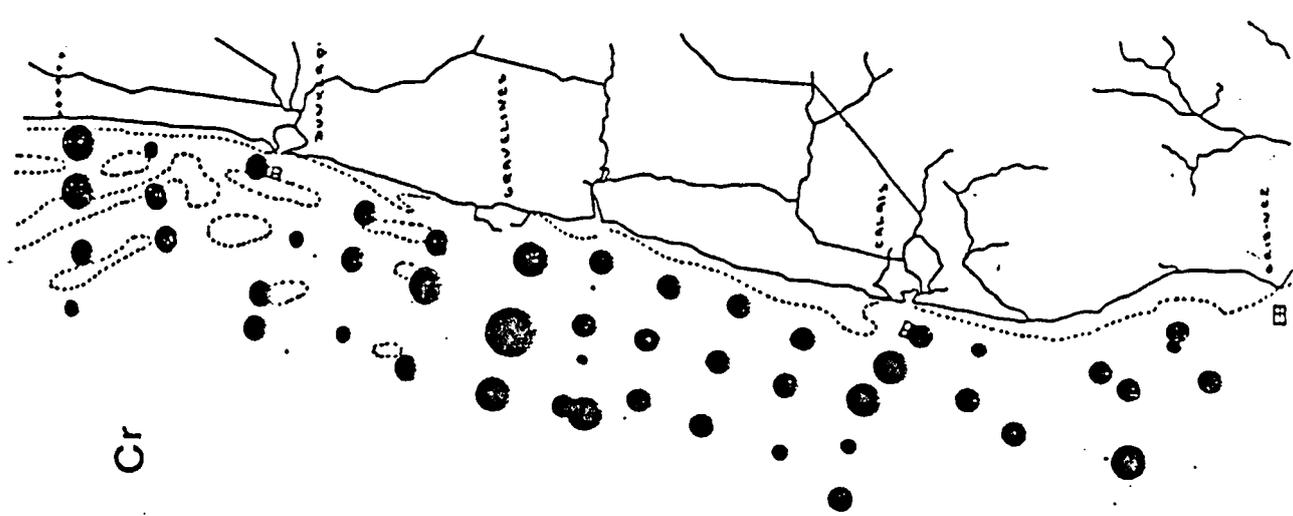
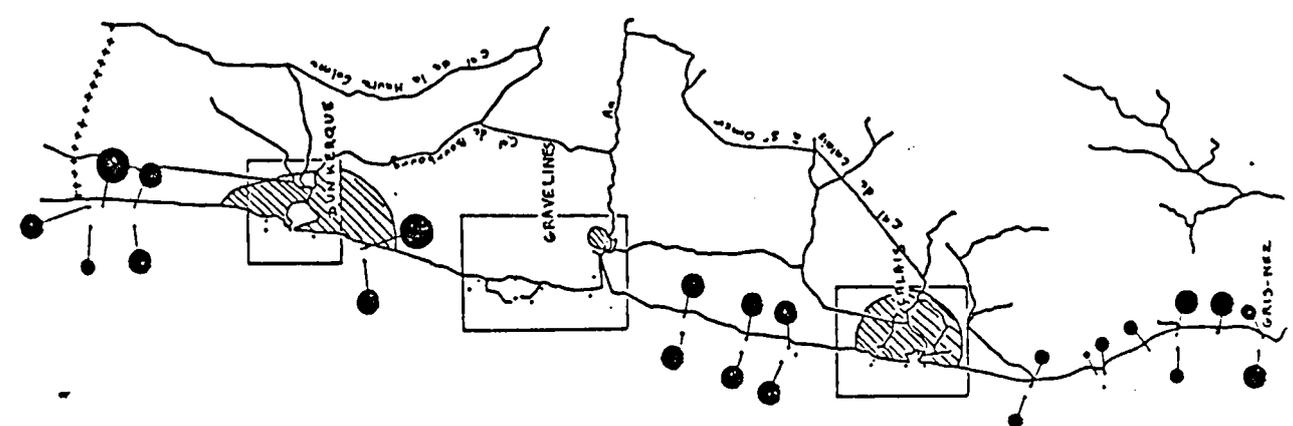
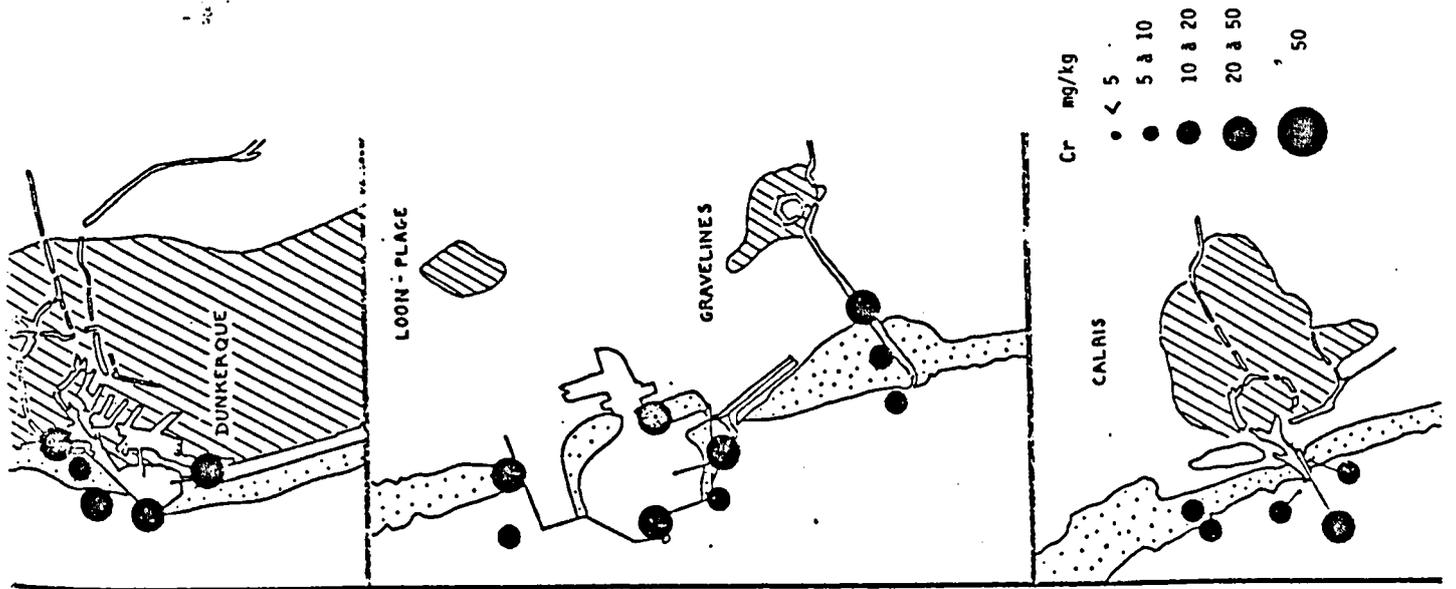




BAIE DE LA SOMME

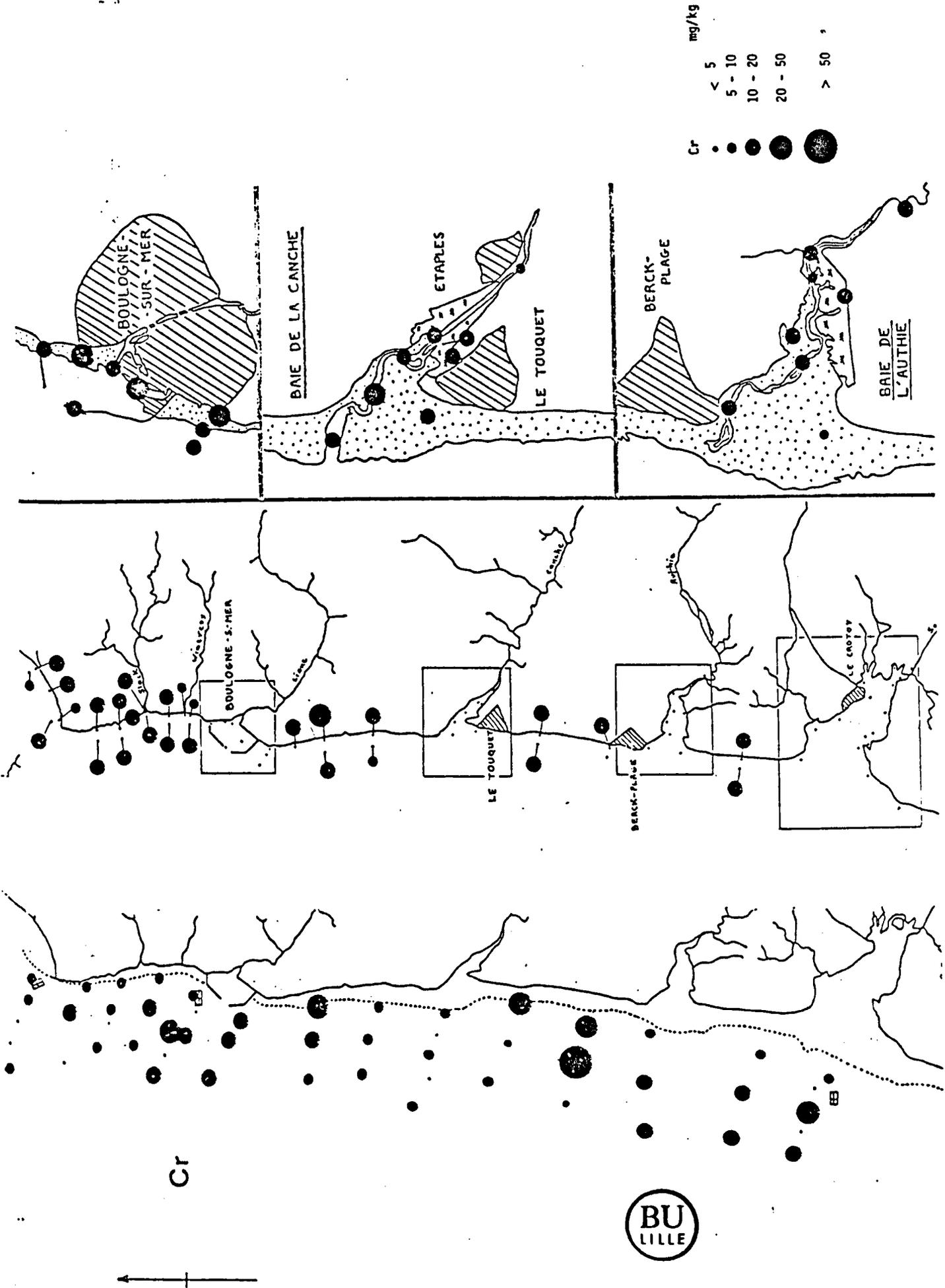


BU
LILLE

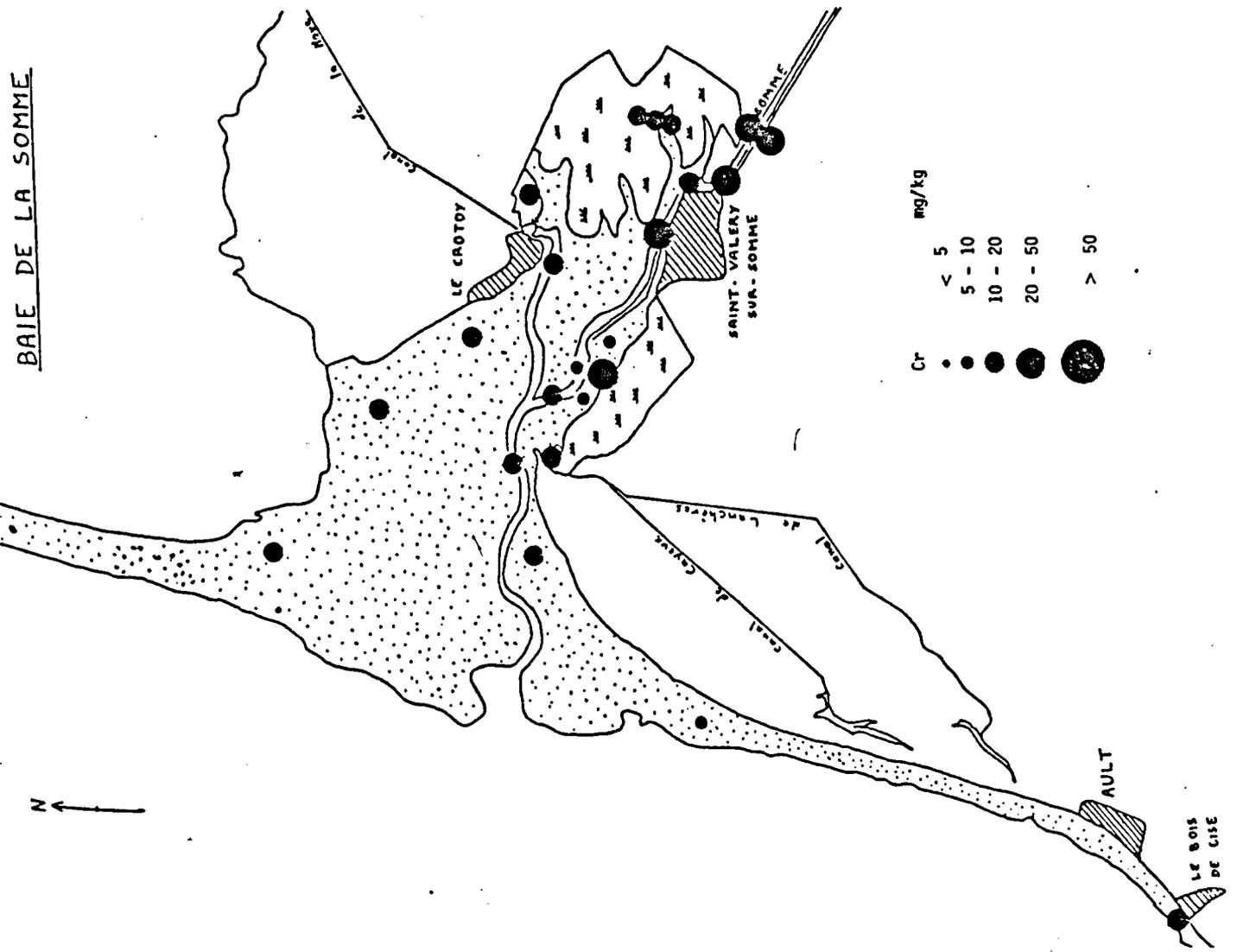


Cr





BAIE DE LA SOMME

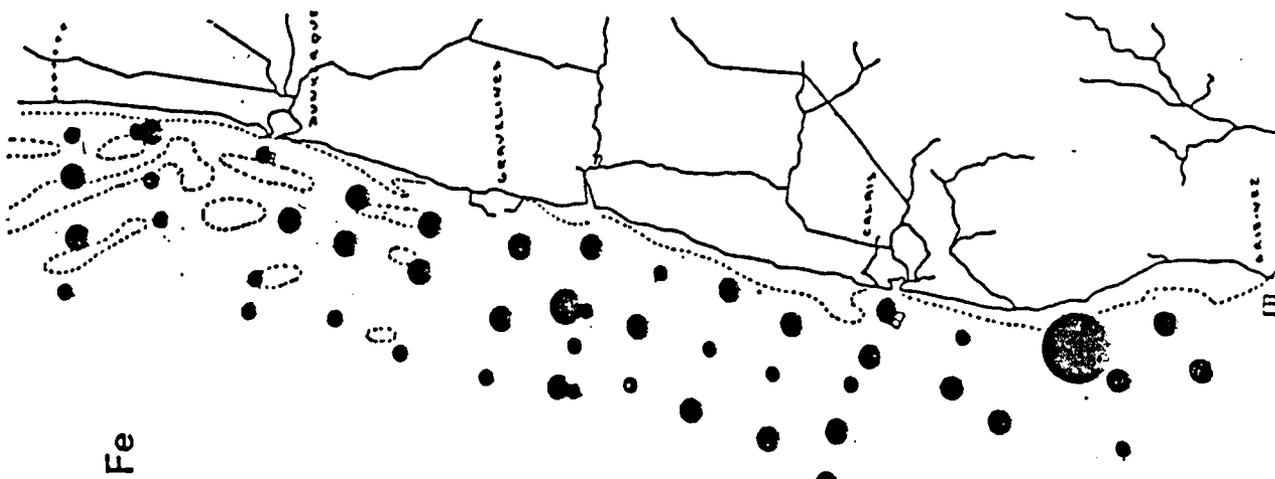
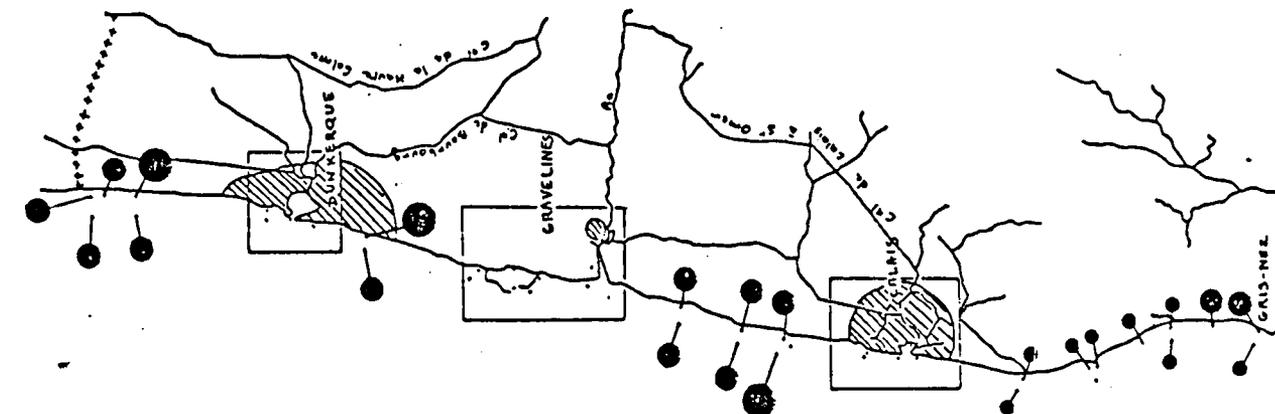
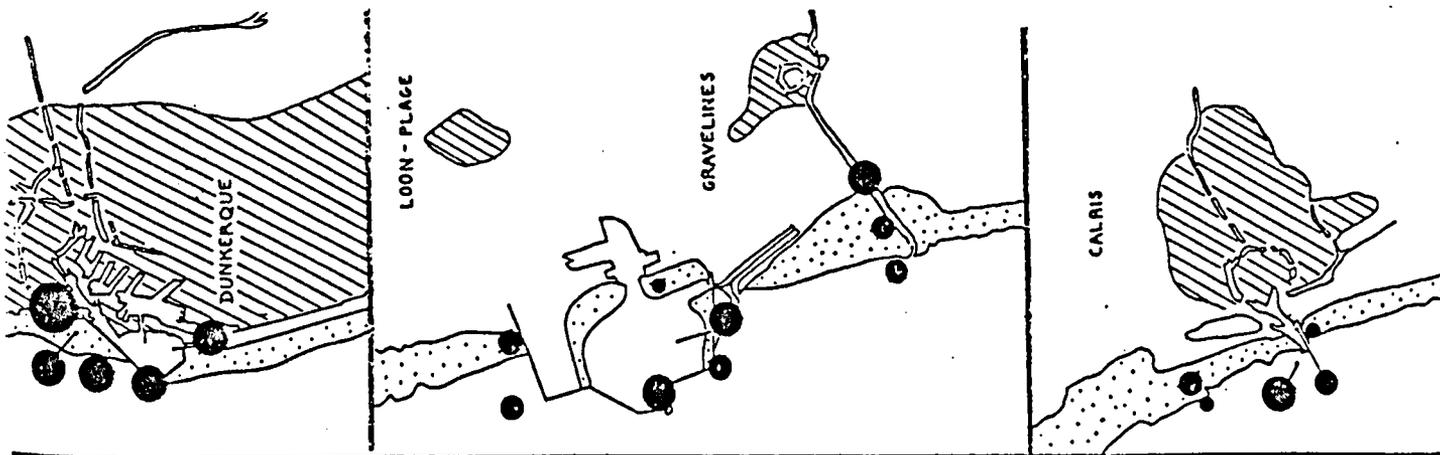
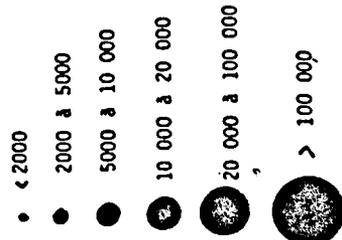


Cr mg/kg

•	< 5
•	5 - 10
•	10 - 20
•	20 - 50
•	> 50

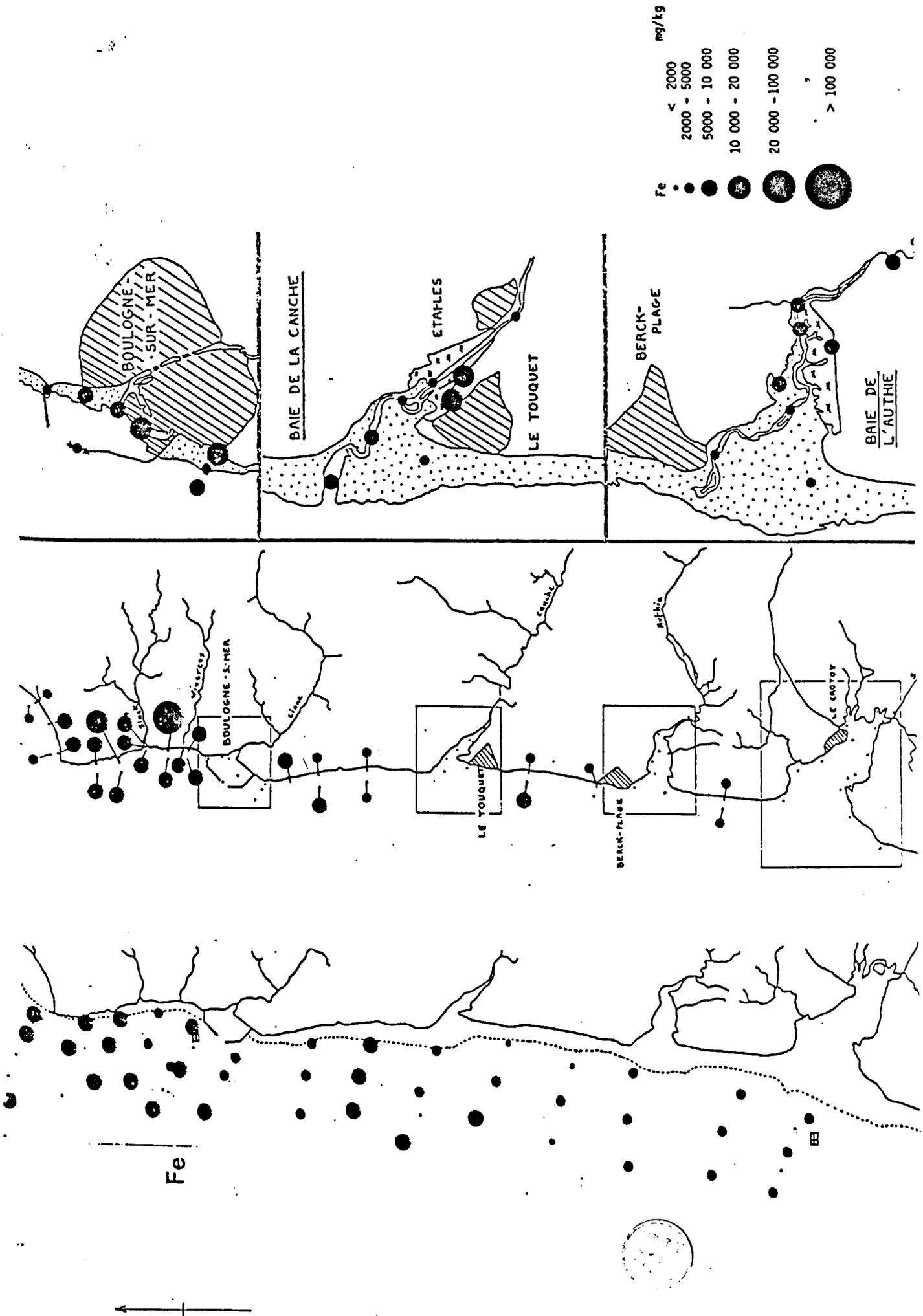
BU
LILLE

Fe mg/kg

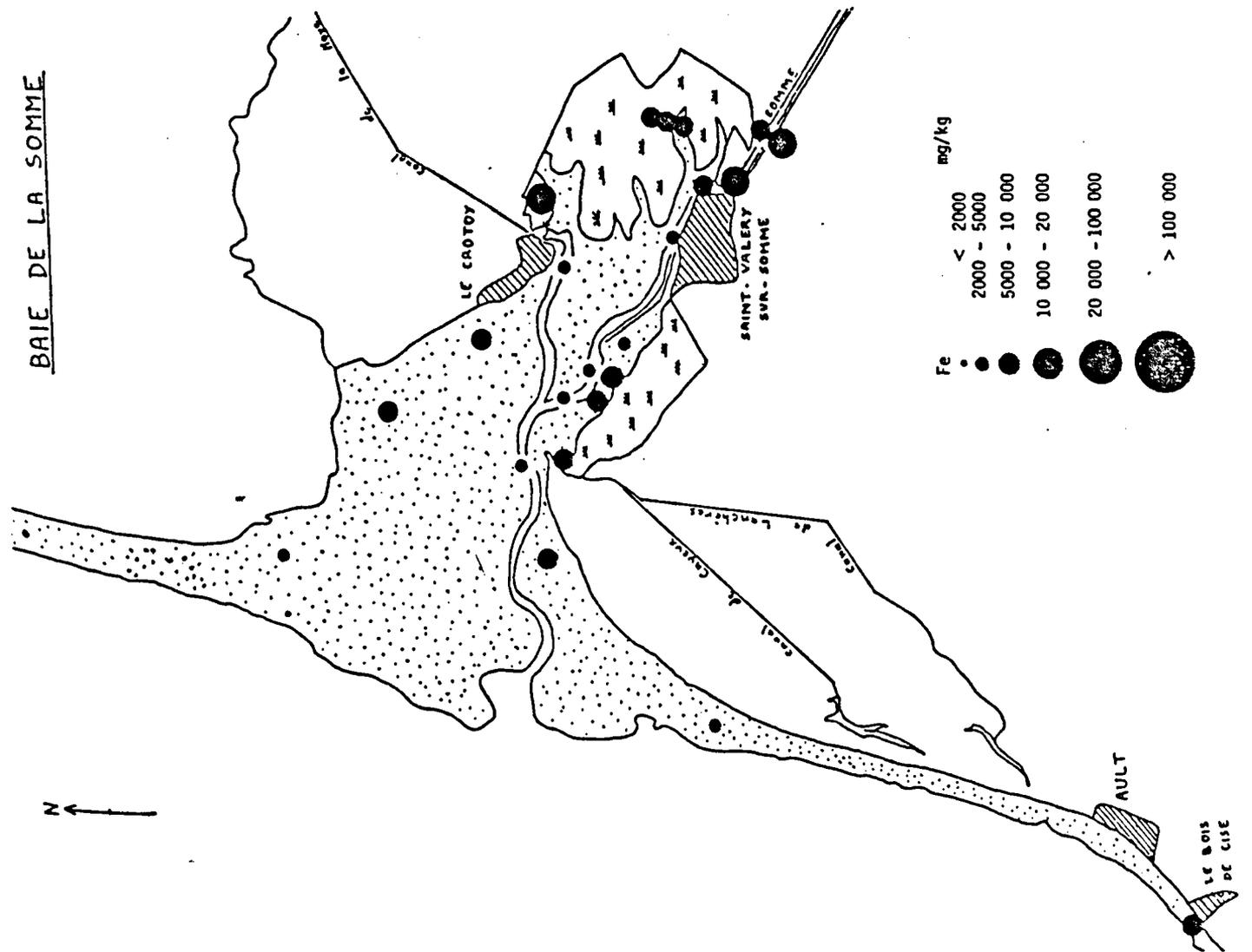


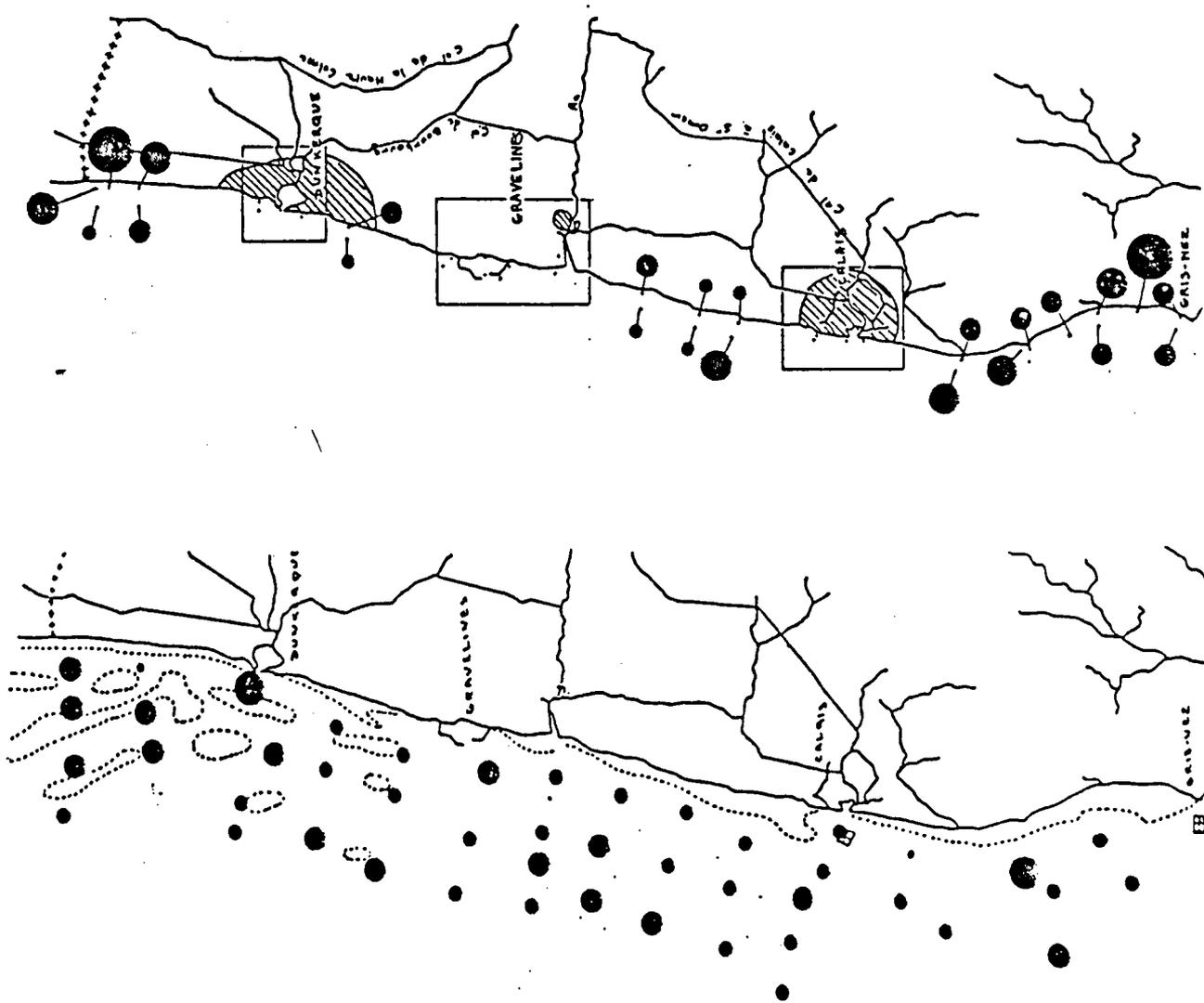
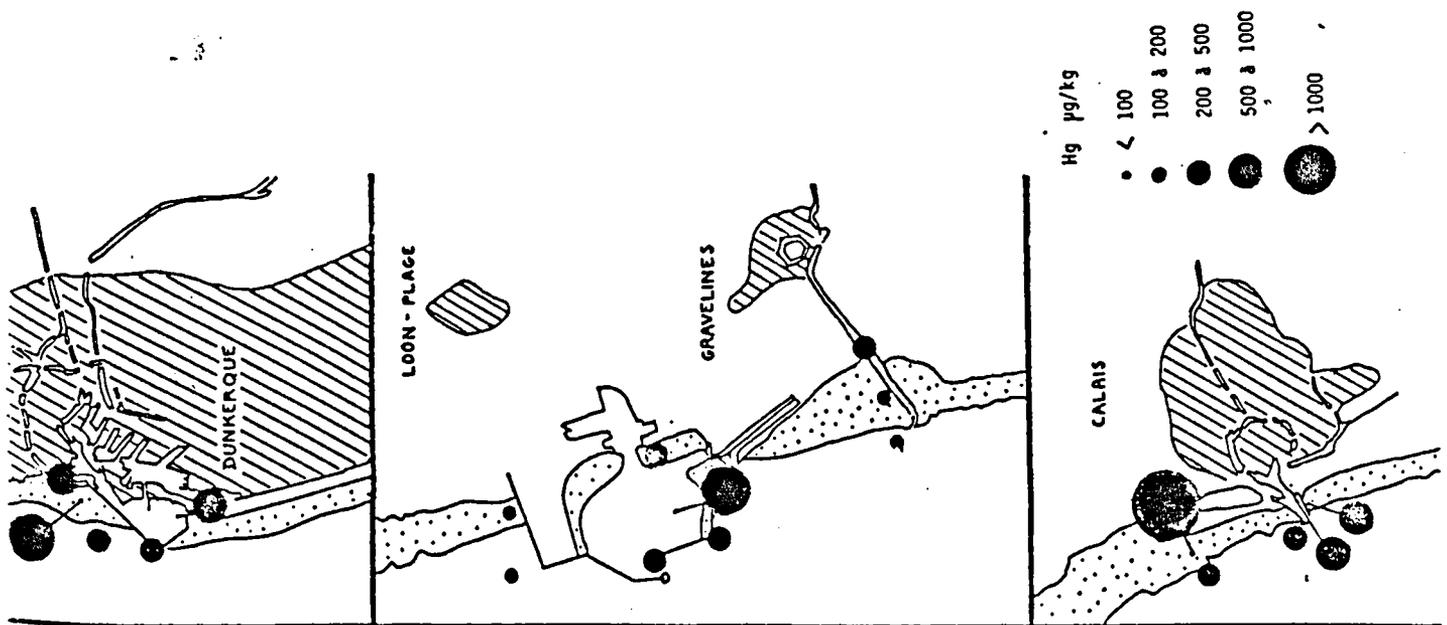
Fe





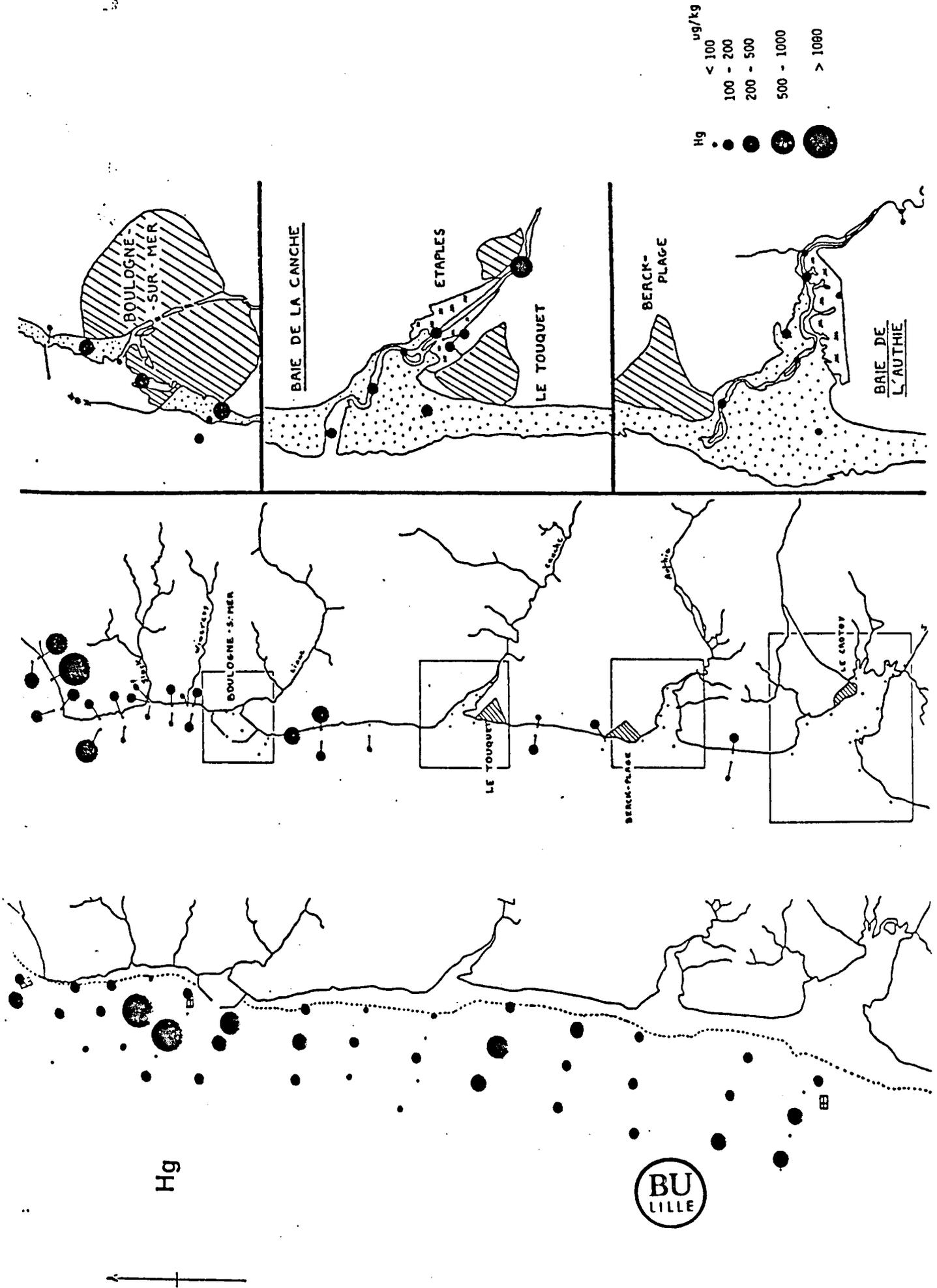
BAIE DE LA SOMME



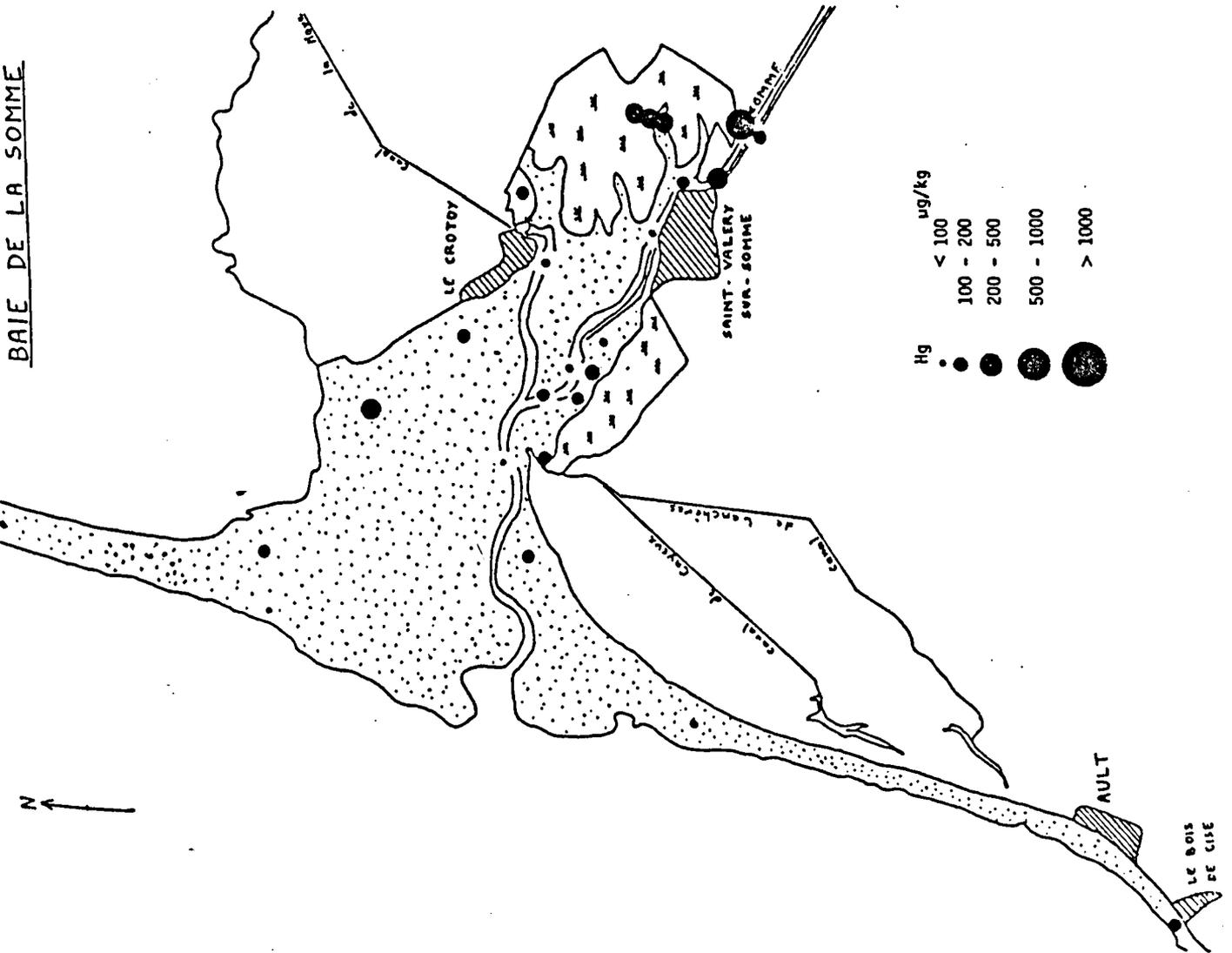


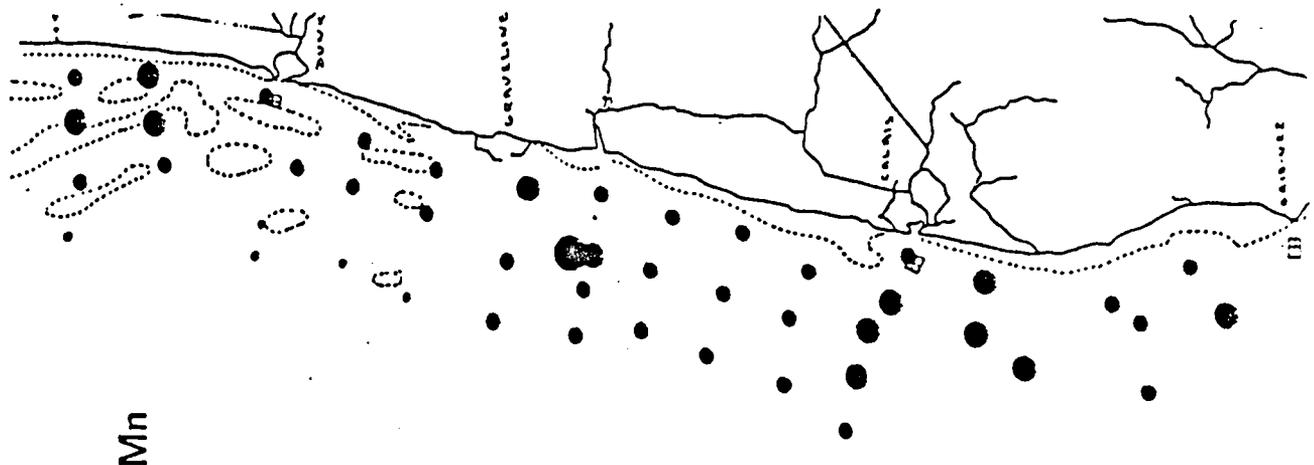
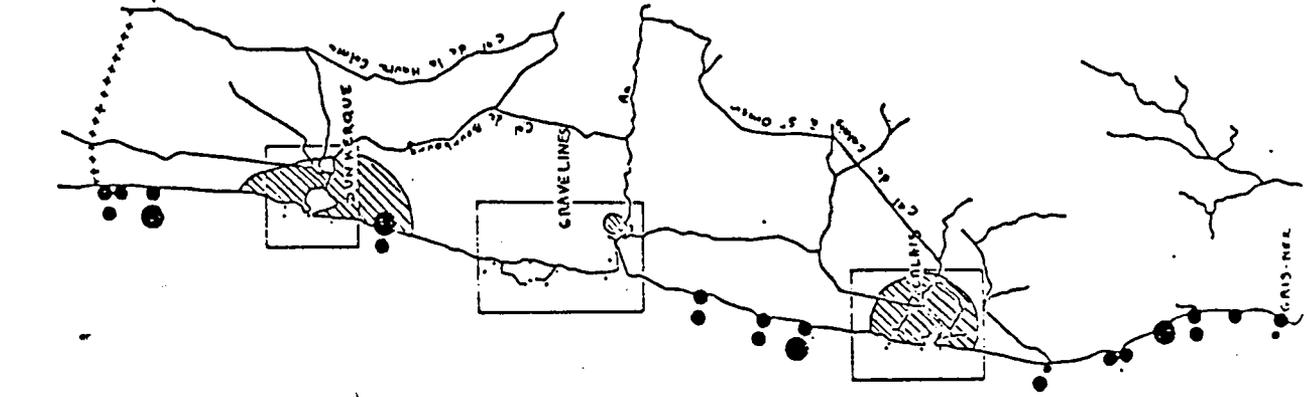
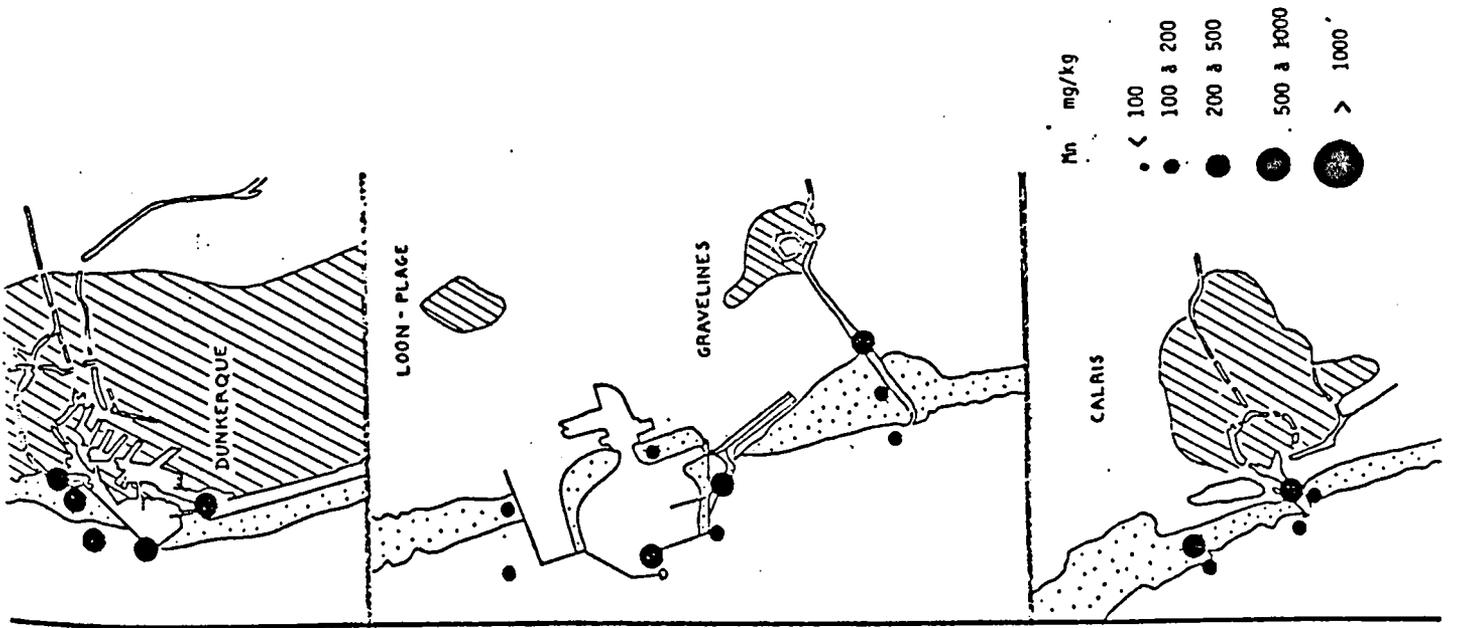
Hg



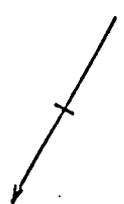


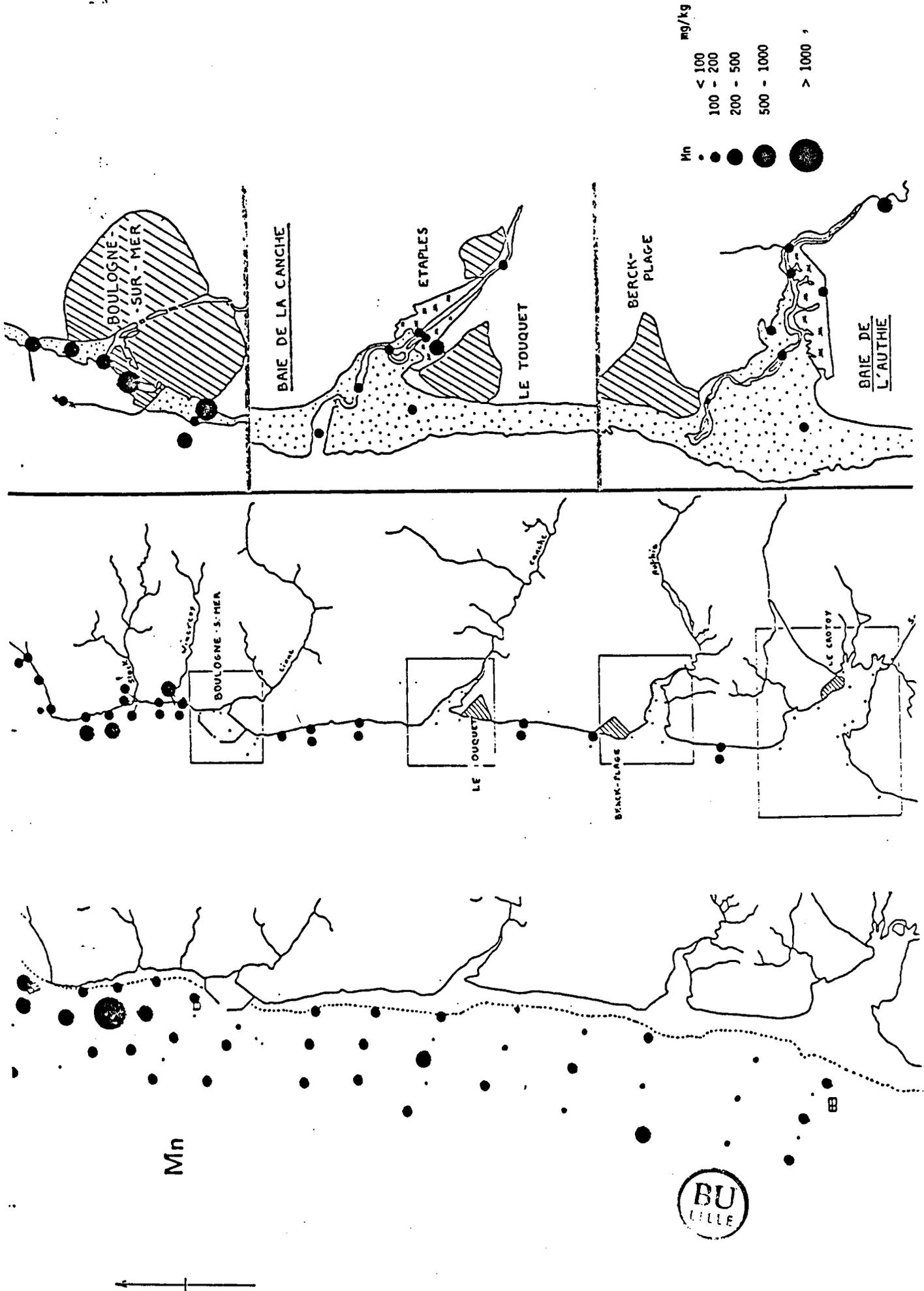
BAIE DE LA SOMME

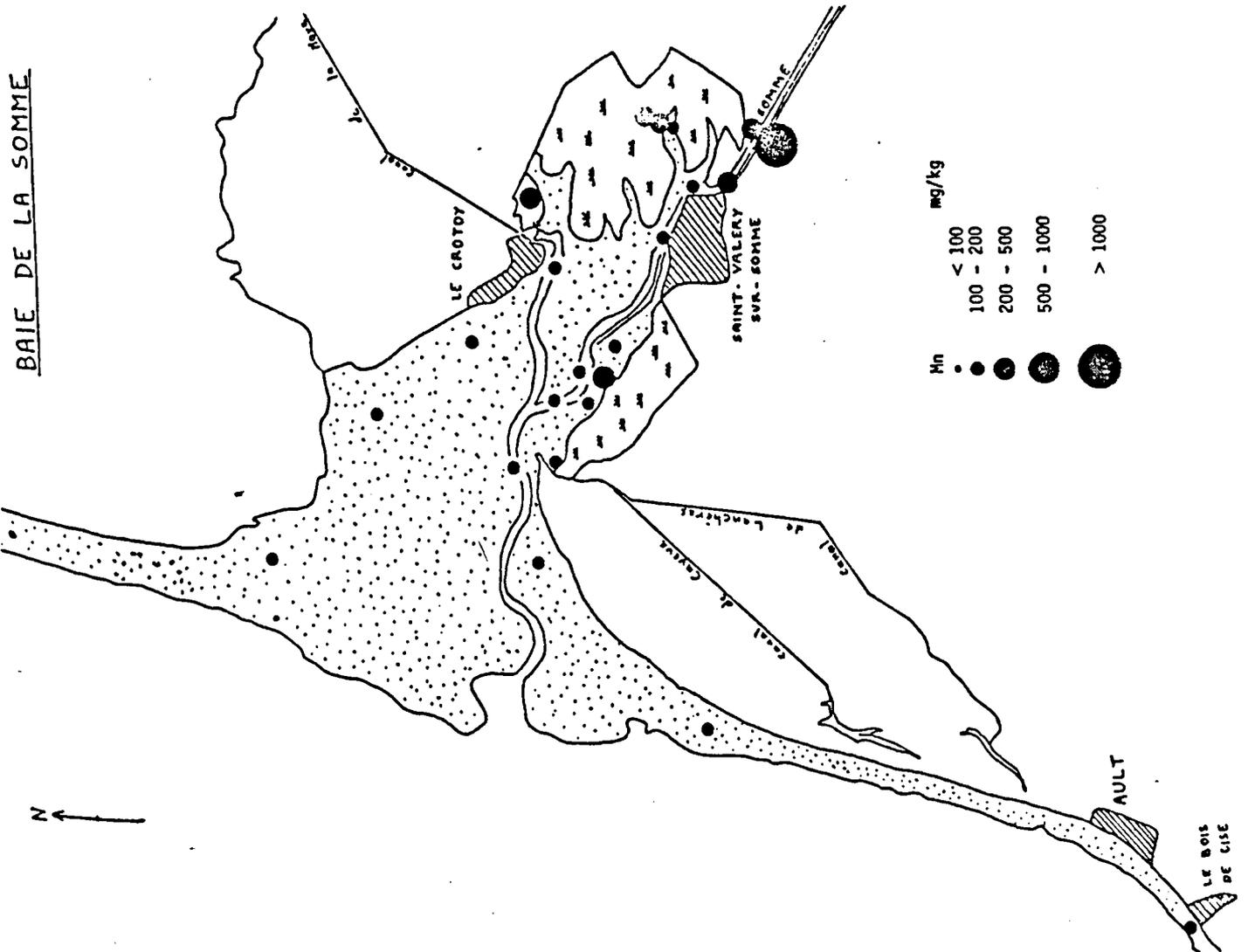




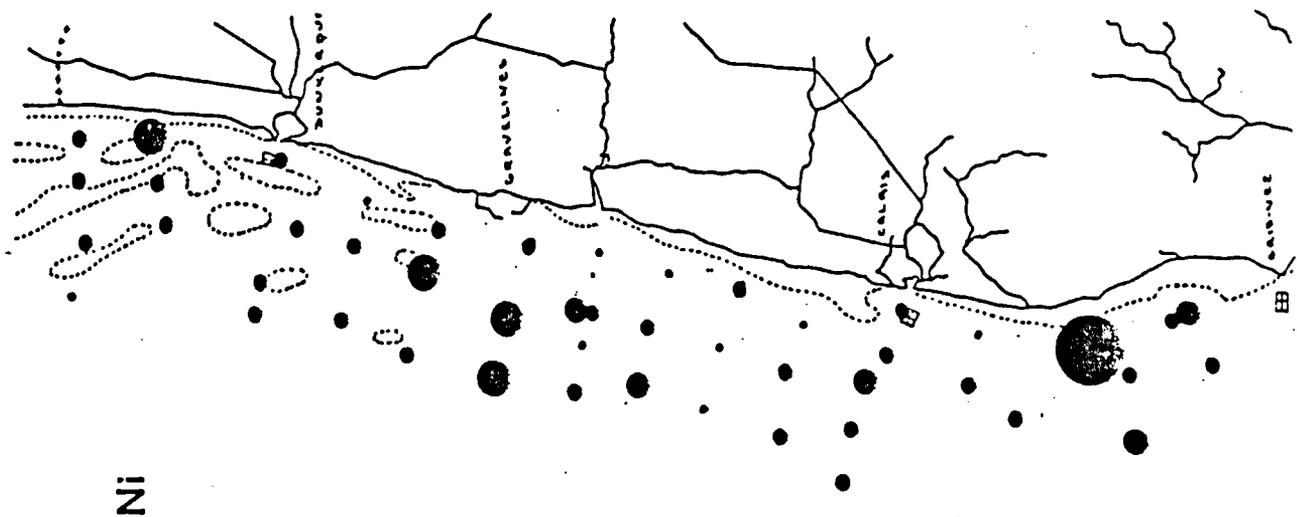
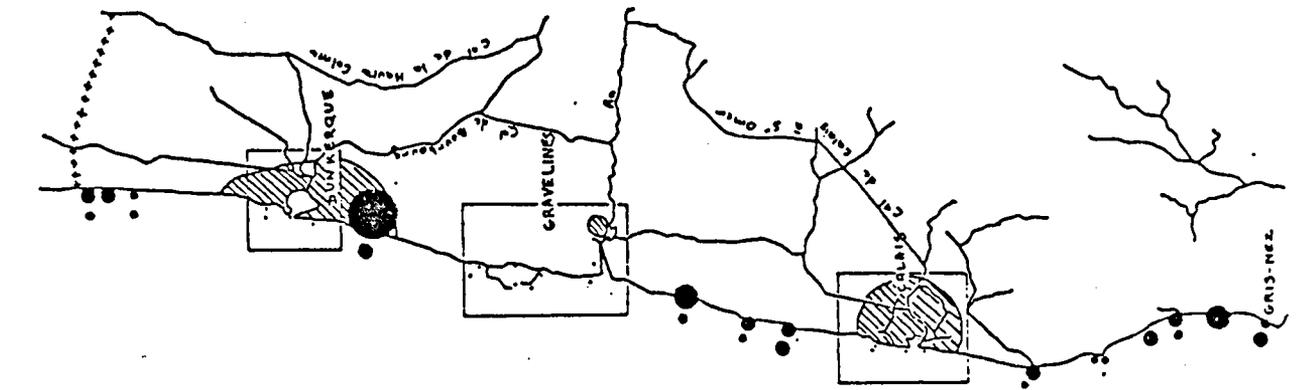
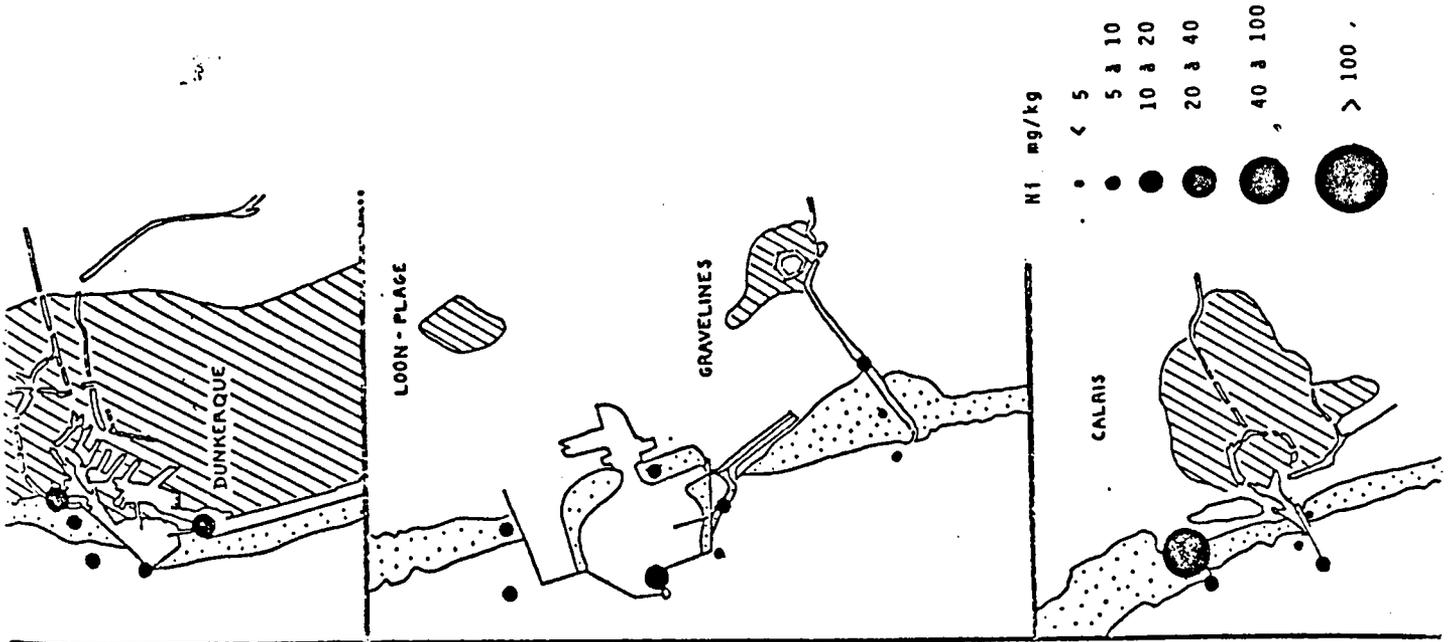
Mn



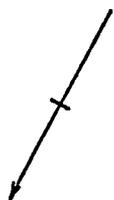


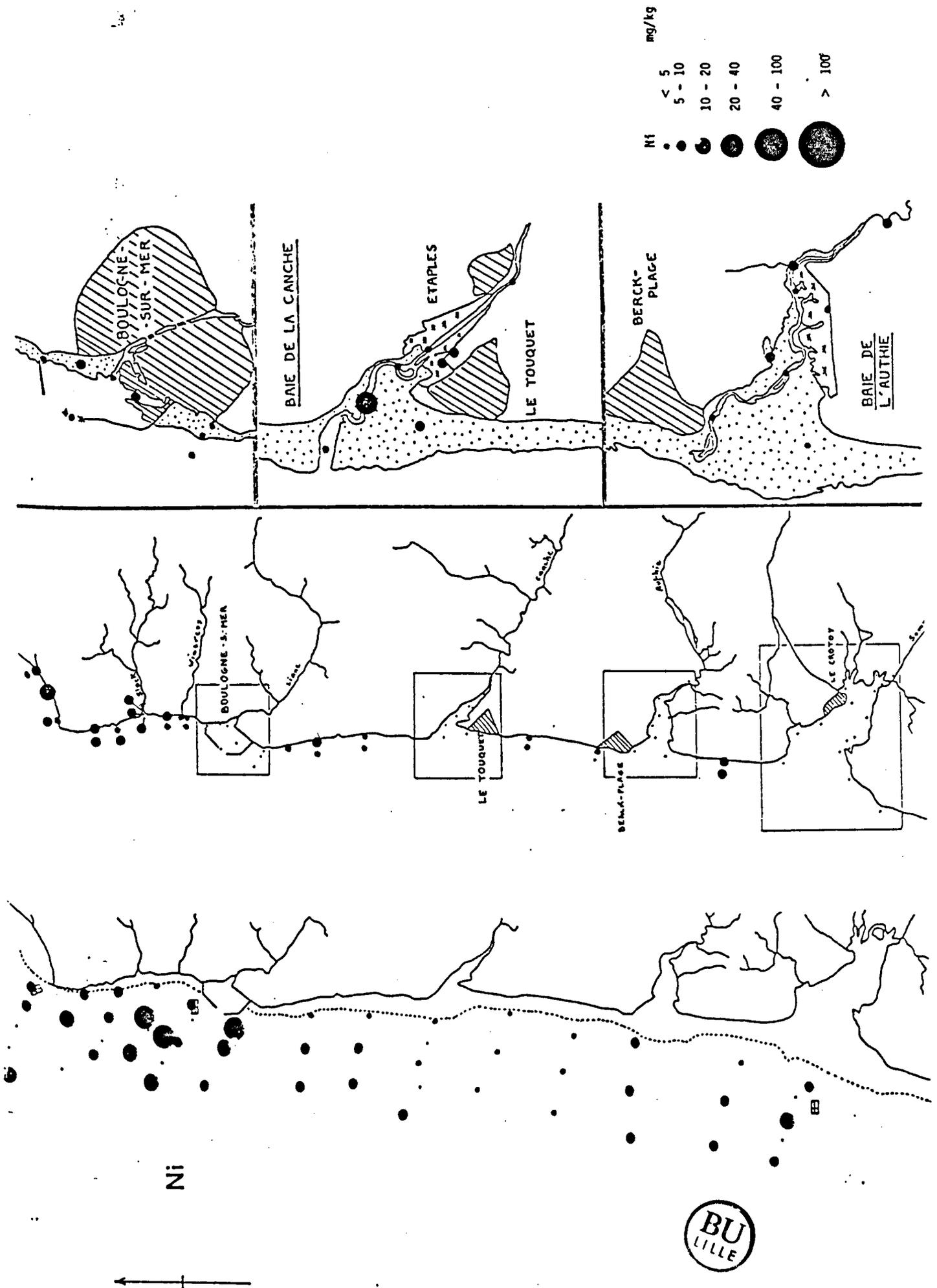


BU
LILLE

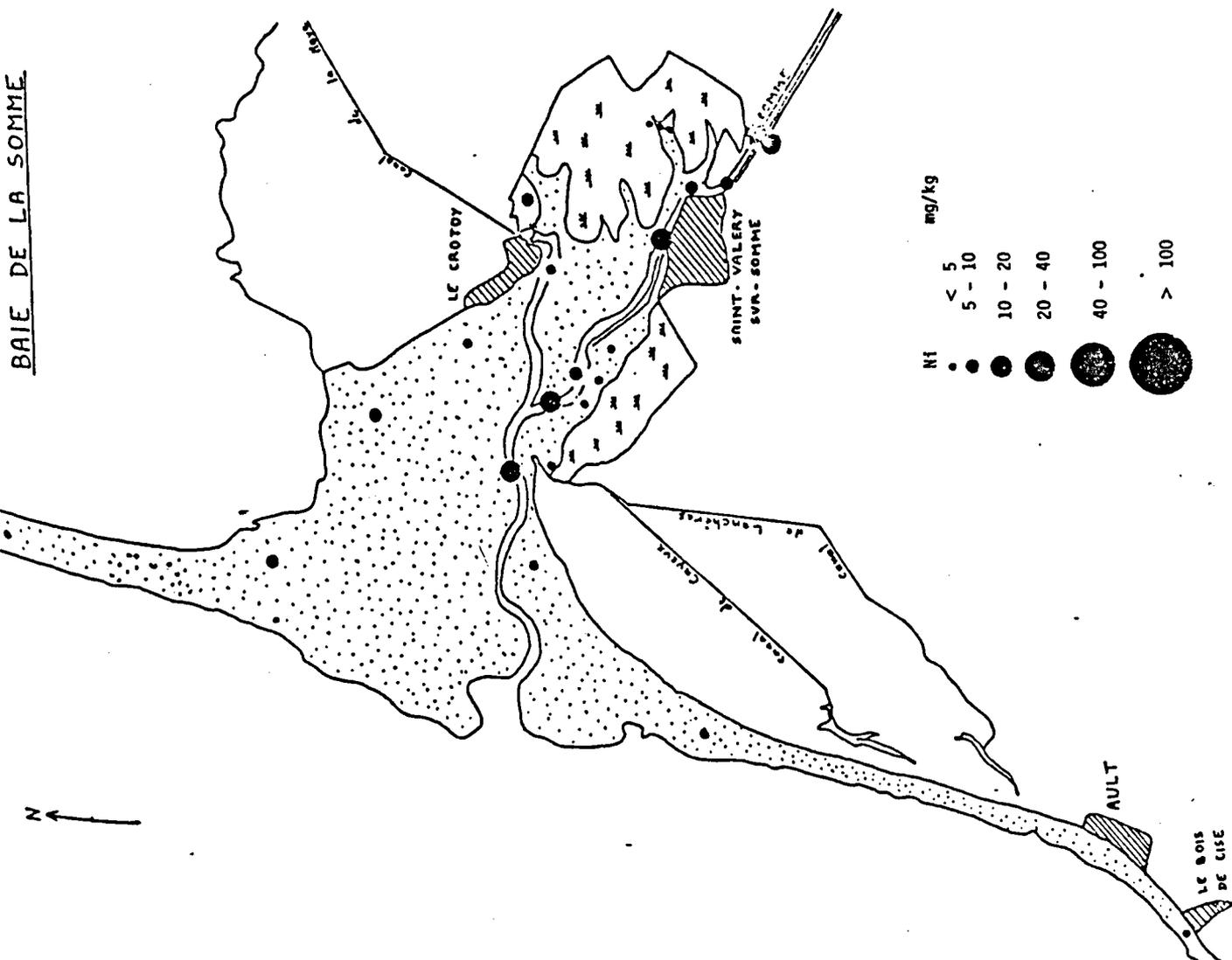


Ni

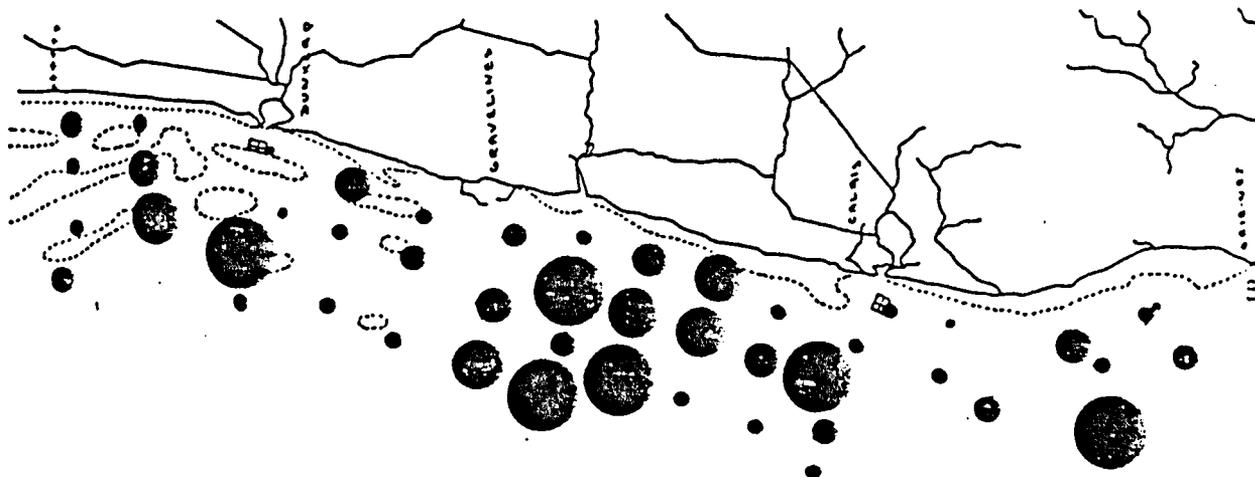
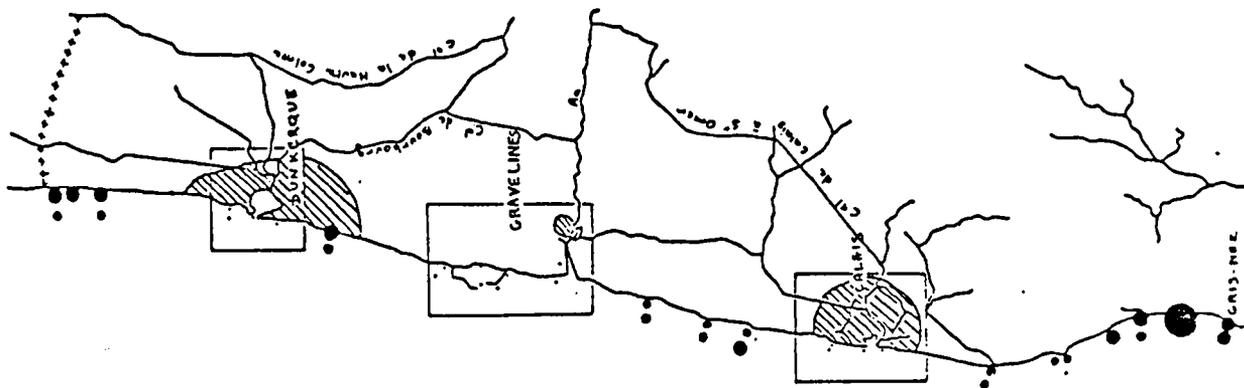
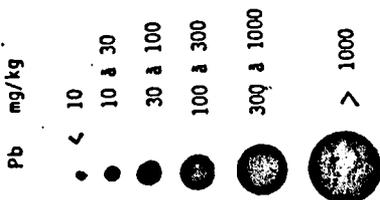
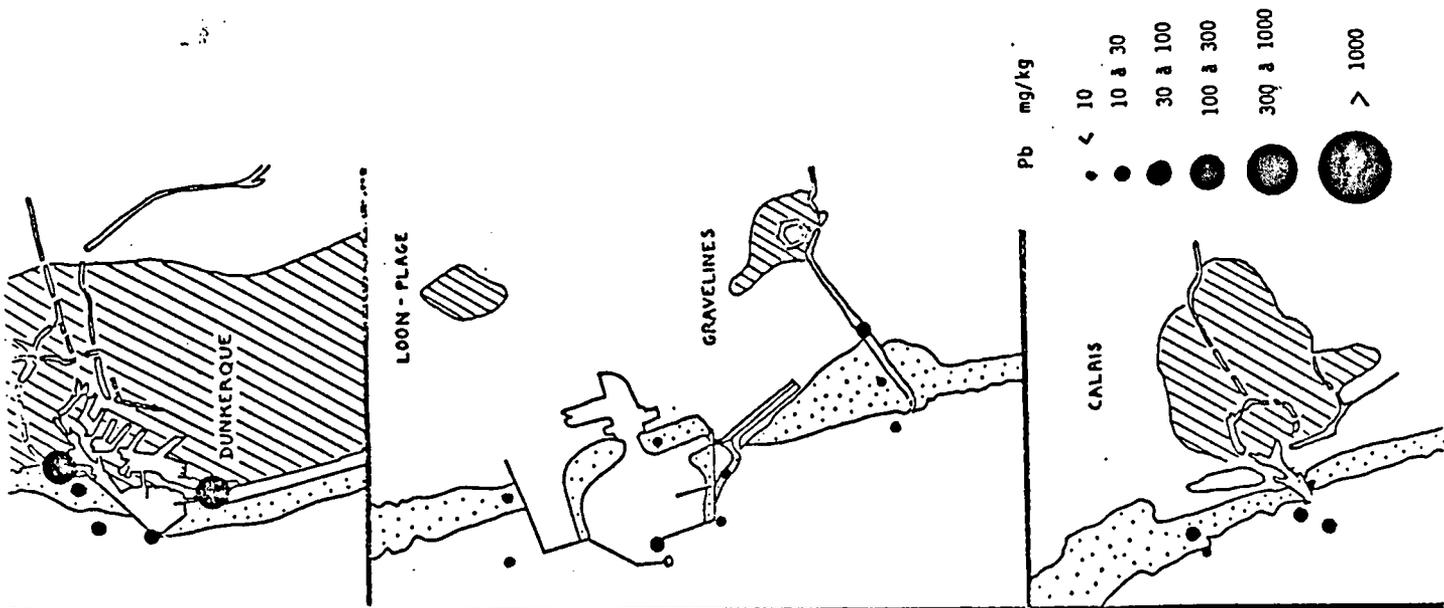




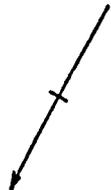
BAIE DE LA SOMME

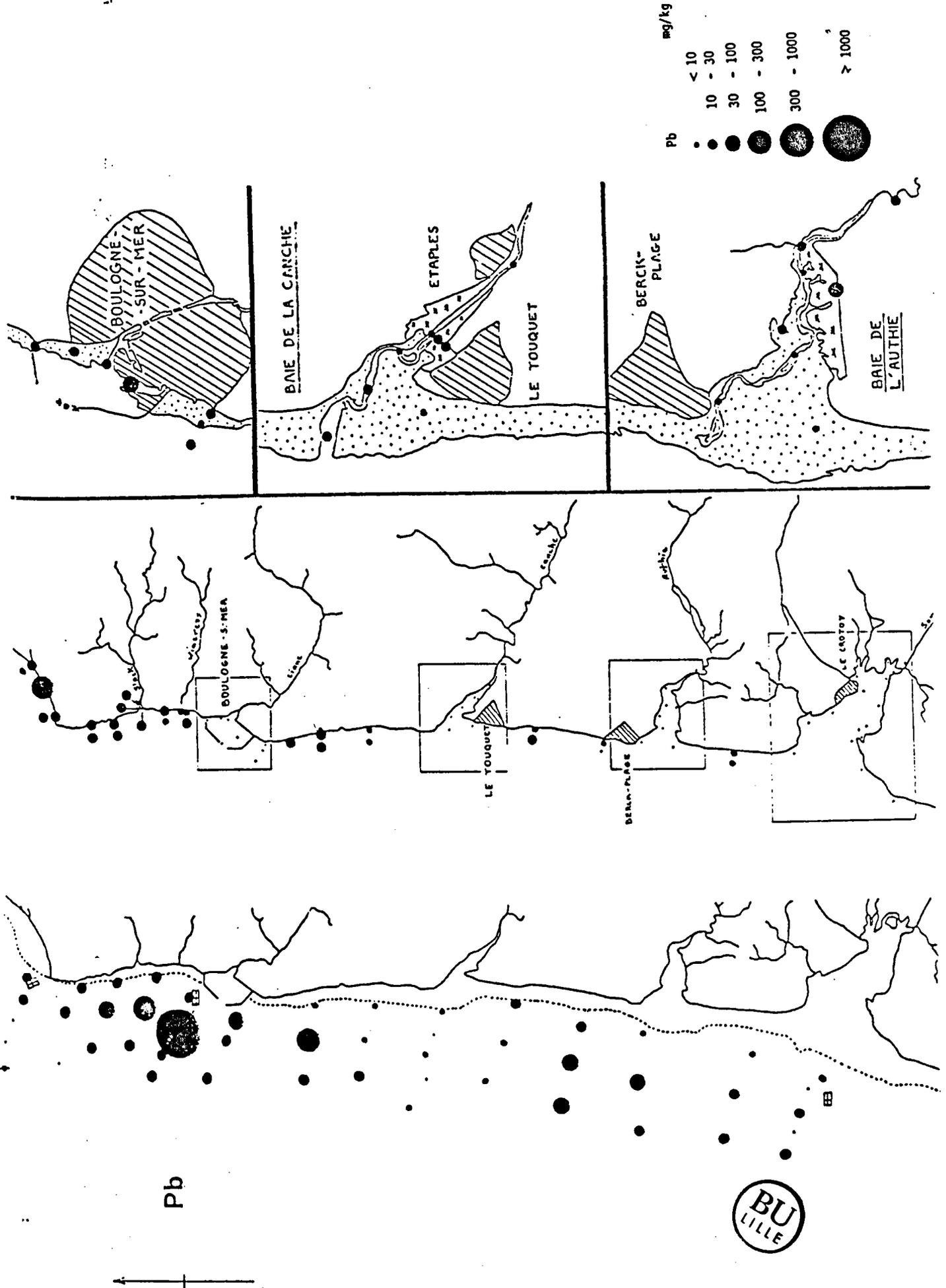


BU
LILLE

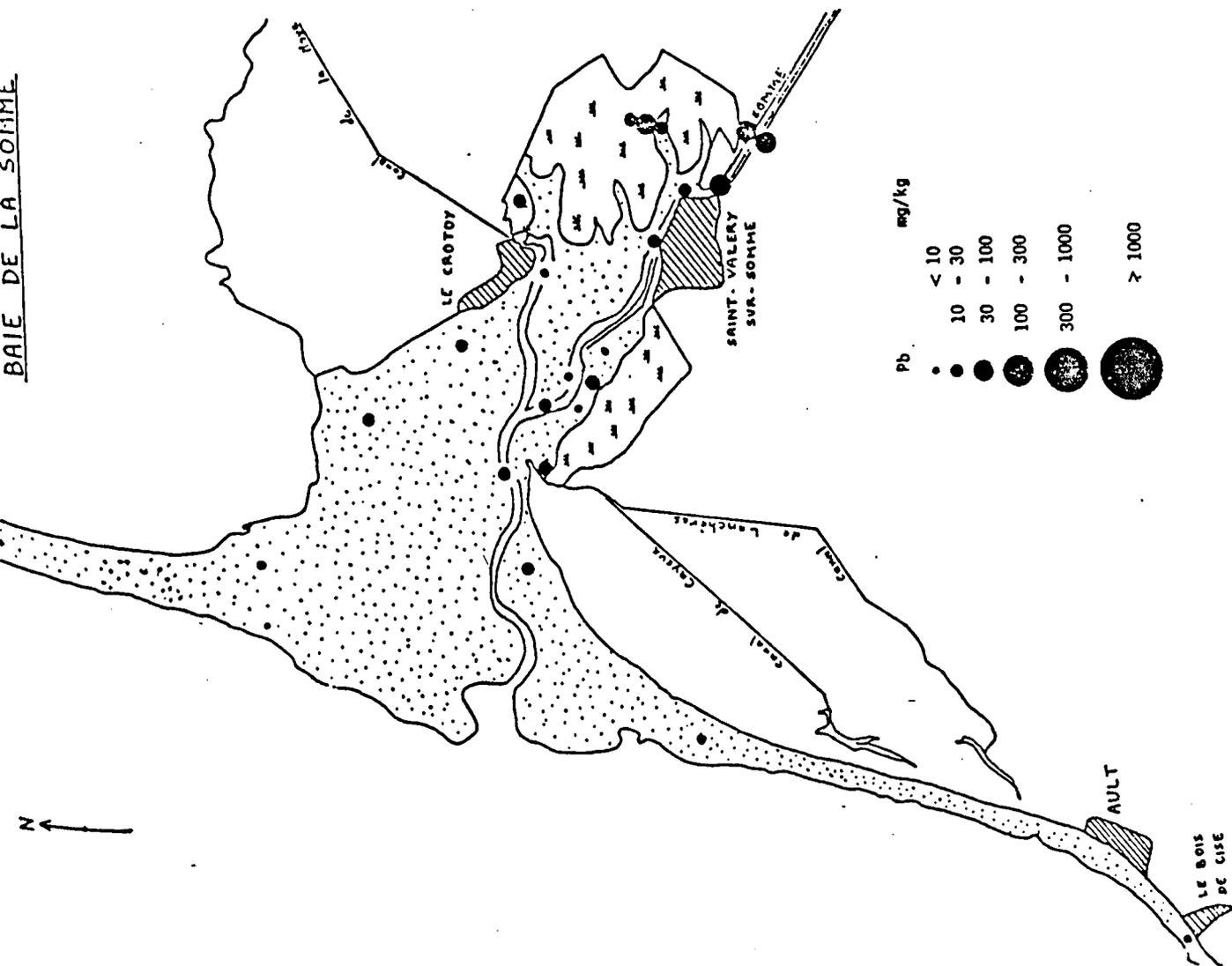


Pb

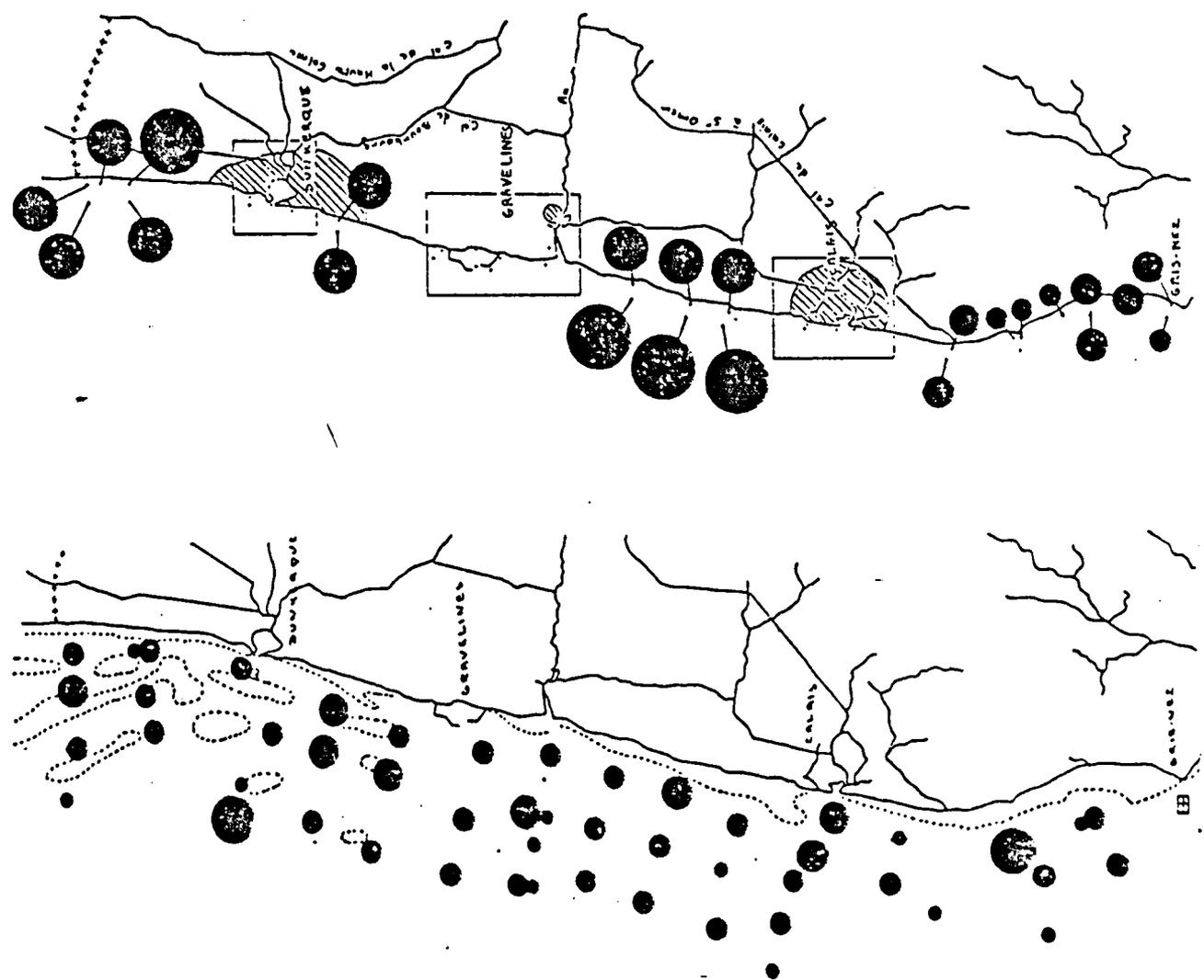
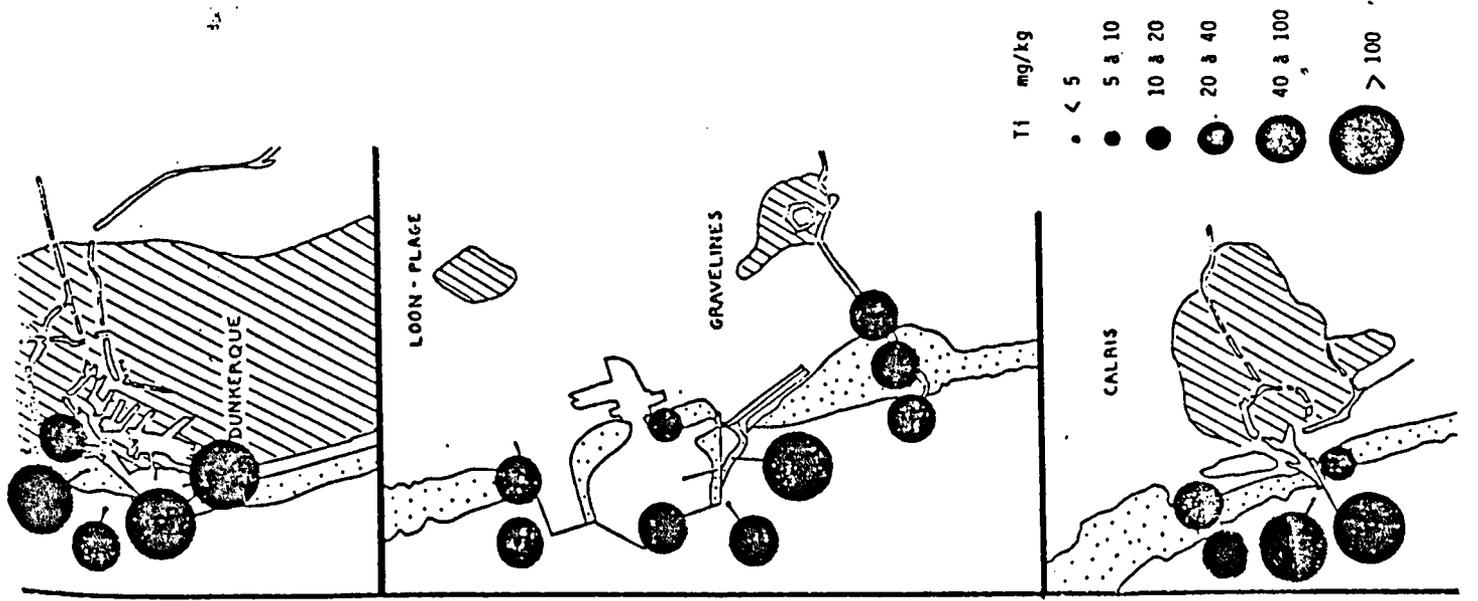




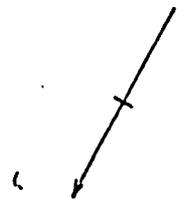
BAIE DE LA SOMME

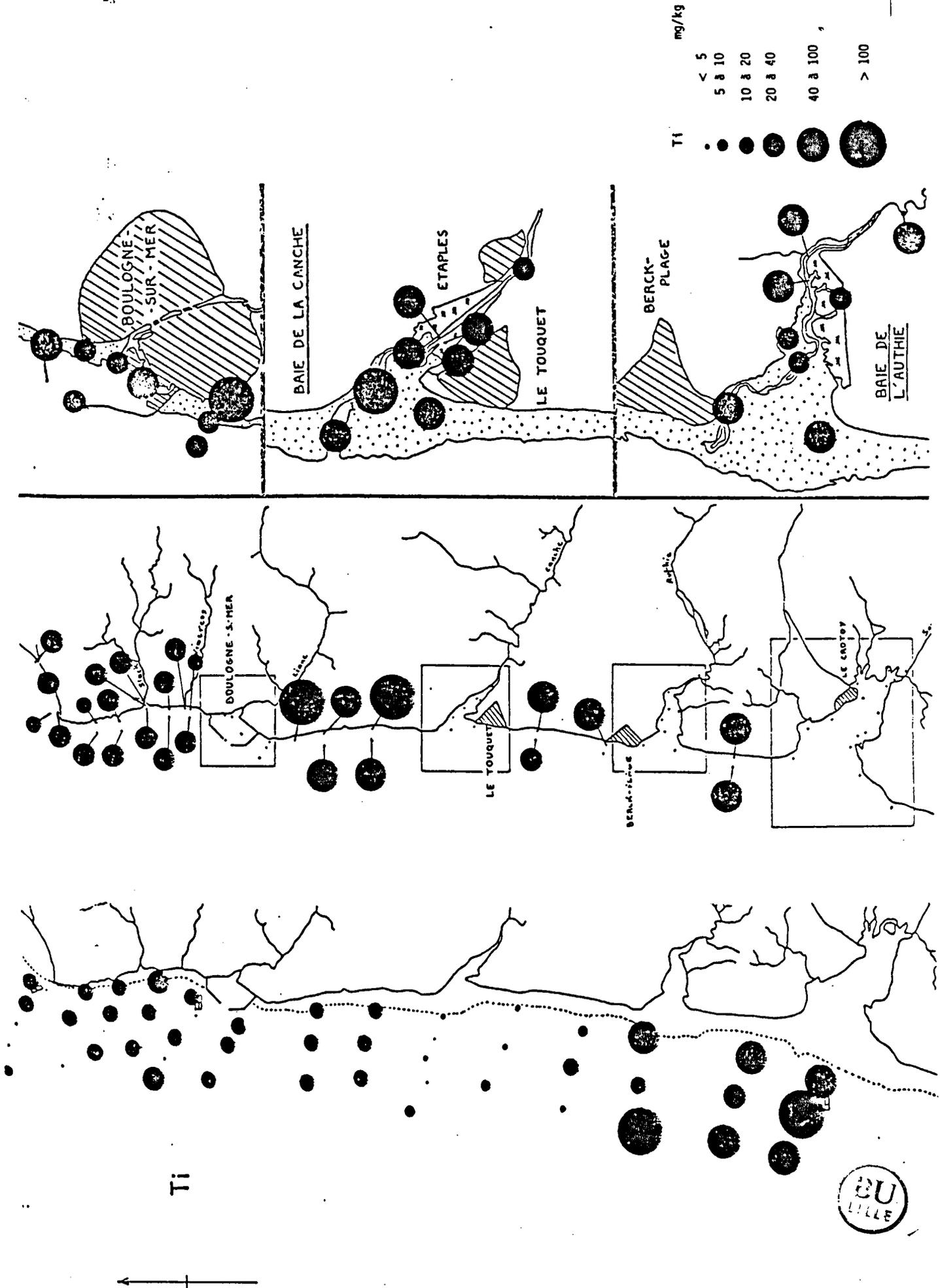


BU
LILLE

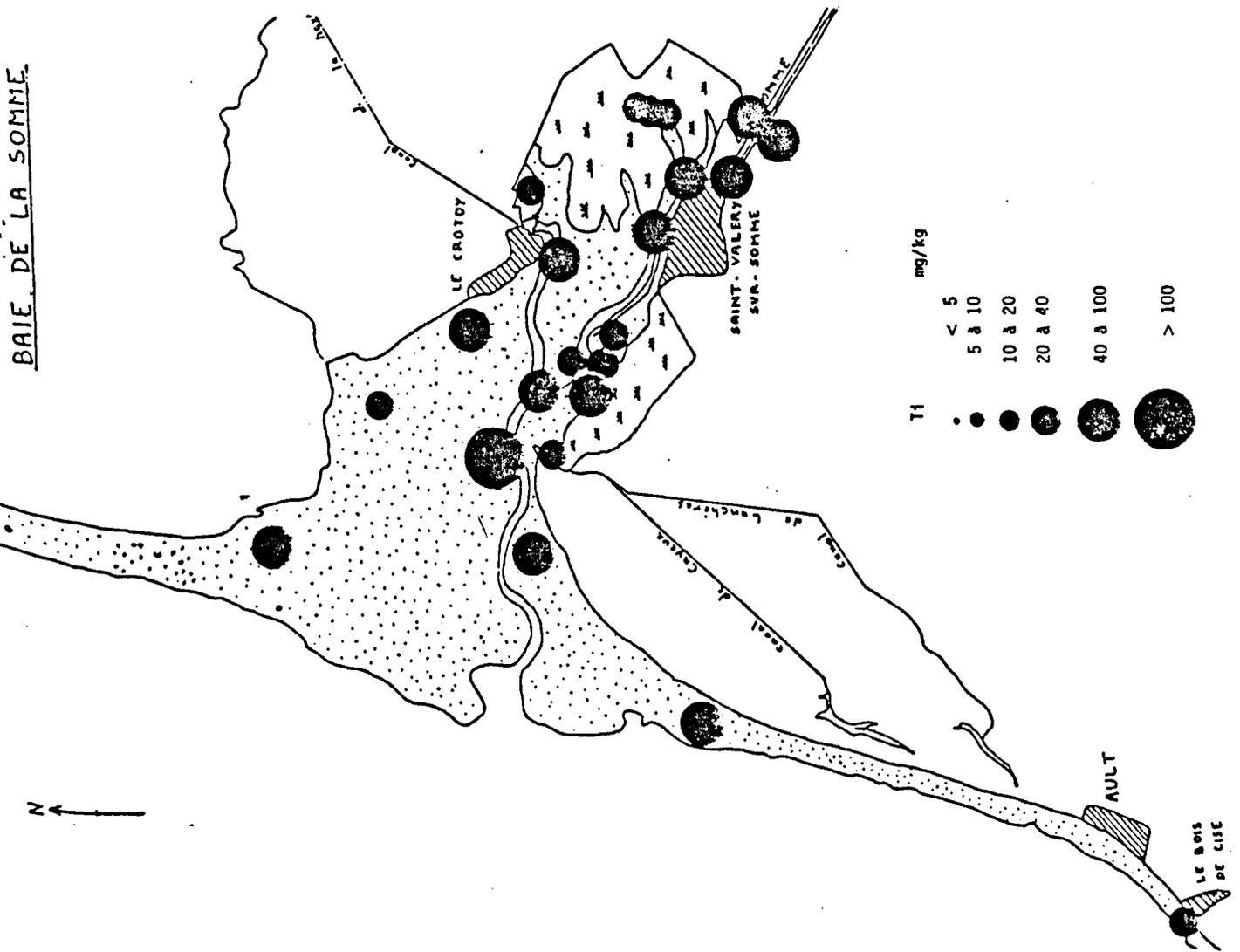


Ti

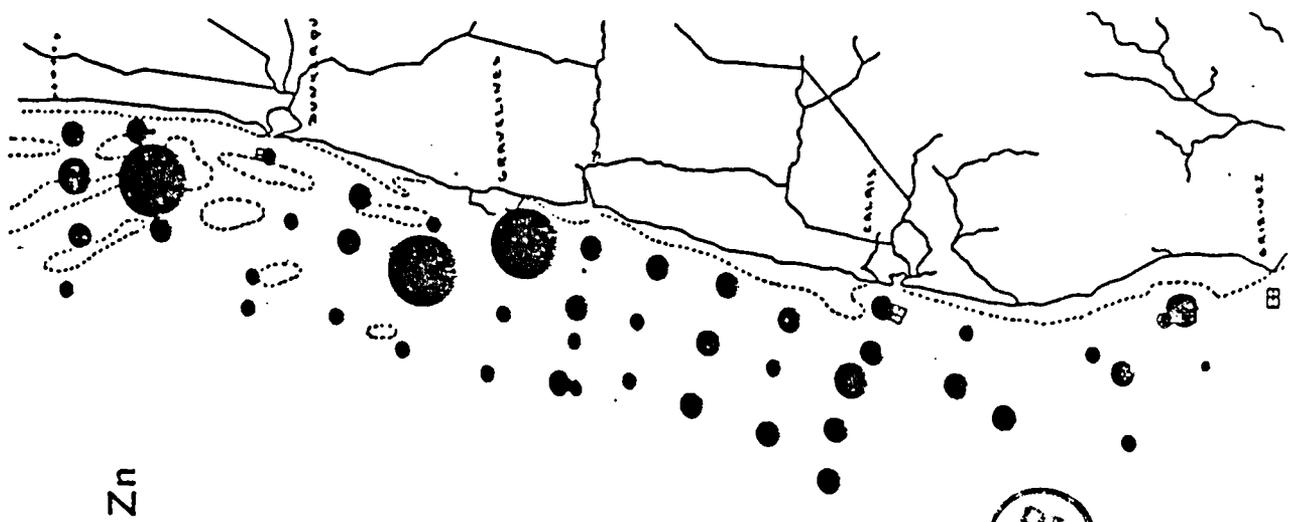
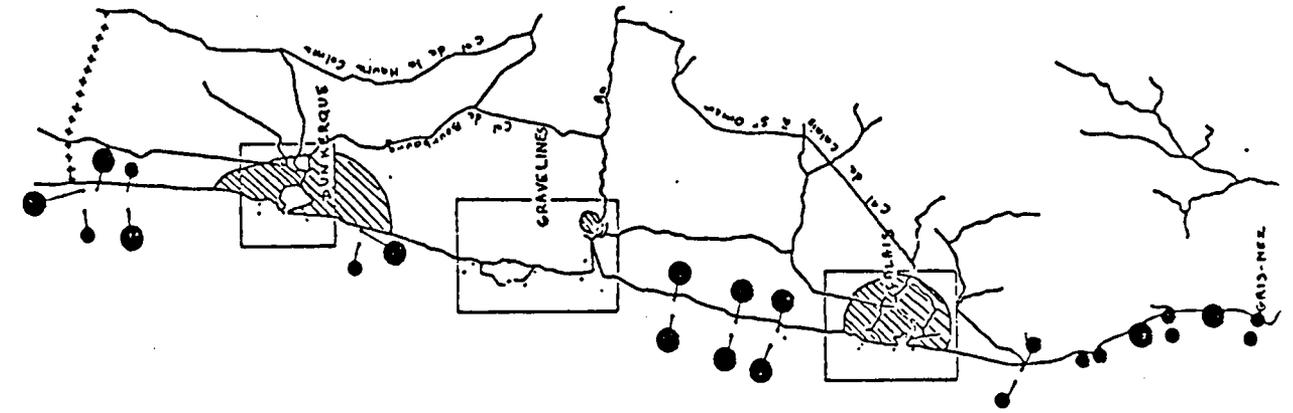
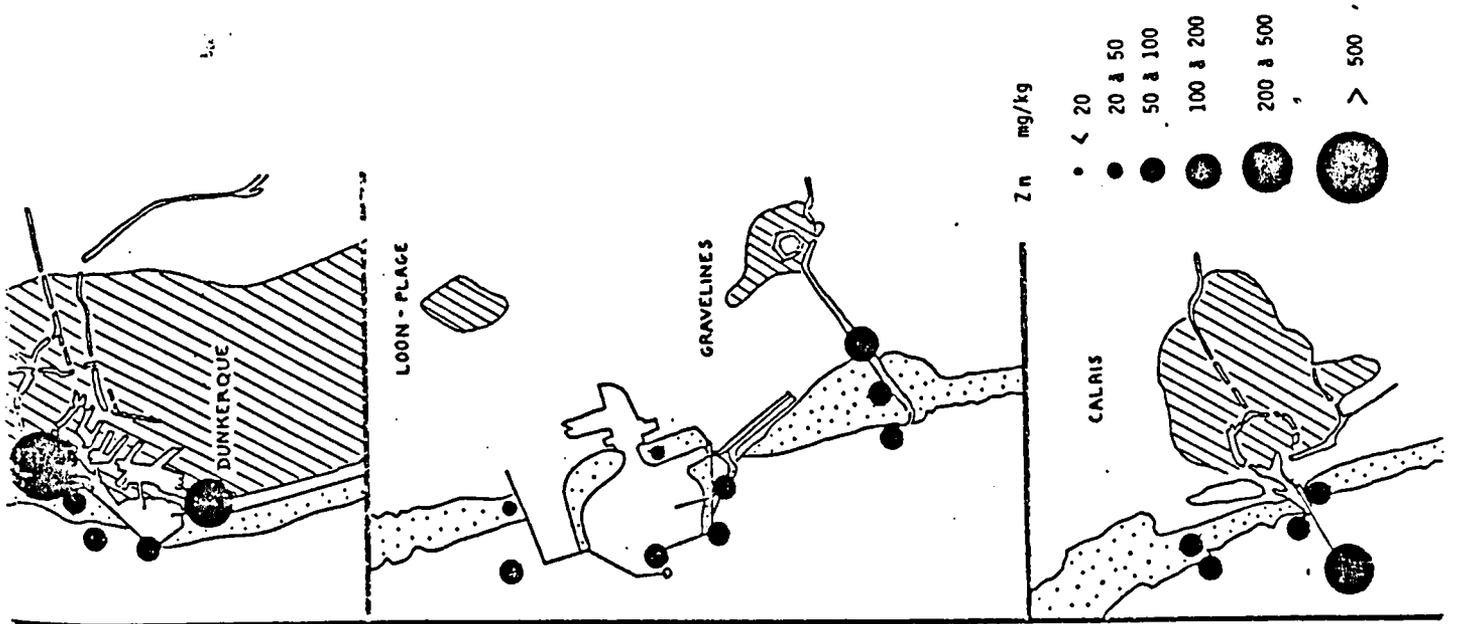




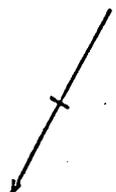
BAIE DE LA SOMME



BU
LILLE



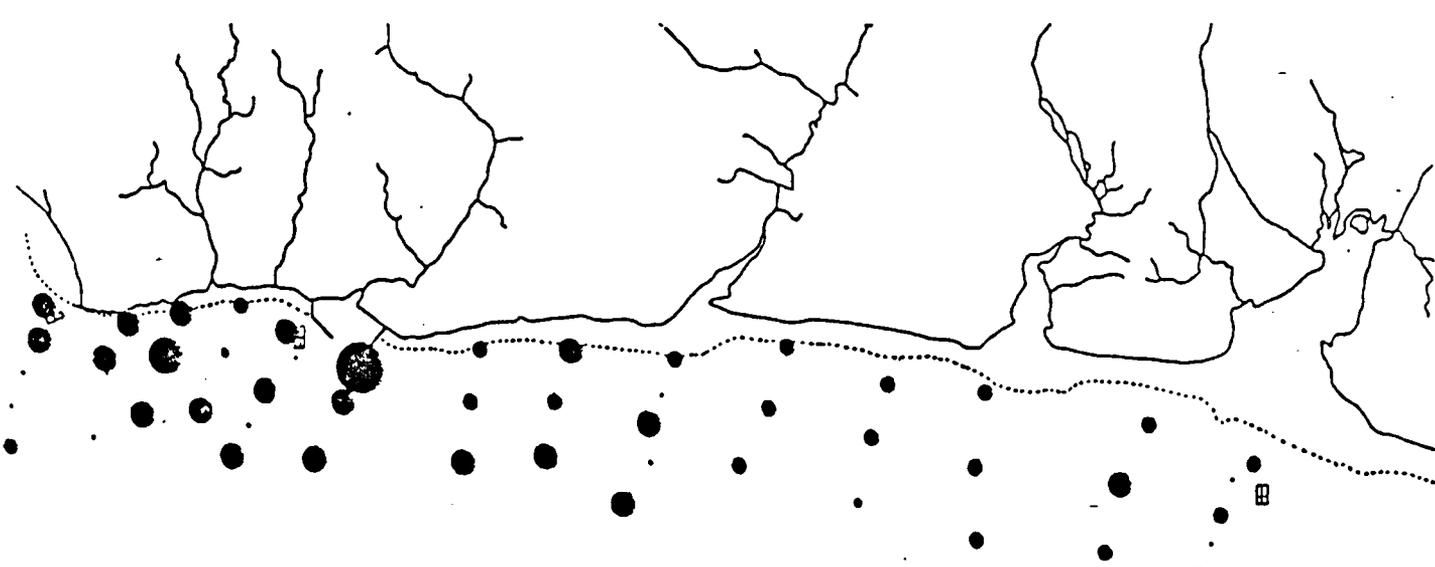
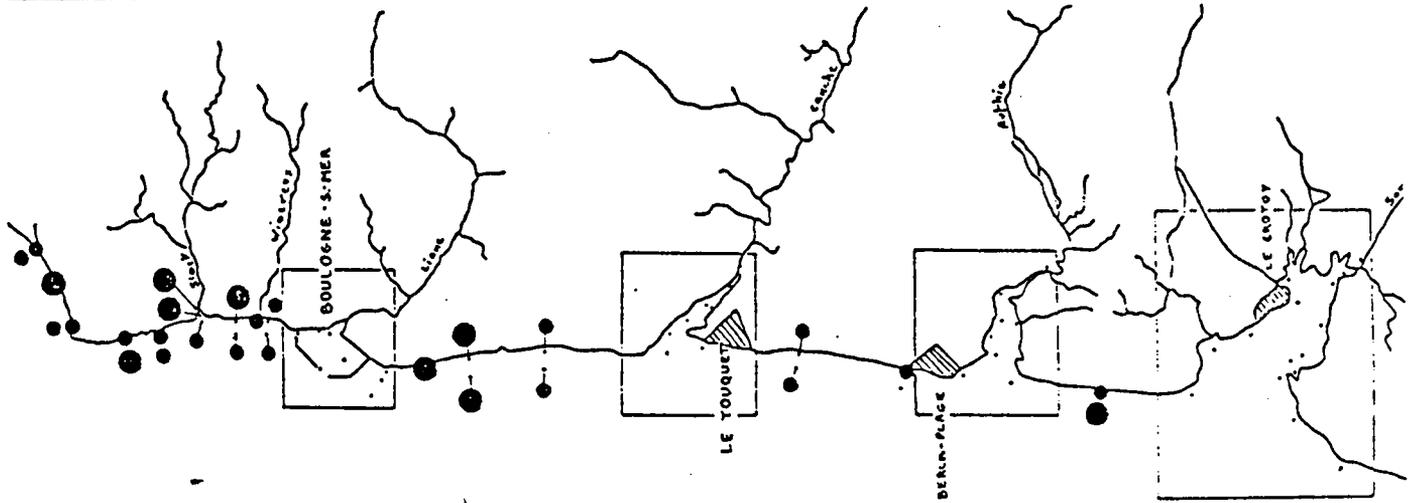
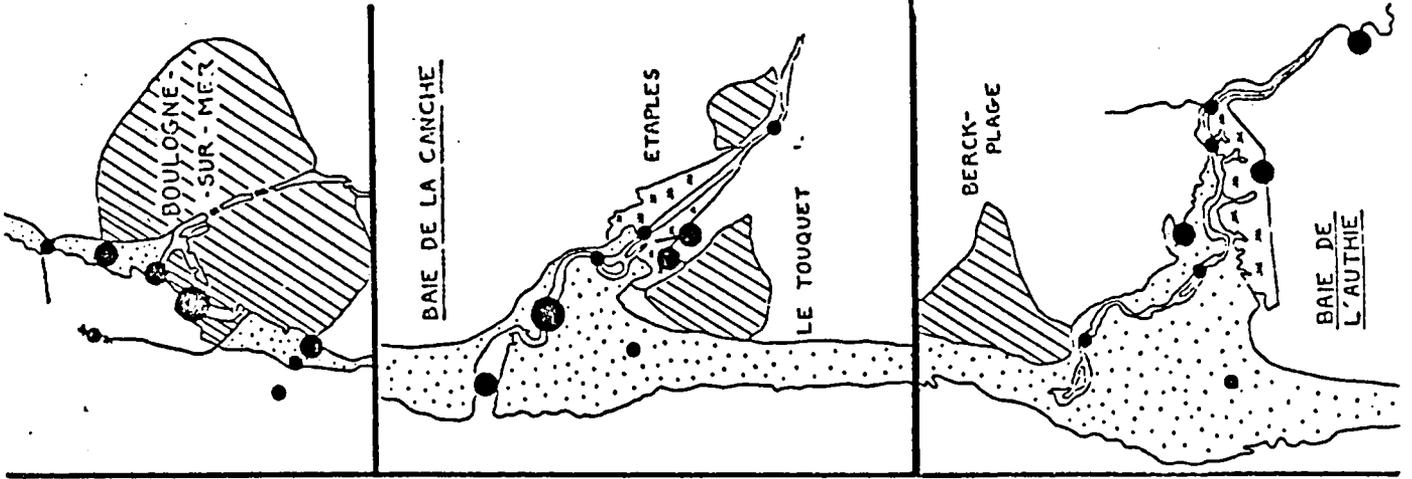
Zn



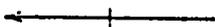
mg/kg

- < 20
- 20 - 50
- 50 - 100
- 100 - 200
- 200 - 500
- > 500

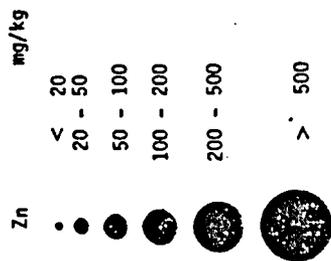
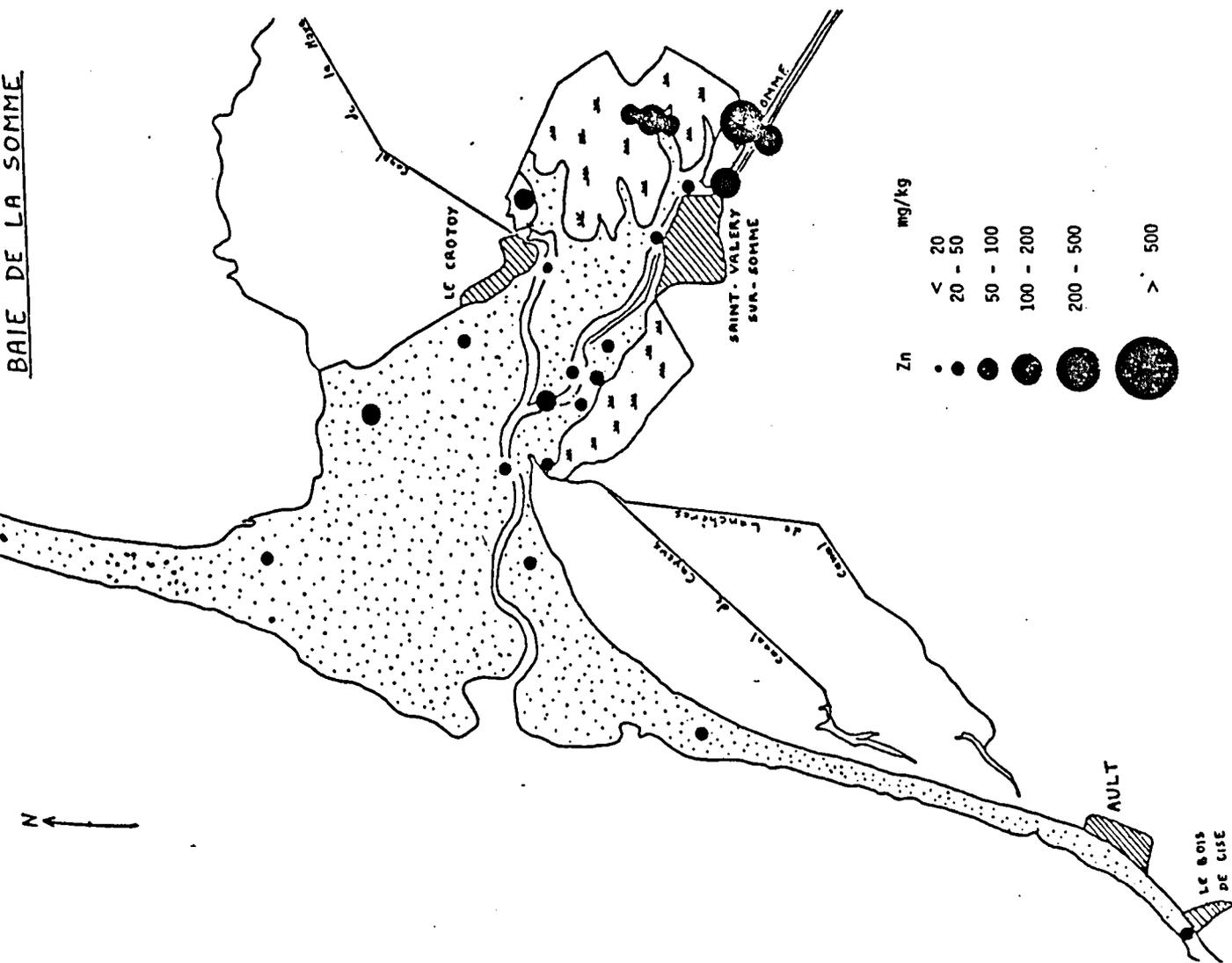
Zn



Zn



BAIE DE LA SOMME



EU
LILLE

ANNEXE 3

TABLE DES ABREVIATIONS

Micropolluants Minéraux (fraction fine)

Hg	Mercure	mg/kg de matière sèche
Cd	Cadmium	"
Pb	Plomb	"
Cu	Cuivre	"
Zn	Zinc	"
Fe	Fer	% de matière sèche
Cr	Chrome	mg/kg de matière sèche
Ni	Nickel	"
Mn	Manganèse	"
Ti	Titane \	"
Co	Cobalt	"
Al	Aluminium	% de matière sèche
< 63 µm	fraction fine	% de la fraction totale



- XLIII -
HYDROBIOS I

N°POINT	1	3	5	6	7	8	9	10	11	15
Hg	0,197	0,212	0,333	0,164	0,135	0,462	0,125	0,182	0,109	0,307
Cd	0,620	1,510	2,870	3,420	1,460	2,400	1,650	0,960	3,520	1,380
Pb	8,65	16,59	19,94	10,47	26,74	22,78	6,41	32,46	24,42	25,64
Cu	6,90	16,77	7,79	5,51	10,84	10,87	5,56	9,86	23,81	6,38
Zn	46,49	37,17	26,17	35,73	50,04	35,01	28,03	40,67	42,20	26,61
Fe	0,47	0,38	0,22	0,25	0,26	0,32	0,29	0,47	0,29	0,18
Cr	10,20	21,09	11,65	9,28	13,92	13,22	7,11	12,43	12,06	30,55
Ni	5,00	12,53	5,23	4,76	7,82	9,56	5,01	6,87	9,04	3,49
Mn	117,46	121,00	118,41	96,77	78,18	96,66	102,60	95,92	221,06	84,86
Ti	45,99	107,17	47,99	52,11	26,58	55,90	46,05	18,80	121,58	5,05
Co	1,35	1,21	0,75	0,69	0,94	1,20	0,85	1,07	1,31	0,73
Al	15800	14600	13100	/	/	/	/	/	/	/
< 63um	0,20	0,10	0,12	0,13	0,10	0,09	0,22	0,26	0,03	0,18

N°POINT	16	17	18	19	20	21	23	25	26	27
Hg	0,139	0,162	0,160	0,842	0,221	0,070	0,103	0,098	0,092	0,133
Cd	1,680	1,190	3,910	1,450	1,190	1,210	2,840	1,470	2,530	1,280
Pb	12,03	15,22	11,25	8,87	9,97	7,75	8,28	10,88	9,26	9,53
Cu	6,04	4,47	4,77	7,59	7,58	6,07	8,36	8,52	6,69	6,59
Zn	30,69	16,25	21,88	34,75	35,10	34,56	60,34	52,20	58,80	45,95
Fe	0,20	0,15	0,17	0,32	0,59	0,38	0,33	0,57	0,55	0,55
Cr	50,19	3,88	38,28	5,04	8,41	6,54	6,29	8,42	6,51	8,41
Ni	4,70	2,41	3,13	4,68	4,64	4,16	4,44	5,66	4,54	5,07
Mn	143,56	84,38	78,13	85,11	142,38	102,35	340,52	146,20	140,80	131,73
Ti	18,81	4,06	3,52	4,61	7,95	4,36	3,02	8,18	15,84	12,16
Co	1,09	0,56	0,63	0,82	1,19	0,87	1,81	2,13	1,23	1,28
Al	/	/	/	/	/	17800	11000	22800	/	/
< 63um	0,04	0,05	0,11	0,19	0,20	0,58	0,06	0,60	1,82	1,18



- XLIV -
HYDROBIOS I

N°POINT	28	29	30	31	32	33	34	35	37	37'
Hg	0,091	0,121	0,360	0,106	0,666	0,331	0,157	0,119	3,000	2,888
Cd	0,990	1,390	1,740	0,780	12,080	1,300	1,060	2,580	1,690	2,740
Pb	13,14	9,11	281,25	12,58	34,58	13,22	17,36	15,16	15,87	1027,4
Cu	7,05	5,86	8,16	6,86	20,83	6,34	7,42	7,42	7,23	27,40
Zn	59,62	45,58	39,93	52,94	258,34	88,76	56,46	63,55	58,43	58,90
Fe	0,61	0,46	0,44	0,49	0,24	0,36	0,66	0,65	0,66	0,36
Cr	8,91	29,02	11,01	7,65	12,91	14,20	11,61	10,58	11,33	24,93
Ni	5,67	3,58	5,28	7,58	29,17	11,59	8,55	5,42	9,04	21,44
Mn	137,82	115,51	149,31	133,99	75,00	152,17	129,04	151,61	153,61	198,63
Ti	15,70	10,76	12,50	16,99	12,50	11,23	14,52	19,36	18,98	14,38
Co	2,05	1,20	1,04	1,21	2,50	0,94	1,87	1,26	1,51	1,51
Al	/	/	/	/	/	/	/	20400	22800	12400
<63um	0,91	0,57	0,06	0,77	0,05	0,07	2,18	8,24	1,07	0,02

N°POINT	39	40	41	42	43	44	45	46	47	49
Hg	0,126	0,071	1,036	0,093	0,125	0,109	0,088	0,140	0,117	0,178
Cd	0,870	2,360	3,070	1,300	1,070	1,320	1,460	0,850	0,990	1,090
Pb	18,4	20,57	132,86	16,57	13,81	59,02	13,32	14,46	16,31	20,07
Cu	7,79	5,36	0,73	7,53	7,49	9,03	6,33	6,78	7,32	7,24
Zn	59,78	46,42	2,11	56,02	51,70	149,30	53,80	56,50	60,51	59,21
Fe	0,84	0,38	0,34	0,75	0,53	0,52	0,63	0,58	0,56	0,86
Cr	13,33	7,14	20,86	10,12	8,70	8,33	8,23	9,72	18,73	8,68
Ni	11,96	4,89	20,00	11,75	5,88	6,60	5,85	7,12	16,18	6,97
Mn	148,54	103,56	342,86	156,62	155,38	107,63	132,91	177,97	337,58	292,76
Ti	25,00	22,50	13,57	18,98	17,80	17,01	14,24	11,58	11,15	16,12
Co	1,12	1,11	1,79	3,46	1,07	1,49	1,20	1,47	1,66	1,41
Al	29200	/	/	/	/	/	/	/	/	/
<63um	3,07	0,45	0,03	1,54	1,51	0,15	2,03	3,29	0,02	0,40



- XLV -
HYDROBIOS I

N°POINT	50	53	54 A	54 B	55	56	57	58	59	60
Hg	0,367	0,110	0,122	0,122	0,116	0,241	0,763	0,114	0,254	0,080
Cd	3,100	0,820	1,580	0,930	1,190	2,720	1,520	1,080	1,360	1,210
Pb	15,60	10,92	27,98	9,35	57,38	11,36	172,41	19,46	2161,0	6,99
Cu	5,56	8,95	14,29	5,65	50,00	18,80	7,38	6,31	8,47	3,79
Zn	62,96	36,84	101,19	40,32	7,79	216,00	45,52	61,54	40,68	42,55
Fe	0,64	0,59	0,75	0,52	0,78	2,16	12,93	0,68	0,22	0,42
Cr	9,58	8,63	13,10	7,26	10,82	13,60	11,31	12,62	23,98	5,39
Ni	5,97	12,11	14,29	6,94	7,99	13,12	129,66	6,15	12,12	4,82
Mn	282,41	144,74	169,64	185,48	209,02	304,00	175,86	161,54	139,83	475,18
Ti	10,65	6,05	15,18	7,66	16,80	32,00	48,28	10,38	8,05	5,32
Co	3,01	1,71	2,08	1,61	1,72	5,20	14,00	1,19	1,06	1,60
Al	19000	48000	27100	29200	/	/	/	/	/	/
< 63um	0,38	0,37	3,33	0,09	1,67	0,30	0,96	0,90	0,01	1,55

N°POINT	61	62	63	64	66	67	68	69	70	71
Hg	0,166	0,187	0,106	0,147	0,489	0,129	0,117	0,195	0,140	0,115
Cd	1,010	1,270	1,260	1,370	4,200	2,010	2,270	1,110	0,870	0,770
Pb	18,63	42,09	13,85	19,42	5000,00	40,19	14,83	16,32	266,67	15,03
Cu	6,44	6,12	4,76	6,37	30,00	3,99	5,00	6,64	6,20	5,97
Zn	77,70	68,66	62,94	71,92	106,40	59,70	58,00	67,86	43,33	51,33
Fe	0,76	0,54	0,69	0,70	0,44	0,58	0,57	0,64	0,38	0,51
Cr	15,11	11,94	15,38	20,55	26,40	9,40	13,33	14,29	12,40	9,33
Ni	8,92	9,25	6,22	9,93	17,60	5,97	5,73	4,86	7,33	5,33
Mn	241,01	276,12	192,31	219,18	220,00	201,49	183,33	157,14	140	193,33
Ti	16,19	6,34	24,13	22,95	18,00	19,3	8,33	17,50	6,33	13,00
Co	2,77	2,35	1,68	2,60	1,80	2,01	1,90	1,61	1,70	2,37
Al	/	/	19400	21800	17300	19400	22800	/	/	/
< 63um	2,37	0,13	3,82	0,99	0,01	0,5	0,55	0,45	0,35	0,23

BU
LLE

- XLVI -
HYDROBIOS I

Nº POINT	72	73	74	75	76	77	78	80 A	80 B	80 C
Hg	0,125	0,151	0,271	0,134	0,212	0,322	0,111	0,151	0,117	/
Cd	1,780	0,700	1,200	0,760	0,400	2,400	0,450	0,890	0,960	/
Pb	444,44	422,52	49,93	103,44	404,36	4800,0	25,42	2558,2	29,60	/
Cu	6,89	6,30	5,47	4,17	5,37	21,40	4,20	10,78	10,71	/
Zn	82,22	57,74	54,74	62,75	49,26	44,00	64,40	54,26	79,28	/
Fe	0,74	0,44	0,60	0,49	0,54	0,45	0,51	0,42	1,75	/
Cr	18,81	12,96	11,68	13,52	13,53	20,40	14,24	11,94	19,43	/
Ni	5,93	4,23	4,82	3,86	5,59	16,00	4,55	6,98	11,71	/
Mn	188,89	147,88	156,90	134,47	147,04	140,00	140,16	751,94	210,69	/
Ti	31,48	19,37	13,50	14,83	13,60	16,00	19,32	6,20	30,00	/
Co	1,85	1,80	2,04	1,52	2,02	2,20	1,44	2,02	5,96	/
Al	/	/	/	/	/	/	/	16200	45000	/
< 63µm	2,85	1,35	1,35	3,26	0,51	0,00	1,63	0,01	3,12	/

Nº POINT	81	82 A	82 B	82 C	83	84	85	86	87	88
Hg	0,430	0,148	0,164	/	0,297	0,156	0,146	0,174	0,168	0,488
Cd	1,610	0,830	0,820	/	2,000	0,360	4,520	0,770	1,780	1,180
Pb	84,76	2014,3	18,5	/	40,61	107,13	446,43	14,19	45,83	10,05
Cu	2,71	8,02	6,29	/	9,04	3,61	5,71	3,68	3,77	3,45
Zn	27,96	44,60	72,10	/	4076,8	36,42	29,76	46,45	3297,1	46,36
Fe	0,24	0,43	0,68	/	0,91	0,63	0,38	0,50	0,62	0,35
Cr	4,91	21,15	14,69	/	24,92	51,78	38,57	12,71	43,33	11,18
Ni	3,22	8,92	7,07	/	8,00	20,71	20,00	5,55	23,19	6,73
Mn	105,93	187,04	197,26	/	203,84	139,27	166,67	145,16	144,93	95,45
Ti	5,93	7,19	11,22	/	16,54	13,93	11,90	13,23	29,06	11,82
Co	0,68	1,76	2,69	/	2,69	1,54	1,61	1,26	1,59	1,23
Al	14600	12800	26400	/	26800	/	/	/	/	/
< 63µm	0,08	0,01	1,66	/	3,08	1,20	0,01	0,14	0,08	0,03

- XLVII -
HYDROBIOS I

N°POINT	89	90	91	92	93	94	95	96 A	96 B	96 C
Hg	0,198	0,186	0,426	0,581	0,257	0,145	0,147	0,089	0,223	/
Cd	1,020	1,070	0,810	1,770	1,060	1,250	1,220	2,100	0,790	/
Pb	142,86	10,48	11,38	9,50	6,74	1600,0	25,95	17,75	6,73	/
Cu	4,55	4,93	3,000	3,55	3,79	6,10	2,20	3,35	1,73	/
Zn	64,66	52,59	26,25	42,55	40,91	27,00	25,51	52,00	19,42	/
Fe	0,58	0,63	0,26	0,43	0,60	0,23	0,23	0,91	0,49	/
Cr	13,80	11,85	6,81	12,45	9,17	15,05	16,53	10,55	5,90	/
Ni	4,81	6,96	6,75	6,10	5,30	8,60	9,39	27,60	4,06	/
Mn	157,89	170,37	87,50	131,21	128,79	95,00	96,94	215,00	158,27	/
Ti	33,83	22,96	16,25	17,38	13,26	6,00	51,02	14,50	5,76	/
Co	1,47	2,00	1,31	0,99	1,36	1,5	1,02	2,40	1,80	/
Al	/	/	/	17100	20800	14100	14700	17300	23400	/
<63um	0,59	0,24	0,08	0,15	1,06	0,02	0,04	0,03	15,75	/

N°POINT	97	98	99\	100	101	102				
Hg	0,340	0,209	0,290	0,344	0,263	0,163				
Cd	3,330	1,470	1,270	0,980	1,350	1,100				
Pb	240,01	366,63	53,84	19,06	13,03	42,08				
Cu	4,67	5,00	4,31	8,27	4,38	2,35				
Zn	4546,9	51,99	61,54	102,36	61,32	25,76				
Fe	0,36	0,45	0,46	0,97	0,61	0,26				
Cr	11,20	14,07	20,58	20,75	11,97	8,71				
Ni	8,53	7,60	9,69	9,45	8,18	4,70				
Mn	253,35	136,65	192,30	204,72	186,15	90,91				
Ti	12,00	10,33	18,08	23,23	13,51	5,30				
Co	2,00	1,30	1,73	3,31	2,26	0,98				
Al	/	/	21200	35000	24400	12300				
<63um	0,01	0,38	0,17	2,54	0,40	0,08				



TABLE DES ABREVIATIONS

Micropolluants Minéraux (fraction fine)

Hg	Mercure	mg/kg de matière sèche
Cd	Cadmium	"
Pb	Plomb	"
Cu	Cuivre	"
Zn	Zinc	"
Fe	Fer	% de matière sèche
Cr	Chrome	mg/kg de matière sèche
Ni	Nickel	"
Mn	Manganèse	"
Ti	Titane \	"
Co	Cobalt	"
Al	Aluminium	% de matière sèche
< 63 µm	fraction fine	% de la fraction totale



HYDROBIOS II

N°POINT	i	1 B	2	3	4	5	6	7	8	9
Hg	0,899	1,529	0,140	0,777	0,383	0,195	0,335	0,663	0,391	0,531
Cd	0,580	1,400	0,350	0,700	0,250	0,8	0,40	1,55	0,55	1,10
Pb	15,00	14,00	4,50	10,00	7,50	13,00	10,0	135,0	16,5	100,0
Cu	9,20	41,00	4,50	8,00	5,00	6,0	8,0	66,0	10,0	51,5
Zn	52,50	95,00	45,80	45,50	58,50	58,0	80,0	955,0	99,5	405,0
Fe	0,65	0,72	0,56	1,08	0,82	1,22	1,06	2,61	1,33	1,97
Cr	10,20	20,00	9,20	14,10	12,70	17,8	24,7	28,6	26,6	49,8
Ni	7,92	7,10	4,70	4,50	4,75	6,20	5,0	19,05	7,15	13,10
Mn	150,00	150,00	178,00	180,00	230	200	275	345	315	390
Ti	61,70	74,00	52,50	134,00	64	119	82,0	93,5	113	127
Co	0,92	0,90	0,64	0,70	0,85	1,20	1,10	3,4	2,15	3,45
Al	8600	13300	12700	10200	19800	9600	22200	18400	24700	35900
<63µm	0,09	0,04	0,17	0,05	0,52	0,06	3,45	0,22	5,03	4,98

HYDROBIOS II

N°POINT	10	11	12	13	14	14 B	15	16	17	18
Hg	0,486	0,165	0,226	0,178	0,327	0,222	0,734	0,219	0,308	0,118
Cd	0,75	0,29	0,11	0,30	0,59	0,35	5,15	0,30	0,55	0,44
Pb	10,0	8,2	7,61	6,5	24,3	5,5	6,16	4,0	18,5	8,3
Cu	6,3	4,8	6,0	4,0	13,9	3,5	13,5	4,5	15,0	4,4
Zn	58,1	48,6	18,0	61,0	96,5	38,5	28,3	50,5	125,0	52,9
Fe	1,2	0,68	0,47	0,66	1,7	0,33	0,42	0,65	1,22	0,56
Cr	25,5	19,6	19,6	16,1	28,7	23,0	53,0	16,5	27,5	15,0
Ni	53,0	5,96	5,91	5,0	10,35	7,15	22,57	3,10	7,60	4,66
Mn	238	168	135	170	248	110	95	170	220	152
Ti	98,8	51,0	85,0	45,0	80,2	35,0	32,5	70,0	73,5	54,9
Co	1,5	0,77	1,16	0,85	2,92	0,45	1,46	0,60	1,45	0,74
Al ..	6300	15900	9400	16000	/	31100	5200	17400	23400	11000
<63µm	0,01	0,12	0,02	0,56	6,28	0,04	0,03	0,28	9,50	0,19



HYDROBIOS II

N°POINT	19	20	21	22	23	24	25	26	26 B	27
Hg	0,134	0,151	0,141	0,143	0,174	0,174	0,573	0,202	4,017	0,755
Cd	0,50	0,18	0,30	0,40	0,35	0,40	0,45	0,60	0,60	0,50
Pb	5,0	9,79	8,0	7,0	9,0	9,0	27,0	7,0	10,0	16,5
Cu	4,0	8,5	5,0	5,0	4,5	4,5	8,5	5,0	16,0	9,5
Zn	51,5	38,5	64,0	53,0	55,5	79,5	97,0	52,0	84,0	201,5
Fe	0,56	0,45	0,75	0,57	0,67	0,69	1,35	0,46	0,52	0,95
Cr	12,4	13,6	17,0	14,2	14,6	15,5	19,7	12,2	19,9	26,5
Ni	2,90	2,07	3,5	6,00	3,15	6,10	8,80	5,30	56,00	5,55
Mn	150	155	170	160	160	175	290	140	200	250
Ti	68,0	32,5	106	60,0	100	84,5	230	54,0	45,0	120
Co	0,60	1,02	0,80	0,60	0,45	0,5	1,4	0,70	1,50	1,35
Al	/	12700	16600	10400	15100	13600	24400	/	4900	18400
<63µm	0,07	0,01	0,95	0,03	1,39	0,75	2,37	0,08	0,08	0,81

HYDROBIOS II

N°POINT	28	29	30	31	33	33 B	34	35	36	37
Hg	0,368	0,294	0,518	0,408	0,57	0,311	0,309	1,850	0,245	0,410
Cd	0,30	0,20	0,40	0,60	0,40	0,500	0,290	0,830	0,600	0,400
Pb	10,9	9,0	6,0	8,0	10,0	15,00	5,90	183,30	13,00	14,00
Cu	6,9	4,0	4,0	4,0	4,0	6,70	3,90	26,70	4,00	3,00
Zn	79,7	32,0	30,0	25,0	23,0	51,70	31,40	66,70	41,00	25,00
Fe	1,17	0,22	0,26	0,32	0,31	0,98	0,45	0,50	0,82	0,32
Cr	16,2	6,9	5,5	5,7	11,8	6,00	9,90	14,80	8,50	10,70
Ni	4,01	7,00	3,6	4,7	5,4	6,67	4,31	12,50	4,00	6,80
Mn	168	80	100	120	100	417,00	137,00	133,00	140,00	90,00
Ti	100	35	35,0	12,0	24,0	16,70	27,50	33,30	26,00	16,00
Co	1,09	-	-	-	-	1,00	0,69	0,83	-	-
Al	13600	5100	/	1700	5600	6900	/	11700	10800	/
<63µm	0,77	0,06	0,06	0,02	0,02	0,02	0,16	0,03	0,05	0,03



HYDROBIOS II

N°POINT	SM08	SM18	SM27	SM31	38	39	40	41	42	43
Hg	0,069	0,124	0,706	0,547	0,110	0,886	0,153	0,045	0,172	0,084
Cd	0,200	0,200	0,200	0,600	0,500	0,300	0,330	0,350	0,380	0,350
Pb	7,40	8,80	8,50	8,00	10,80	12,50	10,00	10,00	12,50	9,00
Cu	4,50	4,90	5,50	3,00	7,50	8,50	6,70	7,00	15,00	6,50
Zn	48,50	42,20	39,00	27,00	40,00	53,00	42,20	41,00	66,30	42,50
Fe	1,98	0,52	0,38	0,36	0,93	0,66	1,00	0,60	2,48	0,55
Cr	9,50	11,90	11,50	4,50	11,60	14,60	13,00	10,40	11,90	10,50
Ni	6,19	3,77	4,55	4,50	7,17	5,45	3,33	5,60	6,63	4,30
Mn	228,00	162,00	110,00	140,00	167,00	225,00	178,00	210,00	175,00	150,00
Ti	61,40	62,30	30,00	14,00	11,70	32,00	27,80	25,00	25,00	26,50
Co	1,09	0,83	0,65	-	0,92	1,45	0,78	1,30	1,25	0,80
Al	/	/	/	1700	7700	20400	18000	23600	7100	15700
<63µm	0,38	0,10	0,17	0,07	0,06	6,10	0,02	1,20	0,07	1,19

HYDROBIOS II

N°POINT	44	45	46	47	48	49	51	52	53	54
Hg	0,117	0,134	0,061	0,096	0,127	0,079	0,053	0,488	0,05	0,073
Cd	0,400	0,350	0,200	0,200	0,400	0,350	0,31	1,10	0,35	0,30
Pb	8,50	10,00	7,50	22,00	15,00	15,00	12,2	20,7	9,00	26,5
Cu	6,50	7,00	6,50	13,50	9,50	7,50	6,1	11,0	5,5	8,5
Zn	32,50	39,00	30,50	82,00	57,50	46,50	42,9	98,8	38,5	54,5
Fe	0,83	0,52	0,72	0,96	0,82	0,76	0,49	0,98	0,40	0,63
Cr	9,00	11,00	8,70	16,40	14,00	12,10	18,3	31,2	13,0	14,8
Ni	4,30	3,60	3,00	9,35	5,60	5,00	3,78	8,78	4,05	4,6
Mn	170,00	160,00	205,00	170,00	18500	165,00	378	439	180	210
Ti	18,50	26,50	21,00	29,00	21,00	26,50	76,5	34,2	37,5	20,5
Co	0,90	0,80	0,75	2,25	1,35	1,15	0,92	1,22	0,75	1,00
Al	13600	19300	11700	25700	21500	15900	7000	3700	/	16500
<63µm	0,17	3,03	0,12	15,20	0,89	1,10	0,05	0,06	0,13	0,23



HYDROBICS II

N°POINT	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
Hg	0,356	0,253	0,071	0,195	0,206	0,298	0,160	/	0,098	0,118
Cd	2,00	0,26	0,40	0,4	0,91	0,13	0,45	1,29	0,30	0,11
Pb	78,0	12,68	8,0	10,0	11,60	5,07	10,5	6,5	8,5	4,22
Cu	19,0	16,5	11,5	6,5	19,5	5,0	7,0	8,1	5,5	5,8
Zn	177	10,0	38,0	41,0	29,7	16,8	50,0	32,3	37,5	11,2
Fe	1,08	0,83	0,43	0,53	0,47	0,20	0,52	0,32	0,48	0,2
Cr	22,7	22,6	10,2	10,8	78,2	33,0	10,1	14,4	8,9	11,1
Ni	9,05	10,82	2,8	4,30	31,03	7,62	3,80	2,74	2,85	0,00
Mn	680	1150	130	240	290	150	180	100	145	83
Ti	42,0	20,0	37,5	26,5	30,0	26,0	47,0	133	54,5	39,0
Co	2,85	2,27	0,75	0,90	1,51	0,74	1,10	/	0,75	0,70
Al	22700	9700	16600	15800	5700	5900	20300	/	17700	13900
<63µm	8,10	0,01	0,10	0,27	0,01	0,01	1,29	0,02	0,38	0,01

HYDROBIOS II

N°POINT	65	66	67	68	69ABC	69D	70	71	103	72
Hg	0,159	0,168	0,179	0,182	0,178	0,169	0,087	0,151	0,579	0,140
Cd	0,35	0,16	0,20	0,13	0,50	0,50	0,64	0,30	0,300	0,35
Pb	7,6	6,34	6,0	9,2	17,0	24,5	7,3	10,5	7,90	6,5
Cu	4,9	5,0	6,0	5,3	12,5	12,0	5,5	6,5	6,40	4,5
Zn	29,2	11,3	26,0	32,9	72,0	74,0	36,4	41,5	34,20	25,0
Fe	0,42	0,12	0,39	0,37	1,17	1,17	0,45	0,64	0,46	0,44
Cr	13,5	23,8	12,4	12,8	16,8	18,0	14,6	10,2	9,30	12,5
Ni	5,14	5,91	3,30	3,55	7,35	5,15	3,91	3,70	4,16	3,40
Mn	153	40	130	112	175	255	136	145	168,00	120
Ti	88,2	24,0	88,0	80,3	41,5	59,0	85,5	3,55	36,10	82,5
Co	0,90	1,05	0,80	1,18	1,70	1,80	1,00	1,10	1,14	0,90
Al	12900	4100	13600	21600	23400	24800	7000	20900	22200	6300
<63µm	0,02	0,02	0,12	0,11	3,59	2,88	0,03	1,17	1,05	0,17



HYDROBIOS II

N°POINT	74	75	76	77	78	89	90	91	79	80
Hg	0,146	0,064	0,097	0,073	0,155	0,126	0,051	0,089	0,116	0,094
Cd	0,29	0,20	0,25	1,45	0,95	0,80	1,15	3,500	0,40	0,33
Pb	5,9	5,0	6,6	17,5	9,0	15,5	11,5	13,50	9,5	8,2
Cu	5,9	4,0	4,9	10,0	5,8	9,0	6,0	9,00	4,5	4,1
Zn	30,9	21,5	26,2	55,0	34,0	71,0	36,5	62,00	25,5	68,0
Fe	0,38	0,45	0,40	0,91	0,53	0,83	0,58	0,76	0,42	0,41
Cr	11,8	8,5	10,3	14,0	9,7	12,1	10,2	12,10	11,6	10,9
Ni	3,53	2,55	2,95	4,85	2,8	6,95	5,05	7,65	6,6	6,31
Mn	93	130	123	180	150	190	155	200	130	139
Ti	47,1	46,0	36,9	37,0	59,5	39,0	49,0	52,00	80,0	90,2
Co	0,88	0,70	0,57	1,55	1,15	1,50	1,65	2,20	1,05	0,82
Al	5300	7700	17900	23000	19300	21500	20700	23900	15800	/
<63µm	0,04	0,08	0,04	14,20	1,00	10,20	4,4	24,60	0,10	0,06

HYDROBIOS II

N°POINT	81	82	83	84	85	86	87	88	93	94
Hg	/	0,250	0,081	/	0,278	0,088	0,245	0,190	0,403	0,610
Cd	1,00	0,50	0,35	0,75	0,47	0,30	0,40	0,64	1,150	1,450
Pb	15,0	12,5	8,0	15,0	14,1	8,5	17,0	8,2	55,50	65,00
Cu	7,5	7,5	5,5	12,5	10,9	5,5	9,5	6,4	33,50	48,00
Zn	27,5	67,5	24,5	32,5	43,8	19,0	50,0	28,2	143,00	226,50
Fe	0,35	0,48	0,49	0,43	0,66	0,45	0,71	0,45	1,02	0,83
Cr	17,3	14,8	9,5	22,8	14,7	10,6	12,2	17,8	25,80	46,70
Ni	13,0	12,25	3,15	16,5	9,22	4,55	5,55	6,64	9,95	11,65
Mn	125	125	150	150	172	140	150	136	270,00	225,00
Ti	125	75	36,0	85,0	60,9	67,5	26,0	83,6	40,00	45,00
Co	1,50	1,75	0,85	-	1,09	0,75	1,05	1,18	2,20	2,65
Al	/	/	/	/	18900	12200	20300	9700	19500	19400
<63µm	0,05	0,05	0,12	0,05	0,24	0,11	0,69	0,09	11,50	12,50



HYDROBICS II

N°POINT	94 B	95	96	97	98	99	100	101 A	101 B	101 C
Hg	0,184	0,101	0,159	0,143	0,073	0,191	0,046	0,256	0,451	0,273
Cd	0,800	0,250	0,400	0,300	0,200	0,200	0,200	0,400	0,850	0,300
Pb	54,00	13,50	13,50	10,40	9,00	20,50	7,00	19,50	37,50	16,00
Cu	27,00	8,50	7,50	6,40	5,00	14,00	5,00	17,00	27,00	12,50
Zn	137,50	40,00	36,00	33,20	23,50	54,50	36,00	65,00	132,00	63,00
Fe	1,30	0,65	0,52	0,55	0,48	1,10	0,48	0,57	0,82	0,75
Cr	22,50	11,10	15,90	11,90	9,80	15,10	8,50	16,90	19,10	14,20
Ni	10,30	4,35	4,90	4,31	2,95	5,75	3,50	4,90	8,55	5,05
Mn	1020,0	195,00	150,00	163,00	160,00	205	150,00	170,00	255	205
Ti	64,50	29,00	70,00	68,30	54,50	26,00	37,00	22,00	34,50	32,0
Co	2,85	1,40	1,10	0,79	0,95	1,60	1,00	1,35	1,80	1,40
Al	19100	15600	12700	18200	14300	22500	15600	15300	21800	18100
<63µm	1,05	20,50	0,27	0,06	0,12	7,50	0,91	1,15	2,25	6,10

HYDROBICS II

N°POINT	102	105	106							
Hg	0,148	0,142	0,115							
Cd	0,250	0,250	0,15							
Pb	9,00	9,00	11,0							
Cu	8,00	7,00	8,3							
Zn	35,50	33,50	45,0							
Fe	0,52	0,58	0,51							
Cr	10,60	11,70	22,5							
Ni	4,20	3,65	4,0							
Mn	175,0	170,0	210,0							
Ti	23,00	41,00	/							
Co	1,25	1,00	1,33							
Al	16000	15100	25000							
<63µm	3,65	1,71	2,84							

ANNEXE 4

A N N E X E 4

C A L A I S

P O R T D E C A L A I S

Concentrations en métaux dans les sédiments
exprimées en mg/kg de sédiments secs (Fraction totale)

Réf.	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Hg	Al(%)	P.F.*(%)
P1	9.2	117	39	0.19	5628	121	0.151	1.9	6.81
P2	32.5	775	90	1.25	9500	200	0.518	2.9	11.15
P3	20.5	450	70	1.38	8625	188	0.389	2.5	10.42
P4	20.8	413	75	1.10	9000	193	0.765	2.5	9.29
P5	25.0	625	105	1.35	9900	218	0.666	2.6	10.42
P6	55.5	2813	1000	7.15	10875	225	0.810	2.9	9.86
P7	200.0	6063	3200	16.83	9950	325	1.210	2.0	8.53

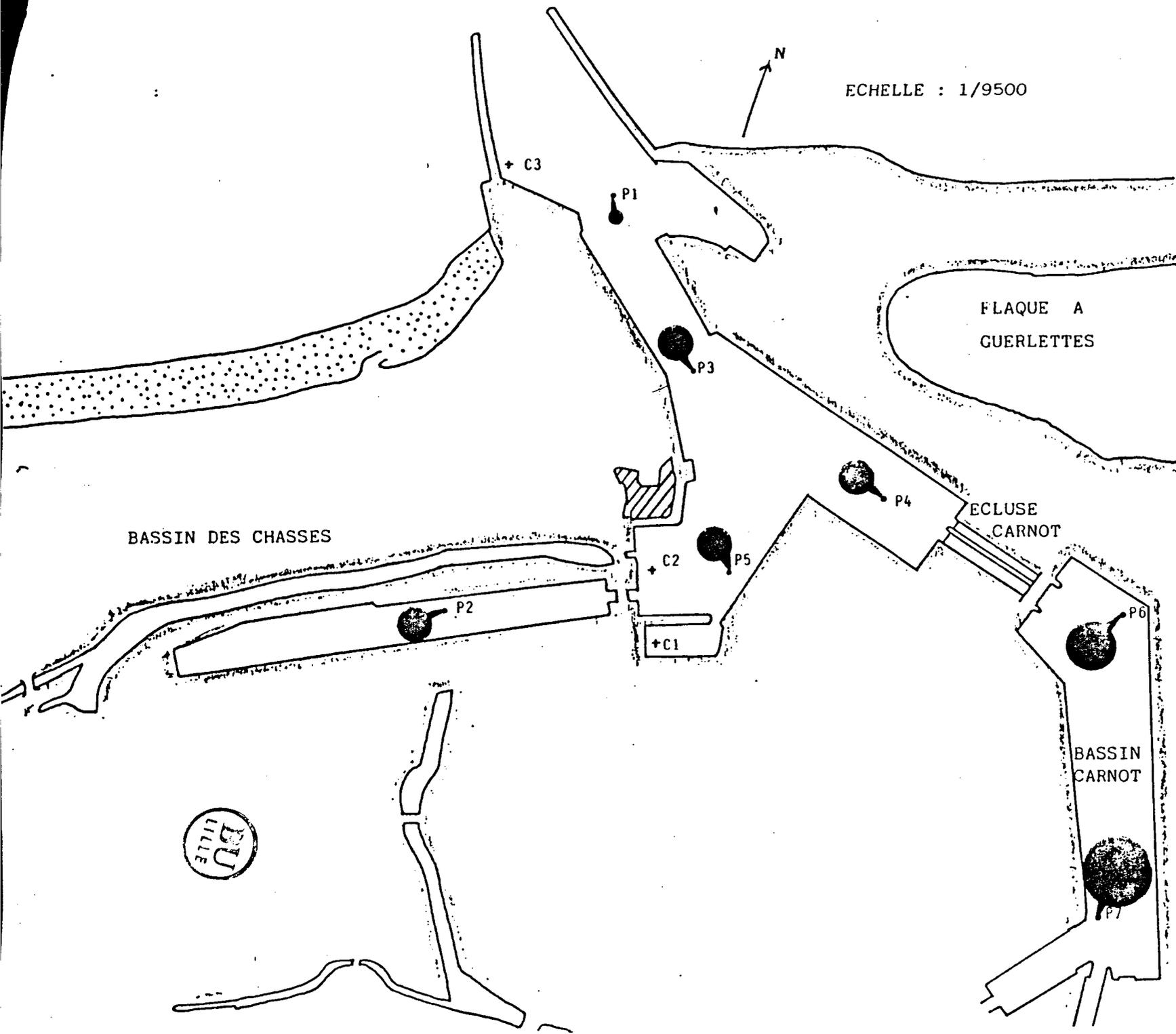
* P.F. : Perte au feu à 550°C en %



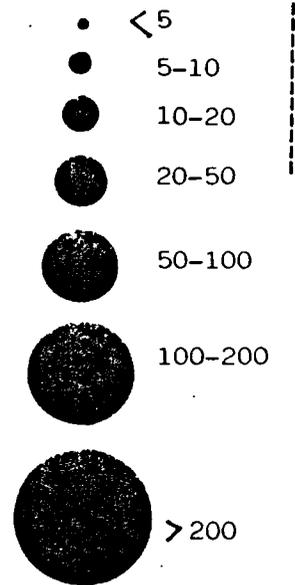
ANNEXE 5

ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



Cu mg/kg

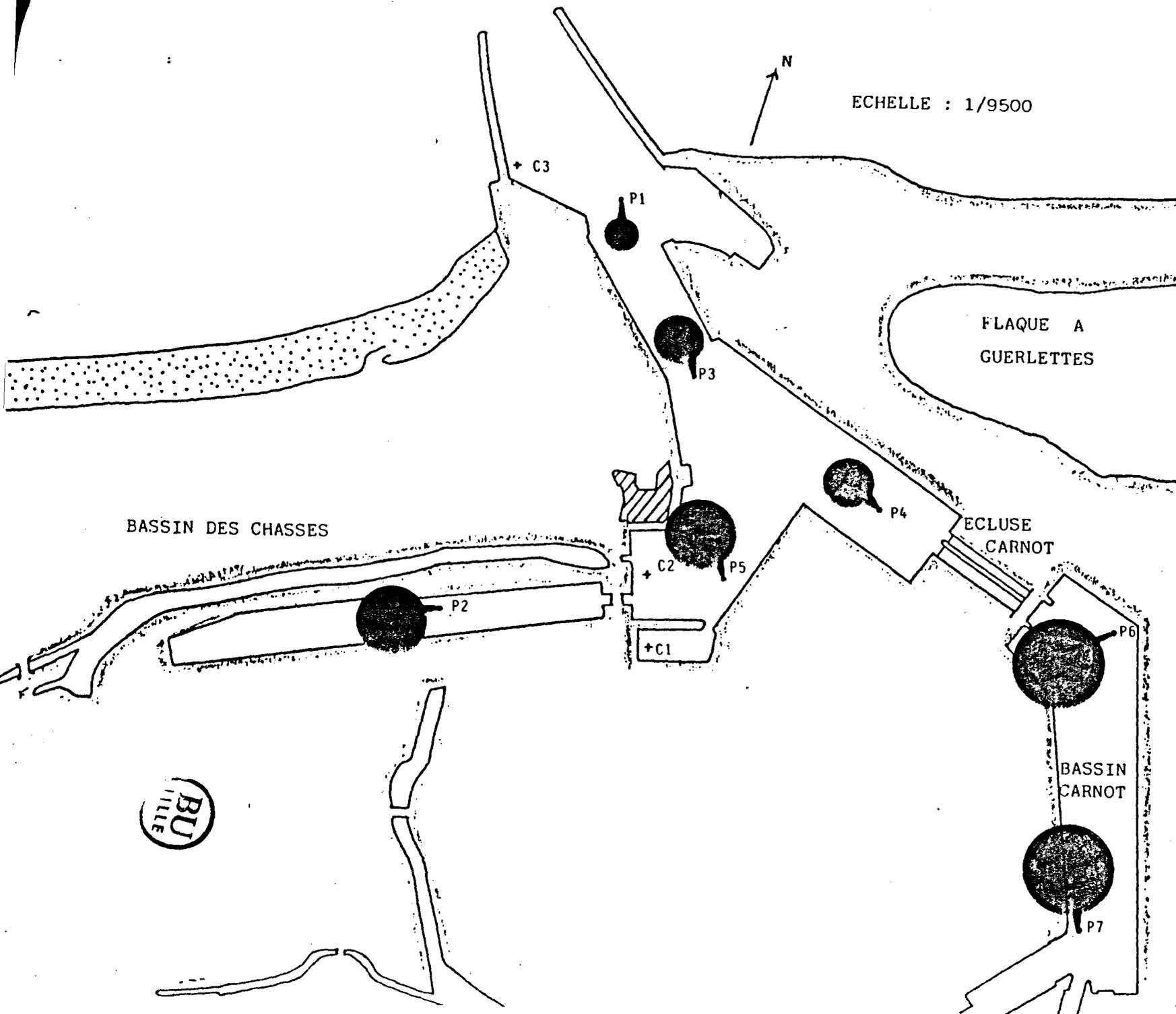


ANNEXES



ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



Zn mg/kg

• < 20

● 20-50

● 50-100

● 100-200

● 200-500

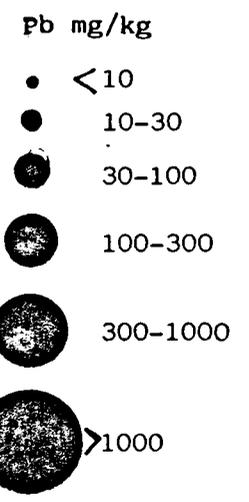
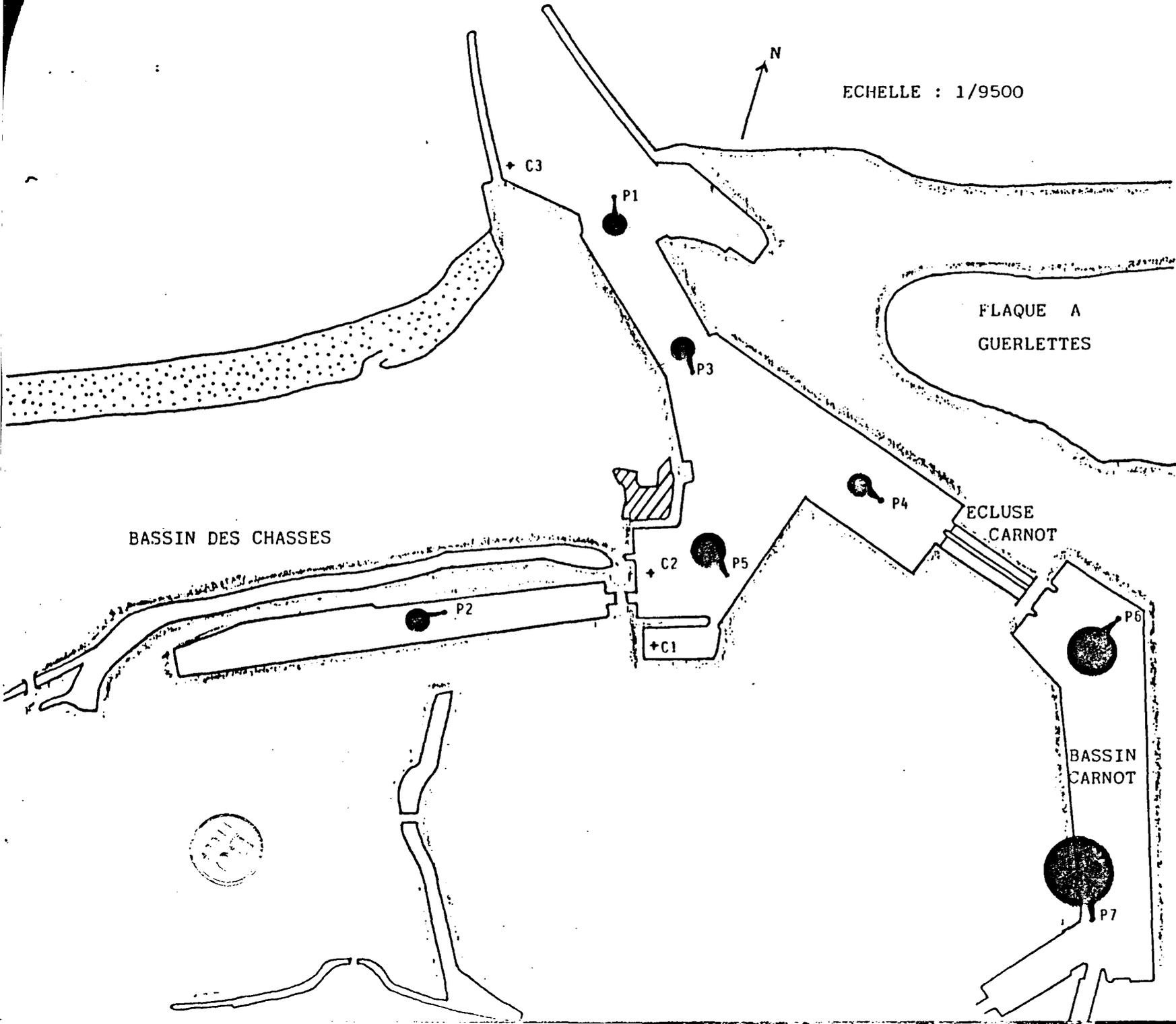
● 500-1000

● > 1000



ECHELLE : 1/9500

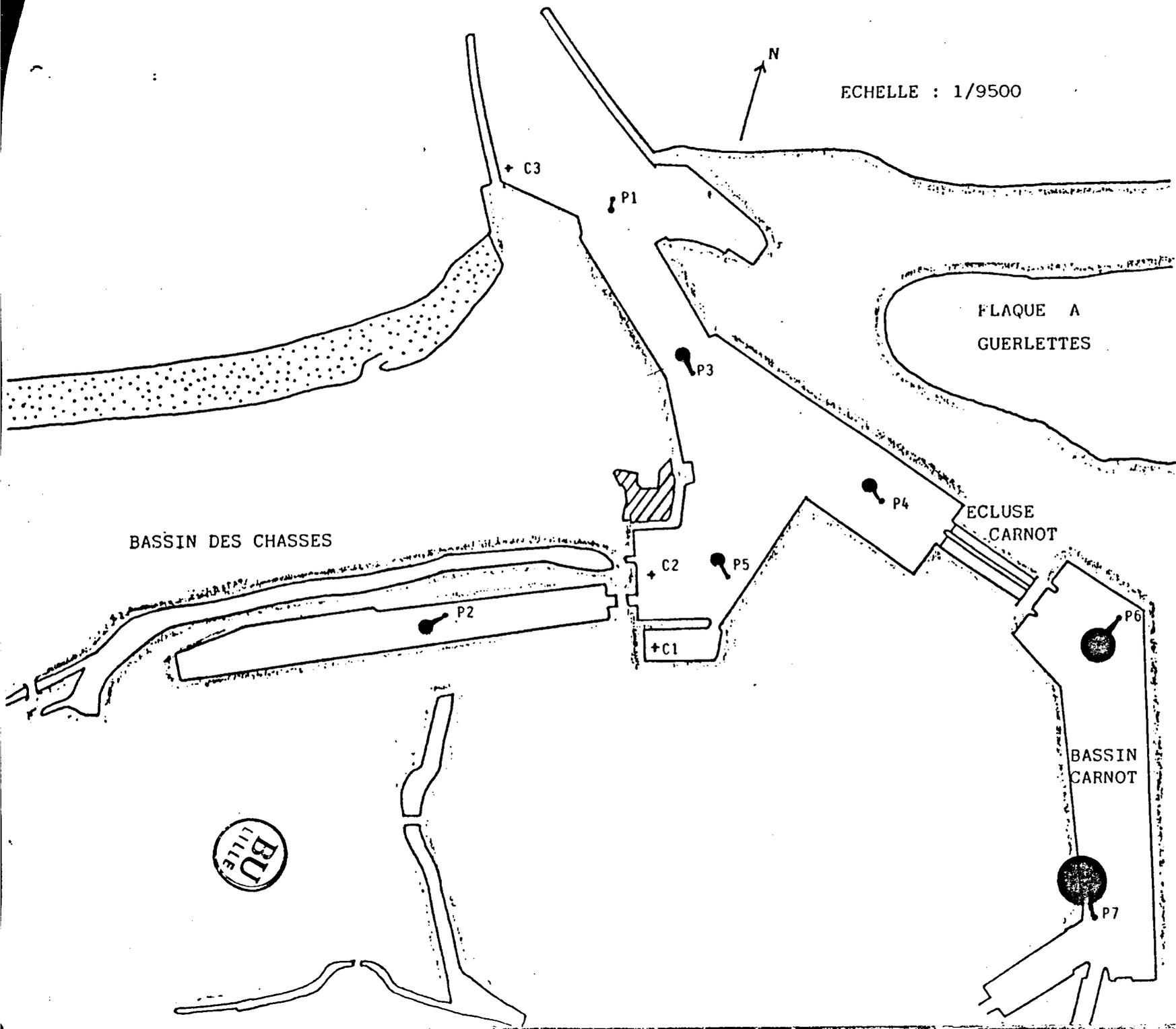
PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



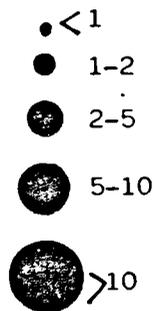
- LVIII -

ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS

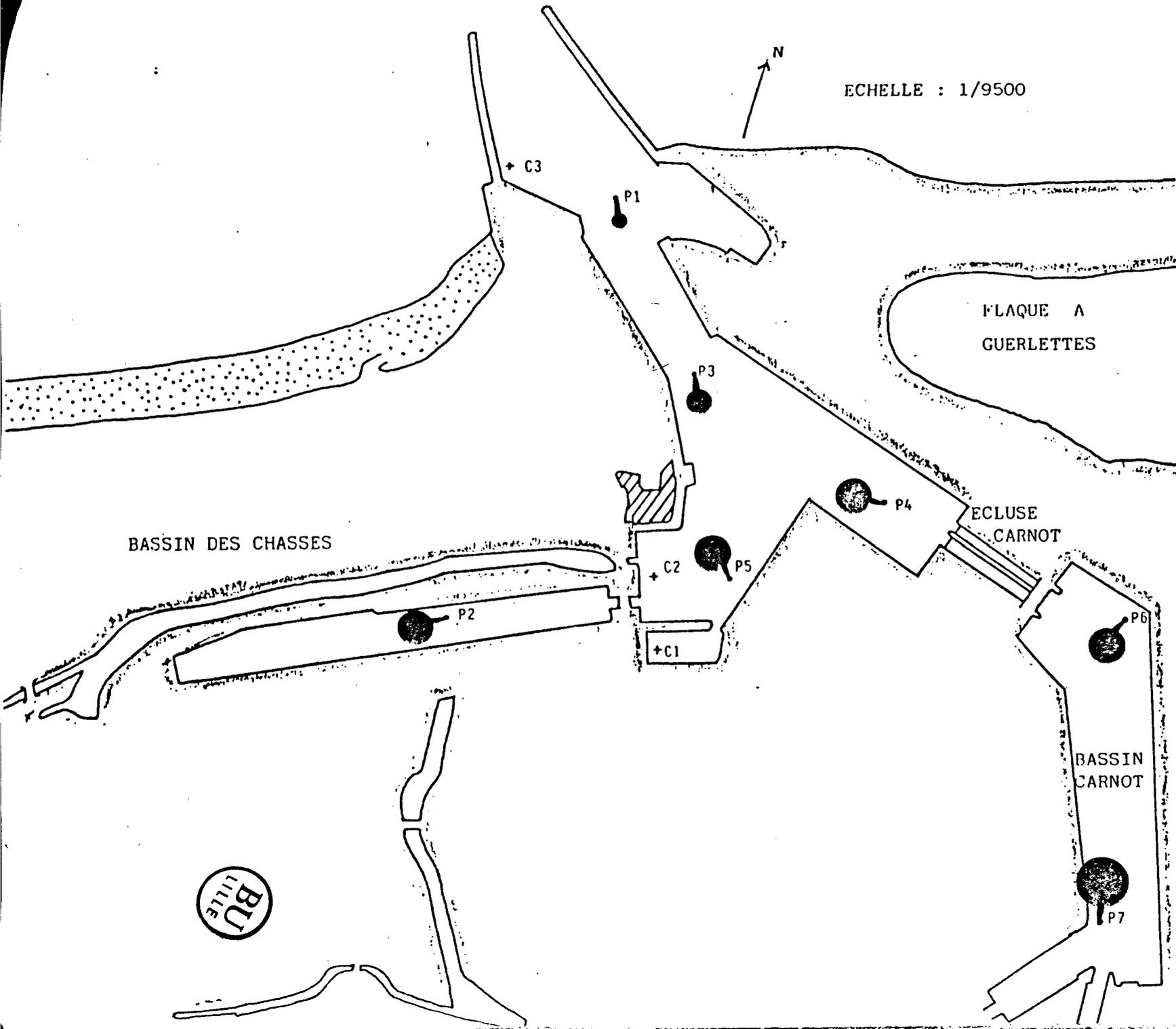


Cd mg/kg



ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



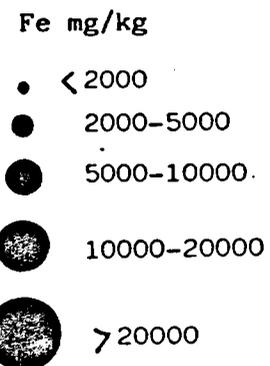
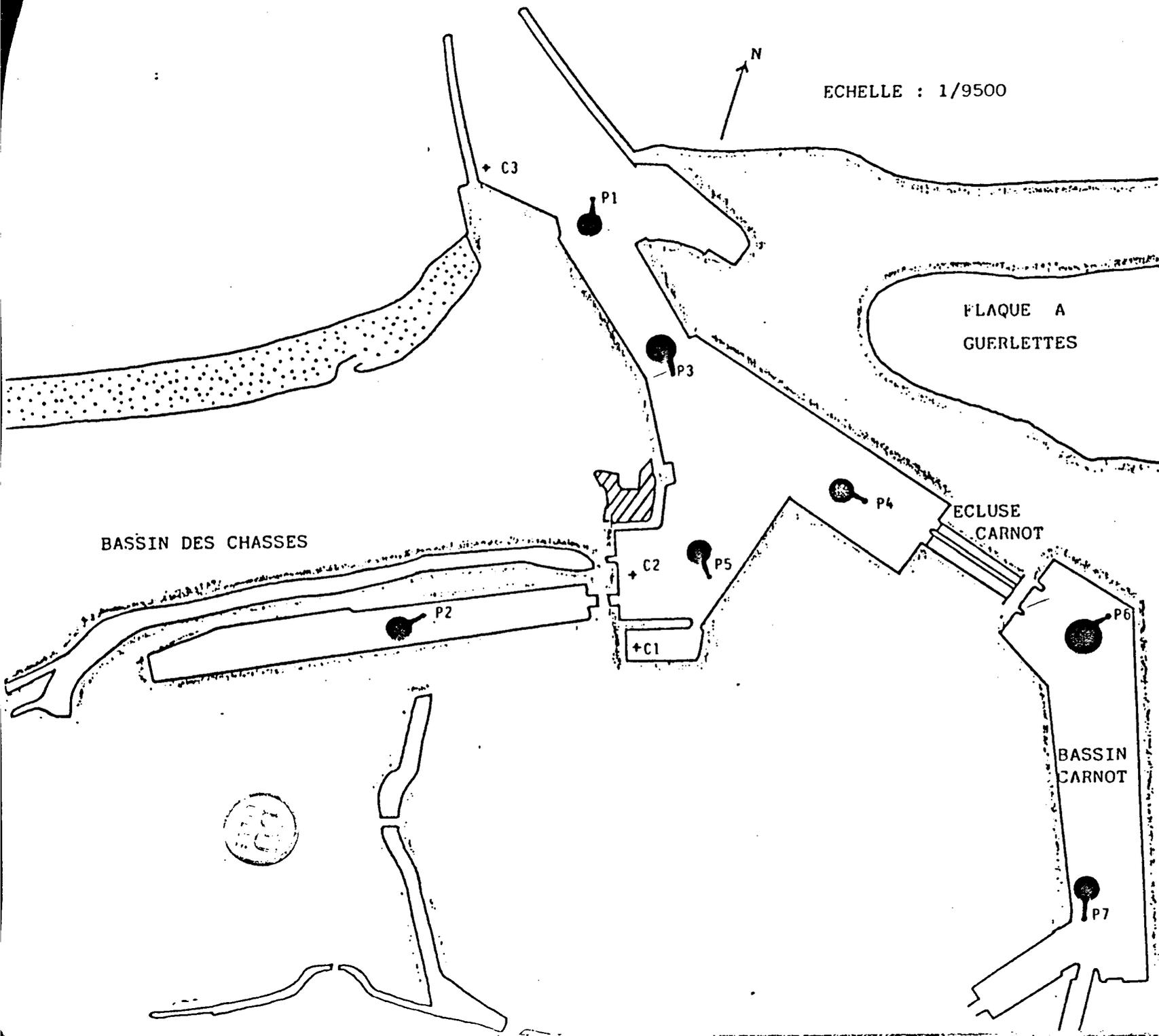
Hg mg/kg

- < 0.1
- 0.1-0.2
- 0.2-0.5
- 0.5-1.0
- > 1.0



ECHELLE : 1/9500

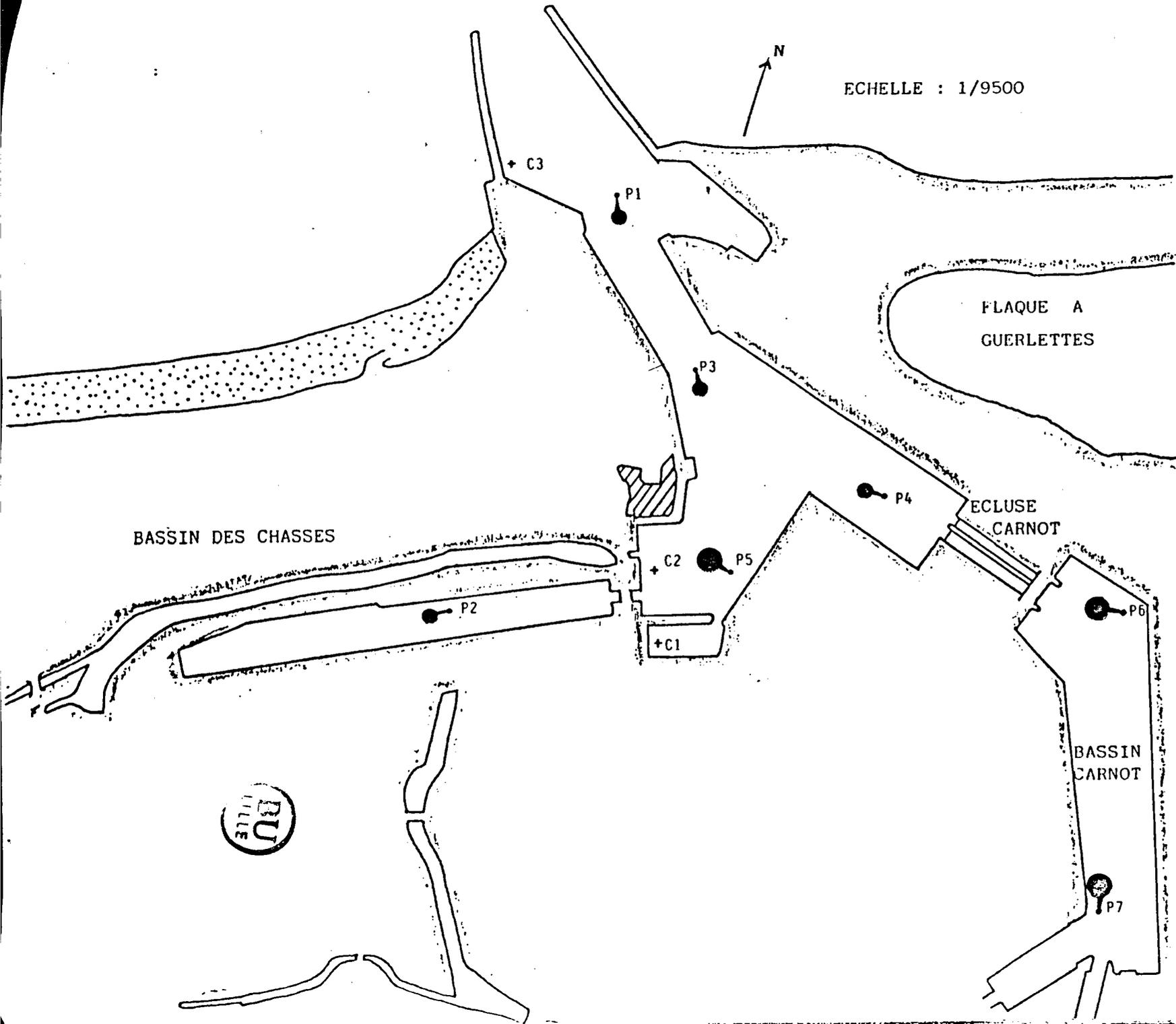
PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



IXT

ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS



Mn mg/kg

- <100
- 100-200
- 200-500
- >500

BASSIN DES CHASSES

FLAQUE A
GUERLETTES

ECLUSE
CARNOT

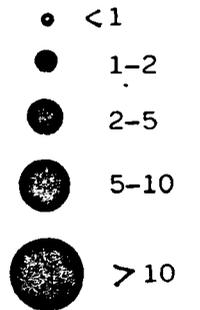
BASSIN
CARNOT



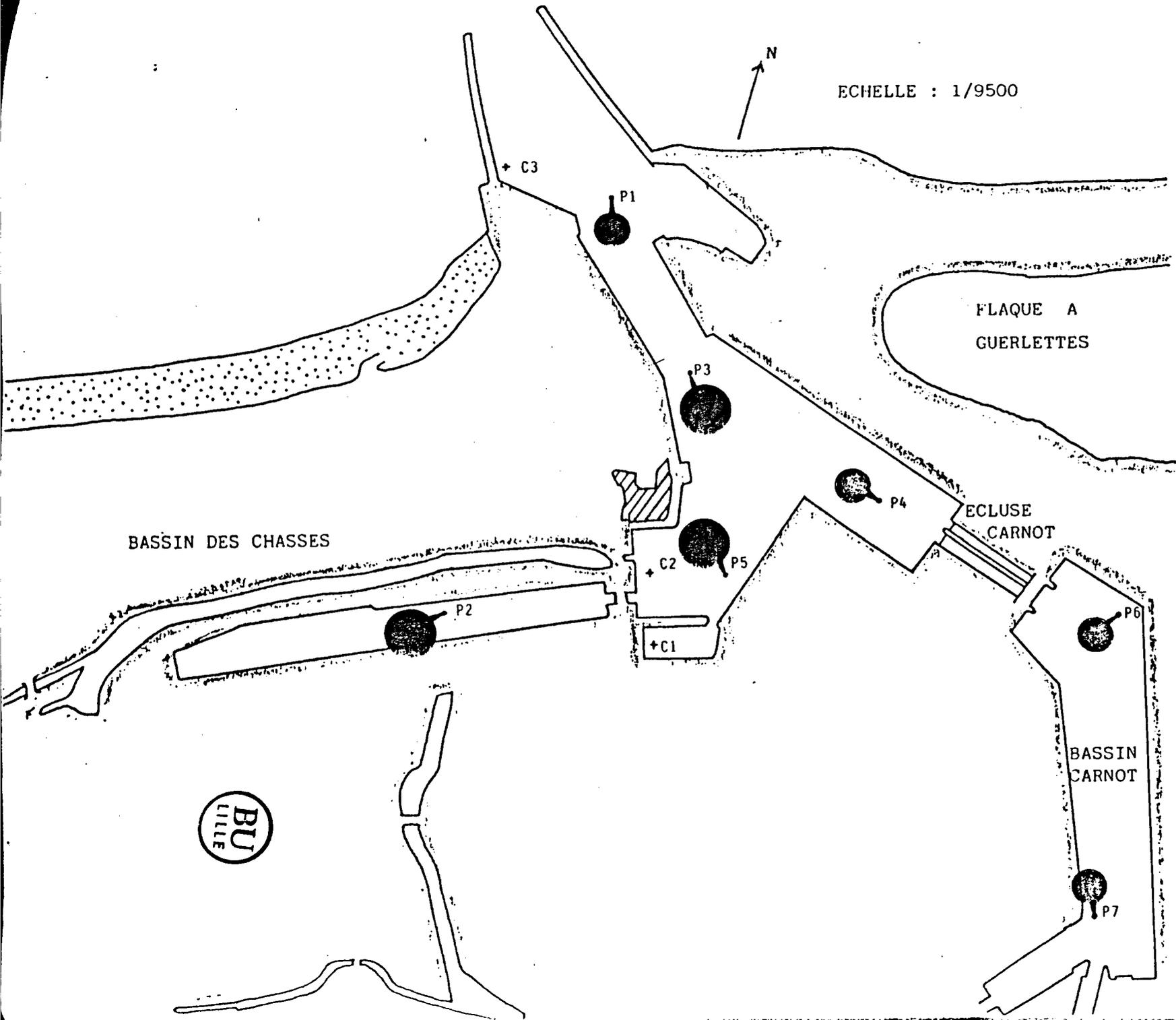
ECHELLE : 1/9500

PORT DE CALAIS
SEDIMENTS

% Perte au feu à 550°C



- LXIII -



ANNEXE 6

DUNKERQUE

PORT DE DUNKERQUE

Concentrations en métaux dans les sédiments
exprimées en mg/kg de sédiments secs (fraction totale)

PORT EST

Réf.	Cu	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Hg	Al (%)	P.F. (%)
P2	14.3	120	50	0.60	12875	270	0.169	2.9	9.77
P2 Porteur	15.0	110	50	0.75	11050	310	0.254	3.2	9.57
P3	32.5	181	70	0.85	13725	228	0.208	2.8	10.97
P4	70.0	625	110	1.00	13500	195	0.246	3.0	11.14
P4 bis	50.0	413	95	1.29	13750	250	0.262	3.3	13.23
P5	40.5	335	75	0.85	11150	200	0.165	2.7	9.02
P6	92.5	463	475	1.40	12500	200	0.423	3.1	13.20
B1	165.0	1313	400	4.13	13500	180	0.131	2.9	10.96
B2	170.0	2095	1400	5.15	12900	288	0.423	1.6	5.93
B3	297.0	2374	2351	11.31	11139	396	0.538	1.6	7.74
B4	63.7	343	123	0.78	6127	103	0.177	1.4	2.71
B5	84.2	247	84	0.12	6757	104	0.146	1.3	3.49
B6	75.0	625	160	1.25	12750	213	0.369	2.8	9.49
B8	28.7	381	69	0.82	9777	228	0.231	2.3	6.91
B9	68.0	1189	175	1.70	20049	971	0.531	3.0	11.63
B10	22.5	263	140	0.75	9125	213	0.085	1.5	7.45
B11	37.5	350	180	0.90	13500	250	0.446	2.1	9.46
B12	35.0	363	145	0.88	11750	255	0.346	2.0	7.36

PORT OUEST

PW1	17.5	125	50	0.13	12450	190	0.238	2.8	6.38
PW2	17.5	155	43	0.10	10000	160	0.177	2.0	4.71
PW3	17.0	115	60	0.80	12450	270	0.177	2.9	10.94
PW4	13.0	115	55	0.75	10600	250	0.123	2.4	10.72

* P.F. : Perte au feu à 550°C en % de sédiment sec

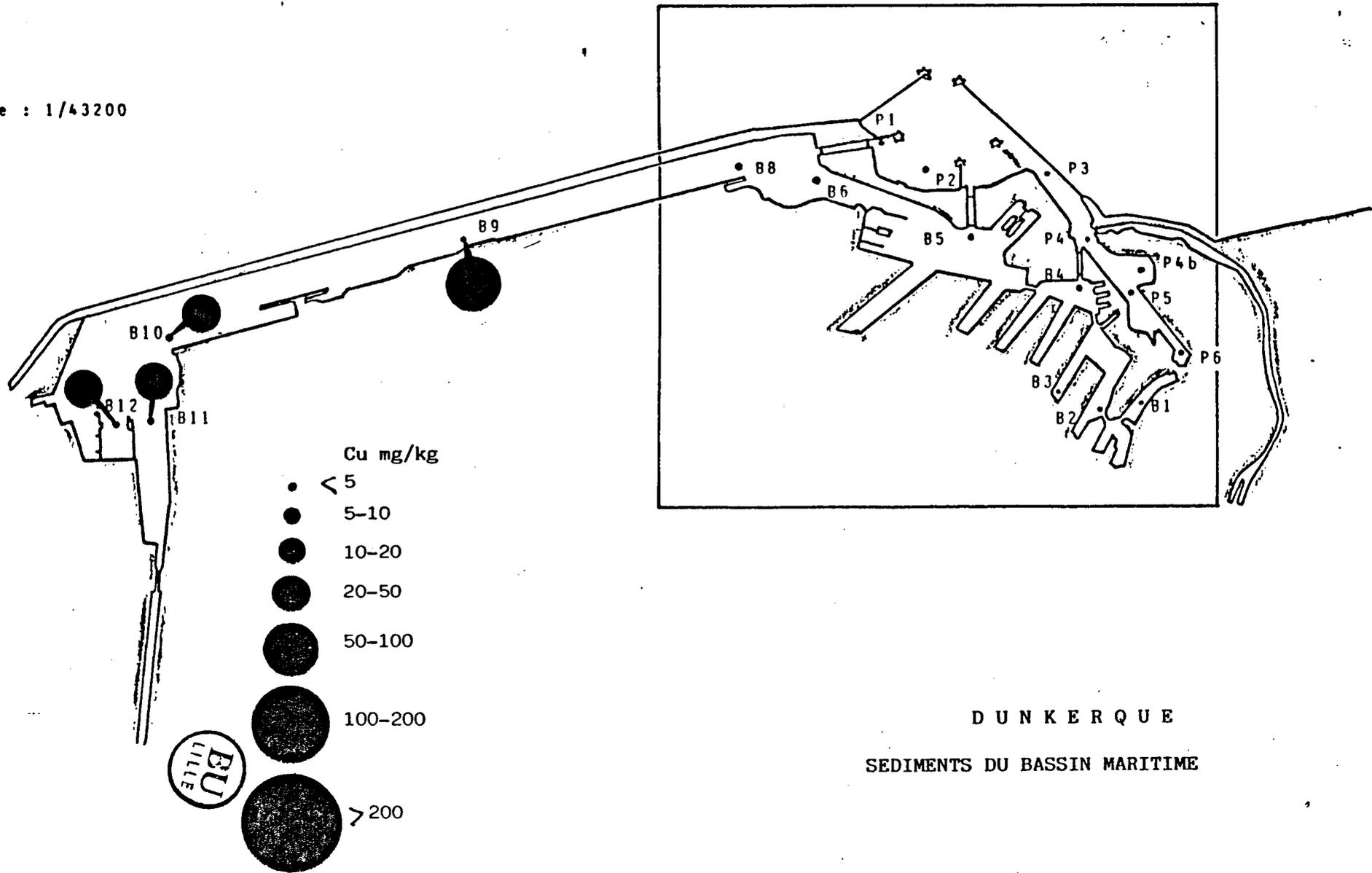


ANNEXE 7

N



Echelle : 1/43200



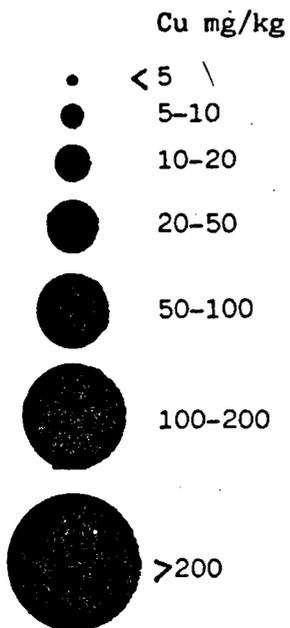
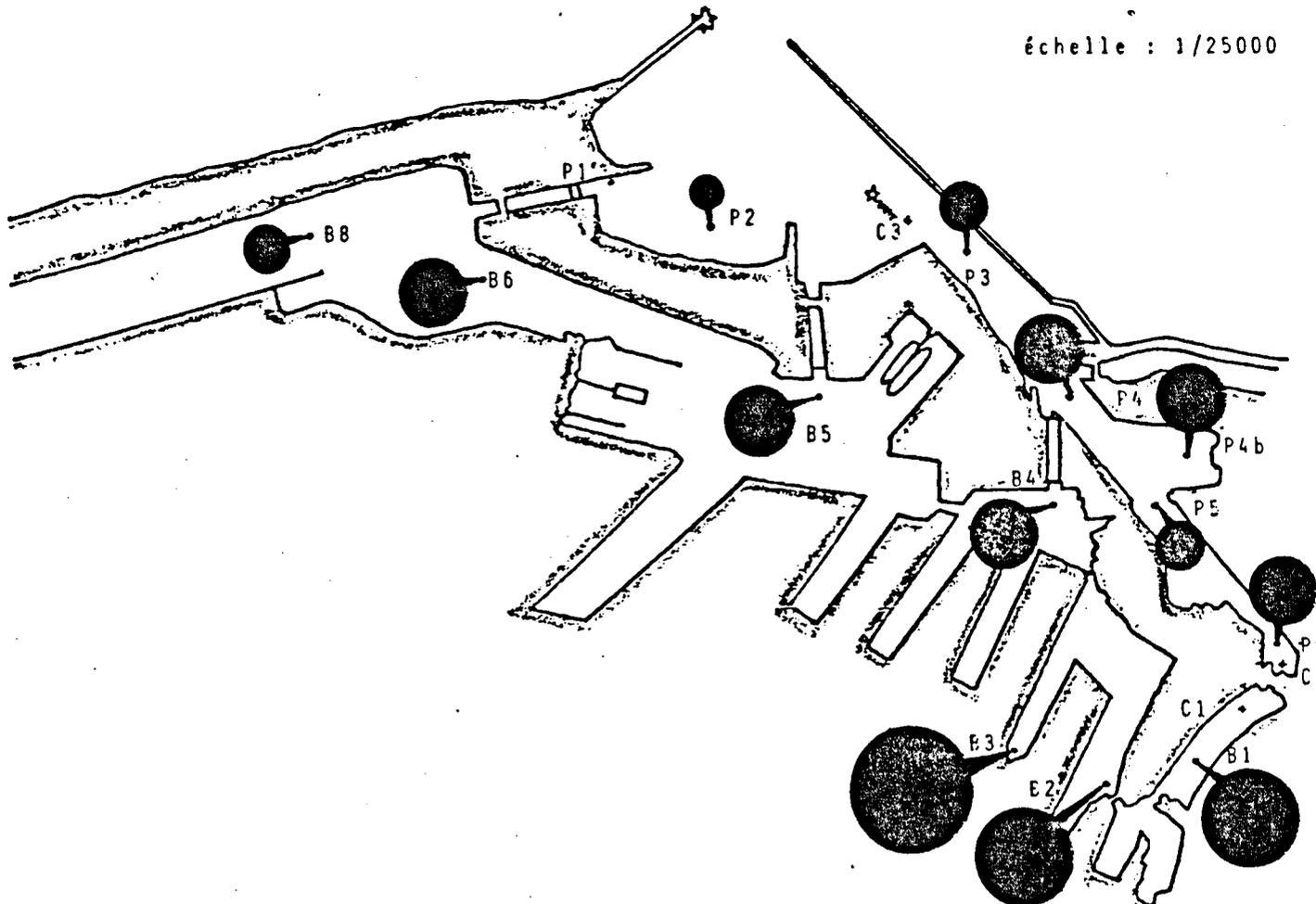
ANNEXE 7

DUNKERQUE
SEDIMENTS DU BASSIN MARITIME

N



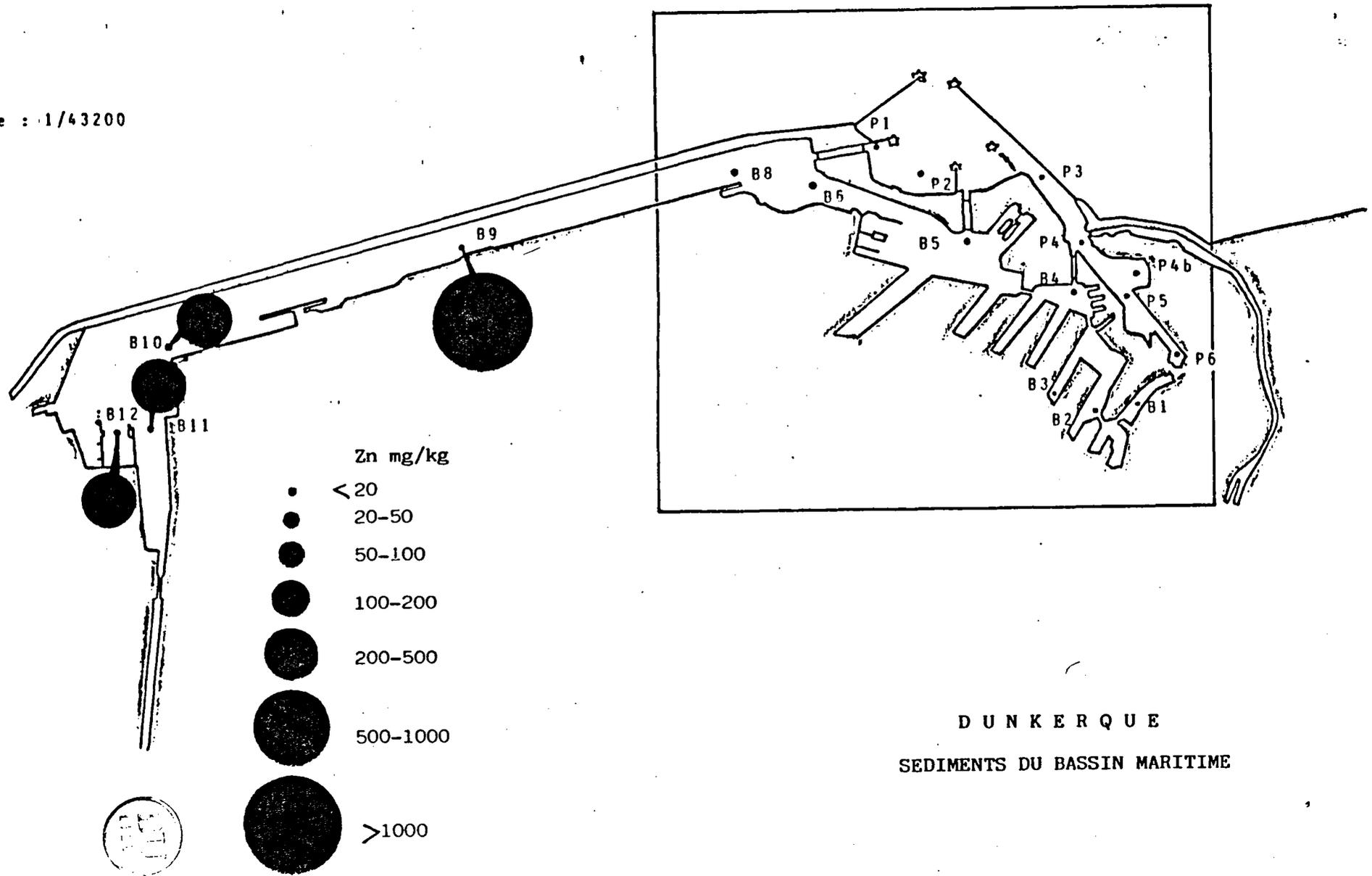
échelle : 1/25000



SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE



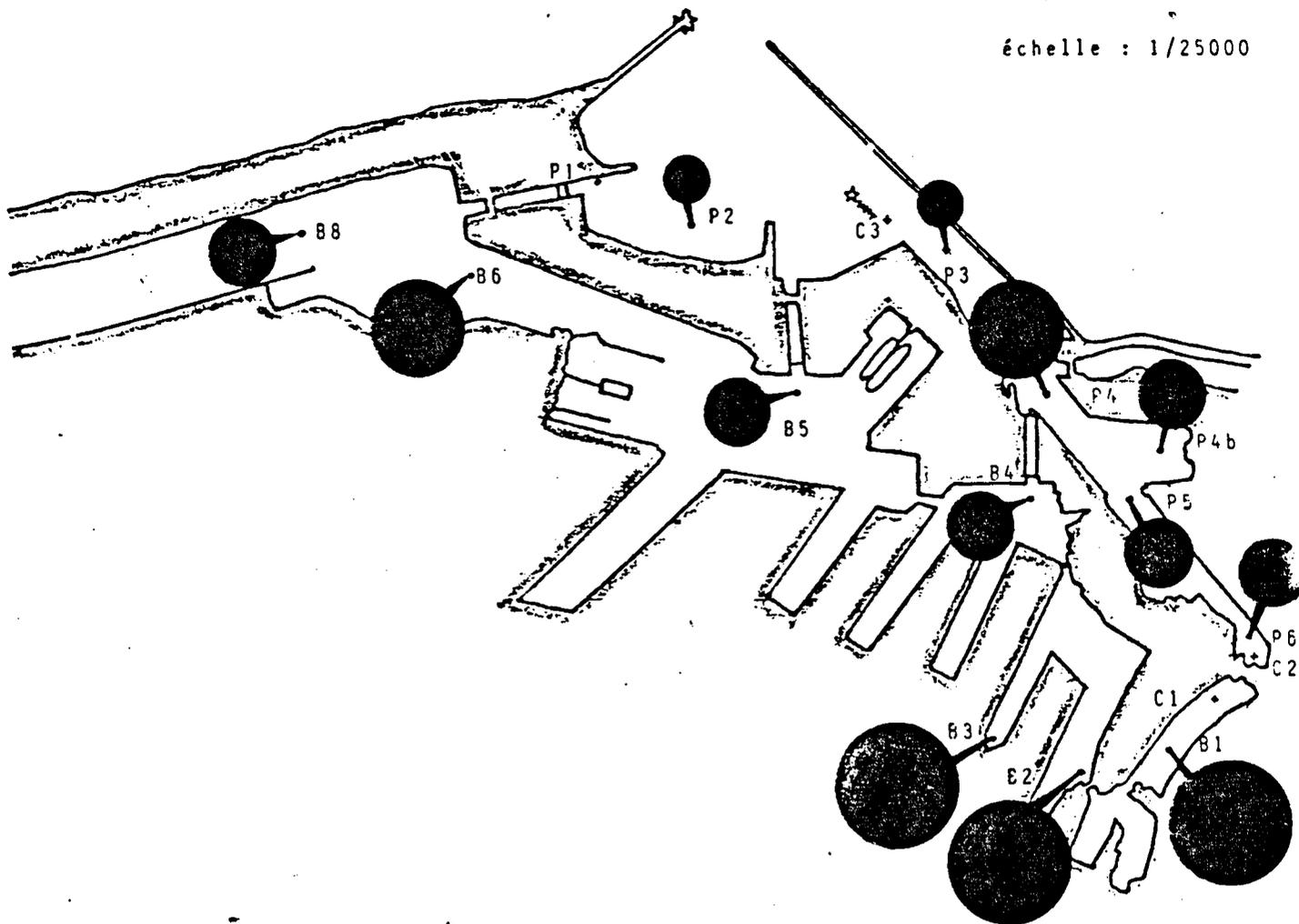
Echelle : 1/43200



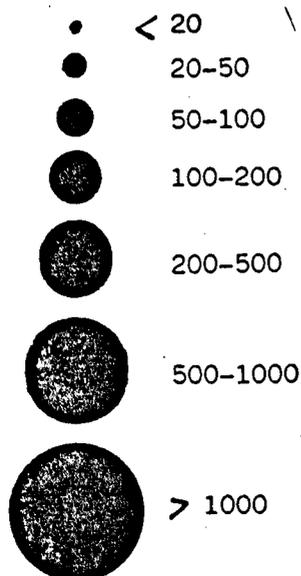
N



échelle : 1/25000



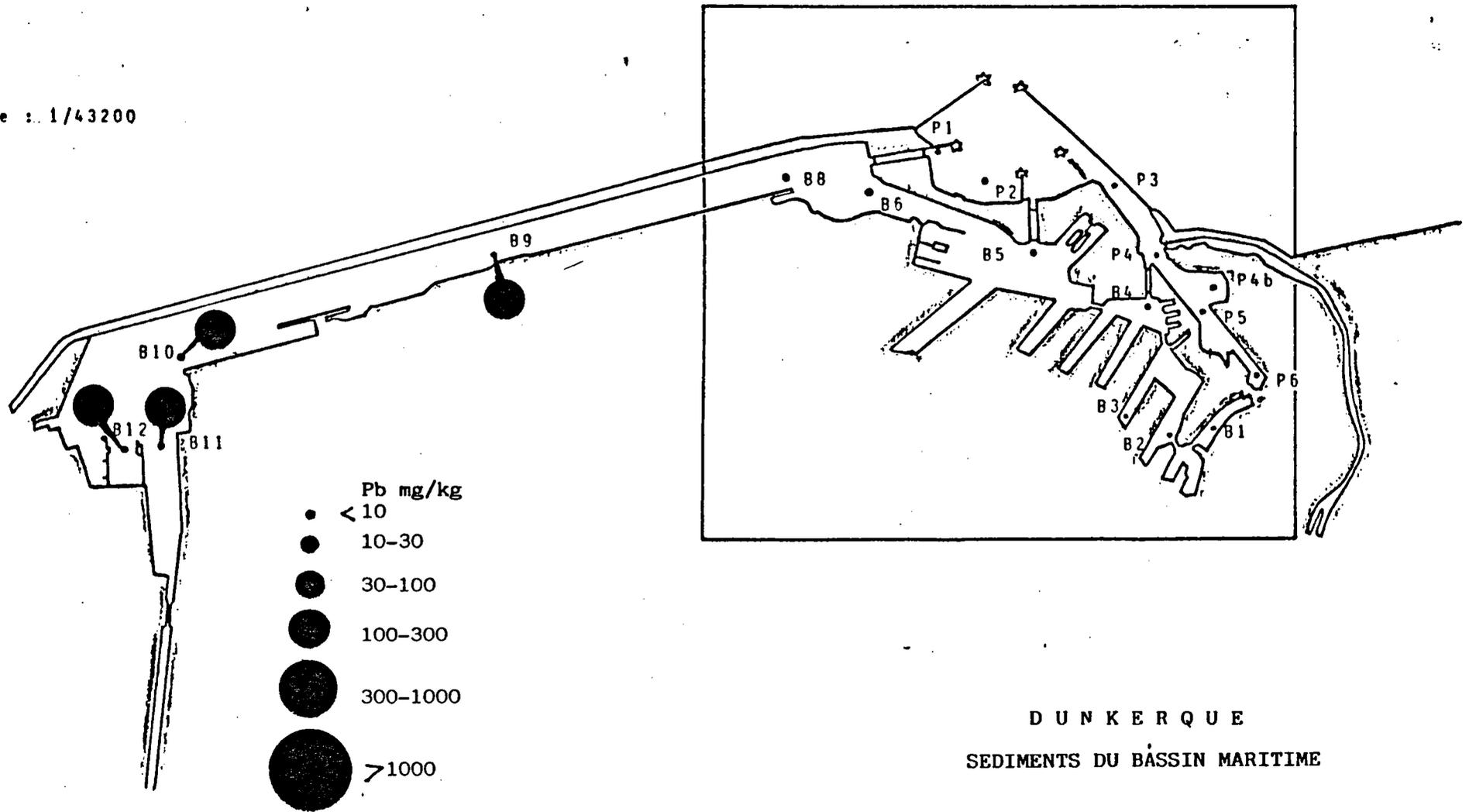
Zn mg/kg



SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE



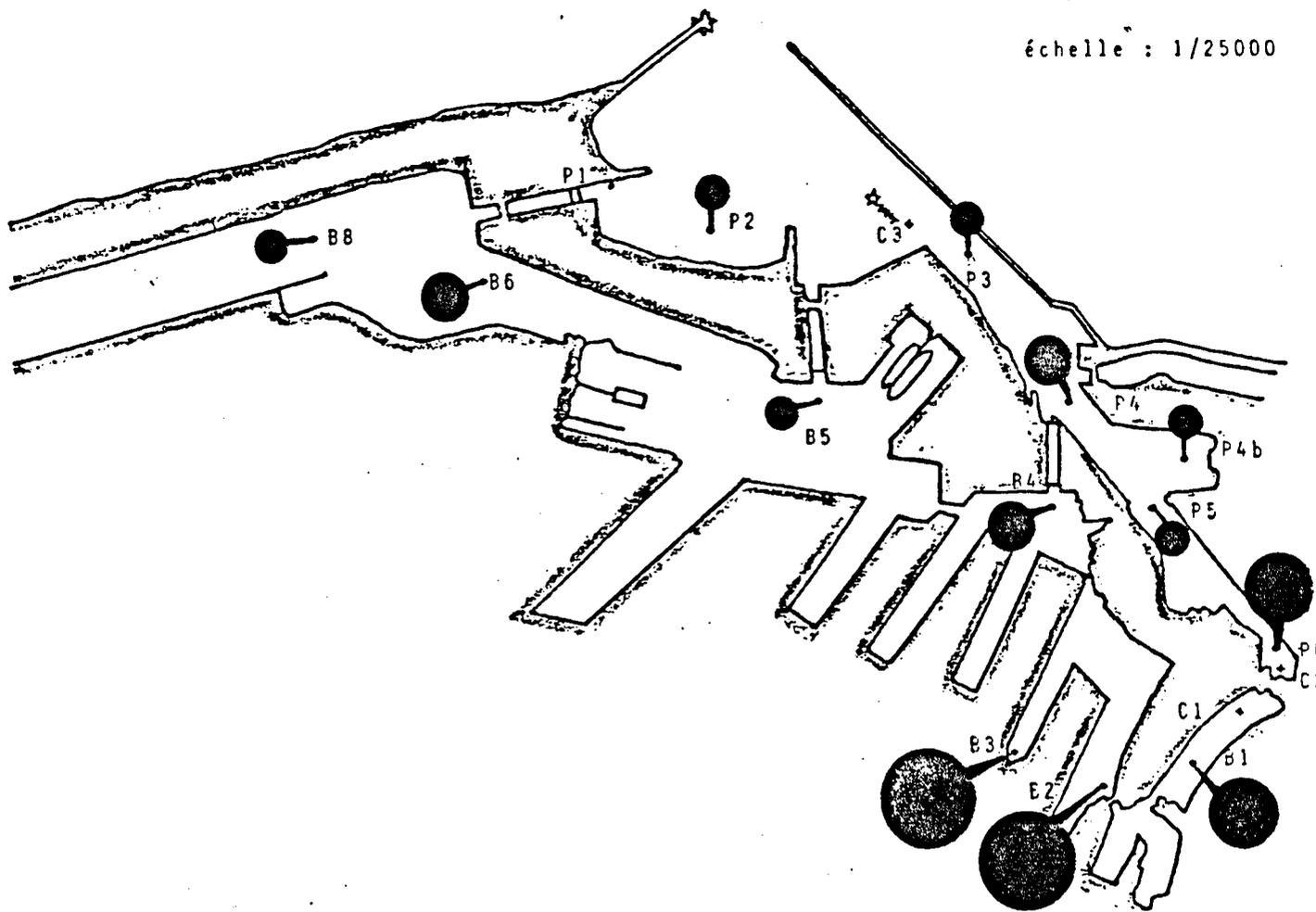
Echelle : 1/43200



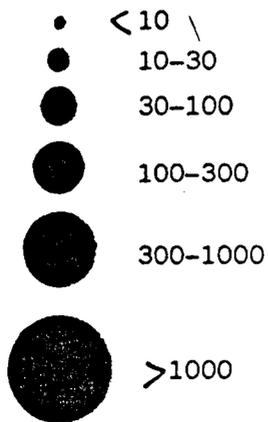
DUNKERQUE
SEDIMENTS DU BASSIN MARITIME



échelle : 1/25000



Pb mg/kg



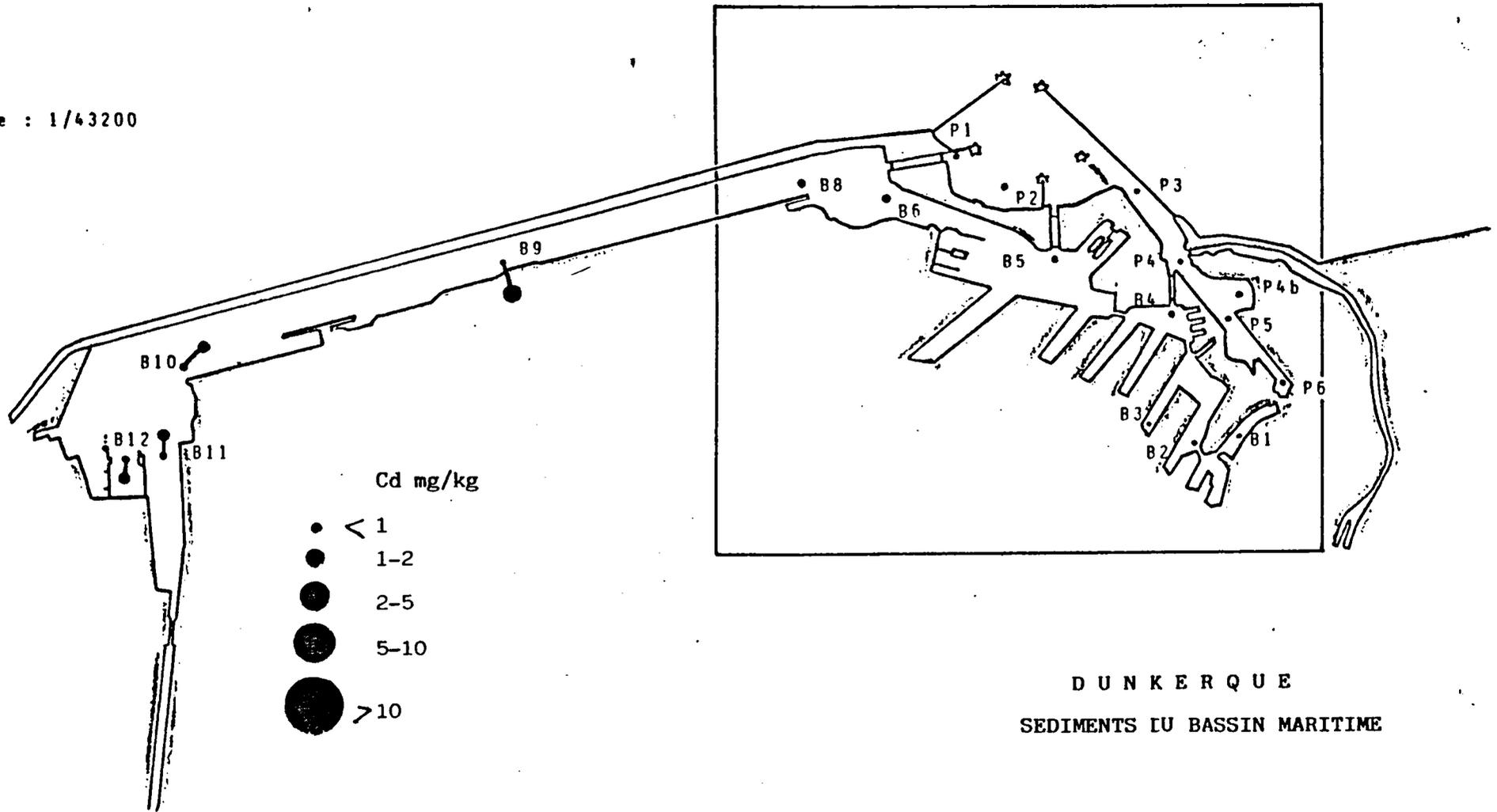
SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE



N



Echelle : 1/43200



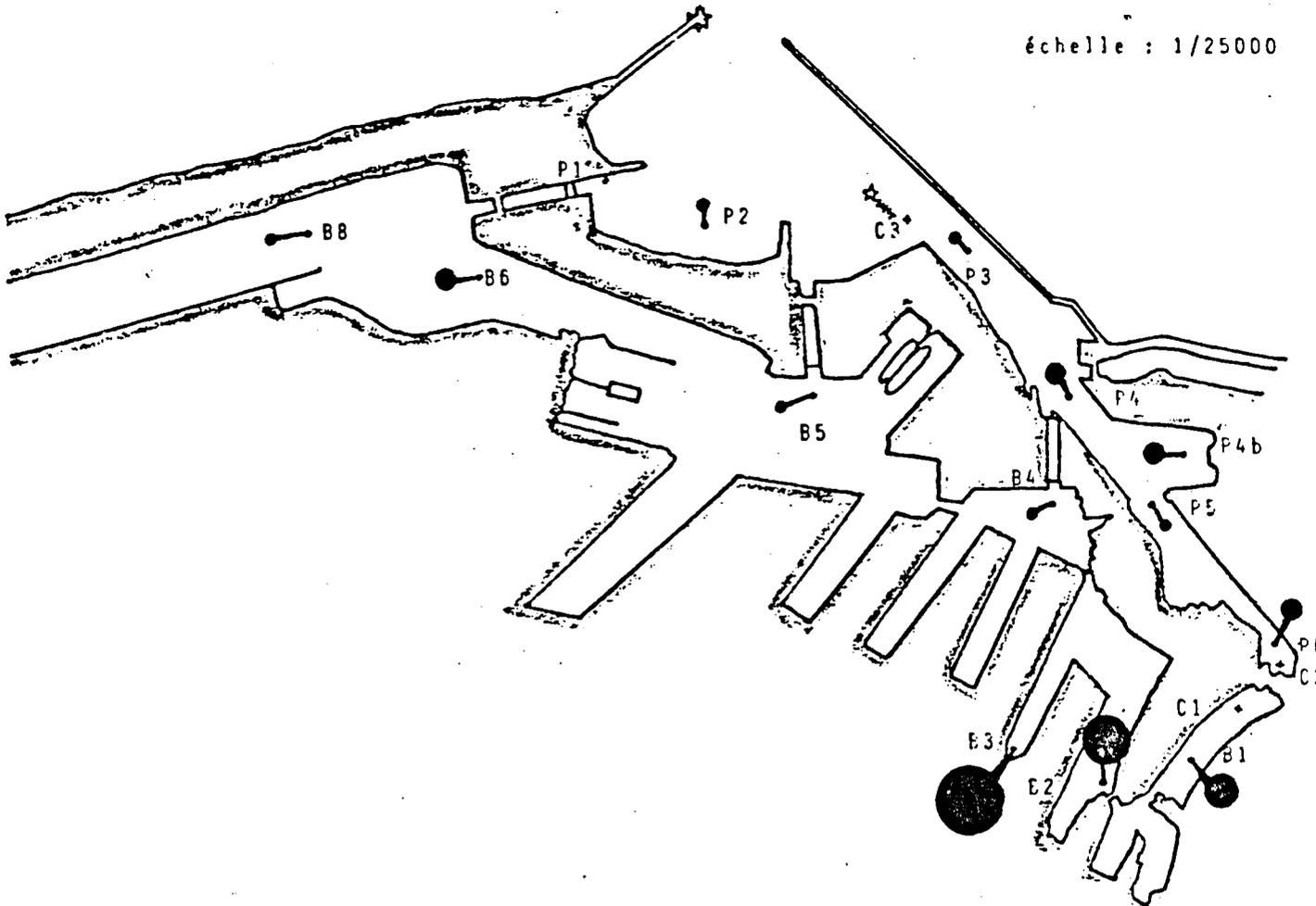
DUNKERQUE
SEDIMENTS DU BASSIN MARITIME



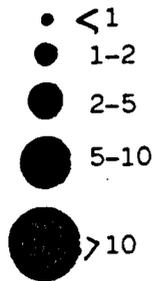
N



échelle : 1/25000



Cd mg/kg

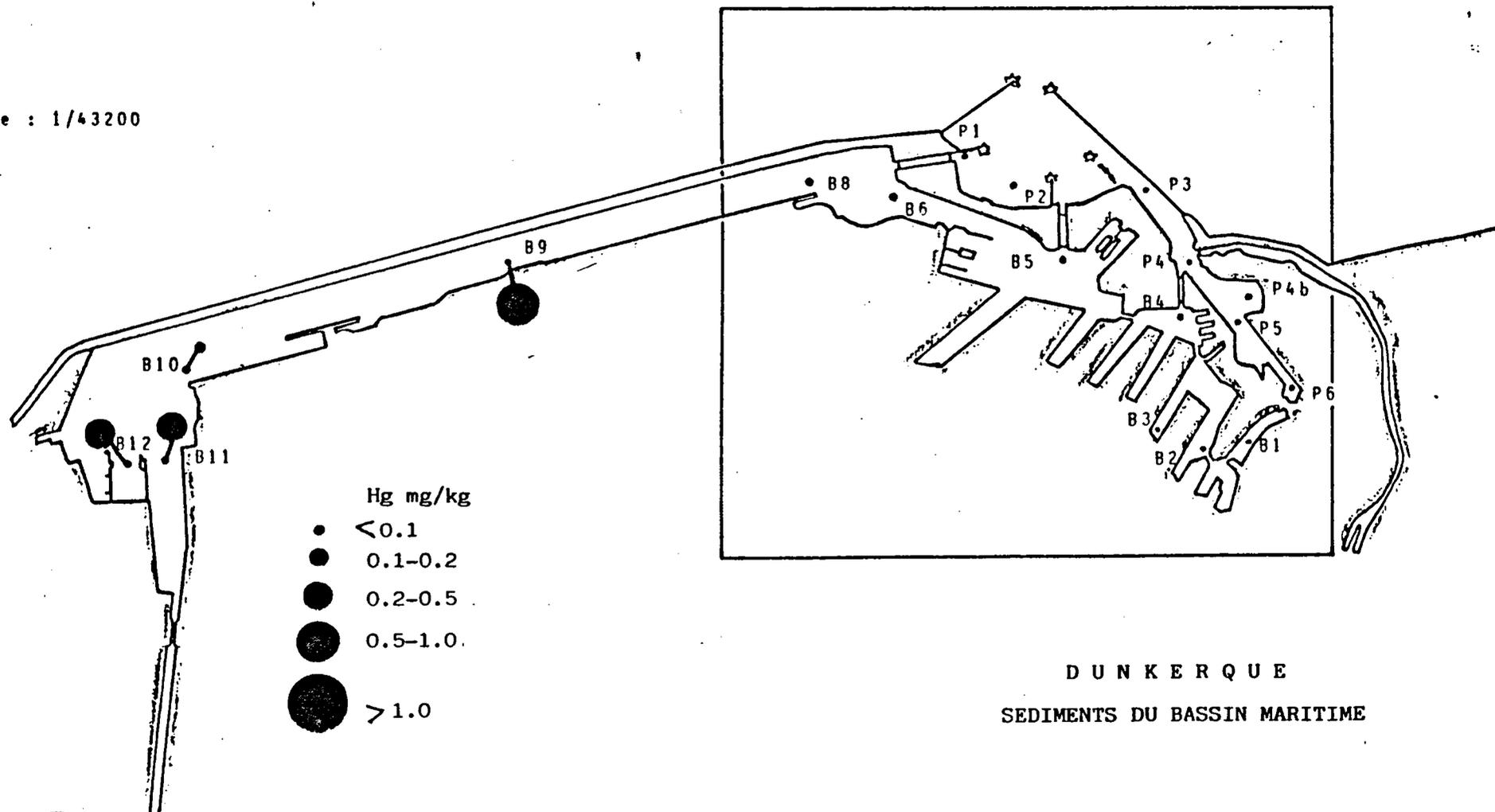


SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE

N



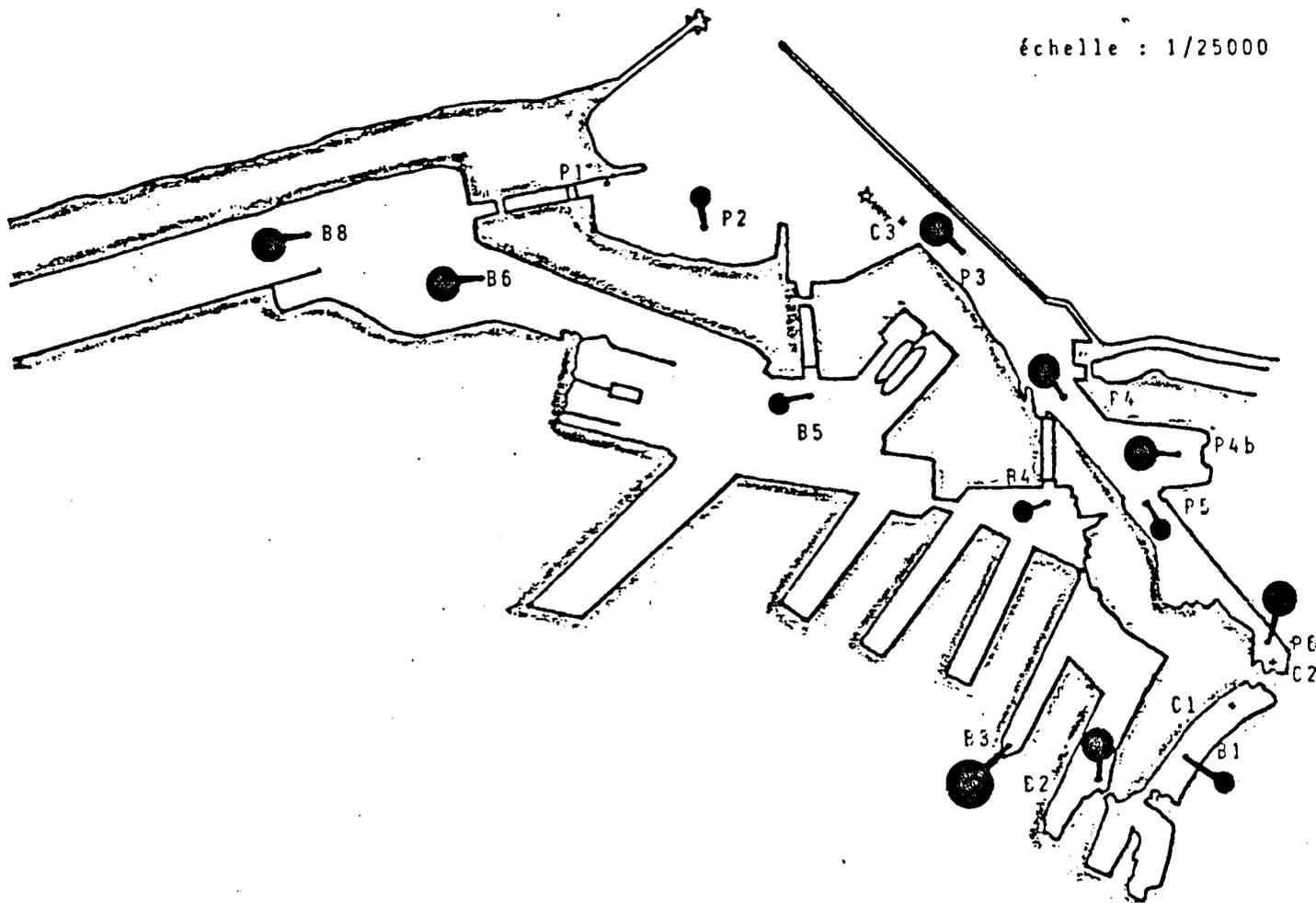
Echelle : 1/43200



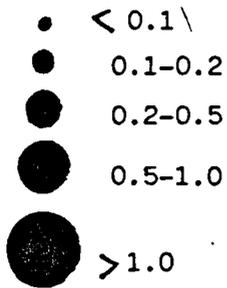
N



échelle : 1/25000



Hg mg/kg



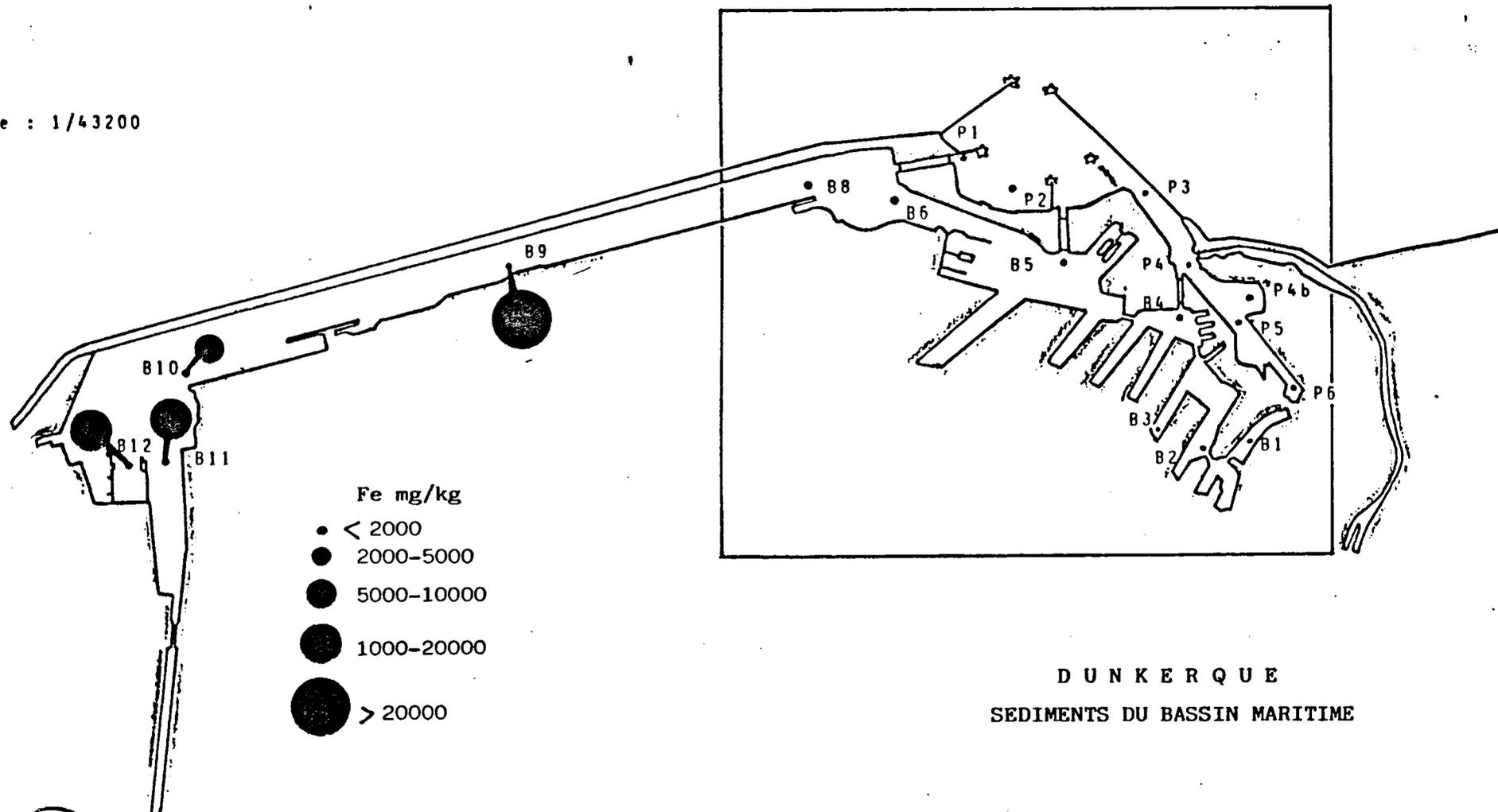
SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE



N



Echelle : 1/43200



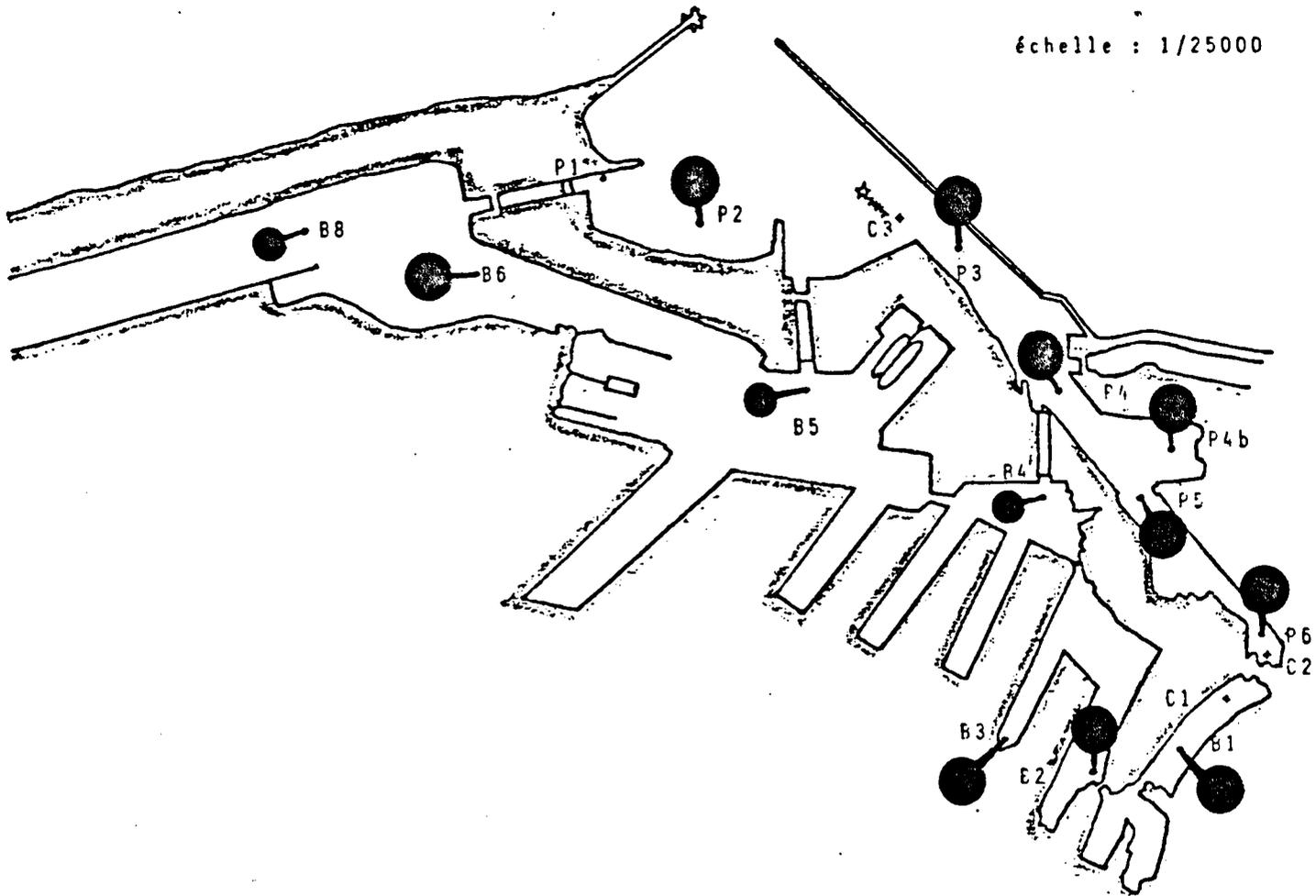
DUNKERQUE
SEDIMENTS DU BASSIN MARITIME



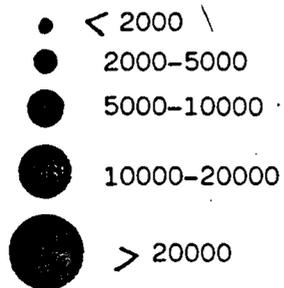
N



échelle : 1/25000



Fe mg/kg

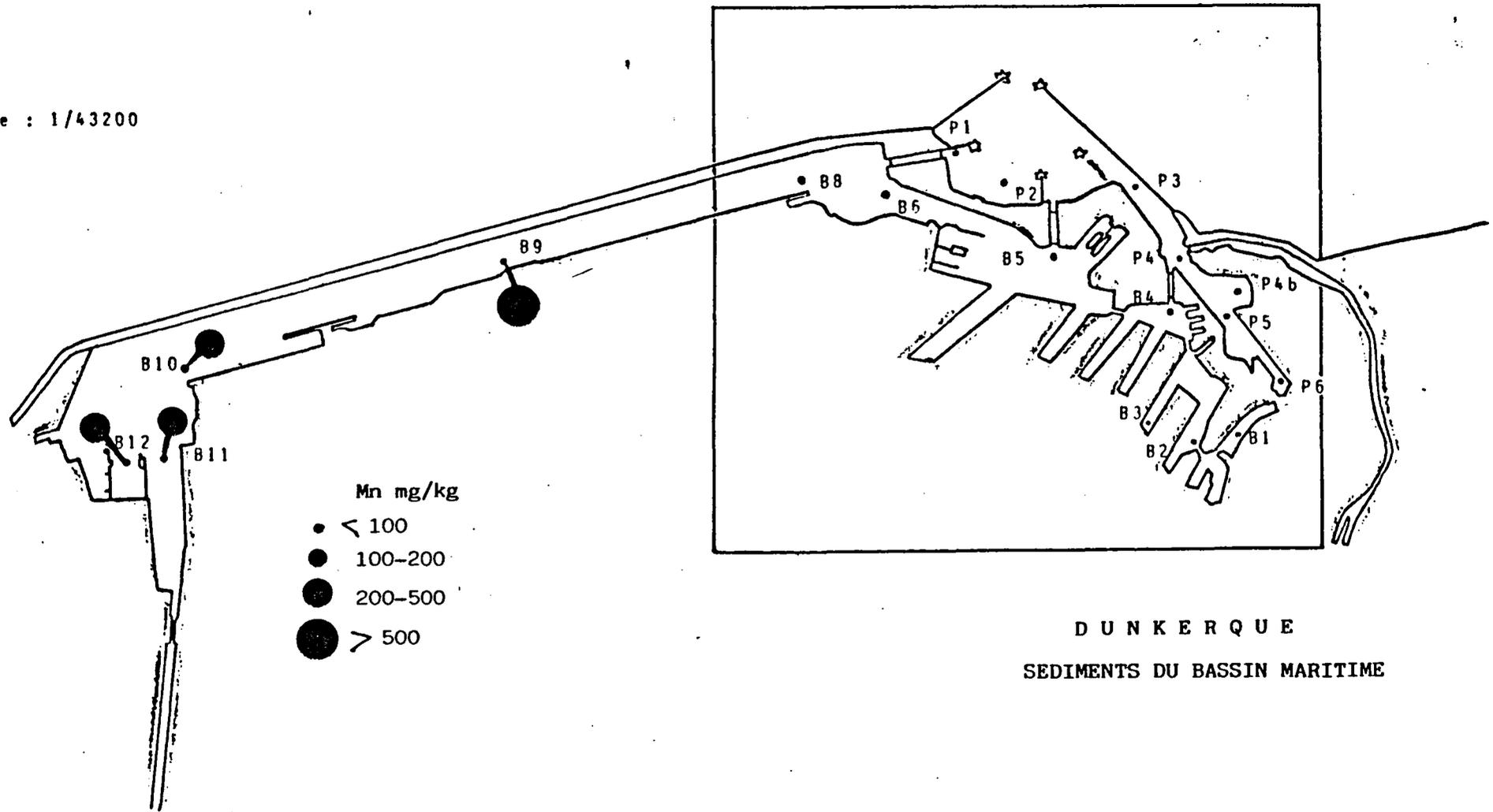


SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE





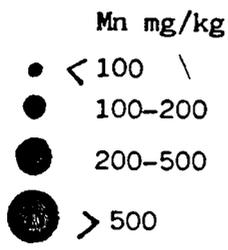
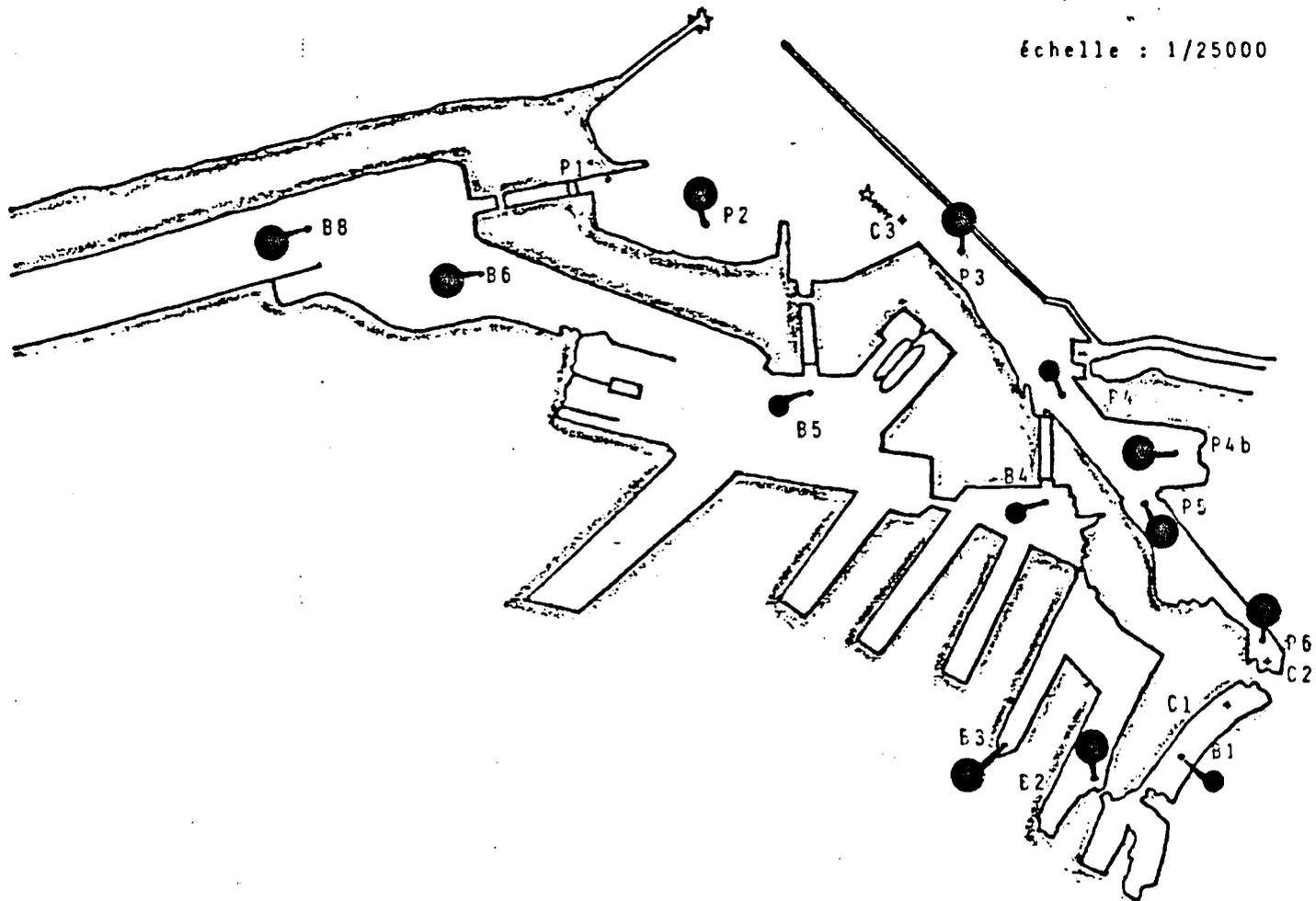
Echelle : 1/43200



N



échelle : 1/25000

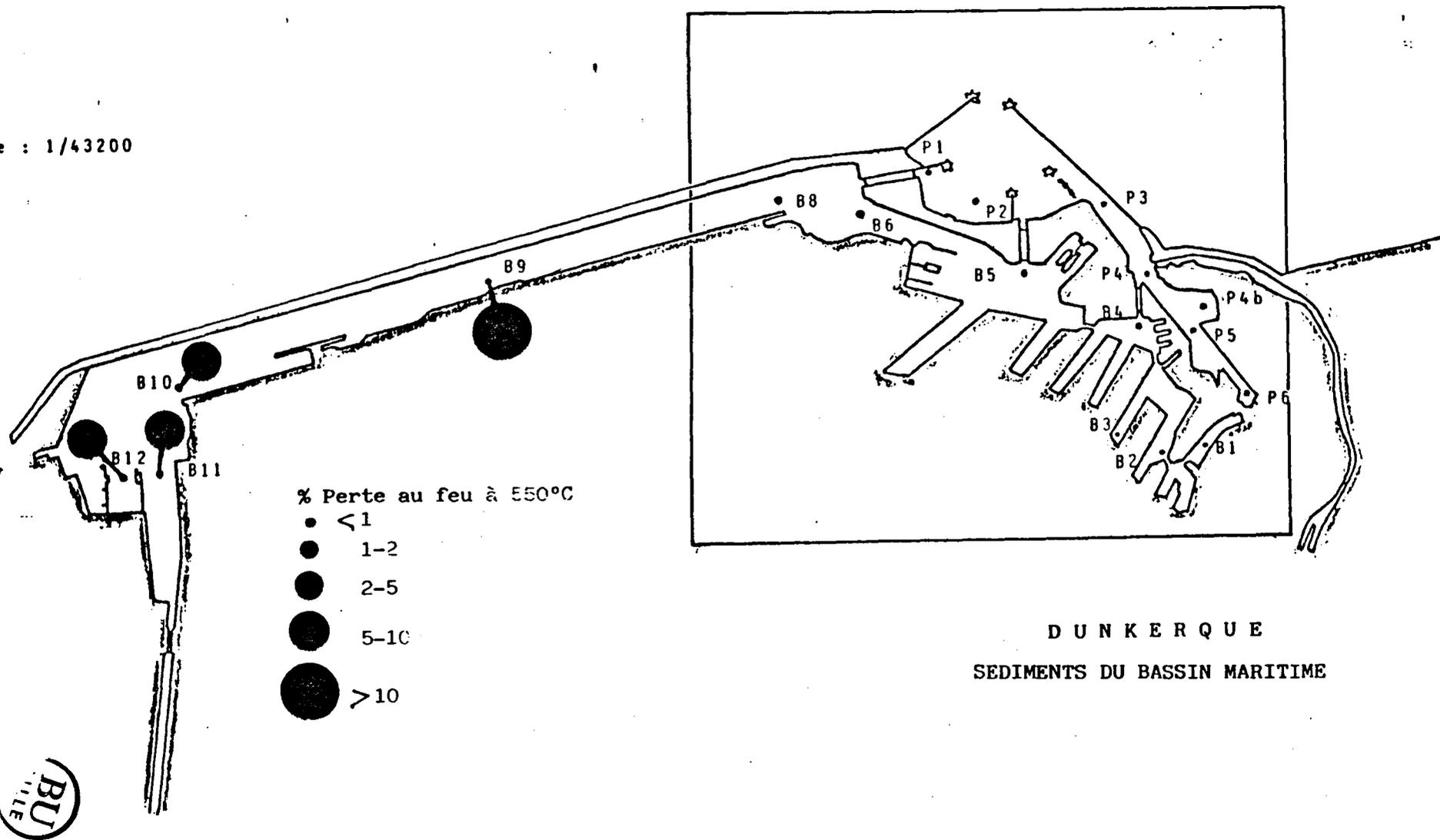


SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE





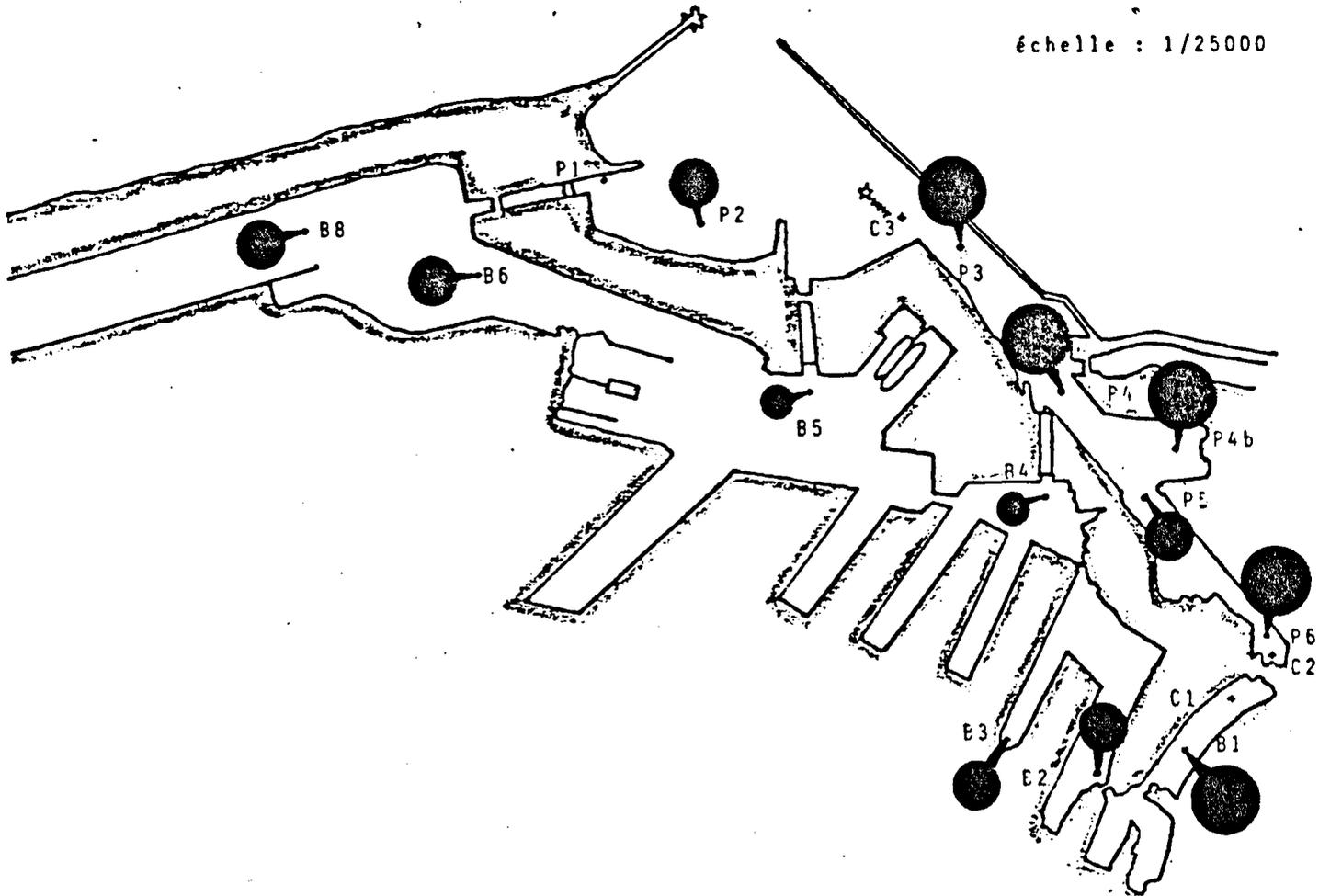
Echelle : 1/43200



N



échelle : 1/25000



% Perte au feu à 550°C

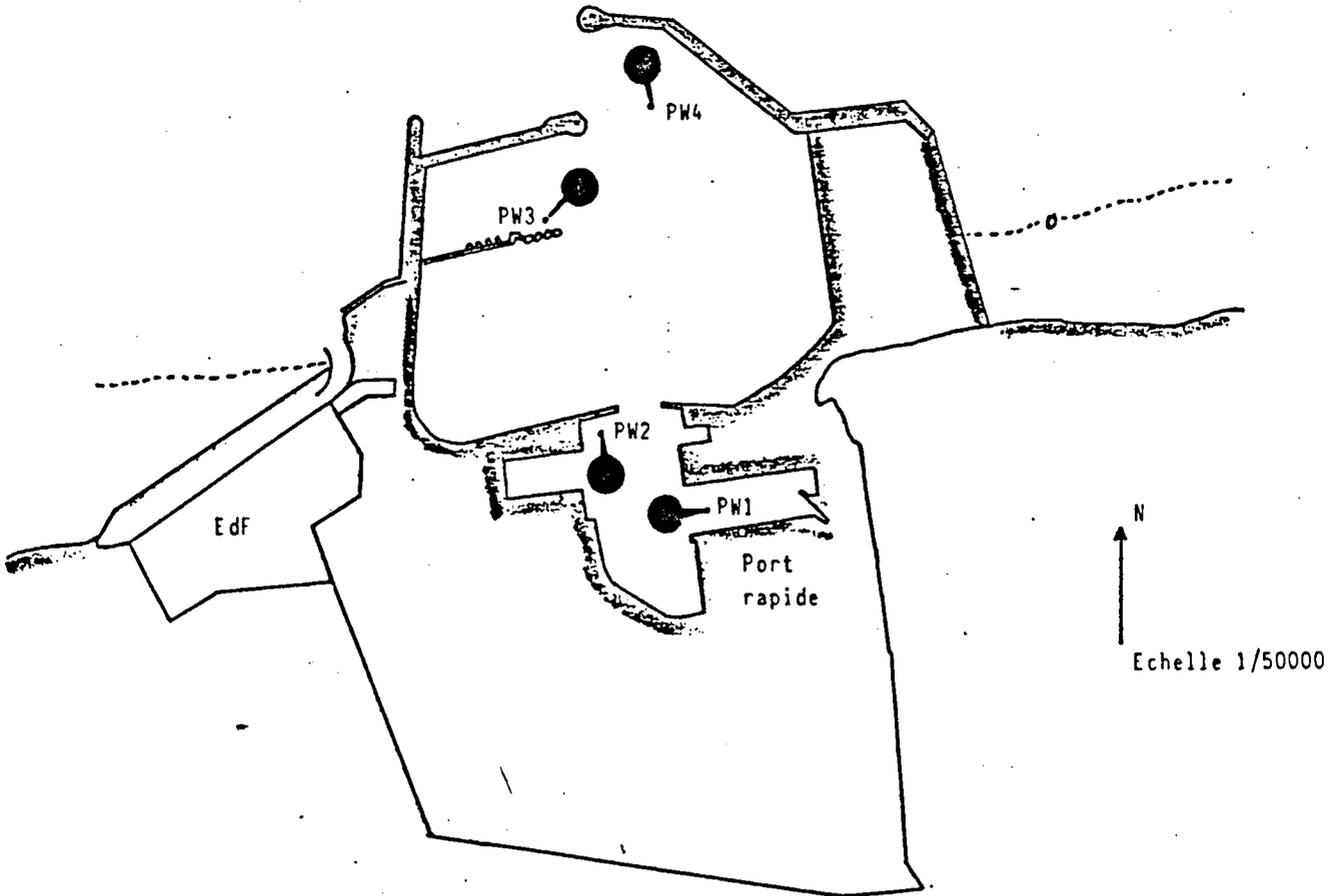
- < 1
- 1-2
- 2-5
- 5-10
- > 10

SEDIMENTS DU PORT DE DUNKERQUE

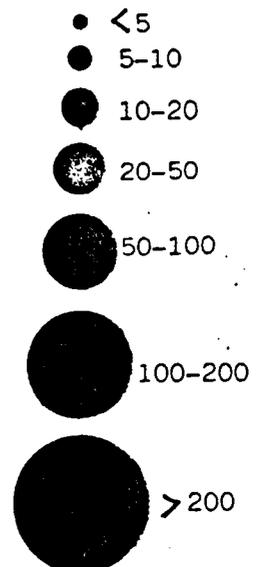


- LXXXI -
AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

SEDIMENTS

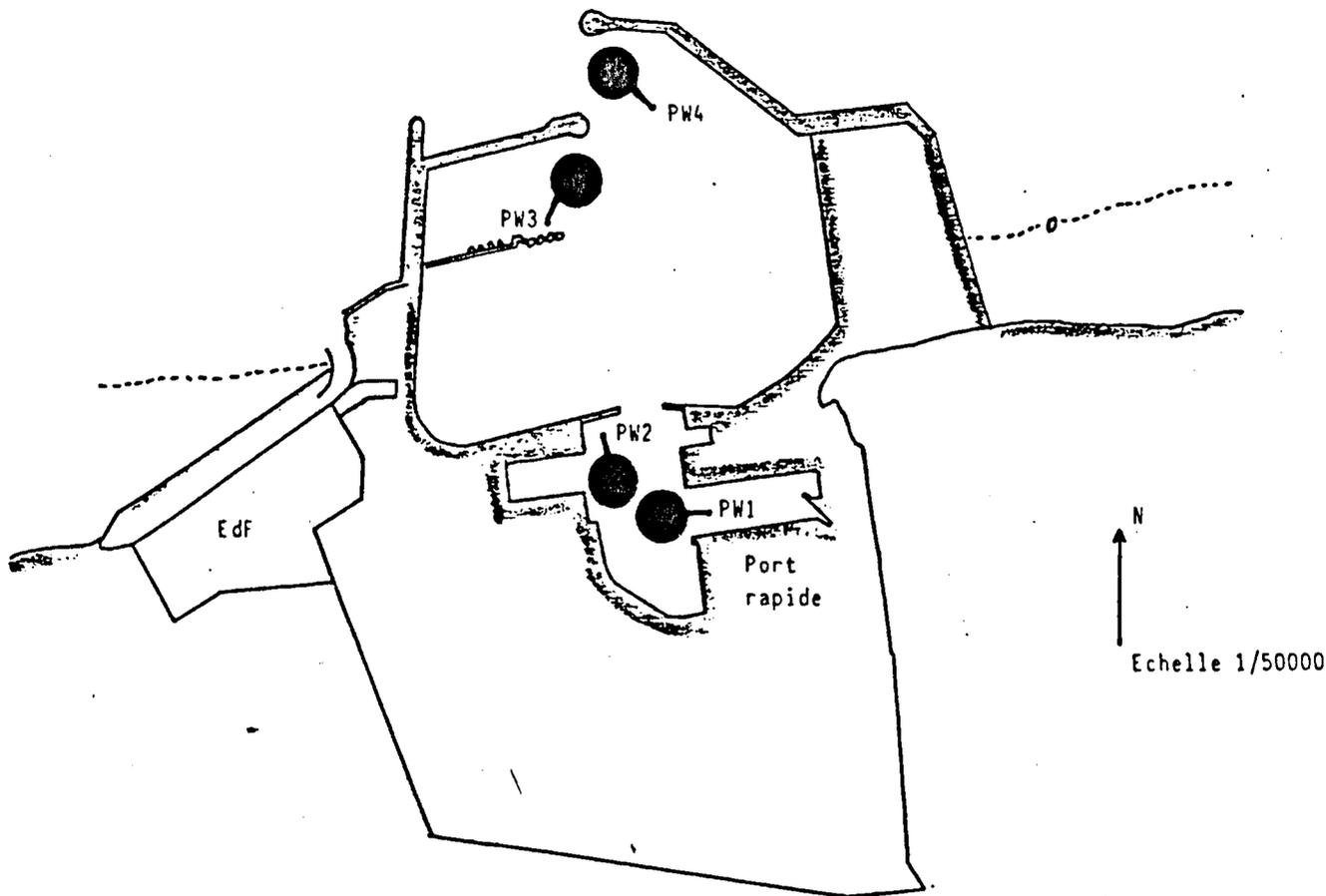


Cu mg/kg

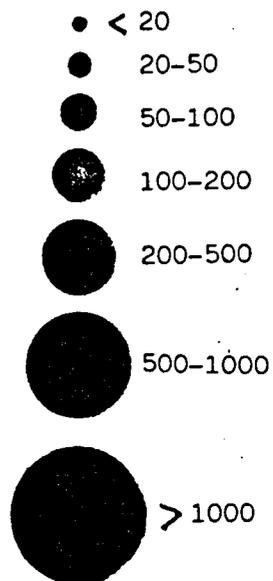


- LXXXII -
AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



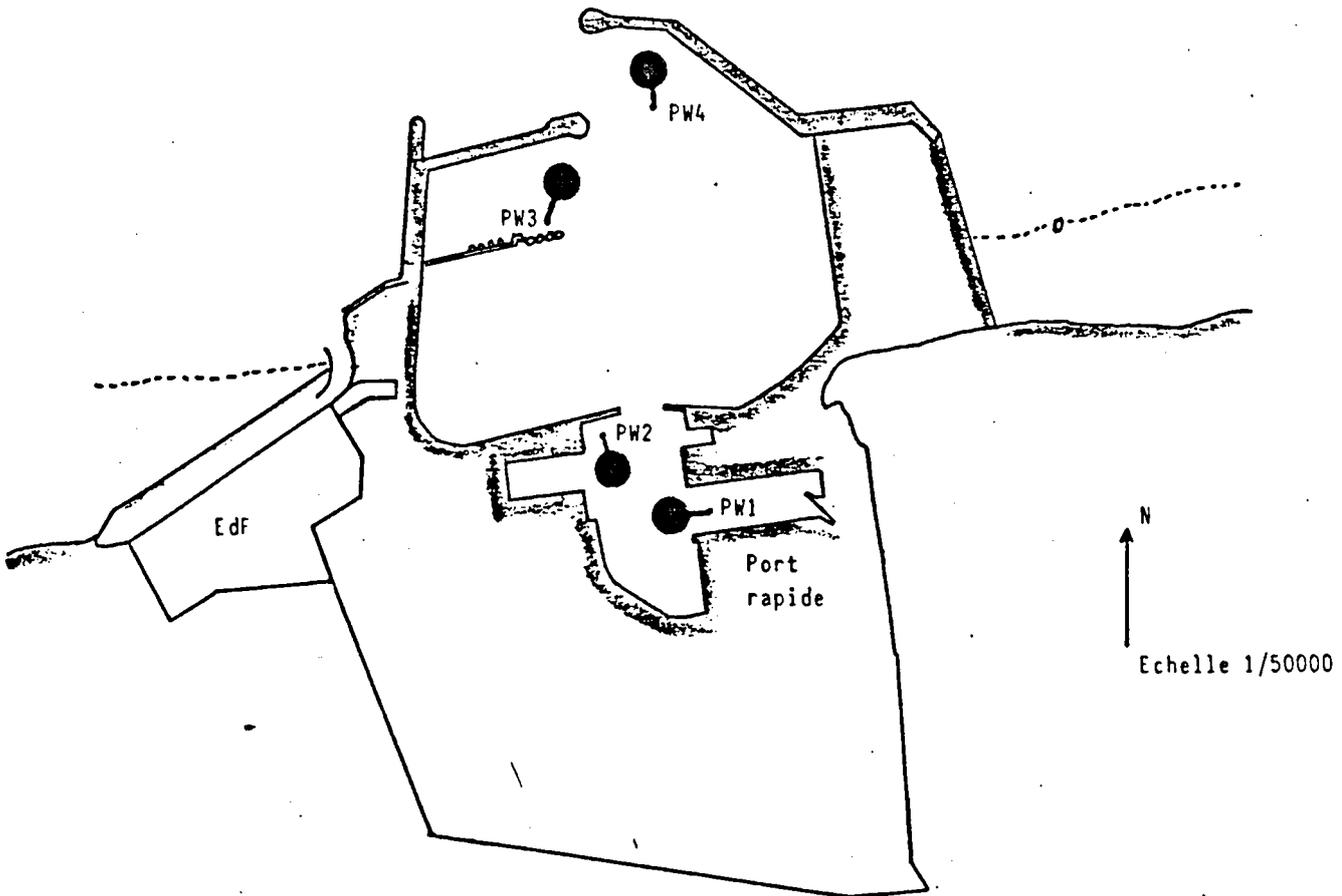
Zn mg/kg



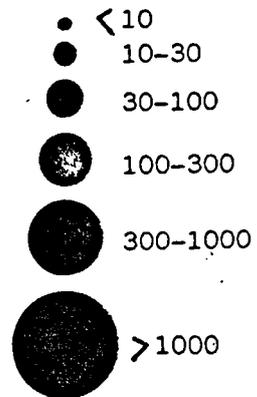
AVANT PORT - OUEST

DE DUNKERQUE

SEDIMENTS

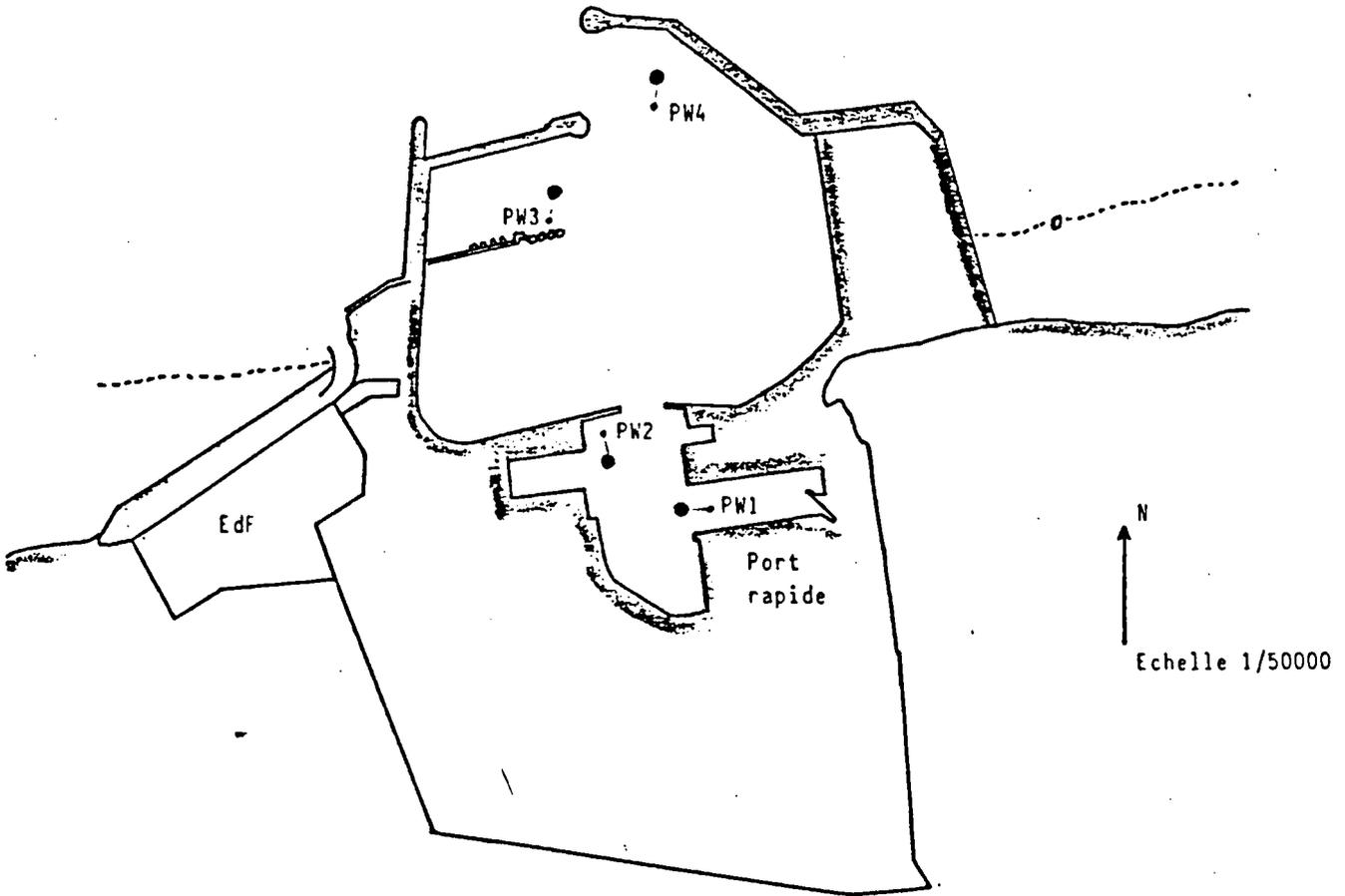


Pb mg/kg

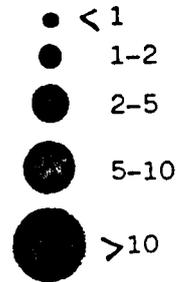


- LXXXIV -
AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



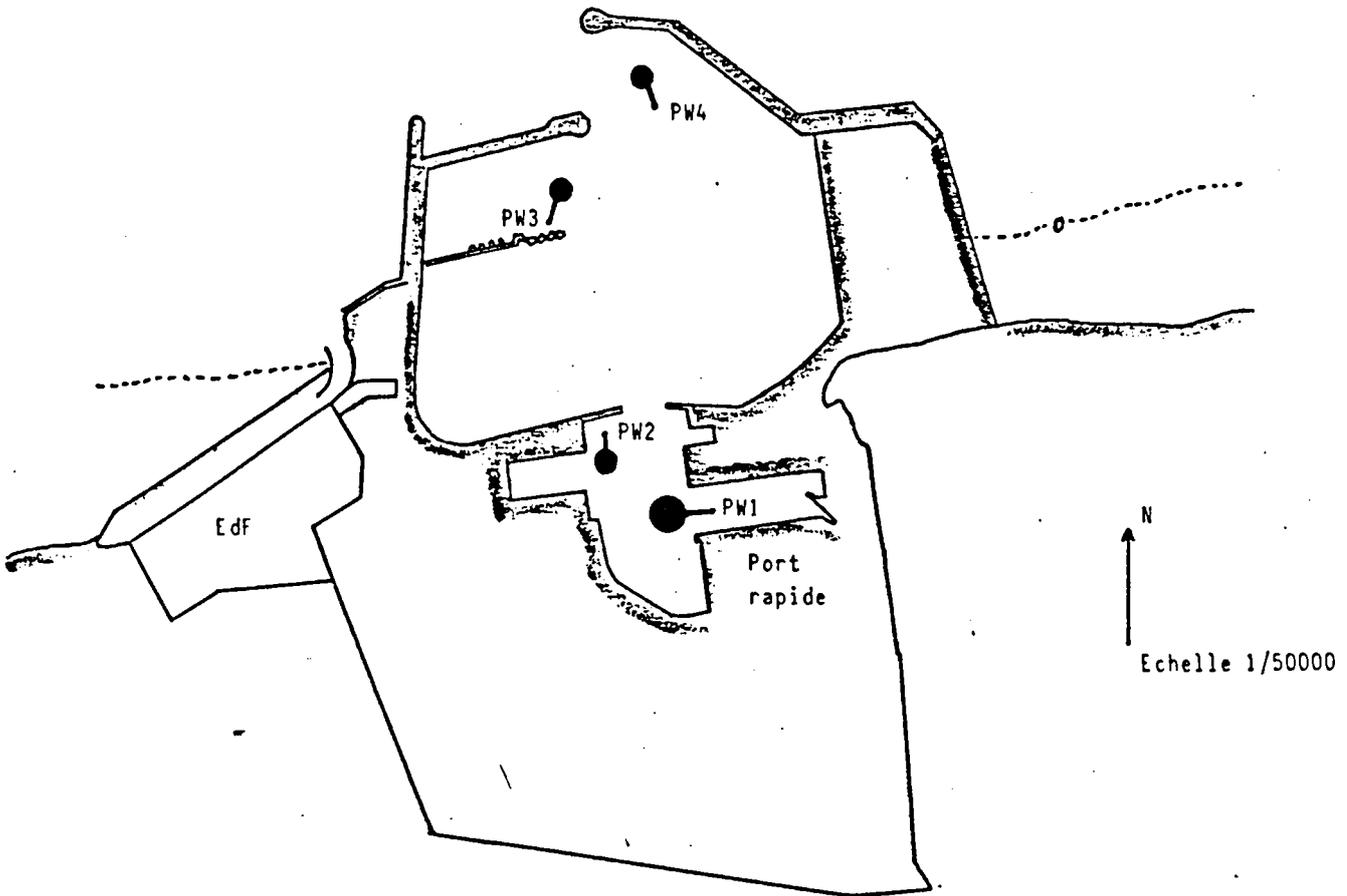
Cd mg/kg



AVANT PORT - OUEST

DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



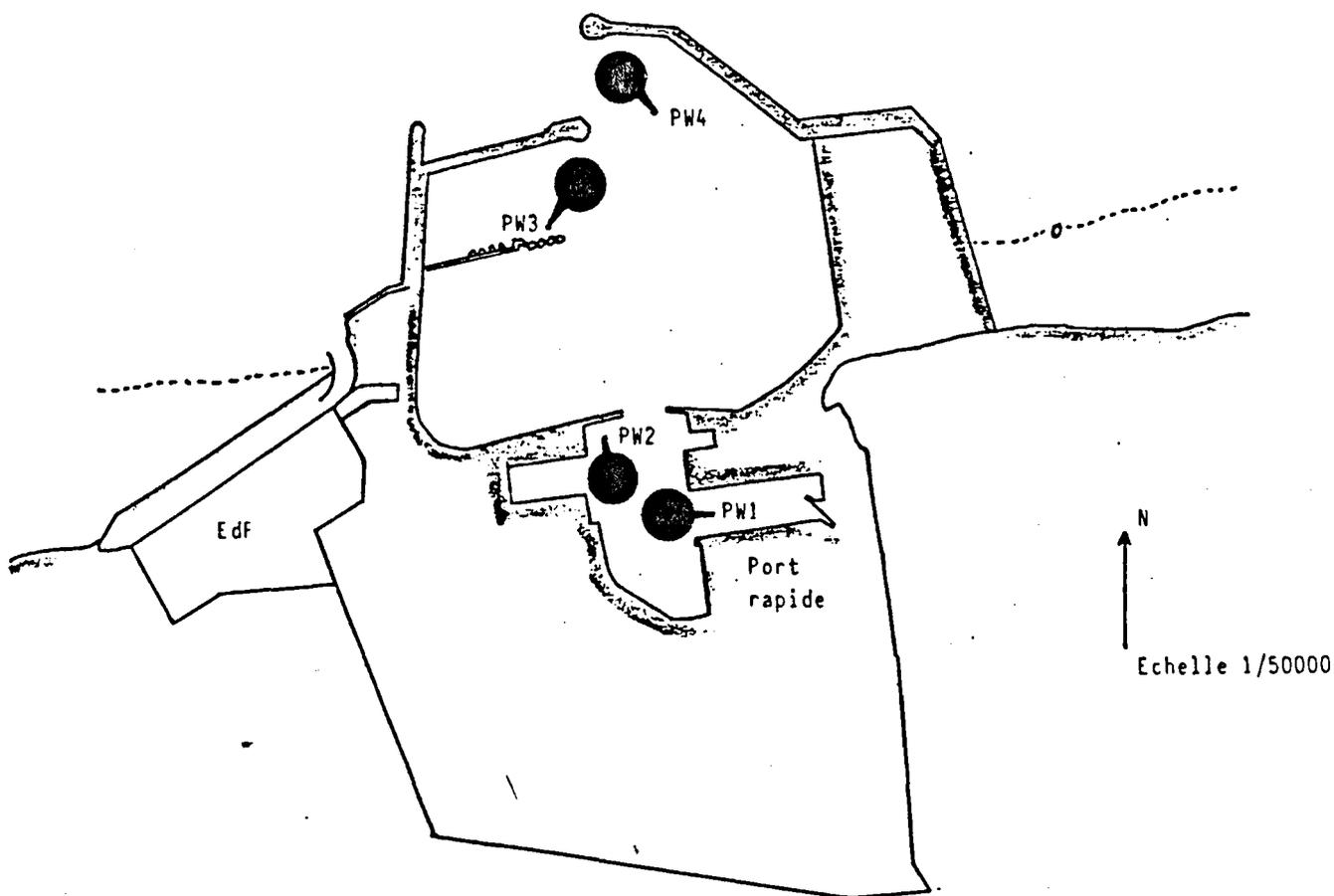
Hg mg/kg

- < 0.1
- 0.1-0.2
- 0.2-0.5
- 0.5-1.0
- > 1.0



- LXXXVI -
AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



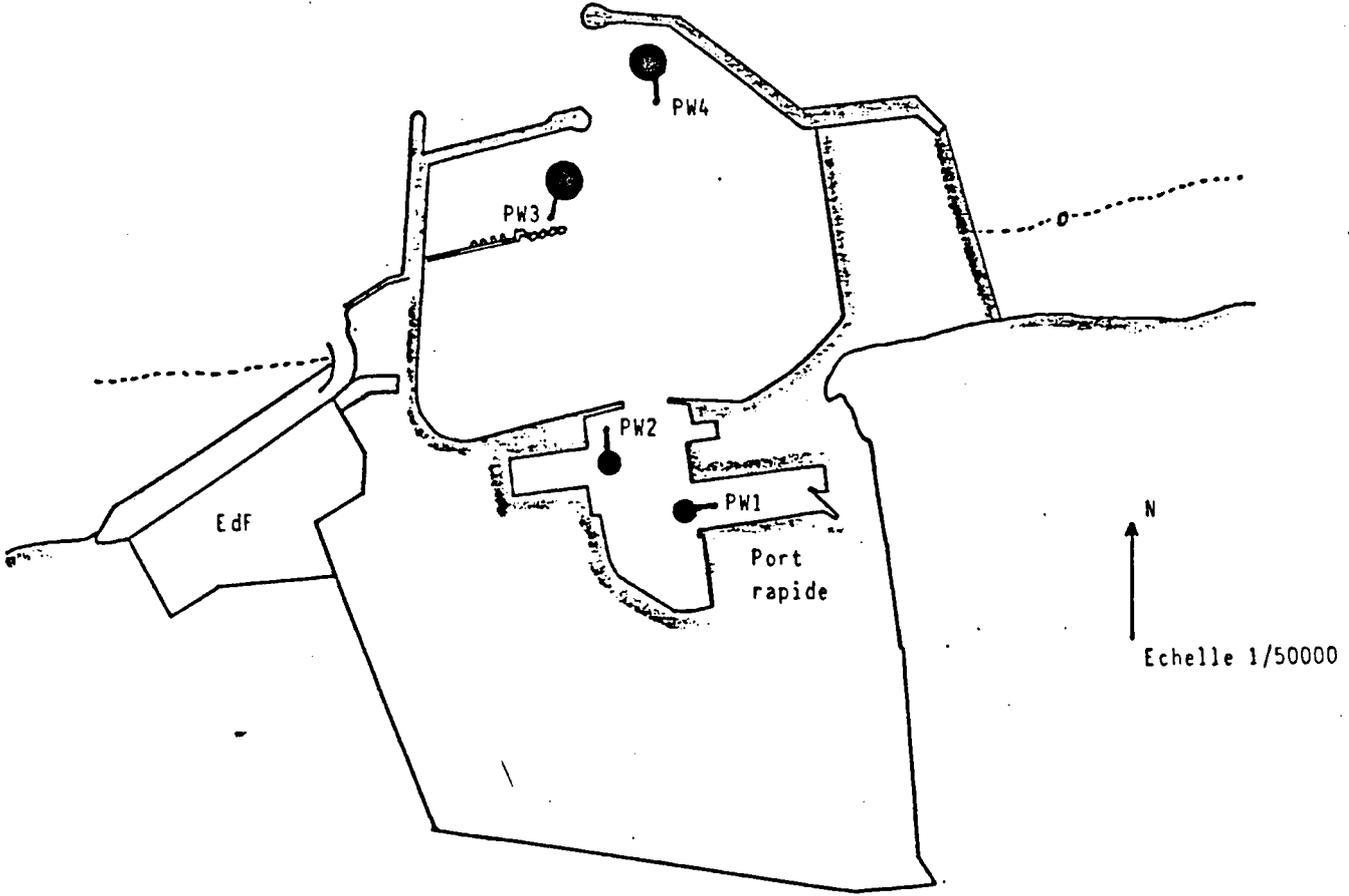
Fe mg/kg

- < 2000
- 2000-5000
- 5000-10000
- 10000-20000
- > 20000



AVANT PORT - OUEST
DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



Mn mg/kg

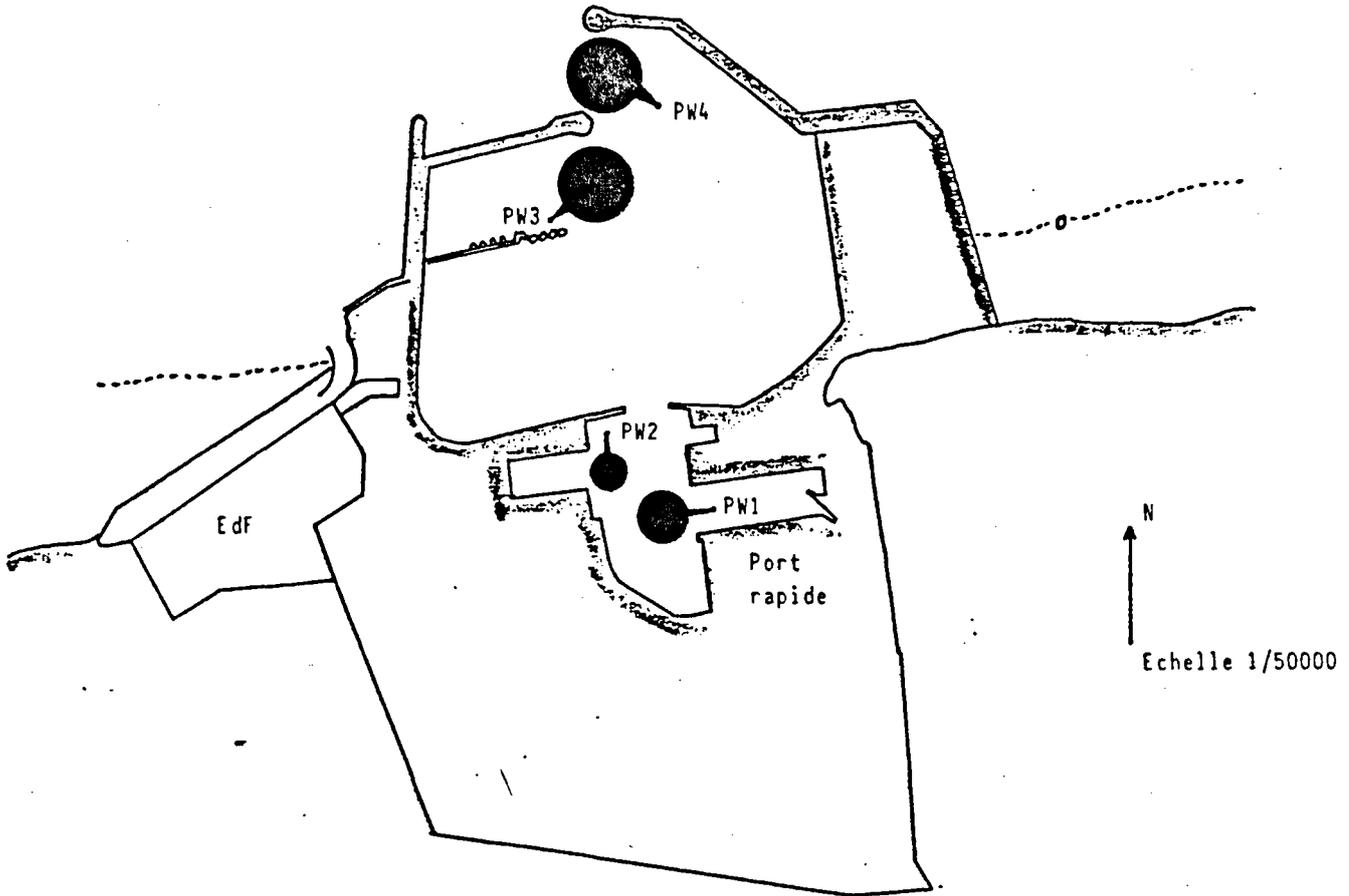
- < 100
- 100-200
- 200-500
- > 500



AVANT PORT - OUEST

DE DUNKERQUE

SEDIMENTS



% Perte au feu à 550°C

- < 1
- 1-2
- 2-5
- 5-10
- > 10



ANNEXE 8

ANNEXE N ° 8

DESCRIPTION SOMMAIRE DU PROGRAMME INFORMATIQUE
UTILISE POUR MODELISER LA SPECIATION DU CUIVRE

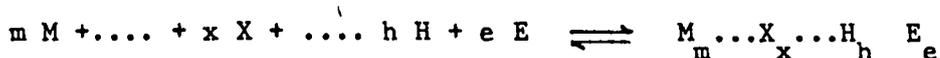
Le programme utilisé est basé sur les principales interactions chimiques susceptibles d'intervenir entre un sédiment et l'eau de mer, à savoir :

- les équilibres homogènes en solution (réactions d'acido-basicité, de complexation),
- les réactions d'oxydoréduction
- les équilibres hétérogènes (réactions de précipitation)

Ce programme, dont on ne fera que rappeler les principes, a été mis au point par Nowogrocki, puis développé par Noirot et Wozniak (99)

1. Espèces en présence et constantes d'équilibre

La formation de toute espèce chimique peut s'écrire de la façon suivante :



où E est l'électron, H le proton, M .. X des constituants particuliers nécessaires à la définition des espèces. Il y a autant de réactions que d'espèces formées et les coefficients stoechiométriques m, x, h, e peuvent être positifs, négatifs ou nuls. Le nombre des constituants et des espèces n'est limité que par la taille de la mémoire.

A cette réaction, pour une espèce soluble, correspond une constante globale de stabilité $\beta_{m \dots x \dots h e}$ qui pour alléger l'écriture sera notée β :

$$(1) \quad \beta = \frac{[M_m \dots X_x \dots H_h E_e]}{[M]^m \dots [X]^x [H]^h [E]^e}$$

Cette même écriture est utilisée pour les réactions d'oxydoréduction, [E] étant une concentration fictive en électrons. En effet, l'expression (1) est analogue à l'équation de Nernst si on pose :

	E	Hum	Cu	Ca	Mg	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H	Cl	log B
E S P E C E S S O L U B L E S										
S ²⁻	8	0	0	0	0	0	1	8	0	20,068
HS ⁻	8	0	0	0	0	0	1	9	0	34,068
H ₂ S	8	0	0	0	0	0	1	10	0	41,068
OH ⁻	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	-14,00
HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0	1	0	1	0	10,200
H ₂ CO ₃	0	0	0	0	0	1	0	2	0	16,400
CuHCO ₃ ⁺	0	0	1	0	0	1	0	1	0	12,900
CuCO ₃	0	0	1	0	0	1	0	0	0	6,700
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	0	0	1	0	0	2	0	0	0	10,000
CuCl ⁺	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0,100
CuCl ₂	0	0	1	0	0	0	0	0	2	-0,500
CuCl ₃ ⁻	0	0	1	0	0	0	0	0	3	-2,700
CuCl ₄ ²⁻	0	0	1	0	0	0	0	0	4	-4,400
CuHum	0	1	1	0	0	0	0	0	0	10,00
CuOH ⁺	0	0	1	0	0	0	0	-1	0	-7,700
Cu(OH) ₂	0	0	1	0	0	0	0	-2	0	-13,700
CaSO ₄	0	0	0	1	0	0	1	0	0	2,300
CaHCO ₃ ⁺	0	0	0	1	0	1	0	1	0	11,460
CaCO ₃	0	0	0	1	0	1	0	0	0	3,200
CaHum	0	1	0	1	0	0	0	0	0	4,000
MgSO ₄	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2,240
MgHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	1	1	0	1	0	11,130
MgCO ₃	0	0	0	0	1	1	0	0	0	3,400
MgHum	0	1	0	0	1	0	0	0	0	4,000
E S P E C E S I N S O L U B L E S										
CuS	8	0	1	0	0	0	1	8	0	-56,168
Cu(OH) ₂	0	0	1	0	0	0	0	-2	0	8,100
CaCO ₃	0	0	0	1	0	1	0	0	0	-8,300
CuCO ₃	0	0	1	0	0	1	0	0	0	-9,600

Tableau A : Coefficients stoechiométriques et constantes de stabilité des espèces retenues dans les diagrammes relatifs au cuivre



$$\log [E] = - \frac{1}{0,059} \xi$$

$$\log \beta = \frac{e}{0,059} \xi_0$$

où ξ est le potentiel d'électrode, ξ_0 le potentiel normal du système, et 0,059 la constante $\frac{RT}{F} \ln 10$ à 25°C. Le gros avantage de cette formulation est qu'elle permet de traiter tous les phénomènes de manière unique dans les calculs.

Les équilibres solide-liquide, susceptibles d'intervenir entre le sédiment et l'eau de mer, sont pris en compte par la même réaction générale mais ils sont caractérisés par un produit de solubilité s :

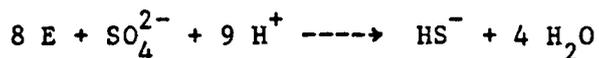
$$s = [M]^m \dots [X]^x \dots [H]^h [E]^e$$

Pour fixer les idées, on peut se rapporter au tableau A dans lequel sont définies les espèces prédominantes utilisées dans les diagrammes relatifs au cuivre.

Les constituants qui ont été choisis pour définir les espèces susceptibles d'être présentes sont :

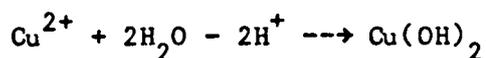
E , Hum, Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , H^+ , Cl^- , (E étant l'électron et Hum étant l'acide humique déprotoné).

Ainsi si on veut définir l'ion HS^- , on entrera comme coefficients stoechiométriques la suite de valeurs (800000190) qui correspond à la réaction

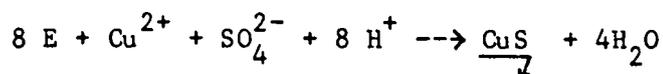


L'eau est ignorée comme constituant.

Le complexe $Cu(OH)_2$ sera donc défini par la réaction :



Pour une espèce insoluble telle que CuS on peut écrire la réaction suivante qui, de la même façon, n'utilise que les constituants de départ, soit :



Les combinaisons appropriées de coefficients stoechiométriques permettent ainsi de définir autant d'espèces que nécessaire. Evidemment les constantes de stabilité doivent être en conformité avec les constituants utilisés, et recalculées si le choix de ces derniers est modifié.

2. Equations de bilan

On introduit maintenant les équations de bilan (conservation des masses) qui permettent de relier toutes les concentrations à l'équilibre. Pour un point de calcul particulier, toutes les concentrations totales sont connues. Par exemple pour Cu^{2+} on pourrait écrire :

$$[Cu]_T = [Cu^{2+}] + \sum_m [Cu_m \dots X_x H_h E_e]$$

Les espèces $(Cu_m \dots X_x H_h E_e)$ peuvent être solubles ou non, on peut donc encore écrire :

$$[Cu]_T = [Cu^{2+}] + \sum_m \beta [Cu]^m \cdot [X]^x \cdot [H]^h [E]^e + \sum_m \langle Cu_m X_x H_h E_e \rangle$$

Le dernier terme correspond aux précipités, la concentration $\langle Cu_m X_x H_h E_e \rangle$ d'un précipité étant égale au nombre de mole de précipité divisé par le volume de la solution.

Il y a normalement autant d'équations que de constituants. Cependant, lorsque la concentration libre de l'un des constituants est connue, l'équation de bilan correspondante n'est plus utile et disparaît du système d'équations. Par exemple, si le pH de la solution est connu, la concentration $[H^+]$ l'est également et va directement être introduite dans les autres équations de bilan.

De plus, à chaque précipité existant est associée une équation supplémentaire qui traduit que le produit de solubilité est atteint, soit pour un précipité particulier d'indice i :

$$\ln s_i = m_i \ln [Cu^{2+}] + x_i \ln [X] + h_i \ln [H] + e_i \ln [E]$$

On a ainsi finalement autant d'équations que d'inconnues, c'est-à-dire

- les concentrations libres des constituants : [Cu], [X], [H], [E] qui par l'intermédiaire de β permettent de calculer à tout moment les concentrations des autres espèces.

- les concentrations des précipités

La résolution du système d'équations se fait par la méthode de Gauss Newton qui est une méthode par approximations successives. On part d'estimations très grossières des concentrations libres à calculer (généralement les concentrations totales introduites), et on les corrige progressivement de manière à ce que toutes les concentrations totales calculées par leur intermédiaire (donc par les équations de bilan) deviennent égales aux concentrations totales introduites (Tableau B).

Un test est systématiquement effectué sur les produits de solubilité de manière à garder, à rejeter ou à introduire les phases insolubles en équilibre avec la solution.

Lorsqu'une convergence satisfaisante est atteinte, on passe à un autre point de calcul par incrémentation de l'une des concentrations de manière à décrire une courbe complète. Dans le cas du cuivre, c'est le potentiel qui sera incrémenté de manière à pouvoir suivre l'évolution des concentrations des espèces en fonction de ce potentiel.

<u>Constituant</u>	<u>Concentration en mol/l</u>
Hum	5.10^{-4}
Cu	$4,6.10^{-5}$
Ca	$5,8.10^{-2}$
Mg	2.10^{-3}
CO ₃ ²⁻	6.10^{-2}
SO ₄ ²⁻	$3,3.10^{-3}$
H ⁺	10^{-8}
Cl ⁻	$5,37.10^{-1}$

Tableau B : Concentrations totales des constituants choisis (en mole par litre de suspension) pour définir les espèces susceptibles d'être présentes dans le sédiment de Dunkerque après incubation.

Le travail, présenté dans ce mémoire, concerne la contamination du littoral Nord de la France par les métaux lourds et s'appuie sur l'analyse et le devenir de ses sédiments.

Un bilan de l'état de contamination des sédiments est d'abord établi pour la frange côtière large de 10 km qui correspond à l'estran et à la zone subtidale. Les métaux Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr, Ti, Fe, Mn et Al sont déterminés sur la fraction fine ($<63\mu\text{m}$) des sédiments, et leurs concentrations sont comparées à celles du "Shale Standard", sédiment argileux fossile. Il apparaît alors au large de la côte qui s'étend de Boulogne à la frontière belge, une contamination importante en plomb, zinc, cadmium et cuivre qui, par sa localisation et sa nature, est, semble-t-il, liée aux dépôts en mer de sédiments dragués dans les ports.

Pour le littoral Nord, ces dépôts constituent un apport annuel d'environ 5 millions de m^3 de vase. Après détermination des teneurs métalliques sur la totalité de chaque échantillon de vases portuaires, les flux totaux de cuivre, zinc, cadmium et plomb sont respectivement évalués à 79,5T/an, 782T/an, 2,4T/an et 330T/an. Tous ces métaux ne sont pas libérés sur le site de rejet. Riches en particules fines ($\sim 80\%$), les vases portuaires peuvent être dispersées fort loin de leur dépôt par les courants marins. En outre, l'incubation de l'une de ces vases réductrices au potentiel oxydant d'une eau de mer du large (+400mV) ne libère après quelques semaines que 1% du zinc, du plomb, du cuivre et 8% du cadmium. Une spéciation complétée par une modélisation dans le cas du cuivre révèle une redistribution du reste des métaux au sein du sédiment.



MOTS CLES :

Sédiment

Littoral Nord

Métaux lourds

Dragage

Disponibilité

Spéciation

Modélisation