

50376
1989
13

N° d'ordre : 313



50376
1989
13

SE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Mention Spectrochimie

par

Mohammed SKIKER

*Comportement du manganèse
dans les eaux marines du
détroit du Pas-de-Calais*

Soutenue le 20 Janvier 1989 devant le Jury composé de:

MM. S. FRONTIER	}	Président
P. GUEGUENIAT		Rapporteurs
M. HOENIG	}	Examineurs
E. PUSKARIC		
D. COSSA		
M. WARTEL		

*A mes parents, frères et soeurs
A tous mes amis*

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A Monsieur le Professeur WARTEL

Hommage respectueux

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur WARTEL. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée; sa très haute compétence, sa rigueur scientifique, son extrême bienveillance, ses conseils éclairés m'ont été très précieux pour mener à bien cette étude.

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

Je remercie également Monsieur P. GUEGUENIAT, Directeur du laboratoire de radioécologie marine du C.E.A. de La Hague, qui n'a jamais ménagé ses encouragements dans la réalisation de ce travail et Monsieur M. HOENIG, Chef de Travaux à l'Institut de Recherches Chimiques au Ministère de l'Agriculture Belge, qui m'a fait bénéficier de ses conseils et de sa compétence dans le domaine de la spectrométrie d'absorption atomique. Ils me font l'honneur de juger ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur D. COSSA, Ingénieur à l'I.F.R.E.M.E.R. de Nantes a accepté de juger ce travail, qu'il en soit chaleureusement remercié.

Je sais gré à Monsieur le Professeur R. WOLLAST de l'Université Libre de Bruxelles de m'avoir fait profiter à l'occasion de discussions enrichissantes de sa haute compétence dans le domaine de l'analyse.

Le soutien scientifique et amical que m'ont apporté Messieurs E. PUSKARIC, S. NOEL et Y. AUGER, Maîtres de conférences, leur participation assidue aux campagnes de prélèvement et leurs précieux conseils ont largement contribué au bon déroulement de ce travail. Je les remercie très sincèrement et en particulier E. PUSKARIC pour sa présence dans le jury.

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

* Monsieur J.C. FISCHER, Maître de Conférences, pour ses discussions scientifiques et sa compétence dans le domaine de l'informatique.

* Monsieur A. BOUGHRIET, Maître de conférences, pour son initiation et ses conseils avisés en Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique.

* Monsieur J.P. DUPONT, du Laboratoire de Géologie GRECO-Manche de l'Université de Rouen, qui m'a fait profiter de son expérience de sédimentologie.

* Monsieur LE MAGUER, du laboratoire de catalyse de l'E.N.S.C.L. pour la réalisation de clichés lors de l'étude par microsonde électronique.

* Madame G. LEMAN, Ingénieur au C.N.R.S., qui m'a largement fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la Chimie Analytique.

* Monsieur A. DESCAMPS, pour sa participation aux missions en mer et la réalisation de matériels spécifiques de prélèvement.

* Madame C. GRARE et Monsieur B. PAPILLON qui m'ont fait bénéficier de leur compétence technique.

* Madame F. DAVID, qui a assuré avec efficacité la dactylographie et la réalisation matérielle de ce mémoire.

* Madame SAINLEGER et le service de reproduction de l'U.F.R. de Mathématiques, qui se sont chargés de l'impression de ce mémoire.

Ont également participé à cette étude:

- L'équipage du navire océanographique SEPIA II
- Le personnel de la Station Marine de Wimereux

J'associe à ces remerciements tous mes collègues chercheurs et membres du laboratoire, dont j'ai pu apprécier l'amicale sympathie, en particulier Melle V. DUPONT, Mme F. CABESTAING, MM. P. DEVRAINNE, B. BELSOT, G. DELESALLE, B. OUDANE, N. PROIX, A. COUMARE, R. NGANOU-KOUTOUZI.

Je ne saurais oublier également ceux qui, durant ces années, m'ont accordé leur soutien affectif, moral ou financier, notamment mon frère Ahmida et l'Etat Marocain; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: SITE D'ETUDE ET COMPORTEMENT OCEANIQUE DU MANGANESE.....	5
I) Les états de valence du manganèse.....	11
II) La réactivité du manganèse au niveau du sédiment.....	13
III) Les propriétés adsorbantes.....	14
IV) La distribution du manganèse.....	15
Bibliographie.....	19
CHAPITRE II: LE MANGANESE DANS UNE MATRICE SALINE: MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE.....	23
I) L'extraction par solvant.....	26
1) Procédé.....	26
2) Résultats.....	27
II) Séparation chromatographique sur résine.....	28
1) Description de la résine.....	29
2) Conditions optimales d'utilisation.....	29
3) Résultats.....	33
III) Analyse directe par spectromètre d'absorption atomique.....	35
1) Rappels théoriques.....	35
2) Les problèmes analytiques.....	37
3) Dosage du manganèse dans l'eau de mer.....	40
a) L'appareillage.....	41
b) Température de pyrolyse.....	42
c) Température d'atomisation.....	42
d) Méthodologie et résultats.....	45
Bibliographie.....	53
CHAPITRE III: COMPORTEMENT DU MANGANESE DANS UN MILIEU HALIN: DARSE SARRAZ-BOURNET.....	59
I) Evolution des teneurs en manganèse dans les phases dissoutes et particulaires.....	63
1) Etude du manganèse dissous.....	63
2) Etude du manganèse particulaire.....	66
II) Identification des différentes formes chimiques du manganèse particulaire.....	68

1) Extraction séquentielle.....	68
a) Méthode utilisée.....	69
b) Résultats et discussions.....	70
2) Spectrométrie de Résonance Paramagnétique	
Electronique (R.P.E.).....	71
a) Principe de la spectroscopie.....	72
b) Application de la R.P.E. à l'ion Mn^{2+}	74
c) Etude des suspensions recueillies dans	
la darse.....	77
d) Conclusion.....	85
III) Etude de l'équilibre de partition du manganèse.....	86
1) Principe de programme de calcul des	
activités de Mn^{2+} et CO_3^-	90
2) Etude de la précipitation du manganèse sous	
forme de carbonate.....	94
3) Etude de l'adsorption du manganèse sur la	
calcite.....	98
Bibliographie.....	105
CHAPITRE IV: COMPORTEMENT DU MANGANESE EN MANCHE ORIENTALE.....	113
I) Localisation et conditions des prélèvements.....	115
1) Localisation.....	115
2) Conditions climatologiques et hydrographiques...	119
3) Méthodes de prélèvements et traitement des	
échantillons.....	119
II) Eaux côtières au voisinage de port.....	122
1) Entrée du port.....	122
2) Voisinage du port.....	124
3) Conclusion.....	128
III) Etude des radiales côte-large.....	129
1) Evolution de la salinité.....	129
2) Evolution du manganèse dissous.....	133
3) Evolution du manganèse particulaire.....	135
a) Variation de la teneur en matière en	
suspension (M.E.S.).....	135
b) Variation du fer et de l'aluminium	
particulaire.....	135
c) Variation du manganèse et de l'aluminium	
particulaire.....	138

d) Mobilité du manganèse particulaire.....	138
e) Etude spectroscopique.....	142
f) Variation saisonnière du manganèse particulaire.....	143
g) variation saisonnière du coefficient de distribution.....	146
Bibliographie.....	153
CONCLUSION.....	159
ANNEXE.....	163

INTRODUCTION

La connaissance des espèces chimiques présentes dans l'eau de mer à l'état dissous ou dans les particules en suspension est d'une importance fondamentale quant à la compréhension du comportement biogéochimique des éléments. Depuis une vingtaine d'années, l'intérêt s'est porté sur les métaux et métalloïdes présents à l'état de traces. Cet intérêt n'a fait que croître avec le développement récent de méthodes analytiques de plus en plus performantes permettant notamment la différenciation des espèces chimiques pour un élément, l'abaissement des seuils de détection et une meilleure précision.

Des travaux récents, en particulier KLINKHAMMER et al.,(1980), ont mis en évidence un comportement géochimique du manganèse différent de celui de la plupart des métaux-traces étudiés. Il apparaît de plus que la répartition océanique de cet élément - relativement abondant dans l'écorce terrestre - est profondément modulée par des sources extérieures, qu'elles soient naturelles (volcanisme sous-marin) ou non (influences anthropogéniques). CRECELIUS (1982) a estimé la part des retombées atmosphériques à 44% de l'apport total en manganèse aux eaux océaniques. La présence d'une activité anthropogénique intense sur le littoral Nord Pas-de-Calais nous a donc incité à étudier le comportement de cet élément dans les eaux littorales.

FLAMENT (1985) a montré en effet que, pour le manganèse, cette activité se résume pour l'essentiel à celle des aciéries de Paris Outreau installées dans la zone portuaire de Boulogne sur Mer et scindées depuis 1979 en deux sociétés la S.F.P.O. et la F.A.O. (nouvellement Manoir Industries). La S.F.P.O est l'un des points forts de la concentration mondiale de production de ferro-manganèse (10%): 35000 tonnes annuelles de cet alliage contenant 80% de Mn y sont produites. Aux poussières qui sont émises et qui contribuent à approvisionner l'apport atmosphérique au milieu marin, s'ajoutent les apports des vases portuaires résultant du dragage et ceux

des émissaires de la darse Sarraz-Bournet du port provenant du lavage des gaz des hauts-fourneaux par l'eau de mer.

Ce site réunit donc des conditions intéressantes pour l'étude du devenir du manganèse dans les eaux côtières de Manche Nord. Après avoir rappelé, dans le premier chapitre, les originalités du comportement du manganèse dans le milieu marin, et précisé les apports locaux, nous décrivons dans le deuxième chapitre la technique mise au point pour le dosage direct de cet élément dans l'eau de mer. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la darse qui apparaît comme une zone très riche en sels de manganèse. Nous montrerons que le carbonate de calcium joue un très grand rôle dans la fixation du manganèse particulaire. Enfin dans le dernier chapitre nous décrivons la dispersion de ces eaux au large de Boulogne sur Mer et étudions leur impact sur les eaux provenant de Manche Occidentale.

KLINKHAMMER G.P. and BENDER M.L. (1980): The distribution of manganese in the Pacific Ocean. Earth. Planet. Sci. Lett 46: 361-384

CRECELIUS E.A. (1982): The significance of atmospheric input on metal concentrations in oceanic surface water and suspended matter. Paper presented at the NATO adv. Res. Inst. Symp. Trace Metals in sea water, Erice Italy 1981

FLAMENT P. (1985): Les métaux-traces associés aux aérosols atmosphériques: apport au milieu marin du littoral Nord - Pas de Calais. Thèse de 3^e cycle à l'Université de Lille, 175 pages

CHAPITRE I

SITE D'ETUDE ET COMPORTEMENT OCEANIQUE DU MANGANESE

Le Nord de la France, ainsi que le Bénélux, constituent une zone particulièrement exposée aux émissions anthropogéniques de toute nature, et en particulier de manganèse. Ainsi PACYNA (1983) estime à 3800 Tonnes/an la quantité émise en manganèse dans cette partie de l'Europe (soit un flux moyen de $25 \text{ Kg Km}^{-2} \text{ an}^{-1}$). FLAMENT (1985) pour sa part rassemble un ensemble conséquent de données grâce à des prélèvements d'aérosols effectués en Manche Nord, soit en bordure de mer, soit à quelques milles au large. Un ensemble d'informations cohérentes relatives au manganèse peut être extrait de son travail :

* A partir d'échantillons recueillis à l'aide d'un impacteur à cascade permettant d'associer analyse élémentaire et distribution granulométrique, un comportement très typé du manganèse est mis en évidence par analyse factorielle des correspondances (Figures I-1). Il observe en effet que cet élément se différencie nettement des autres métaux: l'évolution de ses différentes modalités s'effectue quelque soit le plan factoriel considéré suivant un gradient régulier, grosses particules - fines particules, éliminant l'hypothèse de l'influence de plusieurs sources d'importance voisine sur le site d'expérimentation. D'autre part, les concentrations totales trouvées sont élevées et montrent que cette source ne peut être que proche (S.F.P.O. de Boulogne). Il a d'ailleurs montré, en analysant les teneurs de manganèse en fonction de celles de fer (Figure I-2) que le manganèse apporté par le complexe industriel de Dunkerque était négligeable sur la façade Ouest du littoral au vu du manganèse émis localement.

* A partir d'échantillons de retombées sèches (filtration totale d'aérosols) et humides (eaux de pluie) l'apport atmosphérique en manganèse a pu être quantifié. L'enrichissement trouvé, normé à l'aluminium, est très important pour cet élément relativement abondant dans la couche terrestre (voisin de 100 près de Boulogne sur Mer). L'apport par les retombées sèches est estimé à 35% du flux global, ce qui montre que le manganèse

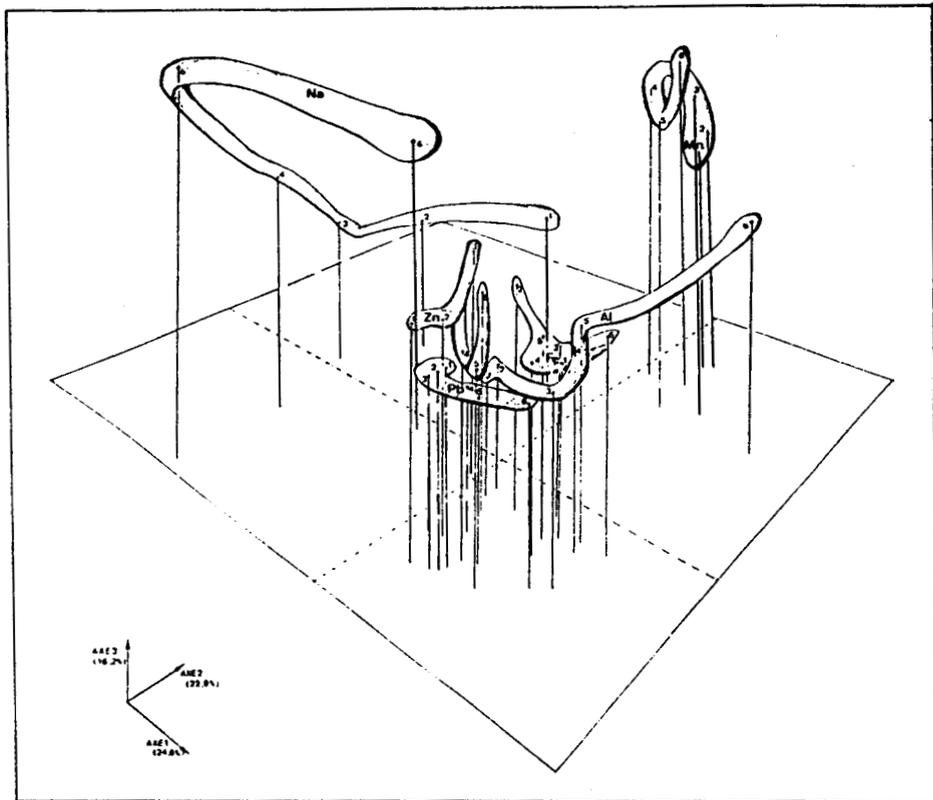


FIGURE I-1

Perspective oblique des nuages des variables
métaux-traces (FLAMENT et al, 1987)

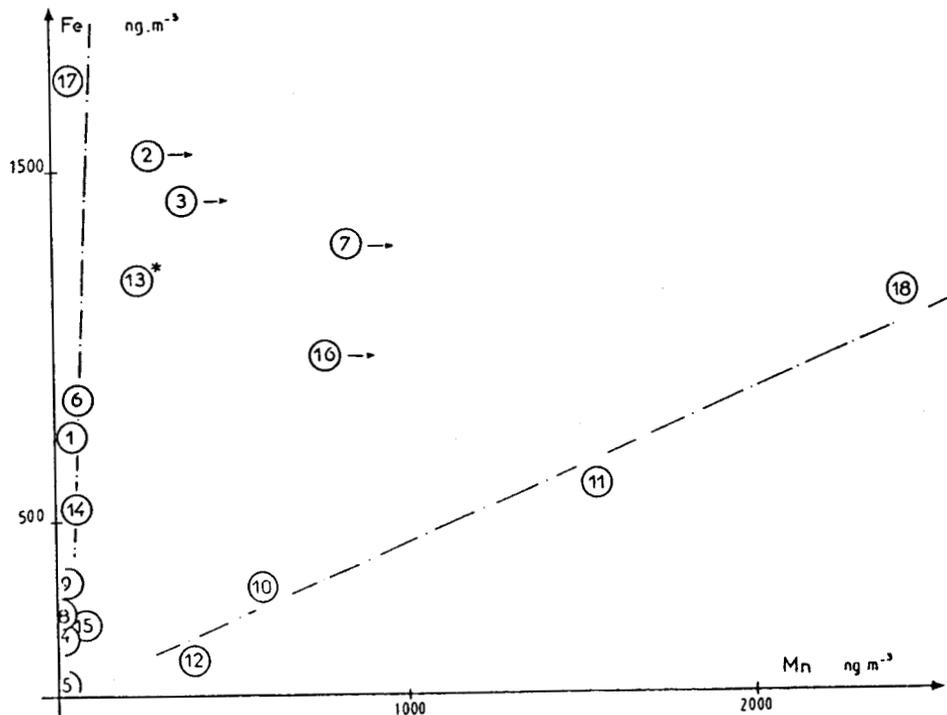


FIGURE I-2

Concentration en ng.m⁻³ de fer et de manganèse
suivant les relevés (FLAMENT et al, 1987)

se retrouve principalement dans les eaux de pluie. Ceci est dû à la solubilité prononcée des sels de manganèse d'une part, à la capture des particules par le phénomène de wash-out d'autre part.

Quantitativement le flux atmosphérique peut être estimé, dans un rayon de 10 kms autour de Boulogne, à 526 Kg/km² an (FLAMENT, 1985). Cette valeur induit, pour le milieu marin concerné, un apport de 80 Tonnes/an. Qualitativement cet apport apparaît complexe. Il se compose:

- * pour l'essentiel, des poussières d'oxydes de manganèse émises lors des coulées des hauts fourneaux. Mn₃O₄, sous forme de hausmannite en serait le constituant principal (HEIDERMANNS et al, 1986).
- * des poussières résultant du criblage du produit fini: l'installation de concassage - criblage a une capacité de 1 000 000 Tonnes/an de ferro-manganèse contenant entre 76 et 80% de manganèse, en partie sous forme de Mn₂C.
- * des poussières dues à l'action mécanique du vent soit sur les stocks du quai minéralier (160 000 Tonnes de minerai de manganèse en provenance du Gabon et d'Afrique du Sud et riches en MnO₂ sont transbordées chaque année), soit sur les terrils proches où ont été déposées les poussières des gaz de hauts-fourneaux après leur récupération sur des électrofiltres.

Cet apport atmosphérique, si important qu'il apparaisse, ne constitue cependant pas le seul apport de manganèse pour le milieu marin. En effet, on estime à 94 Tonnes/an (Institut Pasteur de Lille, 1986) la quantité de manganèse rejetée directement en mer par le biais des vases portuaires issues du dragage. Le clapage de ces vases est effectué de façon assez régulière sur l'année dans une zone délimitée à l'Est de la Bassure de Baas, à quelques milles de Boulogne (Figure I-3). Enfin, les émissaires de la darse Sarraz-Bournet constituent une 3^e source de manganèse importante (20 Tonnes/an) pour les eaux portuaires, puis marines: ils résultent notamment du lavage à contre-courant des gaz de hauts fourneaux par l'eau de mer.

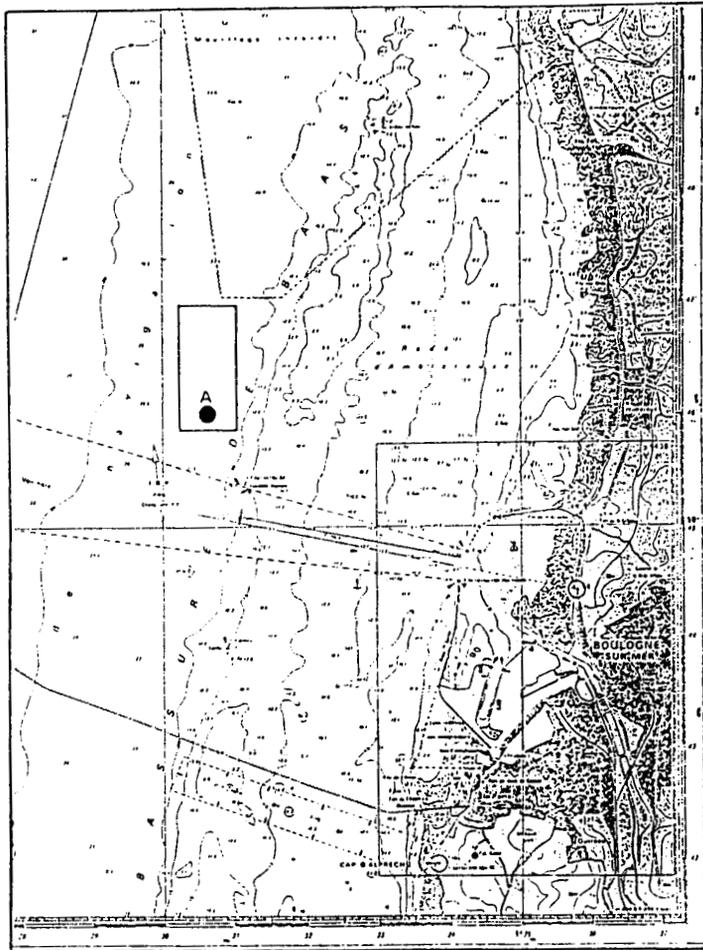


FIGURE I-3

Situation du site de clapage
(A) au large de la Bassure de Baas

L'importance de ces différents apports de manganèse fait donc de la région boulonnaise un site privilégié pour l'étude du devenir de cet élément dans les eaux côtières. Avant de nous y intéresser, il nous fallait d'une part, maîtriser parfaitement l'analyse de cet élément (ce sera l'objet du 2^e chapitre), d'autre part connaître au travers des données bibliographiques le comportement océanique de cet élément. Or, sur ce dernier point, il apparaît que le manganèse présente plusieurs particularités intéressantes relativement à d'autres métaux-traces. Elles sont relatives notamment :

- à l'existence de plusieurs degrés d'oxydation, selon la phase-liquide ou solide - où se trouve le manganèse

- à une réactivité chimique importante dans le sédiment et son interface
- aux propriétés adsorbantes de ses hydroxydes
- à sa distribution dans la colonne d'eau

I) LES ETATS DE VALENCE DU MANGANESE

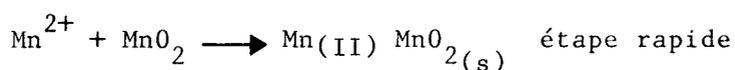
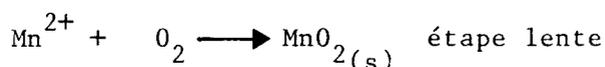
La plupart des métaux-traces présents dans l'environnement ne possèdent qu'un seul degré d'oxydation: le degré + II. Par contre, pour le manganèse, plusieurs degrés d'oxydation existent dans l'eau de mer:

- les degrés supérieurs à + II se trouvent dans la phase particulaire. Ce sont les oxyhydroxydes de manganèse comme $MnOOH$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 . Ces derniers composés peuvent d'ailleurs se présenter sous des formes cristallines différentes pour une même espèce chimique (le dioxyde de manganèse existe principalement sous les formes birnessite (α), pyrolusite (β))
- le degré + II se trouve principalement dans la phase dissoute. Le manganèse existe à cette valence essentiellement dans les milieux où la teneur en oxygène est minimale (et donc propices pour une réduction des degrés d'oxydation supérieurs). Ce sera le cas des zones estuariennes, des eaux interstitielles des mers peu profondes. Pour les zones éloignées des activités anthropiques, le manganèse + II ne peut provenir que de la réduction des degrés supérieurs par la matière organique ou du transport par advection et diffusion du manganèse dissous dans les sédiments anoxiques (GLASBY, 1984) sous le degré II, dans la phase dissoute, le manganèse est essentiellement sous forme d'ion Mn^{++} libre. Seulement 23 à 28% des ions Mn^{++} sont complexés dans l'eau de mer (CRERAR et al, 1980), le plus généralement sous la forme de complexes chlorure sauf lorsque les concentrations des ions HCO_3^- et SO_4^{--} sont importantes. Des formes de complexes organométalliques peuvent prédominer lorsque les concentrations en acides humiques et fulviques voisinent 10 mg/l (CRERAR et al, 1972) ainsi que la forme MnS

dans des environnements anoxiques et en présence de grandes quantités de sulfure, ce qui est le cas de certains bassins de la mer Baltique (SKEI, 1979).

Dans le milieu marin, le passage d'un degré d'oxydation à un autre est possible pour l'élément manganèse en fonction des conditions physicochimiques et biologiques du milieu (BURTON, 1988). L'utilisation du diagramme $E = f(\text{pH})$ (GARRELS et al, 1967) permet une approche du problème.

En effet le diagramme (Figure I-4) délimite le domaine d'existence du manganèse au degré d'oxydation + II: celui-ci se trouve plutôt dans les milieux anoxiques, alors que le domaine d'existence du manganèse particulaire serait dans les milieux bien oxygénés: par conséquent, lorsque l'élément Mn subit une migration au sein du milieu marin, son degré d'oxydation pourrait évoluer avec ce milieu et l'élément manganèse, corrélativement, passer de la phase dissoute à la phase particulaire ou inversement. Cependant, certains auteurs (MORGAN et al, 1965) observent que le changement de degré d'oxydation ne s'effectue pas instantanément. Ainsi, le passage du degré + II au degré + IV constitue une réaction cinétiquement lente que l'on peut décomposer en 3 étapes:



pour d'autres auteurs (EHRLICH, 1975), l'oxydation de Mn II est due à une catalyse bactériologique à l'interface anoxique/oxique. De même dans le domaine de la réduction, on observe des réactions cinétiquement lentes avec les divers agents réducteurs présents dans l'eau de mer comme la réduction de MnO_2 par les acides humiques (qui est accélérée par la lumière solaire) et dont STONE (1983) a déterminé la vitesse.

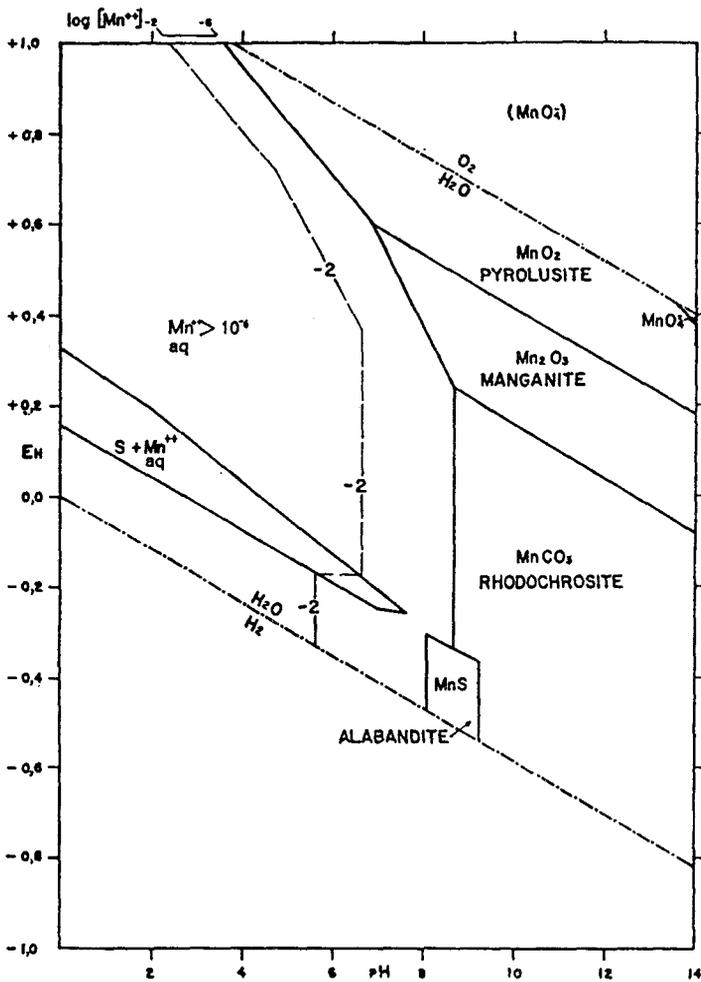


FIGURE I-4

Relation de stabilité entre quelques composés du manganèse dans l'eau à 25°C et à une pression totale de 1 atmosphère. S total dissous = 10^{-1} ; $P_{CO_2} = 10^{-4}$ (GARRELS et CHRIST, 1967)

II) LA REACTIVITE DU MANGANESE AU NIVEAU DU SEDIMENT

Les sédiments des mers profondes couvrent approximativement 50% de la surface de la terre et leur teneur élevée en Mn a déjà été constatée lors des travaux sur des matériaux prélevés pendant l'expédition "Challenger" en 1872-1876 (MURRAY et RENARD, 1891).

En général, le manganèse migre des zones réductrices à l'état divalent et est fixé dans les zones oxydantes à l'état tétravalent, cette migration conduit à des concentrations élevées et à la formation de nodules de manganèse dans les sédiments des mers profondes qui sont des environnements bien oxydés.

Dans ces sédiments, ayant de faibles teneurs en carbone organique, la remobilisation de manganèse se fait au delà de 20 cm de profondeur jusqu'à plus d'un mètre. A cause de la nature très oxydante de ces sédiments et de leurs faibles vitesses de sédimentation, le manganèse est piégé dans les couches de surface, souvent à l'état de micronodules ou à la surface à l'état de nodules.

Il est donc connu que le manganèse est réduit au sein de la colonne de sédiments, diffuse par le haut pour être réoxydé et piégé dans les couches supérieures de la colonne sédimentaire. Il en résulte que le manganèse est inefficacement recyclé dans les eaux du fond et moins de 5% du manganèse introduit est sensé franchir l'interface sédiment-eau.

Près des côtes, la profondeur à laquelle le manganèse est réduit à l'état divalent est variable et dépend du carbone organique du sédiment et de la vitesse de sédimentation. Dans ce cas, le manganèse est remis en suspension dans la colonne d'eau et piégé près de la surface sédimentaire sous forme de rhodochrosite ($MnCO_3$): ce sont les conditions les plus réductrices de ce type d'environnement.

Le passage de l'élément manganèse d'une phase à l'autre renforce la mobilité de ce métal-trace ainsi que celle d'autres métaux-traces dans la mesure où le manganèse particulaire et plus spécialement MnO_2 , présente des propriétés adsorbantes très importantes.

III) LES PROPRIETES ADSORBANTES

Certains auteurs (BALISTRERI et al , 1981) rapportent que la capacité d'adsorption des particules est contrôlée par le pH du milieu. En effet, chaque particule a, suivant sa nature, une surface électrostatiquement neutre pour une valeur particulière du pH dite pH du point zéro de charge ($pH_{(zpc)}$). Pour des valeurs du pH inférieures ou supérieures, la densité de charge superficielle évolue comme le montre le diagramme de STUMM (1981) pour différents oxydes et hydroxydes (Figure I-5) et influe donc sur la capacité d'adsorption de la particule.

Il est connu que le manganèse particulaire - et plus spécialement MnO_2 - possède une très grande capacité d'adsorption vis à vis des métaux. L'examen du diagramme (Figure I-5) montre que, pour la valeur moyenne du

pH de l'eau de mer (≈ 8), $\alpha\text{-MnO}_2$ présente effectivement une charge superficielle négative entraînant une forte tendance à l'adsorption des métaux lourds présents sous forme cationique dans le milieu marin, y compris celle de l'ion Mn^{++} . Le passage, déjà étudié du manganèse de la phase dissoute à la phase particulaire, contribue donc, grâce aux qualités d'adsorption de ses oxydes et hydroxydes, à renforcer sa mobilité ainsi que celle des autres métaux-traces.

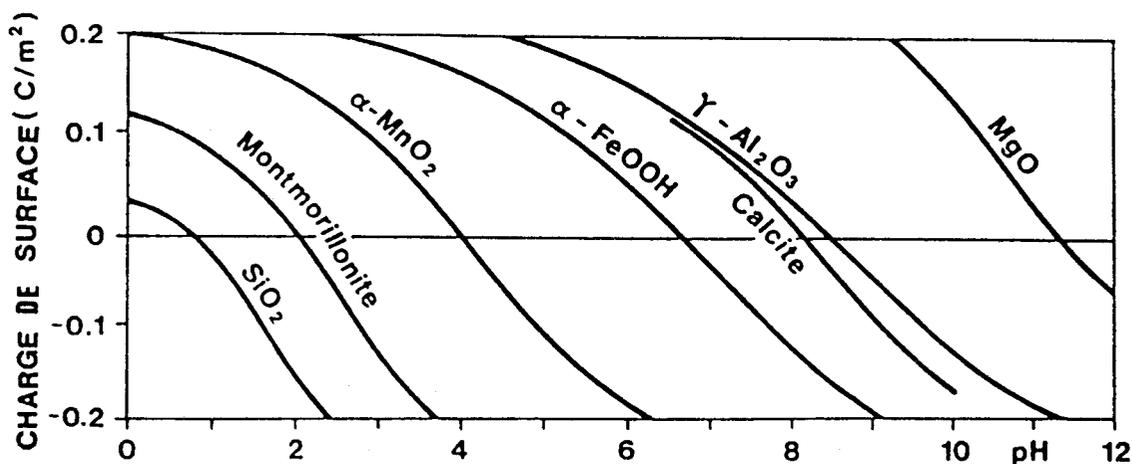


FIGURE I-5

Effet du pH sur la surface de charge de certaines particules inorganiques (STUMM et MORGAN, 1981)

IV) LA DISTRIBUTION DU MANGANESE

L'originalité du manganèse réside dans sa distribution verticale: alors que la plupart des métaux-traces dissous présentent un profil de concentration croissant de la surface vers le fond, le manganèse dissous est environ 4 fois moins concentré dans les eaux profondes (BENDER et al , 1977; BISHOP et al , 1987).

Horizontalement, les distributions observées évoluent par contre de façon conforme selon la latitude où a été effectué le prélèvement et suivant un gradient côte-large.

Ainsi, KLINKHAMMER et al., (1980) trouvent des teneurs en manganèse totalement (TDM) dissolvable comprises entre 0,016 et 0,16 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour l'Océan Pacifique, suivant la latitude à laquelle ces eaux sont prélevées, avec des valeurs supérieures pour le Pacifique Nord par rapport au Pacifique Sud ; cependant, une autre étude effectuée dans le Pacifique Nord par LANDING et al., (1980) propose des concentrations en manganèse totalement dissolvable de l'ordre de 0,03 à 0,05 $\mu\text{g}/\text{l}$ au large et jusqu'à 0,3 $\mu\text{g}/\text{l}$ à la limite des eaux côtières. On observe évidemment une décroissance des teneurs lorsque l'étude s'étend des côtes vers le large ; par exemple la concentration en manganèse dissous est de l'ordre de 5,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ dans les rivières de la côte Est des Etats Unis, 10 fois plus faible dans les eaux côtières voisines et 100 fois plus faible dans la mer des Sargasses (BISHOP et al., 1987) ; pour les teneurs en eaux profondes on trouve par exemple 0,01 à 0,015 $\mu\text{g}/\text{l}$ en Mer des Sargasses (mêmes auteurs).

Le manganèse particulaire présente une gamme de concentrations encore plus importante que le manganèse dissous. Pour le nord ouest de l'Océan Atlantique, certains auteurs trouvent des teneurs de $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g}/\text{l}$ (LAMBERT, 1984), voire $3 \cdot 10^{-3}$ à 0,055 $\mu\text{g}/\text{l}$ (BISHOP, 1987) pour des échantillons prélevés dans un rayon de quelques centaines de kilomètres; pour l'Océan Pacifique, LANDING et al., (1987) trouvent des teneurs échelonnées de $0,05 \cdot 10^{-3}$ à 0,055 $\mu\text{g}/\text{l}$; par contre, dans un milieu anoxique comme la Mer Noire, SPENCER et al., (1972) observent des valeurs comprises entre 0,05 et 55 $\mu\text{g}/\text{l}$. Pour des environnements côtiers, les teneurs observées sont plus importantes: de 0,05 à 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour le Golfe du Maine (SPENCER, 1970), de 0,5 à 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour la NARRAGANSET BAY (GRAHAM, 1976). Une explication peut être avancée pour ces résultats élevés: le manganèse particulaire provient de l'oxydation de Mn^{2+} dissous et cette oxydation est catalysée par des bactéries nombreuses dans ces environnements côtiers et estuariens (TEBO et al., 1985), et la figure I-6 donne un aperçu du cycle géochimique du manganèse dans un tel environnement.

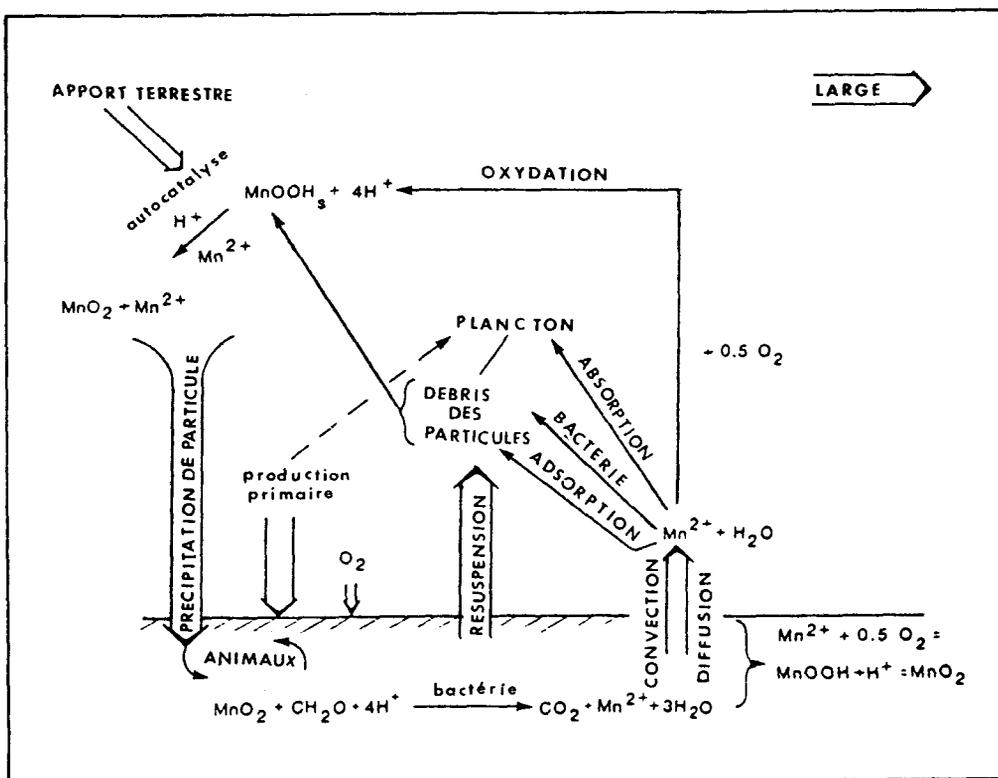


FIGURE I-6

Les processus majeurs contribuant au cycle du manganèse dans l'écosystème marin côtier (d'après HUNT et al, 1988)

Au vu de l'ensemble de ces données bibliographiques il devenait particulièrement intéressant de juger dans un premier temps de la qualité de nos eaux côtières soumises, comme nous l'avons précisé, à des apports locaux en manganèse abondants. Pour cela, une technique d'analyse, rapide et fiable, était avant tout nécessaire.

- BALISTRIERI L., BREWER P.G. and MURRAY J.W. (1981): Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep. Sea. Res* 28 A: 101-121
- BENDER M.L., KLINKHAMMER G.P. and SPENCER D.W. (1977): Manganese in sea water and the marine manganese balance. *Deep. Sea. Res* 24: 799-812
- BISHOP J.K.B. and FLEISHER M.Q (1987): Particulate manganese dynamics in Gulf stream warm-core rings and sunouning waters of the N.W. Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*: 2807-2825
- BURTON J.D. and STATHAM P.J. (1988): Trace metals as tracers in the ocean. *Phil. Trans. R. Soc. Lond* A 325: 127-145
- CRERAR D.A., CORMICK R.K. and BARNES H.L. (1972): *Acta Mineral. Petrogr.* Szeged 20 (2): 217-226: IN: CRERAR et al., (1980)
- CRERAR D.A., CORMICK R.K. and BARNES H.L. (1980): Geochemistry of manganese: An overview: In *Geology and Geochemistry of manganese*. Edited by VARENTSON I.M. and GRASSELLY GY. vol I: 293-374
- FLAMENT P. (1985): Les métaux-traces associés aux aérosols atmosphériques: Apports au milieu marin du littoral Nord Pas-de-Calais. Thèse 3^e cycle Lille, 175 pages
- FLAMENT P., LEPRETRE A. and NOEL S. (1987): Aérosols côtiers dans le Nord de la Manche. *Oceanol. Acta* 10(1): 49-61
- GARREL R.M and CHRIST C.L. (1967): *Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses* traduit par WOLLAST R. GAUTHIER-VILLARS PARIS
- GLASBY G.P. (1984): Manganese in the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev* 22: 164-194
- GRAHAM W.F., BENDER M.L. and KLINKHAMMER G.P. (1976): Manganese in Narragansett Bay. *Limnol. Oceanogr* 21: 665-673

- HEIDERMANNS G., HANSEN M. and AUGUSTIN S. (1986): Radiographic investigations on manganous oxide and manganese fume in the production of ferromanganese. Staub - Reinhalt. Luft 46: 199-201
- EHRlich H.L. (1975) Soil. Sci. 119: 36-41: IN: CRERAR et al., (1980)
- HUNT C.D. and KELLY J.R. (1988): Manganese cycling in coastal regions: Response to Eutrophication. Estua. coastal and Shelf. Sci 26: 527-558
- IPL (1986): Institut Pasteur de Lille et Laboratoire de Chimie Analytique et marine: Les ports de Boulogne sur Mer et de Calais. Etude physico-chimique et bacteriologique. contrat EPR/IFREMER n° 85,0347, Novembre 1986
- KLINKHAMMER G.P. and BENDER M.L. (1980): The distribution of manganese in the Pacific Ocean. Earth. Planet. Sci. Lett 46: 361-384
- LAMBERT C.E., BISHOP J.K.B., BISCAYE P.E. and CHESSELET R. (1984): Particulate aluminium, iron and manganese as indicators of resuspension processes in the deep Atlantic. Earth. Planet. Sci. Lett 70: 237-248
- LANDING W.M. and BRULAND C.W. (1980): Manganese in the North Pacific Ocean. Earth Planet. Sci. Lett 49: 45-56
- MORGAN J.J. and STUMM W. (1965): The role of multivalent metal oxides in limnological transformations as exemplified by iron and manganese: In Advances in Water Pollution Res: 103-118
- MURRAY J. and RENARD A.F. (1891): In GLASBY (1984)
- PACYNA J.M. (1983): Trace element emission from anthropogenic sources in Europe. NILU - Technical Report n° 10/82, Février 1983
- SKEI J.M. and PAVS P.E. (1979): Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian Fjord. Geochim. Cosmochi. Acta 43: 239-246

- SPENCER D.W. and SACHS P.L. (1970): Some aspects of the distribution, chemistry, and mineralogy of suspended matter in the Gulf of Marine. *Mar. Geol* 9: 117-136
- SPENCER D.W., BREWER P.G. and SACHS P.L. (1972): Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black. Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36: 71-86
- STONE A.T. (1983): The reduction and dissolution of Mn(III) and Mn(IV) oxides by organics. Report n° AC, 1, 1983, California. Institute Technology
- STUMM W. and MORGAN J.J. (1981): *Aquatic Chemistry: An Introduction emphasizing. Chemical Equilibria in Naturel water* 2° Ed. A Wiley-Interscience publication: JHON WILEY and SONS, 780 pages
- TEBO B.M. and EMERSON S. (1985): Effect of oxygen tension Mn(II) concentration, and temperature on the microbially catalyzed Mn(II) oxidation rate in a marine Fjord. *Appl. Environ. Microbiol* 50: 1268-1273

CHAPITRE II

LE MANGANESE DANS UNE MATRICE SALINE:

MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE

Une information correcte sur les concentrations et les répartitions des éléments traces dans les eaux de mer est indispensable pour comprendre les évolutions géochimiques ou pour estimer les apports anthropiques au milieu naturel.

On considérait, jusqu'à ces dernières années, que, contrairement aux autres paramètres océaniques, les traces métalliques présentaient une distribution spatio-temporelle fortement erratique. Or depuis 1975 de nouvelles techniques de travail se sont développées, conduisant en particulier à abaisser les seuils de détection d'un facteur 100 à 1000 (AMINOT et al, 1983). La réduction des effets de contamination au niveau de l'échantillonnage et de l'analyse d'une part, l'utilisation d'une technique instrumentale de plus en plus raffinée d'autre part, contribuent chaque année à cette évolution.

Dans l'éventail des méthodes instrumentales d'analyse utilisées à ce jour - qu'elles soient électrochimiques (polagraphie), isotopiques, radiochimiques ou spectroscopiques (émission, absorption ou fluorescence) - l'absorption atomique en atomiseur de graphite (G.F.A.A.S.) couplée à une préconcentration est la technique la plus répandue pour le dosage du manganèse (STURGEON et al, 1980 ; STATHAM, 1985 ; TOMINAGA et al, 1985). Les procédés de préconcentration diffèrent par contre suivant les auteurs: TOYOTA et al.,(1982) développent une méthode par coprécipitation avec l'hydroxyde de lanthane en milieu basique (pH = 8-9), ce coprécipitant ayant été choisi pour sa faible solubilité et sa capacité à donner des flocculats aisément filtrables. Cette méthode de séparation est cependant critiquée par DANIELSSON et al.,(1978) pour qui l'introduction du réactif va conduire à d'importants effets de matrice lors du dosage final et nuire ainsi à la précision. Nous avons donc pour notre part choisi de tester deux autres

procédés de pré-concentration de métaux trace: l'extraction par solvant et la séparation chromatographique.

I) L'EXTRACTION PAR SOLVANT

1) Le procédé

Ce procédé de pré-concentration est basé sur le principe d'une séparation de type liquide-liquide. Grâce à leur caractère ionique, les sels métalliques sont en effet plus solubles en milieu aqueux qu'en milieu organique. Le passage de l'état ionique d'un élément trace dans l'eau de mer à un état non chargé par chélation à l'aide de ligands organiques favorise donc son transfert dans un solvant organique. Comme les complexes formés peuvent être peu stables dans la phase organique où ils migrent (DANIELSSON et al, 1978), certains auteurs proposent, après récupération de la phase organique, une extraction en retour à l'aide d'une solution aqueuse acidifiée. Dans ces conditions, cette double extraction conduit à un échantillon où la concentration de l'élément est multipliée environ d'un facteur 50 par rapport à l'eau de mer initiale et où l'effet de matrice est moins à craindre au moment du dosage par absorption atomique. Il apparait, à partir des données bibliographiques, que l'utilisation de l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (A.P.D.C) ou celle de la 8 hydroxyquinoline (LANDING et al, 1980) comme agents complexants soit la plus fréquente. La méthyl isobutyl cétone (M.I.B.K) (JAN et al, 1978; STURGEON et al, 1980) ou le chloroforme (BRULAND et al, 1979) (bien que l'usage de ce dernier, entraînant également les ions Cl^- et provoquant un effet de matrice, soit contreversé) sont généralement choisis comme solvants organiques. L'extraction en retour, quant à elle, est réalisée soit avec l'acide nitrique (STURGEON et al, 1980), soit avec le dithiocarbamate mercurique (LO et al, 1982)

Nous nous sommes pour notre part, inspirés de la technique préconisée par DANIELSSON et al. (1978), puis reprise par RASMUSSEN (1981). Nous la décrivons en détail dans l'annexe I.

Le mélange en proportions égales d'A.P.D.C. et de diéthyl dithiocarbamate d'ammonium (D.D.D.C.) possédant, par effet synergique, un pouvoir chélatant particulièrement efficace (KINRADE et al, 1974), est utilisé

pour complexer l'ion Mn^{++} à pH 4-5. Le complexe formé est extrait par le fréon (1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane) choisi pour sa très faible solubilité dans l'eau de mer, son aptitude à se séparer rapidement de la phase aqueuse après agitation et pour sa grande pureté en métaux-traces, même en qualité technique. Deux extractions sont successivement faites, les extraits réunis et soumis à leur tour à une double extraction par une solution aqueuse d'acide nitrique. Les nouveaux extraits sont évaporés à sec dans des béchers en téflon pour éliminer l'excès d'acidité et les résidus solides repris par une quantité précise d'eau ultra-pure. La solution finale est alors soumise à l'analyse par absorption atomique. Le facteur de concentration obtenu avec les quantités traitées est d'environ 35. Des blancs analytiques sont évidemment réalisés parallèlement à partir de la solution complexante.

2) Résultats

Le tableau II-1 fournit les teneurs trouvées et les rendements obtenus après des ajouts de manganèse à deux eaux de mer différentes.

Eau de Mer $\mu\text{g Mn/l}$	Avec ajout de 2 $\mu\text{g Mn/l}$	% retrouvé	Avec ajout de 10 $\mu\text{g Mn/l}$	% retrouvé
2.35	4.22	98 %	9.64	78 %
1.98	4.10	103 %	9.45	79 %
2.18	3.84	92 %	9.78	80 %

2.57	4.14	91 %	9.58	76 %
2.62	3.94	85 %	10.25	81 %
2.35	4.08	94 %	9.82	80 %

TABEAU II-1

Rendements obtenus par extraction avec l'A.P.D.C,
le D.D.D.C. et le fréon après ajouts de manganèse
à deux eaux de mer différentes.

Nous observons que seulement 95% du manganèse est en moyenne retrouvé dans le cas où l'ajout est faible (2 µg/l) et que cette proportion diminue encore avec des ajouts plus importants. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : une mauvaise récupération de la phase aqueuse lors des extractions en retour, une cinétique lente de cette extraction déjà signalée par LO et al., (1982). STATHAM (1985) indique par ailleurs que si les séparations des phases lors de l'extraction par le fréon sont faciles avec des eaux océaniques, elles peuvent devenir moins efficaces avec des eaux estuariennes ou côtières. Or ces eaux constituent nos échantillons habituels.

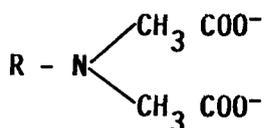
Ainsi la qualité insuffisante des résultats obtenus jointe à la complexité du protocole d'analyse (complexité que reflète les teneurs élevées trouvées pour les blancs analytiques: respectivement 0.32 et 0.29 µg de Mn/l pour l'exemple donné tableau II-1) nous ont conduit à étudier une autre technique de pré-concentration.

II) SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE SUR RESINE

Les métaux traces peuvent être concentrés par adsorption soit sur des résines cationiques à caractère acide fort, soit sur des résines chélatantes. Nous avons choisi, avec la Chelex 100, ce dernier type de résine pour ses nombreuses applications dans le domaine de l'eau de mer. Forme purifiée de l'ancienne résine DOWEX A1 étudiée par ROSSET (1966), la résine Chelex 100 a été initialement utilisée par RILEY et TAYLOR (1968) puis par DAVEY et al., (1970). FLORENCE et al., (1975) et plus récemment STURGEON et al., (1980), RASMUSSEN (1981) et KINGSTON et al., (1983) ont à leur tour, développé avec cette résine de nouvelles techniques de pré-concentration.

1) Description de la résine

La Chelex 100 possède comme squelette macromoléculaire un copolymère styrène divinylbenzène symbolisé ci-contre par R.



Les groupements fonctionnels sont des ions aminodiacétate dont le caractère basique confère à la résine un pouvoir échangeur cationique plus ou moins marqué selon le cation à des pH < 4. Pour des pH > 4-5, ces groupements chélatent fortement les ions métalliques de transition libres ou même liés à la plupart des agents chélatants naturels existant dans l'eau de mer (KINGSTON et al, 1978). Ce faisant, ils libèrent dans la solution le cation fixé initialement sur la résine. La valeur de la constante d'échange de ces ions résultera, pour l'essentiel, de la différence de stabilité entre le complexe initial et le complexe formé et non de la variation de la pression de gonflement de la résine ou de la formation éventuelle de paires d'ions. Par contre les métaux présents dans les colloïdes ne sont pas échangeables par la résine Chélex. Il conviendra donc de détruire dans un premier temps ces colloïdes par mise en milieu acide et irradiation U.V. pour pouvoir piéger ces métaux.

2) Conditions optimales d'utilisation

Pour définir les conditions optimales de fixation, nous avons effectué une étude préliminaire sur la Chélex 100. Sa capacité d'échange est relativement faible (0,4 équivalent par litre de résine humide). Les éléments majeurs, calcium et magnésium contenus dans l'eau de mer, sont donc, en occupant de nombreux sites, susceptibles de gêner la fixation du manganèse. D'ailleurs LEYDON et UNDERWOOD (1964) pour les ions alcalino-terreux, SIDES et KENNER (1966) pour les ions métalliques de transition ont établi que les coefficients de distribution sont voisins pour certains de ces ions et augmentent avec le pH jusqu'à pH = 4 - 5.

Afin de fixer sélectivement le manganèse, il fallait donc introduire un agent complexant susceptible d'entrer en compétition avec les groupements chélateurs de la résine pour les éléments majeurs. Cet agent doit être lui-même très pur pour que le blanc analytique reste faible, et être éliminé facilement de la résine avant l'élution pour ne pas venir gêner le dosage de l'élément lors de l'analyse par G.F.A.A.S.

KINGSTON et al.,(1978) proposent l'acétate d'ammonium ou le nitrate d'ammonium comme agents potentiels susceptibles de ne pas éluer le manganèse dans les conditions opératoires. Nous avons choisi d'utiliser l'acétate d'ammonium, meilleur éluant des ions calcium et magnésium. Les résultats obtenus après passage d'une eau de mer sur trois résines, puis éluations

Eléments	Eau de Mer analysée (mg/l)	Eluat acide ($\mu\text{g/l}$)	Moyenne déduite ($\mu\text{g/l}$)
Mn	1.4×10^{-3}	1.4	$1,37 \pm 0,05$
		1.4	
		1.3	
Na	11000	10	9 ± 3
		12	
		5	
Mg	1200	13	10 ± 2
		7	
		10	
Ca	380	150	107 ± 42
		120	
		50	

TABLEAU II-2

Résultats du dosage de quelques éléments avant passage sur résine et après élution à l'acide nitrique

successives à l'acétate d'ammonium et à l'acide nitrique montrent (tableau II-2) que si la teneur en alcalino-terreux reste environ 65 fois supérieure à celle du manganèse, les rapports $|Mn|/|Ca|$ et $|Mn|/|Mg|$ ont été respectivement multipliés par 3400 et 120 000. L'utilisation d'acétate d'ammonium facilite donc la fixation du manganèse sur la résine et permet, en limitant l'effet de matrice, un meilleur dosage de cet élément par G.F.A.A.S.

Nous avons ensuite recherché le volume d'acide nitrique nécessaire pour assurer l'élution quantitative du manganèse retenu sur la Chélex: la figure II-1 montre ainsi que, pour un volume de résine Chélex humide voisin de 6 ml et pour des échantillons de 100 ml d'eau ultrapure ou d'eau de mer dopés avec $2 \mu\text{g/l}$ de manganèse, 25 ml d'une solution d'acide nitrique 2,5 M sont nécessaires pour l'élution quantitative de cet élément.

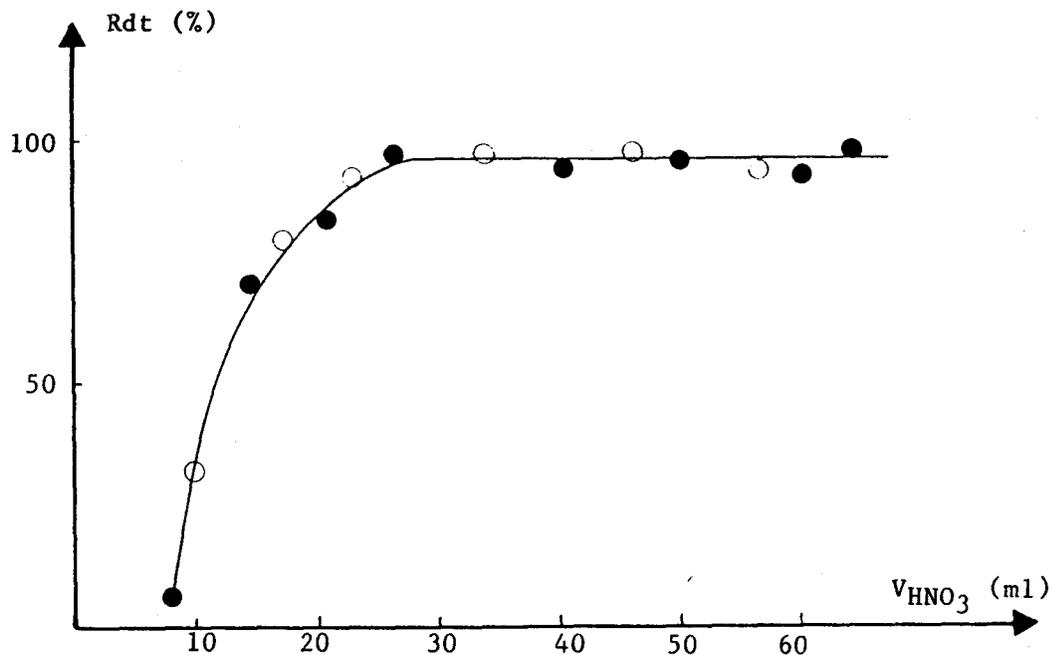


FIGURE II-1

Elution du manganèse en fonction du volume d'éluant acide (2,5M)

○ Eau milli Q , ● Eau de mer

Nous avons enfin précisé la valeur minimum du pH de la solution à percoler sur la résine afin que tout le manganèse soit effectivement fixé. Les résultats obtenus diffèrent (Figure II-2) selon que l'ajout de manganèse est effectué dans l'eau ultra-pure (un pH = 2 est alors nécessaire) ou dans l'eau de mer (le pH doit être supérieur à 5). CHENG et al. (1985) avaient déjà observé ce phénomène sans l'expliquer. Nous pensons, pour notre part, qu'il résulte de la conjonction de 3 paramètres: force ionique de la solution, caractère basique de la résine, et pK du chélate formé: pour des pH > 5, la résine est sous forme ammonium. L'ion NH_4^+ , volumineux, s'échange avec le manganèse pour donner le complexe attendu. Mais plus le pH diminue, plus l'ion H^+ , de petite taille, se substitue à NH_4^+ pour former avec le groupement fonctionnel de la résine une paire d'ions. La formation du chélate doit entrer alors en compétition avec la dissociation de cette paire d'ions, elle-même sous l'influence de la constante diélectrique. Or lorsque la force ionique μ de la solution percolée croît (eau milli-Q $\mu = 0$; eau de mer $\mu = 0,72$), la constante diélectrique dans le réseau hydrocarboné de la résine diminue, ce qui a pour effet de renforcer les paires d'ions constitués par les groupements fonctionnels et l'ion échangeable et de compliquer alors la fixation du manganèse, qui est l'un des métaux de transition les plus faiblement chélatés

par la résine Chélex. Cette compétition au niveau des ions amido-diacétate de la résine devrait donc disparaître si le pK du complexe susceptible d'être formé devient plus grand. Or CHENG et al. (1985) constatent effectivement que la force ionique de la solution n'influe pas sur la fixation de Cu^{++} , réputé être un complexant fort.

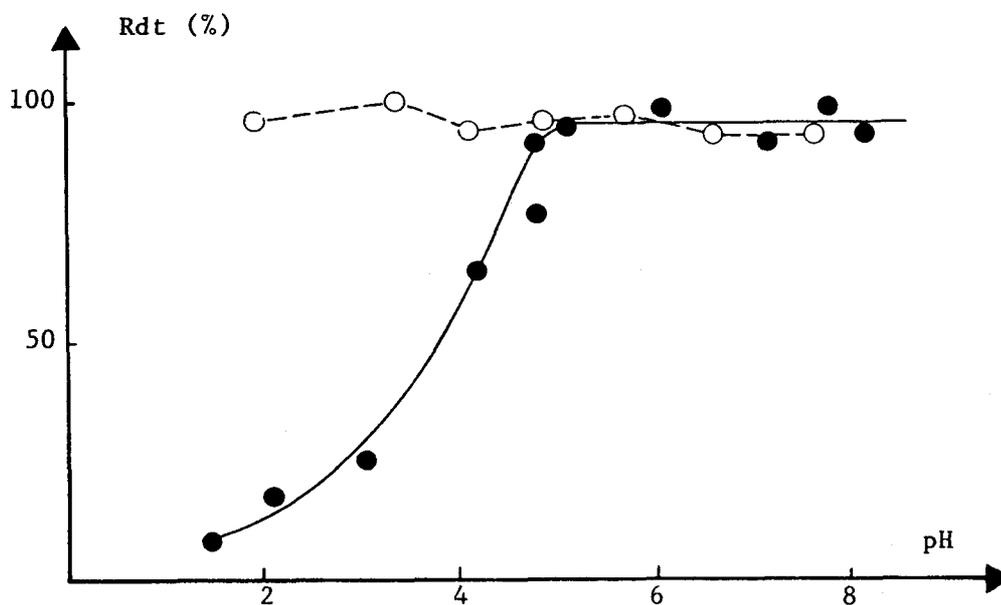


FIGURE II-2

Elution du manganèse en fonction du pH
○ Eau MilliQ , ● Eau de mer

Ayant donc établi qu'un pH de 5 était au moins nécessaire pour la fixation du manganèse sur la résine, nous avons mis au point un protocole d'analyse que nous décrivons en annexe II. Les différentes phases en sont :

- le conditionnement de la résine, phase pendant laquelle sa mise sous forme ionique entraîne son gonflement
- le passage de l'échantillon tamponné par une solution d'acétate d'ammonium

- l'éluion sélective des cations majeurs par l'acétate d'ammonium suivie d'un rinçage à l'eau milli-Q pour éviter une neutralisation partielle de l'acide introduit dans l'étape suivante
- l'éluion du manganèse par une solution acide
- l'évaporation à sec de l'éluat et sa reprise par un petit volume d'eau.

Le coefficient de pré-concentration est le rapport de la masse de ce volume sur celle de l'échantillon traité.

3) Résultats

Nous avons reporté dans le tableau III-3, les résultats obtenus après des ajouts de manganèse dans 2 eaux de mer différentes. La corrélation entre le manganèse trouvé (essai A) et celui attendu (soit Mn contenu initialement dans l'eau de mer + ajout) est tout à fait satisfaisante,

Essais	Pré-concentration	Ajout (µg/l)	Attendu (µg/l)	Trouvé (µg/l)	Rendement
A pH = 5,1	9,87	0	-	0,46	-
	8,88	1,65	2,11	2,08	98 %
	12,58	3,01	3,47	3,46	100 %
	8,96	3,18	3,65	3,51	96 %
	8,86	5,25	5,71	5,91	104 %
A pH = 5,2	10,08	0	-	6,51	-
	9,87	2,34	8,55	9,13	112 %
	8,87	2,34	8,85	9,01	107 %
B pH = 5,3	5,64	0	-	5,57	-
	6,00	2,98	8,55	8,64	103 %
	5,65	2,98	8,55	8,44	96 %

TABLEAU II-3

Résultats du dosage de deux eaux de mer (A et B) et rendements exprimés en pourcentage sur les ajouts de manganèse

le coefficient directeur de la droite obtenue (Figure II-3) étant très proche de 1 ($0,99 \pm 0,03$; $r^2 = 0,99$). D'autre part la détermination de la teneur en manganèse sur une eau de mer chargée (essai B) donne une reproductibilité de $\pm 8\%$.

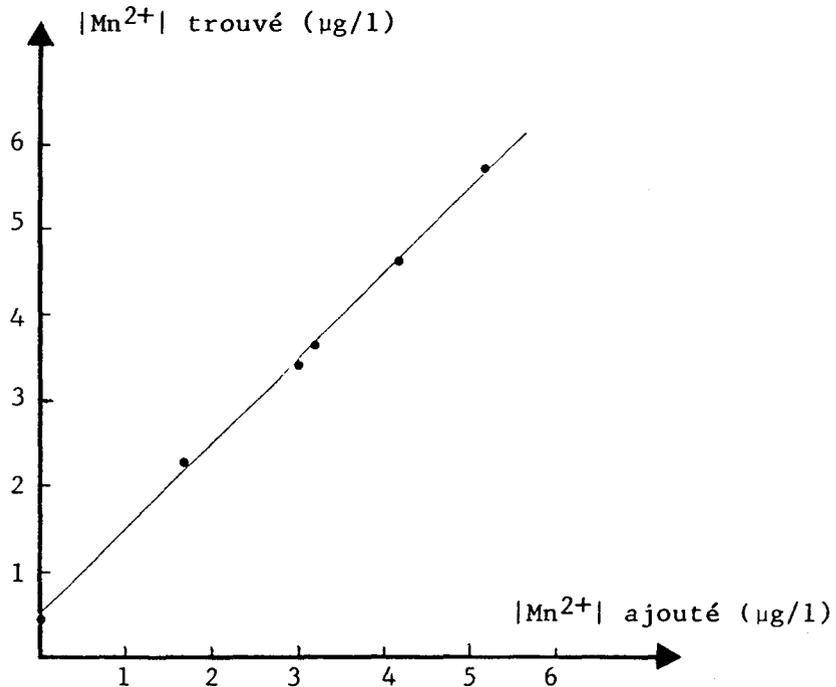


FIGURE II-3

Concentration en manganèse mesurée en fonction de la concentration ajoutée

L'analyse des traces de manganèse dans l'eau de mer apparaît donc fiable. Les ajouts sont retrouvés de façon plus quantitative que par extraction. Les blancs analytiques sont plus faibles (0,04, 0,03 et 0,12 µg/l dans le cas des expériences A et B), les manipulations et transvasements étant ici bien moins nombreux que par la méthode d'extraction. Par contre, même si l'utilisation de la pompe péristaltique multi-canaux permet le traitement simultané de plusieurs échantillons, cette technique requiert un minimum de 48 heures. Aussi nous sommes nous orientés vers une méthode de dosage plus rapide: le dosage direct du Mn dans l'eau de mer par absorption atomique.

III) ANALYSE DIRECTE PAR SPECTROMETRE D'ABSORPTION ATOMIQUE

L'absorption atomique est l'une des méthodes d'analyse de métaux traces les plus répandues. Technique légère pour un laboratoire au niveau de l'acquisition, de l'implantation et du fonctionnement, elle présente de plus l'avantage d'être suffisamment sensible pour autoriser - dans quelques cas favorables et sous certaines conditions - l'analyse directe sans pré-concentration des eaux de mer. Les travaux importants de HOENIG (1980, 1982, 1984, 1988) font le point sur les développements récents de cette méthode, les performances et ses limitations.

1) Rappels théoriques

Un atome soumis, dans son état fondamental, à un rayonnement de longueur d'onde λ bien choisie peut absorber cette lumière incidente et passer à un état excité. La quantité de lumière ainsi absorbée croît avec l'importance du nombre d'atomes présents dans le nuage. La mesure de l'absorbance A permet donc d'effectuer une détermination quantitative de l'élément étudié. La relation entre A et la concentration C recherchée est définie par la fonction analytique $A = f(C)$ dérivée de la loi de BEER-LAMBERT et déterminée à partir de mesures réalisées sur plusieurs solutions étalons. Ces mesures, dont la précision est définie être égale à trois fois la déviation standard, sont réalisées dans des conditions opératoires bien définies après s'être assuré de la sensibilité de la méthode. Cette sensibilité correspond à la masse caractéristique m_0 de l'élément qui génère une absorption de 1% (soit une absorbance de 0,0044).

La formation du nuage d'atomes a été pendant longtemps assurée par un dispositif de flamme. Depuis environ 20 ans, on préfère utiliser une nacelle de graphite chauffée électriquement dans laquelle est introduit l'échantillon. Cette technique - dite de l'absorption atomique sans flamme - permet d'utiliser des échantillons de très faible volume tout en permettant d'atteindre des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ nettement plus faibles que celles atteintes avec une flamme comme le montre le tableau II-4. Deux autres avantages peuvent être attendus :

- d'une part la programmation de la montée en température du four en graphite est susceptible de permettre l'élimination de composants de la matrice avant l'atomisation de l'élément et pourra de ce fait, limiter les risques d'interférences

Sensibilité (Absorbance de 0,0044)				
Eléments	(nm)	Fente (nm)	Flamme (mg/l)	Four (µg/l)*
Al	309,3	0,7	1,0	1,2
Ba	553,6	0,2	0,40	10
Ca	422,7	0,7	0,08	0,5
Cd	229	0,7	0,03	0,09
Co	240,7	0,2	0,15	2,4
Ca	357,9	0,7	0,10	0,60
Cu	324,8	0,7	0,09	1
Fe	248,3	0,2	0,12	0,37
K	766,5	2,0	0,04	0,24
Mg	285,2	0,7	0,01	0,04
Mn	279,5	0,2	0,06	0,44
Na	589,0	0,7	0,02	0,16
Ni	232,0	0,2	0,15	3,5
Pb	283,3	0,7	0,50	2
V	318,4	0,7	1,75	10
Zn	213,9	0,7	0,02	0,13

* Echantillon 20 µl

TABLEAU II-4

Sensibilité de quelques éléments d'après PERKIN ELMER

- d'autre part les atomes qui échappaient au dosage en s'associant aux composés fortement actifs de la flamme (O_2 , radicaux hydroxyde...) seront détectés en l'absence de flamme, l'atomisation dans le four se faisant en présence de gaz inerte.

2) Les problèmes analytiques

Les aptitudes et les possibilités analytiques du four à tube de graphite - plus précisément appelé atomiseur électrothermique - ont fait l'objet de nombreux travaux. HOENIG et WOLLAST (1984) soulignent en particulier que le principe même de l'atomiseur - où la vaporisation de l'échantillon, l'atomisation de l'analyte et sa mesure se font quasi-simultanément - est responsable de la majeure partie des interactions se traduisant soit par des phénomènes d'absorption du fond spectral, soit par la modification de l'allure du signal atomique d'absorption par la présence de la matrice. Les auteurs rappellent d'autre part que les conditions isothermes qui doivent être assurées à la fois dans le temps et sur l'ensemble du tube graphite ne le sont généralement pas, bien qu'elles soient indispensables au développement correct du signal d'absorption.

Des progrès récents dans l'instrumentation ont contribué à minimiser ces derniers problèmes: ainsi, des vitesses de chauffage très élevées nécessaires pour atteindre plus rapidement les conditions isothermes dans l'atomiseur sont maintenant rendues possibles et les spectromètres sont devenus assez performants pour s'adapter à la vitesse nécessaire de lecture des signaux. De même les conditions isothermes dans l'espace sont mieux réalisées grâce à l'introduction dans le tube d'une plateforme usinée en graphite, imaginée par L'VOV (1978): le contact minime entre cette plateforme et le tube (Figure II-4) fait que l'énergie qu'elle reçoit est essentiellement radiative. Sa température sera donc inférieure à celle de son environnement (le tube) ce qui évitera, après atomisation, les phénomènes de recondensation. De plus, dans le cas d'une analyse d'eau de mer, les halogénures de l'analyte qui étaient prématurément volatilisés sous forme moléculaire en l'absence de plateforme vont se trouver à présent dissociés puisque l'environnement est à plus haute température. Notons enfin que ces plateformes, en graphite pyrolytique massif, sont pratiquement inaltérables par les échantillons corrosifs introduits par l'injecteur automatique et contribuent à accroître la durée de vie du tube.

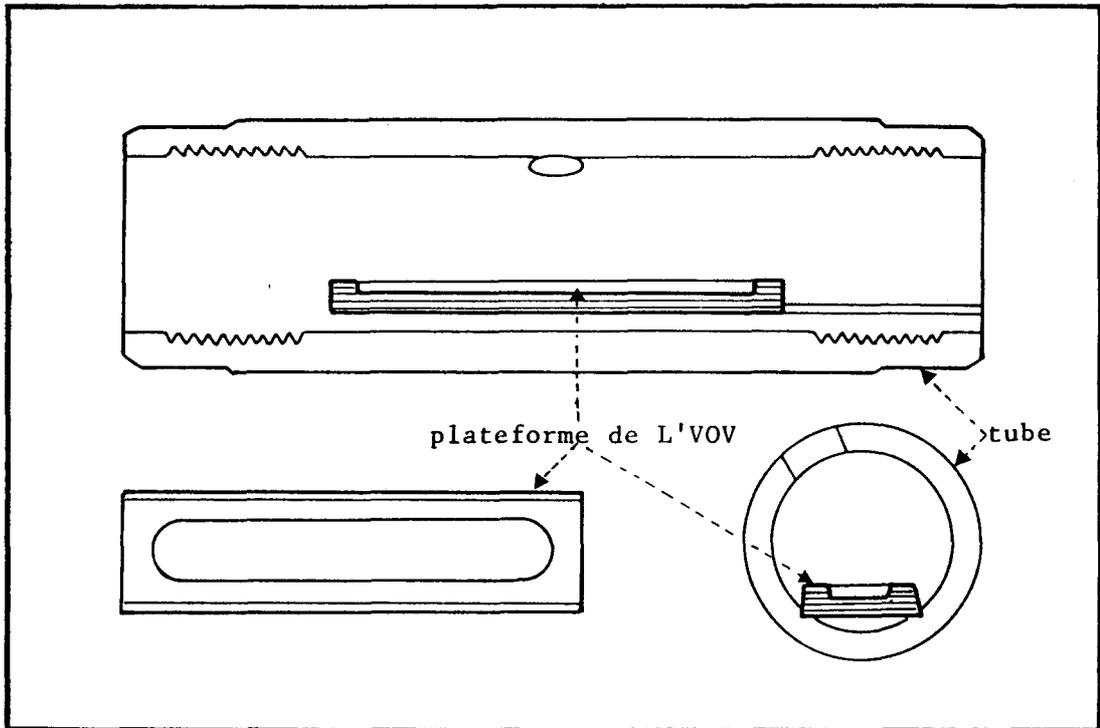


FIGURE II-4

Schéma d'un tube équipé d'une plateforme de L'VOV

Les phénomènes liés à la présence de la matrice (le rapport masse matrice/analyte est, rappelons le, de l'ordre de 10^9) constituent par contre des sources de perturbation plus difficilement contournables. On a coutume de distinguer (HOENIG, 1984) les interactions spectrales qui résultent d'une mauvaise réception des signaux recherchés, des interactions non spectrales qui affectent directement le signal.

Les premières se résument au bruit de fond spectral provoqué par l'absorption moléculaire ou par la dispersion de la lumière par des composés de la matrice non dissociés. Elles provoquent une translation simple de la droite d'étalonnage et peuvent être partiellement compensées par l'emploi d'un correcteur de fond à source continue (lampe au deuterium).

Les secondes vont modifier la pente de la droite d'étalonnage. Elles résultent de l'influence de la matrice sur l'analyte soit dans la phase vapeur, soit avant qu'il ne quitte la surface de l'atomiseur.

Les interactions en phase vapeur sont liées à la formation d'halogénures métalliques. Le métal échappe alors à la mesure puisque le correcteur de bruit de fond corrige le signal en tant qu'absorption moléculaire. Nous avons vu précédemment que l'emploi de la plateforme de L'VOV facilitait, grâce à l'environnement plus chaud du support d'atomisation, la dissociation de ces sels.

Les autres interactions, qui affectent l'analyte lors de son atomisation, sont complexes. Certaines résultent de l'état de surface du graphite, la diffusion de l'échantillon dans les pores entraînant un ralentissement de la vaporisation de l'analyte. L'utilisation de graphite pyrolytique, ou la mise en oeuvre d'autres types de recouvrement (carbures) ont permis de remédier à ces défauts. Par contre l'occlusion plus ou moins importante exercée par la matrice sur l'analyte influence la vitesse d'apparition de sa vapeur atomique - voire provoque une volatilisation incomplète, et occasionne donc un signal d'absorbance défectueux. Un progrès considérable a pu être apporté dans ce cas par la technique dite de la modification de matrice dont EDIGER (1974) fut un précurseur. Elle consiste à introduire dans l'échantillon à analyser une ou plusieurs espèces chimiques qui vont provoquer des changements dans les processus de pyrolyse ou d'atomisation. Leur rôle peut être variable:

- soit augmenter la volatilité de la matrice pour l'éliminer avant l'atomisation de l'analyte. C'est par exemple le rôle de NH_4NO_3 vis à vis de l'eau de mer (Mc ARTHUR, 1977).
- soit réduire la volatilité de l'analyte par formation de composés plus réfractaires. Ceci a pour effet d'appliquer des températures de pyrolyse plus élevées assurant une meilleure élimination de la matrice. Les phosphates permettent ainsi l'obtention de formes moins volatiles du cadmium (CZOBNIK, 1977).
- soit abaisser la température d'atomisation de l'analyte dans le cas où il y a volatilité simultanée avec la matrice. C'est le cas de l'acide ascorbique vis à vis du cadmium dans l'eau de mer (HOENIG et WOLLAST, 1982).

En conclusion, le problème d'analyse proposé dans ce chapitre - le dosage direct du manganèse dans l'eau de mer par G.F.A.A.S. - apparaît ne pouvoir être résolu avec le maximum de fiabilité et de sensibilité que par l'utilisation combinée d'une plateforme de L'VOV et d'un modificateur de matrice.

3) Dosage du manganèse dans l'eau de mer

La détermination directe du manganèse dans l'eau de mer a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. Il apparaît à la lecture des publications que cette analyse est délicate et le fait que plusieurs solutions aient été successivement tentées, témoigne de la difficulté d'obtenir des résultats fiables.

Les premières recherches ont été réalisées dès 1972 par SEGAR et GONZALES. Une covolatilisation du manganèse avec la matrice est alors observée. Plus tard, EDIGER et al., (1974) attribuent l'atténuation trouvée sur le signal du manganèse à une interférence chimique avec la matrice durant l'atomisation et ils proposent en conséquence de mener aussi loin que possible l'étape de pyrolyse. Mc ARTHUR (1977) utilise NH_4NO_3 comme modificateur de matrice et constate encore une influence résiduelle de la matrice, variable selon l'âge du tube si l'étape de pyrolyse est effectuée trop rapidement. La sensibilité atteinte par cet auteur est de 0,01 à 0,02 ng pour 1% d'absorbance, la limite de détection de 0,04 $\mu\text{g/l}$ et la précision de 5% pour des échantillons concentrés (entre 30 et 150 $\mu\text{g/l}$). Pourtant KINGSTON et al., (1978) échouent avec cette même technique sur des solutions plus diluées et ils se reportent sur l'extraction par résine Chelex. MONTGOMERY et PETERSON (1980) constatent, quant à eux, que les tubes pyrolytiques sont très rapidement détériorés par le mélange eau de mer - nitrate d'ammonium.

D'autres auteurs ont par la suite testé de nouveaux modificateurs. Ainsi HYDES (1980) trouve que l'addition de 1% d'acide ascorbique accroît la sensibilité dans les échantillons analysés et permet d'éviter les pertes non négligeables de Mn qu'il constate entre 600 et 900°C. TOMINAGA et al., (1985) utilisent aussi cet acide sous forme plus concentrée (5%) et ont des résultats en bon accord avec ceux obtenus par la méthode des

additions standards. La limite de détection est alors de 0,11 µg/l, la déviation standard de 12%, les concentrations mesurées en manganèse étant supérieures à 2 µg/l.

Pour notre part, les essais que nous avons fait avec ces différents modificateurs sur des solutions plus faiblement concentrées en manganèse (environ 1 µg/l) n'ont pu permettre d'aboutir à des résultats fiables. Nous avons alors choisi d'utiliser un modificateur proposé plus récemment: le platine à l'état de valence IV.

En effet, WEIBUST et al., (1981) dans le cas du tellure, puis YIN FANG et al., (1985), dans celui de l'arsenic mettaient en évidence l'effet du platine IV sur les températures de calcination élevées qu'il devenait possible d'atteindre sans perte de l'élément et sur l'accroissement de sensibilité qui en résultait lors des dosages. CABON et al., (1986), notent aussi que l'introduction de platine IV à des concentrations particulièrement faibles comparées à celles couramment employées pour les autres modificateurs connus se traduit, pour une dizaine de métaux dont le manganèse, par une augmentation de la température maximum d'atomisation. Simultanément, les travaux de HOENIG (1986) concluent à l'absence de problèmes analytiques majeurs lors du dosage direct du manganèse dans l'eau de mer en présence de ce modificateur tant que les volumes échantillonnés restent faibles, c'est à dire tant que les concentrations sont supérieures à 0,5 µg/l. Nous avons donc cherché à optimiser notre appareillage selon le principe de cette technique.

a) L'appareillage

Le spectrophotomètre (P.E. 2380) est équipé d'un four graphite HGA 500, d'un passeur automatique d'échantillons (A S40) et d'une imprimante (P.R.S 10). La longueur d'onde de travail est de 279,5 nm, la fente de 0,2 nm. Un correcteur de bruit de fond (lampe au deuterium) est utilisé pour éliminer les absorbances non spécifiques. Nous utilisons évidemment des tubes munis de plateformes en graphite pyrolytique. Le modificateur de matrice est une solution à 0,1% de Pt IV introduite à raison de 1 volume pour 2 volumes d'échantillon. Celui-ci aura été préalablement acidifié à 0,2% par de l'acide nitrique Suprapur pour éviter les risques d'adsorption du métal analysé sur les parois des godets.

b) Température optimale de pyrolyse

Selon NAKAMARA et al., (1979), la majeure partie du chlorure de sodium présent dans l'eau de mer n'est évacuée de façon efficace que vers 950 °C. Nous avons nous-même constaté l'influence de la matrice jusqu'à des températures de pyrolyse supérieures: en mesurant les absorbances obtenues lors d'une atomisation fixée arbitrairement à 2500 °C après des pyrolyses faites à des températures différentes (Figure II-5), nous observons en effet que la lampe au deutérium ne corrige pas efficacement les absorptions non spécifiques si la pyrolyse est effectuée en dessous de 1200 °C car elles sont alors trop fortes (courbe 1). Cette difficulté à traiter un signal perturbé se fait, en l'absence d'effet Zeeman, chaque fois que la densité optique est inférieure à 0.6.

D'autre part, une atténuation du signal spécifique du manganèse est observé quand les pyrolyses sont faites à plus de 1200 °C (Figure II-5 courbe 2) sur des échantillons standards préparés à partir d'eau Miili-Q. Ceci ne peut évidemment pas être confirmé pour des échantillons d'eau de mer brute, sans modificateur, par suite du bruit de fond. Cependant, après addition d'un sel de platine IV, nous n'observons l'atténuation du signal que si la pyrolyse a été effectuée à plus de 1500 °C. Il semble donc que nous disposions, grâce au modificateur, d'une gamme de température (1200 °C - 1500 °C) satisfaisante pour effectuer la pyrolyse.

Nous avons en fait adopté 1500 °C comme température optimale. En effet, l'enregistrement de l'absorbance en fonction du temps durant l'atomisation met en évidence 1 ou 2 pics négatifs à côté du signal du manganèse (Figure IV-6). Ces pics sont attribuables soit à une absorption liée à la dispersion de la lumière incidente par des particules de la matrice qui sont entraînées, soit à une absorption moléculaire des sels non dissociés. Si on trouve effectivement, dans le cas où la pyrolyse est faite à 1100 °C, une forte influence de la matrice (2 pics), nous constatons que, même si la pyrolyse est effectuée à 1300 °C, cette influence subsiste (1 pic) bien qu'elle soit alors corrigée par le bruit de fond pour ne disparaître définitivement qu'à 1500 °C (pour un volume injecté de 10 µl).

c) Température d'atomisation

Le paramètre maintenu constant est la température de pyrolyse (1500 °C ou 1100 °C selon qu'il s'agisse d'eau de mer avec modificateur

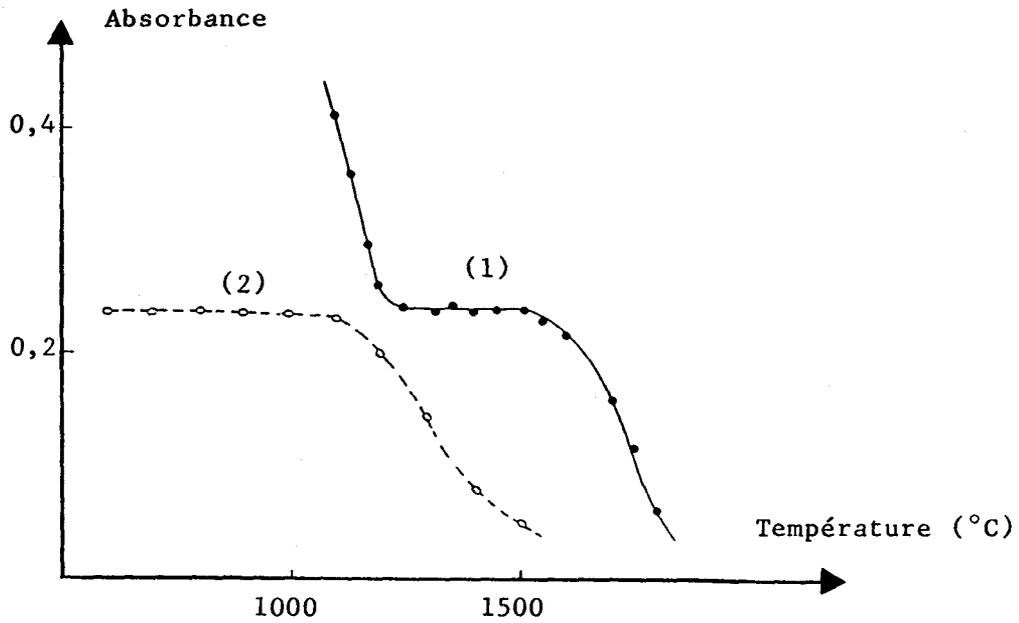


FIGURE II-5

Absorbance en fonction de la température de pyrolyse

- courbe (1): eau de mer + modificateur

- courbe (2): eau MilliQ sans modificateur

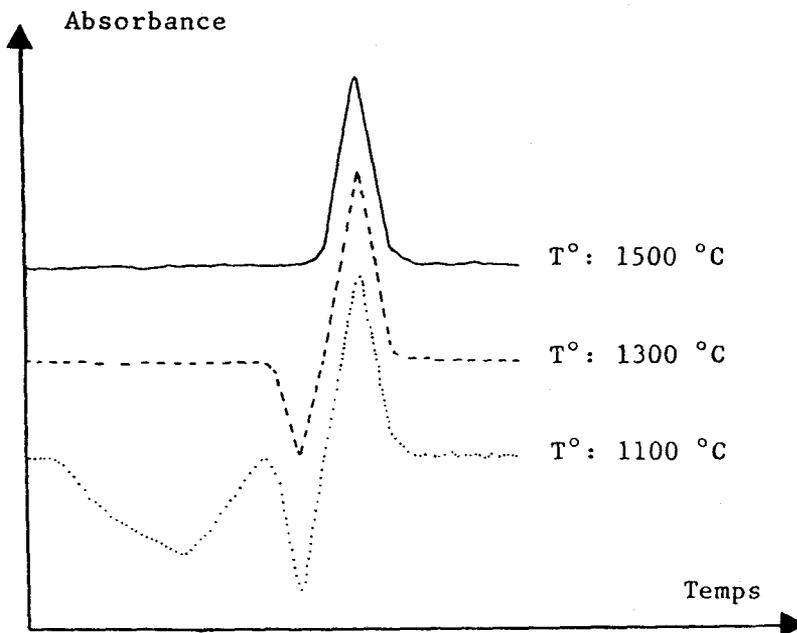


FIGURE II-6

Evolution du spectre d'absorbance
à différentes températures de pyrolyses

ou d'eau Milli-Q sans modificateur) et nous suivons l'évolution de l'absorbance en fonction de la température d'atomisation. Dans chaque cas, la montée de température entre la pyrolyse et l'atomisation est réalisée le plus rapidement possible (utilisation du mode MAX POWER du spectrophotomètre). En limitant ainsi la durée d'atomisation et en maintenant un palier court (5 s.) à la température choisie, on accroît alors la sensibilité du dosage. Cette sensibilité est améliorée en interrompant, quelques secondes avant l'atomisation, le balayage d'argon à l'intérieur du tube afin d'accroître le temps de résidence des atomes dans le volume d'analyse.

Dans ces conditions, nous observons sur la figure II-7 que la présence de platine IV provoque un accroissement de la température d'atomisation, ce qu'avait déjà montré CABON (1986) en décrivant l'évolution des massifs d'atomisation du plomb et du fer en fonction de la concentration de ce modificateur. Il apparaît qu'une température d'atomisation de 2600 °C sera nécessaire pour avoir une absorbance maximale, température que nous avons adoptée dans le programme électrothermique de l'analyse.

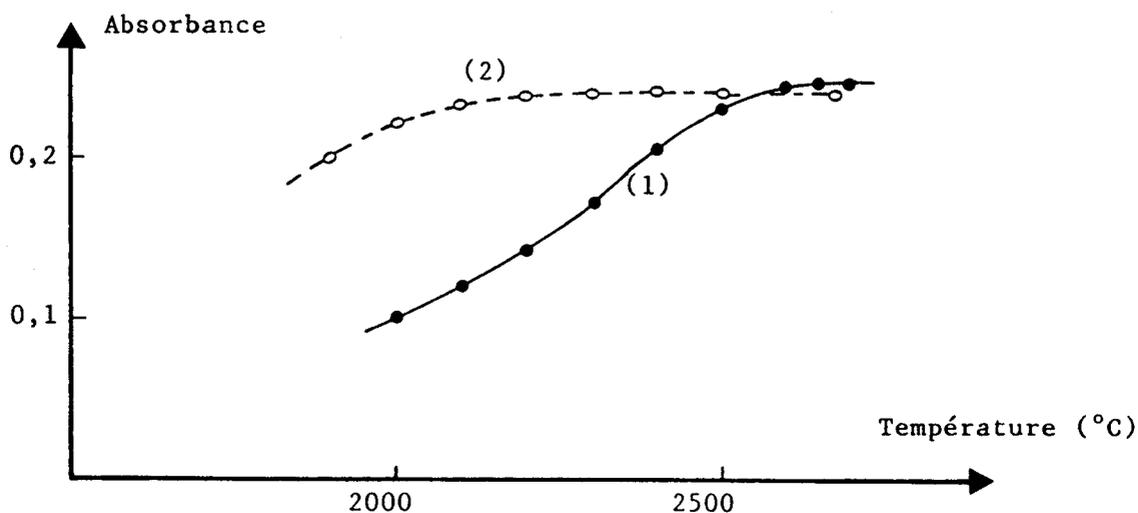


FIGURE II-7

Absorbance en fonction de la température d'atomisation

- courbe (1): eau de mer + modificateur

- courbe (2): eau MilliQ sans modificateur

d) Méthodologie et Résultats

Nous décrivons ici le programme électrothermique pour un four neuf (Tableau II-5, Figure II-8). Une montée initiale rapide en température (2 s) suivie d'un maintien isotherme à 120 °C a été préférée à une montée lente pour bien assurer l'évaporation de la solution. L'inertie thermique du four étant quasi-nulle, l'efficacité de cette opération est en effet tributaire de la mise en condition isotherme de la plateforme. Nous avons choisi d'opérer ensuite une calcination à 600 °C. En effet, le passage direct de l'étape de séchage (120 °C) à celle de pyrolyse (1500 °C) s'accompagne parfois d'étincelles qui laissent présager d'éventuelles pertes de matière et qui contribuent à affaiblir la reproductibilité des résultats. Enfin les étapes de pyrolyse et d'atomisation, déjà discutées, terminent le programme.

Pour des solutions peu chargées en manganèse ($|\text{Mn}| < 0.6 \mu\text{g/l}$), les volumes injectés doivent être plus importants, ce qui accroît le danger d'effet de matrice. Nous avons constaté qu'il était possible d'accroître jusqu'à 18 μl la prise d'échantillon à condition toutefois, de prolonger le maintien isotherme à 1500 °C, lors de la pyrolyse, jusqu'à 30 secondes pour obtenir des résultats fiables.

Le programme a été testé sur des échantillons tous acidifiés avec 0,2% d' HNO_3 Suprapur et contenant, dans le cas d'eau de mer, 250 ppm de Pt IV. Les signaux d'absorbance sont traités en mode hauteur de pic, technique généralement préférée au mode surface de pic lorsque les signaux sont faibles et proches des limites de la méthode.

Nous observons que:

- * l'absorbance est une fonction linéaire du volume injecté (Figure II-9) tant que celui-ci reste inférieur à 14 μl . Dans le cas où l'échantillon est de l'eau Milli-Q (courbe 1), on s'écarte de la linéarité pour des absorbances supérieures à 0,2 comme l'annonce le constructeur. Notons cependant que ce dernier obtient cette absorbance pour 0,38 ng de manganèse, soit avec une sensibilité inférieure à la nôtre (0,25 ng), cette différence devant être attribuable à la présence de la plateforme.

* Pour une eau de mer relativement concentrée en Mn (environ 6,9 $\mu\text{g}/\text{l}$) la déviation par rapport à la linéarité (Figure II-9 courbe 2) se produit pour des volumes injectés voisins, ce qui tend à prouver que l'effet de matrice est bien maîtrisé. Ceci se trouve confirmé en constatant que les évolutions des absorbances relatives au signal du manganèse corrigé du bruit de fond (Figure II-10 courbe 1) ou au bruit de fond lui-même (courbe 2) à partir d'eau de mer dopée au manganèse, sont tout à fait comparables.

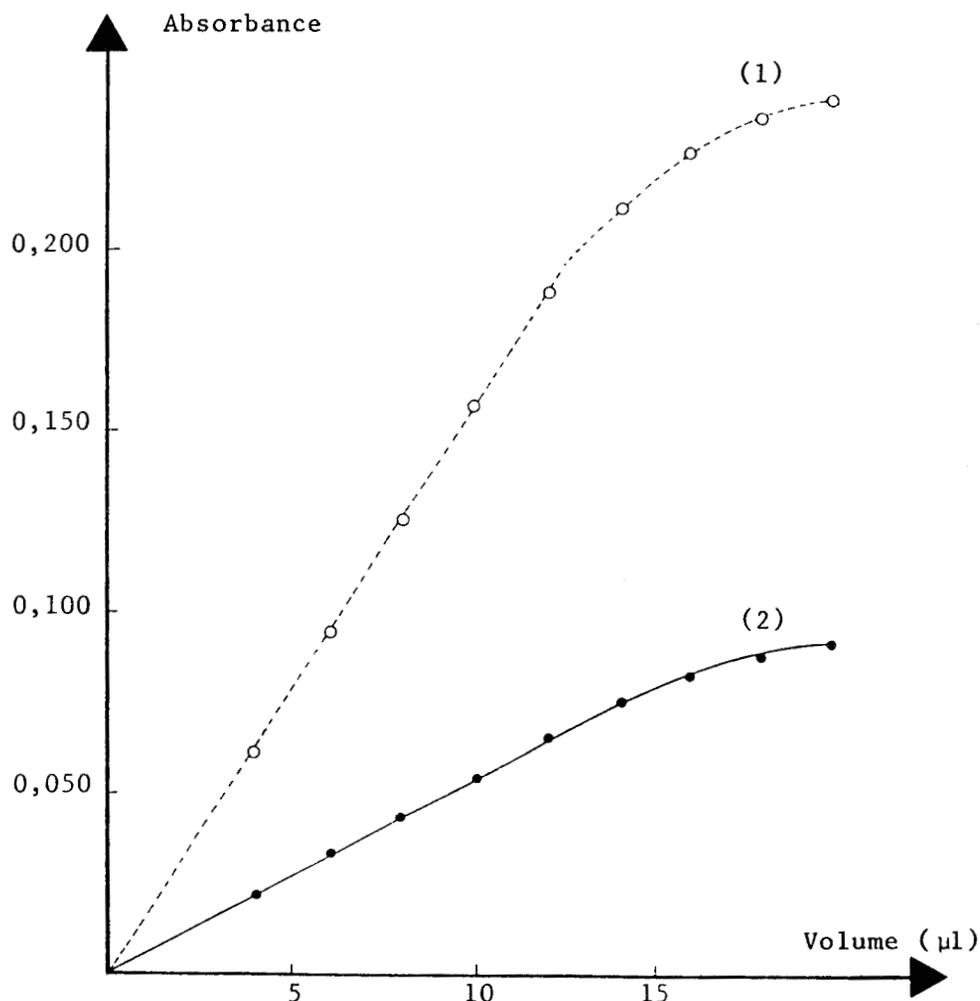


FIGURE II-9

Absorbance en fonction du volume injecté

- courbe (1): eau de mer

- courbe (2): eau MilliQ

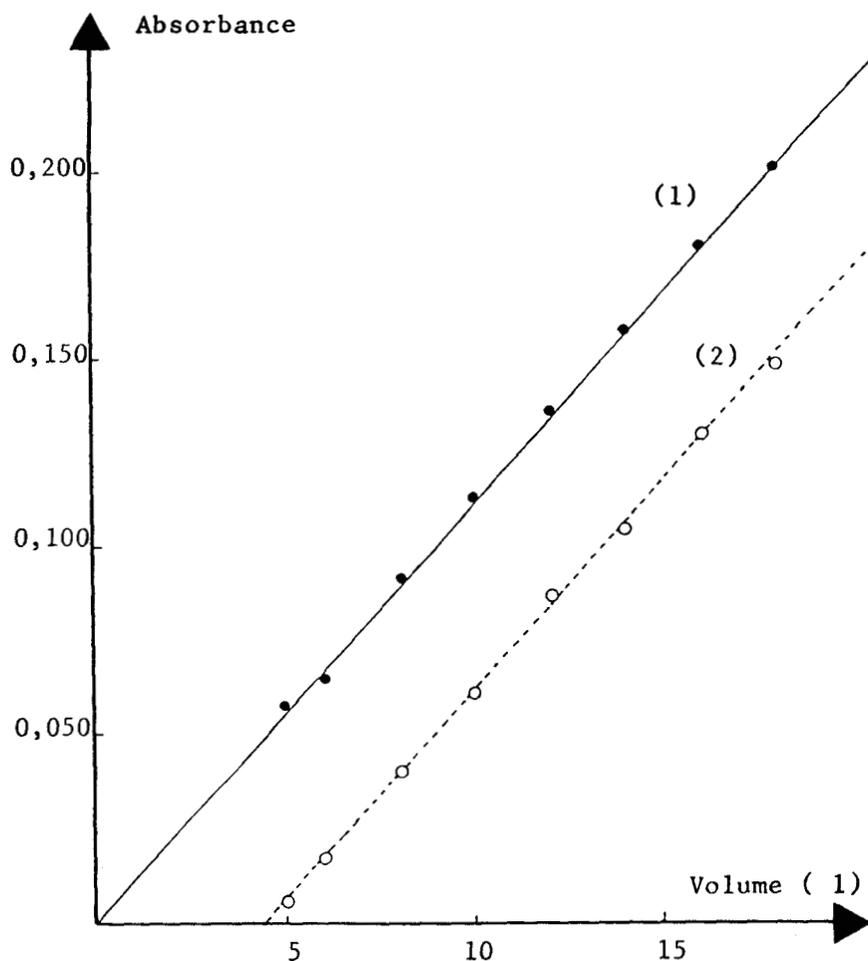


FIGURE II-10

Absorbance relative au manganèse et au bruit de fond
en fonction du volume injecté

- courbe (1): absorbance du manganèse
- courbe (2): bruit de fond

* Pour des ajouts inférieurs à 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ dans l'eau Milli-Q ou dans l'eau de mer, les coefficients directeurs des droites traduisant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Mn sont identiques (courbes 1 et 2 Figures II-11), l'ordonnée à l'origine de la droite 1 traduisant en fait la teneur initiale en Mn de l'eau de mer utilisée. L'eau de mer ne perturbant plus le dosage du manganèse avec les conditions opératoires choisies, on pourra donc utiliser des standards préparés à partir d'eau Milli-Q lors des dosages.

* le dosage reste très sensible à l'âge du four (Figure II-11 courbes 3 et 4) la sensibilité étant diminuée de moitié après environ 150 utilisations du four. Cette observation nous a conduit à répéter l'opération de standardisation tous les 3 dosages.

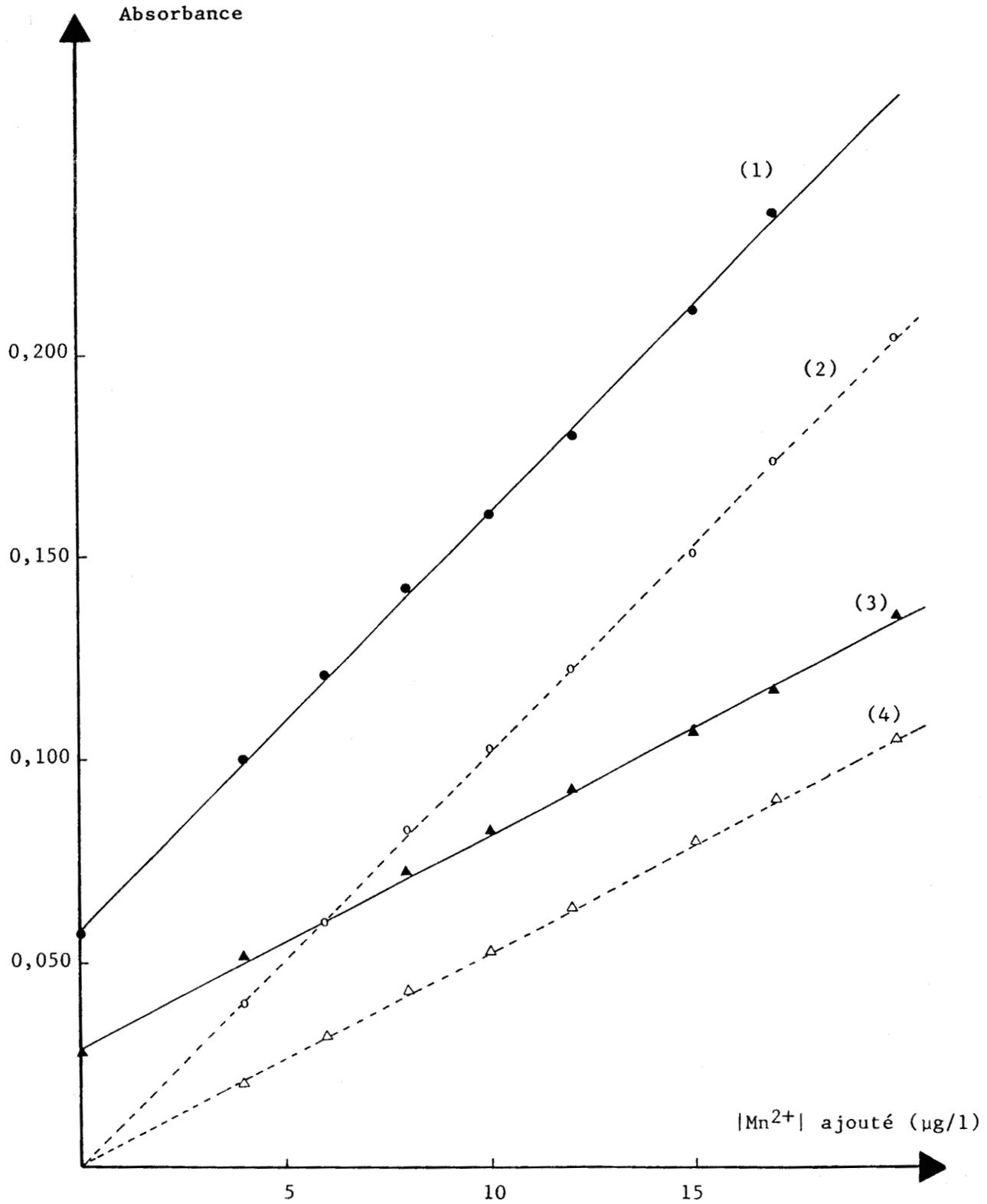


FIGURE II-11

Absorbance en fonction des ajouts en manganèse

- courbe (1): eau de mer + modificateur
 - courbe (2): eau MilliQ
 - courbe (3): eau de mer
 - courbe (4): eau MilliQ
- } nouveau tube
} ancien tube

Nous avons alors réalisé, à partir d'échantillons d'eau de mer identiques, les dosages du manganèse soit par l'analyse directe par GFAAS décrite ici, soit par la technique plus longue et délicate, de l'extraction sur résine Chélex. La comparaison des résultats apparaît satisfaisante (Tableau II-6). Nous avons enfin validé notre méthode par une intercalibration sur une eau peu chargée avec le laboratoire de J.D. Burton de Southampton qui bénéficie d'une longue expérience dans l'analyse des traces. La concordance des résultats est remarquable: 1,56 µg/l pour TAPPIN, 1,42 ± 0,06 µg/l dans notre cas.

Echantillons	Dosage indirect (résine) (Mn en µg/l)	Dosage direct (Mn en µg/l)
1	0,40 ± 0,07	0,35 ± 0,04
2	0,90 ± 0,06	1,07 ± 0,03
3	1,58 ± 0,01	1,65 ± 0,07
4	2,40 ± 0,08	2,11 ± 0,10
5	2,90 ± 0,40	3,30 ± 0,12
6	3,31 ± 0,11	3,33 ± 0,04
7	5,74 ± 0,20	6,08 ± 0,11

TABLEAU II-6

Comparaison des résultats de dosage du manganèse dans l'eau de mer, directement (A.A.S.F + modificateur de Pt) et après passage sur résine

En conclusion, l'utilisation d'un four à graphite pyrolytique équipé d'une plateforme de L'VOV et d'un sel de Platine IV comme modificateur de matrice nous a permis, grâce à un programme électrothermique approprié de doser directement le manganèse dans l'eau de mer. La précision obtenue (Tableau II-7) est de 3%, et la limite de détection de 0,11 $\mu\text{g/l}$ (pour une absorbance de 0,0044 et un volume de 10 μl).

Essais	Dosage de l'échantillon (Mn en $\mu\text{g/l}$)			Moyenne	écart type
1	0,85	0,80	0,87	0,84	0,03
2	0,87	0,85	0,83	0,85	0,02
3	0,83	0,79	0,83	0,82	0,02
4	0,92	0,94	0,86	0,90	0,03
5	0,83	0,85	0,86	0,85	0,01
6	0,82	0,91	0,90	0,88	0,04
7	0,96	0,93	0,87	0,92	0,04
8	0,86	0,91	0,94	0,90	0,03

TABLEAU II-7

Essai de reproductibilité du dosage d'un échantillon
(valeur moyenne: $0,87 \pm 3\%$)

- AMINOT A. and CHAUSSEPIED M. (1983): Manuel des analyses chimiques en milieu marin (C.N.E.X.O). Traces métalliques: principe des méthodes
COURAU P. 211 pages
- BRULAND K.W., FRANKS R.P., KNAUER G.A. and MARTIN J.H. (1979): Sampling and analytical methods for the determination of Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel at the nanogram per liter level in sea water. Anal. Chim. Acta 105: 233-245
- CABON J.Y., Le BIHAN A. et COURTOT-COUCPEZ J. (1986): Effets du platine sur les conditions d'atomisation de différents éléments métalliques en spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. Anal. Lett 19 (3-4): 267-281
- CHENG C.J., AKAGI T. and HARAGUCHI H. (1985): Simultaneous multielement determination of trace metals in seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry using chelating resin column preconcentration. Bull. Chem. Sr. Jpn 58: 3229-3234
- CZOBNIK E.J. and MATOUSEK J.P. (1977): Effect of anions on atomization temperatures in furnace atomic absorption. Talanta 24: 573-577
- DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B. and WESTERLUND S. (1978): An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization. Anal. Chim. Acta 98: 47-57
- DAVEY E.W., GENTILE J.H., ERICKSON S.J. and BETZER P. (1970): Removal of trace metals from marine culture media. Limnol. Oceanogr 15: 486-488
- EDIGER R.D., PETERSON G.E and KERBER J.D. (1974): Application of the graphite furnace to saline water analysis. Atom. Abs. Newsl 13: 61-64
- FLORENCE T.M. and BATLEY G.E (1975): Removal of trace metals from seawater by chelating resin. Talanta 22: 201-204

HOENIG M. and DUPIRE S. (1980): Influence des matrices complexes sur la détermination des éléments en trace par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. *Analisis* 8 (1): 16-22

HOENIG M. and WOLLAST R. (1982): Les possibilités et limitation de l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique lors de l'analyse directe des métaux lourds dans l'eau de mer. *Spectrochim. Acta* 37 B (5): 399-415

HOENIG M., MEEUS-VERDINE K. and SCOKART P.O. (1984): L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique: développements récents, performances et limitation. *Analisis* 12 (6): 279-284

HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P. and DE KERSABIEC A.M. (1988): Plateformes et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique: dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser l'analyse des éléments traces dans des matrices complexes ? *Analisis* 16 (1): 18-26

HYDES D.J. (1980): Reduction of matrix effects with a soluble organic acid in the carbon furnace atomic absorption spectrometry. Determination of cobalt, copper, and manganese in seawater. *Anal. Chem* 52: 959-963

JAN T.K. and YOUNG D.R (1978): Determination of microgram amounts of some transition metals in seawater by M.I. B.K - Nitric acid successive extraction and flameless atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem* 50: 1250-1253

KINGSTON H.M., BARNES I.L., BRADY T.J. and RAINS T.C. (1978): Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem* 50 (14): 2064-2070

KINGSTON H.M. and GREENBERG R.R. (1983): Trace element analysis of natural water samples by neutron activation analysis with Chelating resin. *Anal. Chem* 55: 1160-1165

- KINRADE J.D. and VANLOON J.C. (1974): solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry. Anal. Chem 46: 1894-1898
- LANDING W.M. and BRULAND K.W. (1980): Manganese in the north pacific. Earth Planet. Sci. Lett 49: 45-56
- LEYDEN D.E and UNDERWOOD A.L. (1964): Equilibrium studies with the chelating ion - exchange resin DOWEX Al. J.Phys.Chem 68 (8): 2093-2097
- LO J.M., YU J.C., HUTCHLON F.I. and WAL C.M. (1982): Solvent extraction of dithiocarbamate complexes and back-extraction with Mercury II for determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem 54: 2536-2539
- L'VOV B.V. (1978): Electrothermal atomisation - the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. Spectrochim. Acta 33 B: 153-193
- Mc ARTHUR J.M. (1977): Determination of manganese in natural waters by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta 93: 77-83
- MONTGOMERY J.R. and PETERSON G.N. (1980): Effect of ammonium nitrate on sensitivity for determinations of copper, iron and manganese in seawater by atomic absorption spectrometry with pyrolytically coated graphite tubes. Anal. Chim. Acta 117: 397-401
- NAKAHARA T. and CHAKRABARTI C. (1979): Direct determination of traces of molybdenum in synthetic seawater by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization and selective volatilization of the salt matrix. Anal. Chem. Acta 104: 99-111
- RASMUSSEN L. (1981): Determination of trace metals in seawater by Chelex-100 or solvent extraction techniques and atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta 125: 117-130
- RILEY J.P. and TAYLOR D. (1968): Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their anal. use in conjunction with atomic. absorption spectrophotometry. Anal. Chim. Acta 40: 479-485

- ROSSET (1968): Propriétés de la résine aminodiacétate DOWEX A 1. Affinités relatives de la résine pour des cations variés. Bull. Soc. Chim 3: 59-66
- SEGARD D.A. and GONZALEZ J.G. (1972): Evaluation of atomic absorption with a heated graphite atomizer for direct determination of trace transition metals in seawater. Anal. Chim. Acta 58: 7-14
- SIDES J.L. and KENNER C.T. (1966): Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins. Anal. Chem 38 (6): 707-711
- STATHAM P.J. (1985): The determination of dissolved manganese and cadmium in seawater at low nmole l^{-1} concentration by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectroscopy. Anal. Chem. Acta 169: 149-159
- STURGEON R.E., BERMAN S.S. DESAULNIERS A. and RUSSELL D.S. (1979): Determination of Iron, Manganese and Zinc in Seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem 51: 2364
- STURGEON R.S., BERMAN S.S., DESAULNIERS A. and RUSSELL D.S. (1980): Pre-concentration of trace metals from seawater for determination by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Talenta 27: 85-94
- TOMINAGA M., BANSHO K. and UMEZAKI Y. (1985): The electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, manganese, vanadium and molybdenum in seawater with ascorbic acid to reduce matrix effects. Anal. Chim. Acta 169: 171-177
- TOYOTA Y., OKABE S., KANAMORI S. and KITANO Y. (1982): The determination of Mn, Fe, Ni, Cu and Zn in seawater by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with lanthanum hydroxide. Journal of the Oceanographical Society of Japan 38: 357-361
- WEIBUST G. and LANGMYHR F.J. (1981): Thermal stabilization of inorganic and inorganically - bound tellurium for electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. Acta 122: 23-29

YIN FANG, GAN WUER and WEI FUSHEN (1985): Zeeman effect electrothermal atomic
absorption of arsenic with platinum as a matrix modifier. Anal.
Lett 18 (A 10): 1245-1250

CHAPITRE III

COMPORTEMENT DU MANGANESE DANS UN MILIEU HALIN :

DARSE SARRAZ-BOURNET

Dans le chapitre I, nous avons montré que le manganèse est présent en quantité importante dans l'environnement boulonnais et qu'il peut jouer un rôle déterminant dans la biogéochimie de l'écosystème.

Afin de savoir sous quelle forme chimique il se trouve, et de connaître les lois qui régissent les équilibres de partition entre les suspensions et la solution, nous nous sommes intéressés aux eaux de la darse Sarraz-Bournet, zone la plus riche en manganèse de cette région. Nous disposons là d'un milieu naturel avec des teneurs importantes en manganèse, et les résultats obtenus devraient donc être plus représentatifs que ceux observés par plusieurs auteurs (Mc BRIDE, 1979 ; FRANKLIN et al, 1983) en laboratoire, par expérimentation sur des eaux naturelles ou marines.

La darse Sarraz-Bournet est située à l'intérieur du port de Boulogne sur Mer (figure III-1). Elle est le siège de deux rejets en surface importants quant au débit (le premier (R1) de 3000 à 5500 m³/h, le second (R2) de 2500 à 6000 m³/h), qui proviennent des eaux de refroidissement de l'usine S.F.P.O. Ces eaux sont prélevées dans la rade et sont canalisées dans des conduites étanches ; n'étant pas sous l'influence des polluants environnants, leur teneur en métaux traces reste pratiquement constante et leur apport en manganèse à la darse est donc faible.

Deux autres rejets également en surface (R3 et R4) de débits moins importants (150 et 750 m³/h) existent. Ces effluents contaminés en manganèse ont servi à purifier les gaz des hauts fourneaux par lavage à contre courant (PROIX, 1988), et sont donc les principales sources de ce métal pour la darse. La localisation de ces rejets est indiquée sur

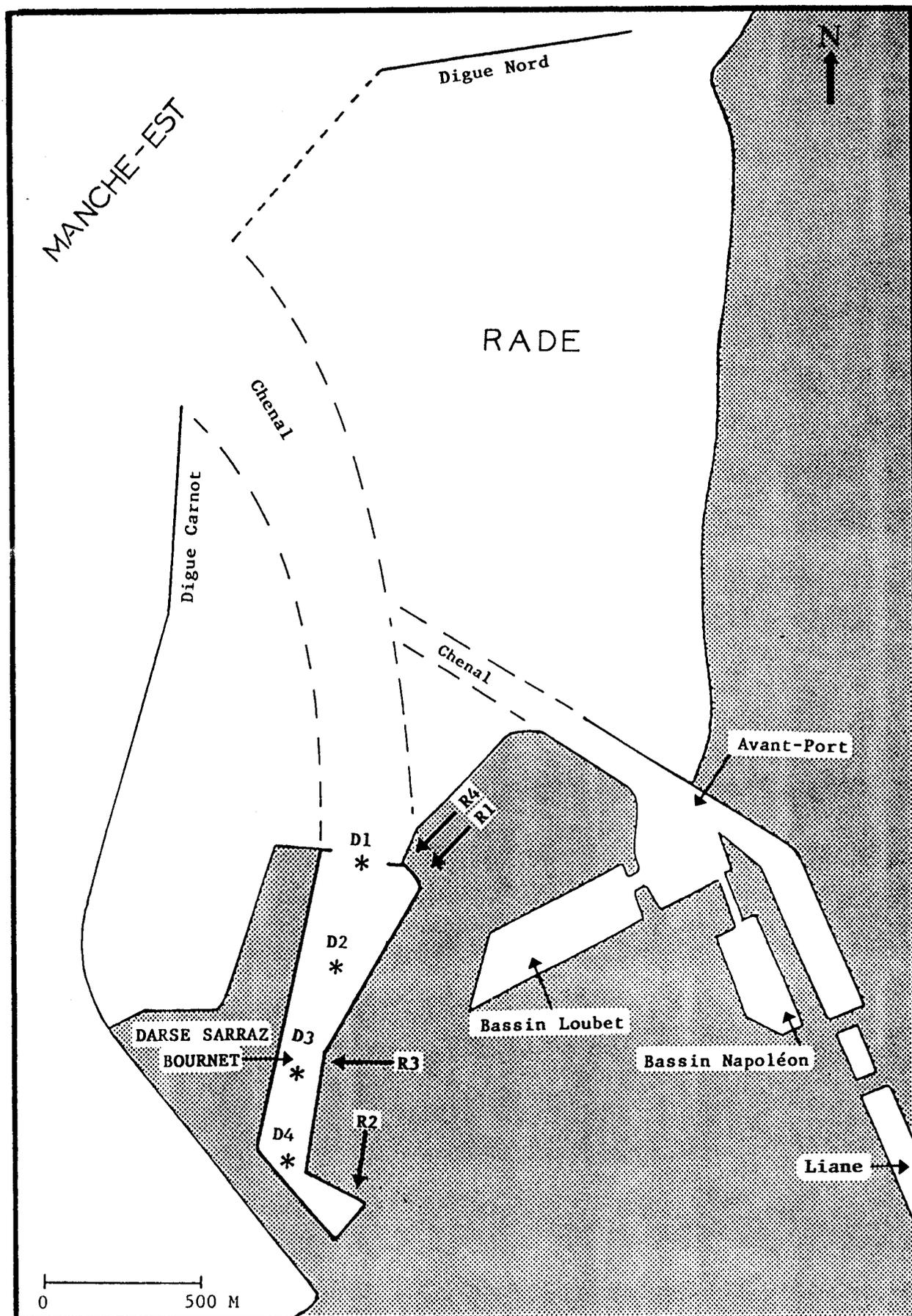


FIGURE III-1

Localisation des points de prélèvements et émissaires de l'usine
S.F.P.O. dans le port de Boulogne sur Mer

la figure III-1. Leurs rejets annuels en manganèse sont estimés à 20 tonnes d'après PROIX (1988).

Deux campagnes de prélèvements des eaux de surface et du fond ont été réalisées l'une en février 1987 à marée haute correspondant au remplissage de la darse, l'autre en septembre 1987 à marée basse, c'est-à-dire vers la fin de la vidange.

I) EVOLUTION DES TENEURS EN MANGANESE DANS LES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES

1) Etude du manganèse dissous

Les différents points de prélèvement sont représentés sur la figure III-1.

Les valeurs de la salinité observées lors des deux campagnes sont comprises entre 33,0 et 33,5‰ et montrent que les eaux de la darse semblent ne pas être affectées par celles de la Liane et les différents rejets urbains se déversant dans le port. En effet cette salinité est équivalente à celle des eaux au voisinage du port (33,3 à 33,5‰).

a) Campagne de septembre

Les prélèvements (points D1, D2, D3) ont été réalisés à l'étale de basse mer, période intermédiaire entre la fin de vidange et le début de remplissage. Pour chaque point, les prélèvements sont effectués à 20 cm de la surface et à 1 m du fond pour éviter une remise en suspension des sédiments. Les courants sont à ce moment négligeables. Les concentrations en surface et au fond (Tableau III-1) sont voisines et légèrement supérieures près des rejets, c'est-à-dire à l'entrée et vers l'extrémité fermée de la darse.

La hauteur d'eau étant insuffisante au point D4 pour cette campagne, aucun prélèvement n'a pu être réalisé à cet endroit.

b) Campagne de février

Les prélèvements (points D1, D2, D3, D4) ont été effectués au moment de la pleine mer, c'est-à-dire pendant la période de fin de remplissage de la darse. La figure III-2 représente les courants dans le port, à cet instant de la marée.

Echantillons	S%	pH	Mn* (µg/l)	Carbonate* 10 ³ mole/l	MES (mg/l)	Mn _P (µg/l)	Al _P (µg/l)	Fe _P (µg/l)	Cap (µg/l)	date de prélèvement
D1S	33,30	8,16	231,00	2,56	8,4	32,82	257,6	158,6	1428	13/02/87
D1F	33,36	8,16	22,15	2,57	14,3	9,00	454,5	270,9	2577	"
D2S	33,18	8,15	368,00	2,63	11,2	75,41	210,9	131,5	1113	"
D2F	33,32	8,15	84,05	2,55	12,9	18,17	419,9	250,4	2489	"
D3S	33,24	8,20	363,00	2,64	10,1	70,35	194,5	125,1	1030	"
D3F	33,37	8,15	97,70	2,43	9,3	15,33	226,3	144,6	1396	"
D4S	33,25	8,22	510,50	2,59	9,0	140,40	244,4	143,2	1296	"
D1S	33,30	8,17	100,40	2,48	10,0	22,43	86,3	87,4	336	10/09/87
D1F	33,28	8,27	86,80	2,46	10,4	11,03	46,2	51,1	283	"
D2S	33,33	8,26	62,20	2,44	9,9	14,37	61,8	64,1	373	"
D2F	33,25	8,27	75,20	2,43	9,1	12,17	54,0	62,1	266	"
D3S	33,25	8,27	62,00	2,42	10,5	9,28	38,8	44,1	198	"
D3F	33,28	8,25	94,60	2,42	6,2	9,52	44,8	46,3	240	"

* dissous

TABLEAU III-1

Résultats des prélèvements obtenus lors du remplissage (Campagne du 13/02/87) et de la vidange de la darse Sarraz-Bournet (Campagne du 10/09/87).

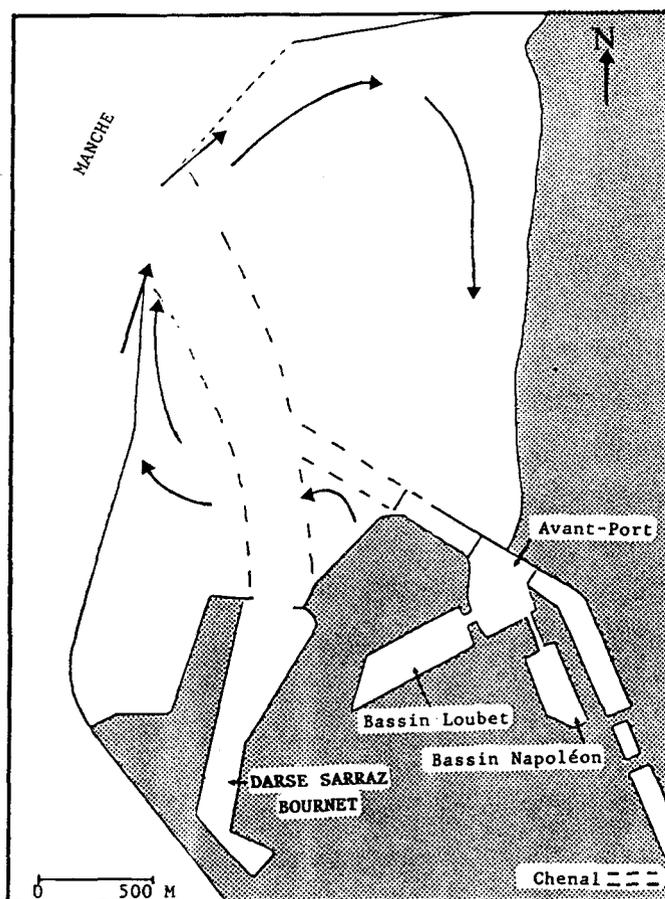


FIGURE III-2

Sens des courants dans le port,
au moment de la Pleine Mer
(campagne de février)

A ce moment les eaux des rejets restent localisées dans la darse. En effet les teneurs en manganèse dissous (Tableau III-1) sont très élevées en surface et l'on observe, de plus, un gradient croissant des concentrations de l'entrée de la darse vers l'extrémité fermée. Au contraire dans le cas des eaux du fond, excepté pour l'entrée où les eaux sont diluées par celles provenant du large, les teneurs sont pratiquement constantes et voisines de celles observées lors de l'expérience réalisée en septembre. Il semble donc que dans les eaux du fond on atteigne un équilibre spatio-temporel entre les différentes phases.

Les teneurs élevées observées pour les eaux de surface montrent que les équilibres physicochimiques ne sont pas tous instantanés.

Le pH et la teneur en carbonate dissous sont sensiblement constants et ceci durant les deux Campagnes. Ces deux paramètres ne devraient

donc pas jouer un rôle important pour expliquer les différences de concentration en manganèse dissous rencontrées.

2) Etude du manganèse particulaire

Le tableau III-1 montre que la quantité de matière en suspension est sensiblement constante durant les deux expériences et que les teneurs en calcium sont plus faibles en septembre.

Afin de montrer que la composition des particules est voisine quant aux éléments majeurs (excepté le calcium) durant les deux campagnes, nous avons calculé le rapport entre deux éléments principaux, le fer et l'aluminium. L'utilisation d'un élément de référence permettant en plus de s'affranchir du paramètre granulométrique, nous avons choisi l'aluminium comme élément de référence. Ce dernier est considéré comme représentatif de la fraction alumino-silicatée, et est chimiquement inerte vis-à-vis des paramètres physico-chimiques du milieu.

Il a d'ailleurs été utilisé comme élément de référence par BOUST (1981), DUINKER et al., (1982); FEELY et al., (1986); et BAEYENS et al., (1987).

La figure III-3, qui représente la variation du fer en fonction de l'aluminium, montre que ces deux éléments sont reliés par une loi linéaire dont l'équation est :

$$Fe_p = (0,52 \pm 0,02) Al_p + (27,7 \pm 3,3)$$

Le fait que l'ordonnée à l'origine ne passe pas par zéro montre qu'une partie du fer est en excès par rapport à l'aluminium et se trouve par conséquent sous une autre forme dans les particules.

Ce rapport Fe_p / Al_p est très proche de celui donné par différents auteurs pour des argiles (Tableau III-2).

Ce rapport est légèrement inférieur à celui observé lors des radiales côte large en face de Boulogne (Tableau III-2). Il est par contre très différent de celui observé par PROIX (1988) dans la Liane. La différence avec les eaux externes peut provenir du stockage proche de ciment et de minerai de fer. Néanmoins les valeurs relativement voisines de ces deux rapports montrent que les particules présentes dans la darse proviennent principalement du port et des eaux externes.

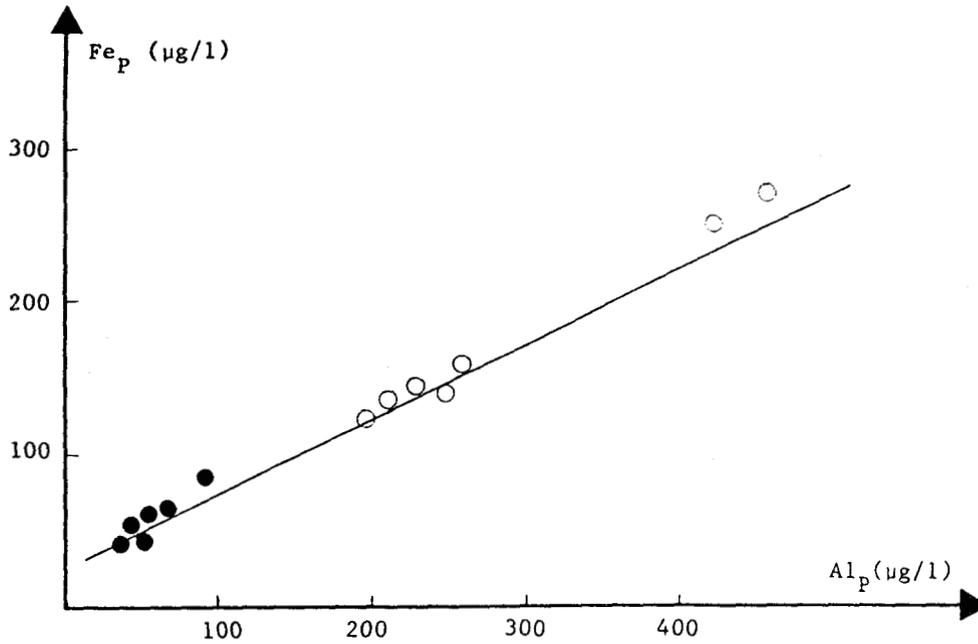


FIGURE III-3

Relation $Fe_p - Al_p$ dans les suspensions de la darse
 ○ : échantillons de février. ● : échantillons de septembre

Echantillons	Fe_p / Al_p	Auteurs
Argiles	0,59	KRAUSKopf (1967)
Suspensions	$0,73 \pm 0,08$	BOUST (1981)
Suspensions	0,85	DUINKER et al. (1982)
Suspensions en - surface	0,58	FEELY et al. (1986)
- milieu	0,52	
- fond	0,62	
Suspensions	0,5 à 0,8	MARIN (1988)
Suspensions de la Liane	0,92	PROIX (1988)
Suspensions de la - Darse	0,52	Nos Résultats
- Radiale	0,62	"

TABLEAU III-2

Comparaison des rapports majeurs Fe_p / Al_p pour différentes matières en suspensions

Parallèlement à l'état dissous, la quantité de manganèse particulaire est plus importante dans les eaux de surface durant la campagne de février (remplissage du port). Au contraire les eaux du fond ont des teneurs très voisines de celles des eaux prélevées dans toute la colonne d'eau lors de la campagne de septembre, excepté près de l'entrée de la darse ; les eaux du fond doivent donc être peu renouvelées lors du remplissage du port. Les différents résultats montrent cependant que l'homogénéisation des eaux est terminée lors de la vidange du port.

Ces résultats, ainsi que ceux observés dans le paragraphe précédent, permettent de conclure qu'il suffit au maximum d'un demi cycle de marée pour que l'équilibre entre les manganèses dissous et particulaire soit atteint.

Une connaissance plus précise de cet équilibre nécessite l'identification des formes chimiques en présence.

II) IDENTIFICATION DES DIFFERENTES FORMES CHIMIQUES DU MANGANESE PARTICULAIRE

En ce qui concerne la phase particulaire, il était intéressant de connaître les différentes formes lithologiques. Dans ce but, nous avons utilisé deux méthodes différentes : une chimique (méthode d'extraction séquentielle) et une physique (spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique), afin d'obtenir des résultats complémentaires quant aux degrés d'oxydation du manganèse et à sa répartition dans la phase solide.

1) Extraction séquentielle

La méthode d'extraction séquentielle, comme son nom l'indique, consiste à employer un réactif spécifique capable de détruire la phase correspondante sans attaquer les autres. Différentes méthodes ont été utilisées par de nombreux auteurs ; elles s'appuient sur des techniques issues de l'étude des sols et appliquées dans le domaine marin (sédiment et aérosol). Les modes opératoires consistent en des extractions successives afin de caractériser les différentes phases :

- phase échangeable
- phase carbonatée
- phase associée aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn
- phase associée à la matière organique
- phase résiduelle

Ces méthodes ont été notamment utilisées par : TESSIER et al., (1979); SALOMONS et al., (1980); KITANO et al., (1980); PRESLEY et al., (1980); FARMER (1983); ROBBINS et al., (1984) et NIREL (1987).

Deux travaux récents localisés dans la région ont montré que le manganèse était principalement associé aux carbonates.

- 65% est lié à cette fraction dans les suspensions de la Seine (MARIN, 1988)
- 55% dans un sédiment prélevé dans le port de Dunkerque (DELABRE, 1985)

a) Méthode utilisée

Pour évaluer le manganèse lié aux carbonates, nous avons utilisé la méthode de ROBBINS et al., (1984) qui emploient comme agent extractant l'acétate d'ammonium et non l'acétate de sodium, comme le préconisent TESSIER et al., (1979) ou NENBRINI et al., (1982). En effet, le dosage du calcium dans les particules n'est possible que si le filtre est totalement exempt d'eau de mer (présence importante de calcium dissous). Malgré plusieurs rinçages à l'eau déminéralisée, du calcium, provenant des traces d'eau de mer, subsiste cependant sur le filtre.

L'analyse du sodium après extraction permet d'estimer le calcium résiduel, en utilisant le rapport $|Na^+|/|Ca^{++}|$ dans l'eau de mer prélevée, simultanément aux particules.

La méthode utilisant le réactif acétate d'ammonium est reconnue pour son efficacité dans la dissolution sélective des carbonates. LYLE et al., (1984) signalent cependant que durant cette attaque on observe à la surface du solide une élimination partielle de particules sédimentaires autres que les carbonates ; au contraire MARIN (1988) montre que 1% seulement de l'aluminium est extrait, ce qui témoigne du caractère ménagé de l'attaque chimique ; nous avons donc retenu cette méthode qui semble, dans notre cas, présenter le minimum d'inconvénients.

Les particules sont mises en contact avec une solution d'acétate d'ammonium molaire amenée à pH 5 par l'acide acétique. Nous avons choisi un temps de contact de 24 heures à température ambiante.

Le résidu de la phase carbonatée après filtration à 0,45 μ m est attaqué par un mélange d'acides ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) à chaud. Cette dernière étape permet d'analyser les éléments traces liés à la matière organique, aux oxydes et hydroxydes de Fe - Mn et aux enduits minéraux.

b) Résultats et discussions

Nous représentons dans le tableau III-3 le pourcentage de chaque élément lié à la phase carbonatée (M_C) par rapport à l'élément total ($M_{P.T}$).

Echantillons	$\frac{Mn_C}{Mn_{P.T}}$ %	$\frac{Ca_C}{Ca_{P.T}}$ %	$\frac{Fe_C}{Fe_{P.T}}$ %	$\frac{Al_C}{Al_{P.T}}$ %	date de prélèvement
D1S	82	100	10	1	13/02/87
DMF	84	100	6	0,5	
D2S	81	100	13	5	
D2F	87	100	13	1	
D3S	82	100	15	3	
D3F	89	100	12	1	
D2S	93	100	20	1	10/09/87

TABLEAU III-3 : Rapport de l'élément dans la phase carbonatée à l'élément total

Nous remarquons que le calcium est totalement sous forme de carbonate, ce qui est en accord avec les principaux résultats donnés dans la littérature et en particulier par NIREL (1987) lors de l'étude de suspensions prélevées dans le delta du Rhône. Pour l'aluminium, en accord avec MARIN (1988), on constate qu'une fraction très minime (0,5 à 5%) est libérée par l'acétate d'ammonium. Le pourcentage de fer extrait varie de 6 à 20%. Signalons que DELABRE (1985) constate que 26% de fer est lié aux carbonates dans un sédiment du port de Dunkerque et NIREL (1988) ((21 ± 14)%) dans des suspensions du Rhône. Une partie du fer particulaire est donc liée aux carbonates soit sous forme de FeCO_3 , soit adsorbée sur la calcite, en raison de son rayon ionique (0,75 Å) inférieur à celui de l'ion calcium (0,99 Å) (GARREL et CHRIST, 1967).

Quant à l'élément manganèse, qui nous intéresse plus particulièrement, nos résultats montrent que 81 à 93% du manganèse est lié aux carbonates, valeur nettement supérieure à celles observées par DELABRE (1985) dans les sédiments prélevés dans le port de Dunkerque ou par MARIN (1988) dans l'estuaire de la Seine.

Il apparaît donc que le Mn présent dans la darse a une très forte tendance à se lier aux carbonates. De plus, la teneur élevée en Mn dans la phase carbonatée (34g/Kg) montre un important enrichissement en cet élément comparé à la plupart des roches carbonatées (1,1 g/Kg; TUREKIANE et al, 1961).

Le carbonate de calcium joue donc un rôle important dans la distribution du manganèse présent dans la darse. Il nous a semblé nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance quant à la nature et au mode de liaison du manganèse dans les carbonates. Une méthode physicochimique, telle que la R.P.E., devrait apporter une contribution importante à la résolution de ce problème.

2) Spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.)

En vue de déterminer la nature du manganèse associé au carbonate, nous avons entrepris l'étude spectroscopique de Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) de suspensions prélevées dans la darse. Rappelons que des études similaires ont été effectuées sur des sols, ou à l'occasion de l'addition de calcite en suspension dans une solution sursaturée de

sels manganoux par WILDMAN et al., (1970) et Mc BRIDE (1979).

Ces travaux ont permis de montrer que:

- le manganèse à l'état dissous se retrouve principalement à l'état libre et au degré d'oxydation II.
- le manganèse en présence de calcite s'adsorbe, dans un premier temps, sur ce minéral par phénomène d'échange d'ions, suivi d'une étape lente, correspondant à la précipitation de rhodochrosite (carbonate de manganèse) si la teneur en manganèse est suffisante.

Avant d'expliciter les résultats obtenus, nous avons préféré rappeler brièvement le principe de la spectroscopie R.P.E. et la méthode d'interprétation des spectres obtenus.

a) Principe de la spectroscopie R.P.E.

Un échantillon est soumis à l'action d'un champ magnétique statique H^0 modulé par un champ magnétique oscillant H^{\sim} . Si le système se trouve dans les conditions de résonance, l'énergie fournie par le champ oscillant est captée par l'échantillon et provoque une excitation de l'électron, en le faisant passer à un état énergétique supérieur de différence d'énergie égale à ΔE avec :

$$\Delta E = gBH^0 = h\nu$$

g: étant le facteur de Landé

B: le magnéton de Bohr

ν : la fréquence du champ oscillant

h: la constante de Planck

Toutes les transitions ne sont pas possibles et une règle de sélection permet de prévoir les phénomènes électroniques. Seules les transitions pour lesquelles les écarts entre les moments magnétiques " M_s " correspondants sont égaux à plus ou moins un sont possibles:

$$\Delta M_s = \pm 1$$

Une autre règle de sélection concerne le moment de spin nucléaire "MI". Rappelons que le moment cinétique de rotation du noyau est différent de celui de l'électron, et le spin nucléaire n'est pas comme dans le cas de l'électron nécessairement égal à 1/2 mais peut prendre des valeurs entières, entières divisées par 2 ou nulles.

- Si le nombre de masse "A" est impair, le spin nucléaire I est la moitié d'un entier

exemple : ${}^1_1\text{H}$ a un $I = 1/2$

${}^{11}_5\text{B}$ $I = 3/2$

${}^{55}_{25}\text{Mn}$ $I = 5/2$

- Si A est pair, I est entier

exemple : ${}^{10}_5\text{B}$ $I = 3$

- Si A et Z (numéro atomique) sont pairs, I est nul

exemple : ${}^{12}_6\text{C}$ $I = 0$

Le moment cinétique de rotation du noyau est faible devant celui de l'électron et peut être négligé. Dans certains cas un couplage spin électronique et spin nucléaire peut être observé s'il existe une interaction entre l'électron célibataire et le noyau. Un nouveau paramètre " \vec{F} " (moment angulaire Total) est défini:

$$\vec{F} = \vec{S} + \vec{I}$$

\vec{S} : vecteur spin électronique

\vec{I} : vecteur spin nucléaire

Dans le cas où le couplage électron - noyau existe, une seconde règle de sélection permet de déduire les transitions hyperfines possibles :

$$\Delta MI = 0$$

Dans le cas d'un élément possédant un électron célibataire le nombre de transition est égal à $(2 I + 1)$.

b) Application de la R.P.E à l'ion Mn^{2+}

α) approche théorique pour l'ion Mn^{2+}

Dans le cas du manganèse, l'ion Mn^{2+} isolé a cinq électrons dans la couche 3d. Suivant la nature du complexe formé (champ fort - champ faible), le nombre d'électrons célibataires est 1 ou 5.

Le spin total électronique S d'après la règle de Pauli est 1/2 ou 5/2. Dans le premier cas le moment des spins électroniques peut prendre les valeurs $M_s = \pm 1/2$ et dans le second $M_s = \pm 5/2 ; \pm 3/2 ; \pm 1/2$.

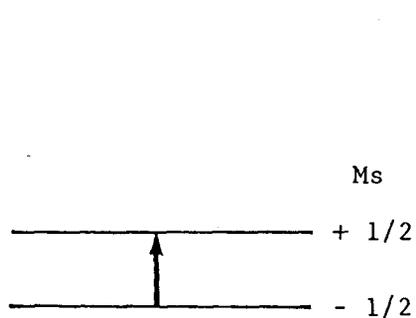
Les diagrammes énergétiques représentent les différentes transitions électroniques possibles dans les deux cas (figure III-4):

- s'il n'y a pas de couplage entre l'électron célibataire et le noyau, on ne peut pas différencier les deux cas puisque les transitions permises ont des énergies équivalentes à $gB H^\circ$. Une seule raie de résonance est prévisible (Figure III-4)
- au contraire dans le cas d'un couplage électron célibataire-noyau, le spin électronique total S est égal à + 1/2. Ce couplage n'est décelable que lorsque les atomes de manganèse sont éloignés les uns des autres. En milieu aqueux, l'existence de complexes à champ fort est plus vraisemblable ; le manganèse ne comporte donc qu'un seul électron célibataire. On observera une structure hyperfine composée de 6 raies $(2 I + 1)$, d'écart énergétique constant " A/g_B " et correspondant aux transitions représentées sur le diagramme énergétique (Figure III-5)

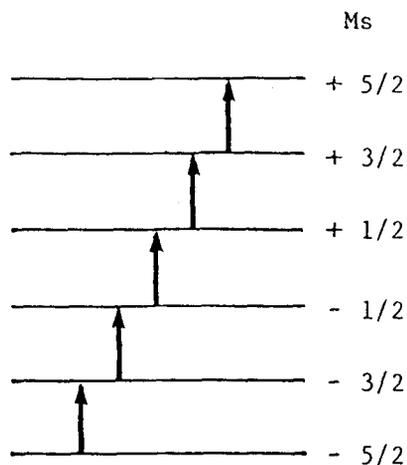
L'écart " A/g_B " entre deux raies correspond à la constante de couplage hyperfine (PAKE, 1962). Il peut être déterminé à partir de l'expression générale:

$$W = g_B H^\circ M_s + A. M_s I.$$

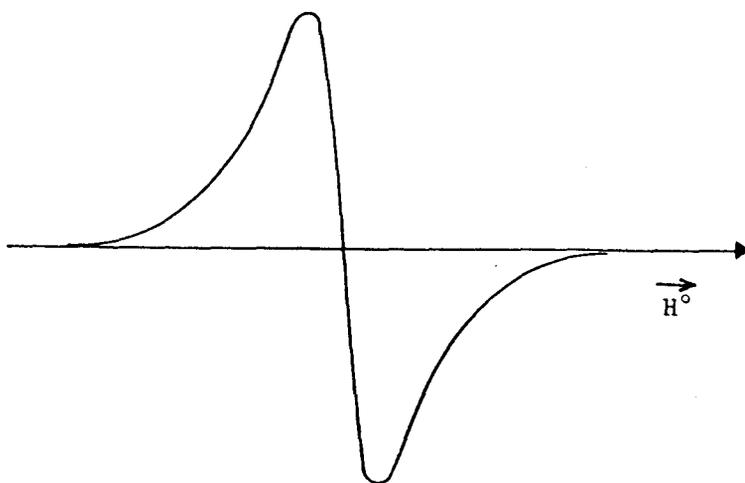
donnant l'énergie de différents niveaux en fonction de H° , ou de sa forme développée pour différentes valeurs de H°



Niveaux d'énergie de spin électronique
dans un champ magnétique fort
(une seule transition)



Niveaux d'énergie de spin électronique
dans un champ magnétique faible
(5 transitions équivalentes)



Dérivée première de la courbe d'absorption

FIGURE III-4

Diagrammes énergétiques de Mn^{++} isolé dans un champ fort -
dans un champ faible - et dérivée de la courbe d'absorption

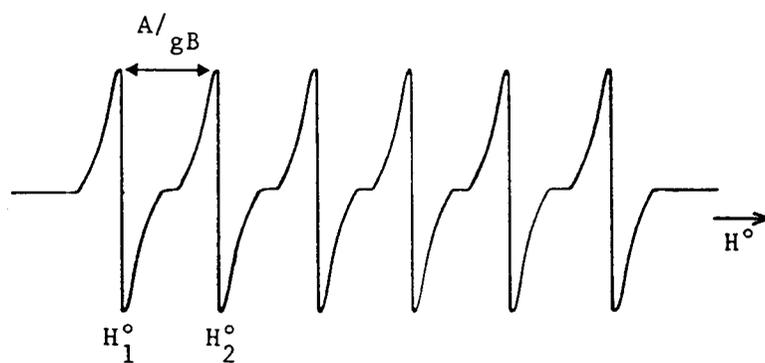
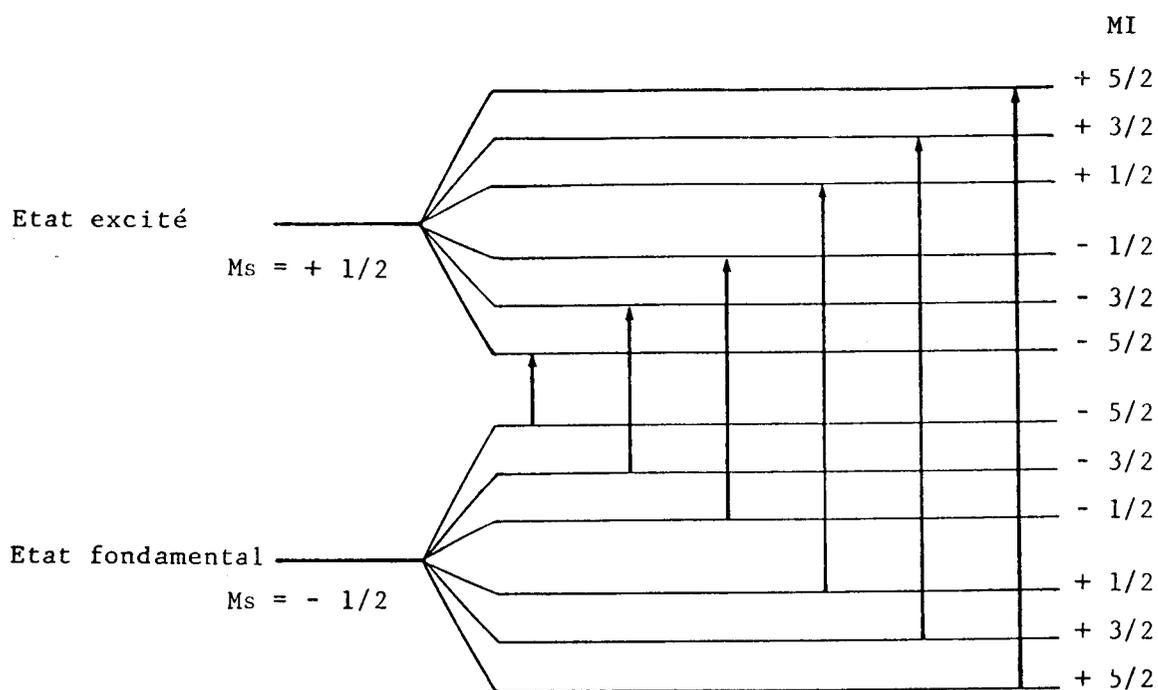


FIGURE III-5

Diagramme énergétique du Mn^{++} isolé et spectre RPE attendu dans un champ magnétique en tenant compte du couplage hyperfin.

$$A/gB = H_2^\circ - H_1^\circ$$

H_1° et H_2° étant la valeur du champ énergétique statique prise au centre de symétrie correspondant aux pics 1 et 2.

Dans le cas d'un monocristal, le spectre R.P.E observé dépend de l'orientation de ce cristal par rapport au champ magnétique appliqué. Les valeurs de g et des constantes de couplage pour les différentes orientations sont des tenseurs. Pour des poudres dispersées, on observe un phénomène moyen et des valeurs moyennes de ces tenseurs. Seule la transition centrale $M_s = + 1/2$ $M_s = - 1/2$ est observée (BLEANEY et RUBINS, 1961) et les complexes champ fort - champ faible donnent le même spectre R.P.E.

B) Résultats attendus pour l'élément manganèse

A la différence des spectromètres IR, UV, RMN etc, le spectre donné par la plupart des spectrographes R.P.E est la dérivée première de la courbe d'absorption. La courbe obtenue présente deux extrema. Le centre de symétrie de la courbe repéré en gauss correspond au sommet du pic d'absorption qui est caractéristique de l'élément et de son état. La largeur entre les extrema (largeur de la raie de résonance) dépend de l'état d'oxydation, de la complexation et de la symétrie du réseau cristallin de l'élément paramagnétique (PAKE, 1962 et CARRINGTON, 1969).

La valeur de g est déterminée à partir du spectre de référence de la diphenyl picryl hydrazyl (D.P.P.H).

En conclusion, dans le cas d'un sel de manganèse cristallisé, le spectre obtenu comportera une seule raie. Un couplage électron-électron entre les électrons célibataires de deux atomes de manganèse proches est observé, et le couplage électron-noyau est négligeable. Au contraire dans le cas d'inclusion d'atomes de manganèse dans un réseau étranger, le couplage électron-noyau est décelable, et le spectre présentera six raies ($2I + 1$ avec $I = 5/2$) équidistantes. Il est évident que les solutions de $Mn(H_2O)_6^{++}$ donneront ce même spectre (les ions de manganèse sont dispersés dans la solution). Ces observations ont conduit Mc BRIDE (1979), CARPENTER (1983) et CHISWELL et al., (1987) à conclure que dans l'eau le Mn^{II} se trouve en grande partie sous forme de $Mn(H_2O)_6^{++}$, résultat que nous confirmons dans la suite de ce travail.

c) Etude des suspensions recueillies dans la darse

Les filtres sur lesquels ont été recueillies les suspensions sont introduits dans des tubes de quartz de 5 mm et placés dans la cavité de l'appareil R.P.E.

a) Particules prélevées au fond de la darse

Les spectres des échantillons prélevés au fond de la darse durant les deux campagnes sont identiques à ceux correspondant aux particules des eaux de surface recueillies en basse mer (campagne de septembre). Ils ne comportent qu'une seule raie (Figure III-6) avec un bruit de fond important dû à la sensibilité de l'appareillage utilisé en raison de la petite quantité d'échantillon disponible. Le signal large peut être attribué au carbonate de manganèse. La distance entre les extrema variant de 330 à 340 gauss et caractéristique de l'état de complexation du manganèse, est néanmoins légèrement plus faible que celle correspondant à $MnCO_3$ (380 G, nos résultats et 363 G; Mc BRIDE, 1979). Cette petite différence peut s'expliquer par l'état d'hydratation du sel. Elle est cependant nettement distincte des sulfate chlorure et phosphate de manganèse et très différente des composés du Mn^{IV} tel MnO_2 (Tableau III-4).

Echantillons	largeur de la raie de résonance (Gauss)	Auteurs
$MnCO_3$	363	Mc BRIDE (1979)
$Mn(OH)_2$	677	"
MnO_2	2700	Nos Résultats
$MnCO_3$	380	"
$MnSO_4$	190	"
$Mn_3(PO_4)_2$	440	"
$MnCl_2$	500	"
Suspension de la darse		
- D1F	330	"
- D2F	340	"
- D3F	330	"
- D1S	225	"

TABLEAU III-4

Comparaison de la largeur de la raie de résonance
du manganèse dans différents composés

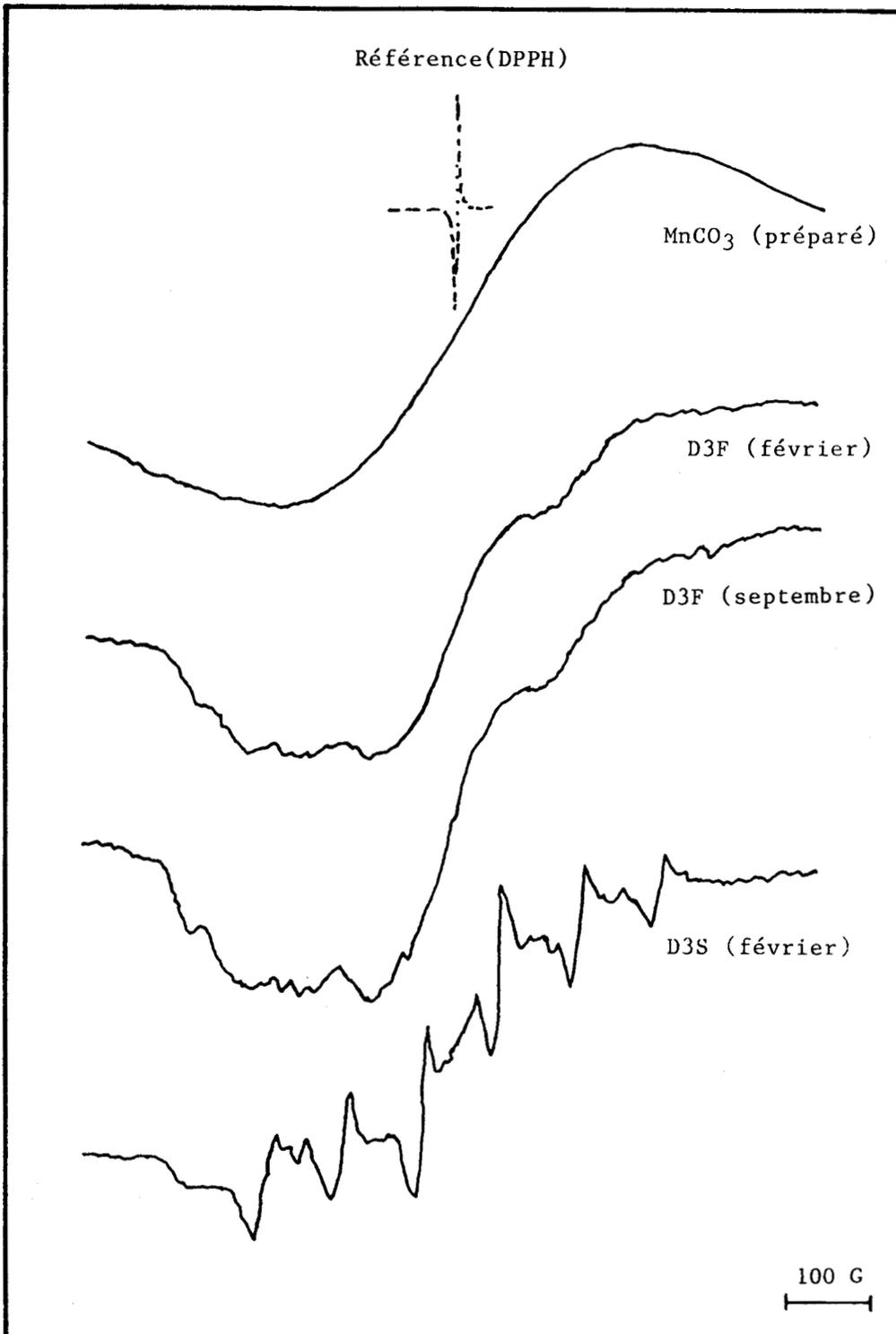


FIGURE III-6

Spectres RPE des suspensions de la darse comparés à celui
du carbonate de manganèse préparé
(fréquence: 9,54 GHz; puissance: 50 mW; champ appliqué (H°): 3400 G;
balayage: 1000 G.)

B) Particules prélevées à la surface de la darse
(février)

Le spectre R.P.E des eaux de surface prélevées en février (haute mer) est différent. A l'enveloppe peu nette du singulet correspondant à $MnCO_3$ se superposent six raies (Figure III-6), que l'on peut attribuer à la présence d'atomes de manganèse isolés, c'est-à-dire adsorbés dans le réseau d'un composé. Le spectre obtenu est très proche de celui obtenu par Mc BRIDE (1979) en agitant de la calcite grossière ou finement pulvérisée dans une solution de $MnCl_2$. Cet auteur mesure la distance divisée par deux entre les centres de symétrie des deux pics extrêmes. Cette distance correspond à la transition de l'état fondamental à l'état excité (Figure III-5) et est caractéristique du manganèse dans son environnement. Nous avons comparé dans le tableau III-5 cette distance donnée par Mc BRIDE (1979) dans différents échantillons de calcite ajouté à une solution de

Echantillons	Largeur de la raie de résonance (Gauss)	Auteurs
$CaCO_3$ fin (0,2g) dans 25 ml de $MnCl_2$ $5 \cdot 10^{-4}$ M (24 h)	217	Mc BRIDE (1979)
$CaCO_3$ dans $MnCl_2$ 0,1 molaire	273	"
$CaCO_3$ "grossier" dans 100 ml de $MnCl_2$ 0,1 M		
- équilibre pendant 3 jours	268	"
- " " 14 jours	310	"

Suspension de la DARSE (DIS)	225	Nos Résultats

TABLEAU III- 5
Largeur de la raie de résonance relative à
l'adsorption de Mn^{2+}

chlorure de manganèse, avec celle relevée sur le spectre obtenu avec l'échantillon prélevé dans la darse. Notre valeur, intermédiaire entre les résultats de Mc BRIDE (1979), montre donc que le manganèse est adsorbé sur le carbonate de calcium.

Ce résultat est confirmé par le tableau III-6 où est reportée la distance entre deux pics (A/g_B : facteur de structure hyperfine), dans le cas de manganèse adsorbé dans différents composés. La précision atteinte ne permet pas cependant d'obtenir la structure cristallographique du carbonate de calcium.

Composés	Distance Intératomique (Å)	A/g_B (Gauss)	Auteurs
Mg S	2,60	80,1	AUZINS et al.,(1963)
Ca S	2,84	82,2	"
Sr S	3,00	76,2	"
Mg O	2,10	86,9	LOW et al.,(1965)
Ca O	2,40	87,2	"
Sn O	2,54	85,9	"
MgCO ₃	2,12	92,2	WILDEMAN (1970)
CaCO ₃ (calcite)	2,38	94,0	"
MgCa (CO ₃) ₂			
- symétrique	2,10	92,4	"
- asymétrique	2,39	93,9	"
Aragonite	-	94±1	WHITE et al.,(1977)
Suspension de la DARSE (DIS)	-	90±3	Nos Résultats

TABLEAU III-6

Comparaison de la valeur de (A/g_B) caractérisant l'adsorption de Mn²⁺ sur les différents composés

En vue de déterminer cette structure, nous nous sommes intéressés aux petites raies présentes entre les six raies principales (Figure III-7).

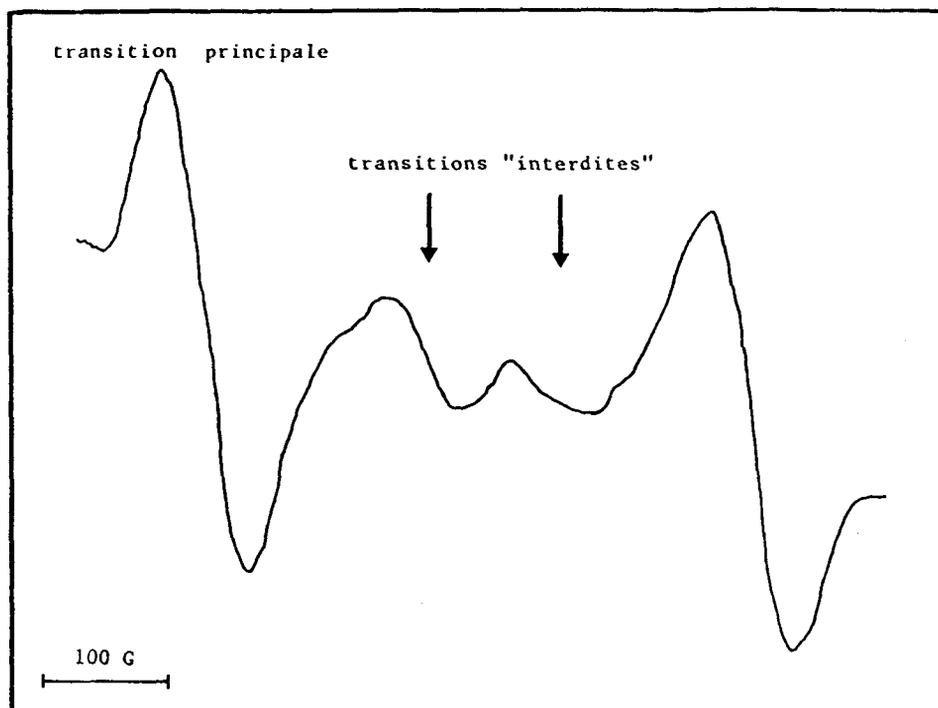


FIGURE III-7

Doublet de raies interdites entre deux raies principales

- Etude de la structure fine du spectre

Ces raies supplémentaires, au nombre de 10, correspondent à des transitions où le moment magnétique nucléaire M_I varie de ± 1 comme l'ont montré BLEANEY et RUBINS (1961). Elles se trouvent sous forme de doublets: on les appelle transition hyperfine "interdite". Elles apparaissent lorsque l'axe du cristal n'est placé ni parallèlement ni perpendiculairement à la direction du champ magnétique appliqué. L'intensité de ces raies nous permet d'obtenir une estimation de D/g_B (facteur de structure fine). Le facteur D/g_B , déterminé à partir du rapport (IR) des surfaces de ces raies sur celles correspondant aux 6 raies relatives au couplage électron - noyau, conduit à l'expression suivante:

$$D/g_B = \left(\frac{H^\circ}{\sin 2\theta} \right) \left(1 + \frac{S(S+1)}{3Ms(Ms-1)} \right)^{-1} \left(\frac{IR}{I(I+1) - MI^2 + MI} \right)^{1/2} \quad (I)$$

avec:

θ dans le cas d'un cristal pur représentant l'angle entre l'axe du cristal et le champ H° .

On peut moyenniser l'équation précédente dans le cas de poudre sur toutes les valeurs de θ comprises entre 0 et $\pi/2$ en prenant un facteur de pondération égal à $\sin \theta$. Ceci revient, d'après ABRAGAM et BLEANEY (1971), à remplacer dans l'équation (I) $\sin 2\theta$ par $\sqrt{8/15}$, S par $5/2$ et I par $5/2$.

L'expression devient alors:

$$D/g_B = H^\circ \left(\frac{3 IR}{102,4 \left(\frac{35}{4} - MI^2 + MI \right)} \right)^{1/2}$$

L'aire des raies est calculée à partir de la méthode appelée "double intégration numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption". Cette méthode consiste à découper l'abscisse du spectre en "n" intervalles de longueurs égales, séparés par une distance "d" et de hauteur " h_r " au milieu de chaque intervalle (Figure III-8). La hauteur du pic d'absorption de la $p^{\text{ième}}$ division est donnée par:

$$I_p = d^2 \sum_{r=1}^{r=n} h_r$$

Le pic d'absorption est ainsi approximativement un polynôme de n unités et l'aire du pic est donnée par:

$$A = 1/2 d^2 \sum_{r=1}^{r=n} (2n - 2r + 1) h_r$$

En faisant l'approximation sur une courbe symétrique, l'aire peut être calculée en utilisant la formule du premier moment

$$A = d^2 \sum_{r=1}^{r=n} r \cdot h_r$$

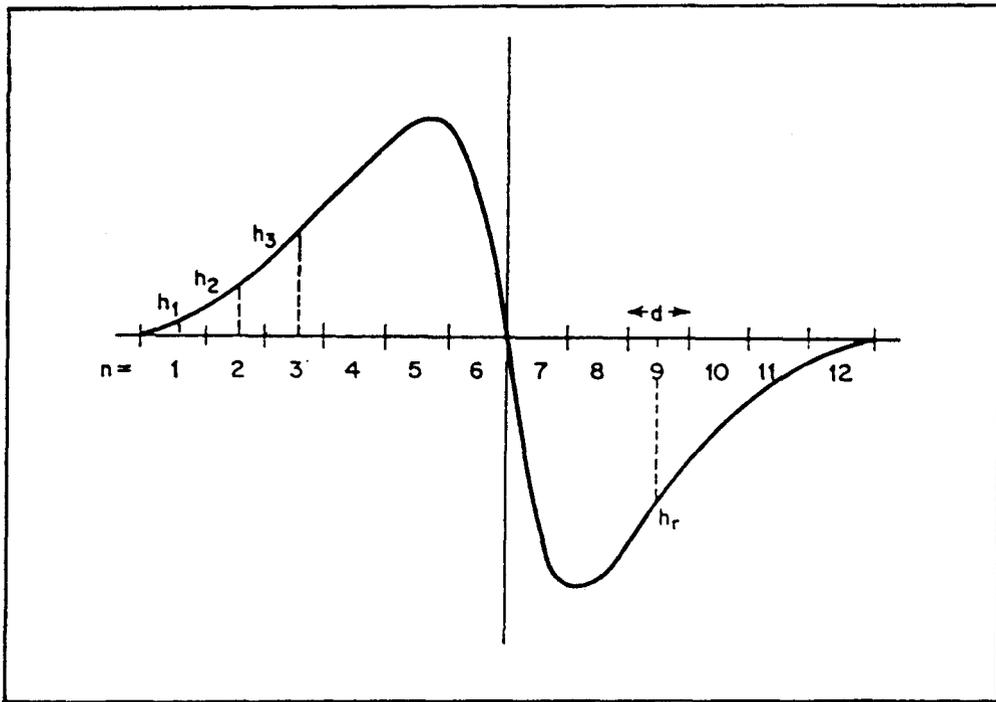


FIGURE III-8

Principe du calcul de l'aire d'un spectre

n: nombre d'intervalles

h: hauteur prise au milieu de chaque intervalle

d: dimension de l'intervalle

En utilisant 8 à 10 intervalles par pic, les valeurs des aires calculées sont pratiquement égales, à 2 ou 3% près, à la vraie valeur pour une courbe gaussienne. Pour notre part, afin d'obtenir une meilleure précision, nous avons divisé chaque pic entre 30 à 40 intervalles.

- Résultats obtenus

Nous comparons dans le tableau III-7 la valeur de D/g_B obtenue avec l'échantillon prélevé dans la darse à celles relevées dans la bibliographie.

Echantillons	g	A/g_B (Gauss)	D/g_B (Gauss)	Auteurs
MgO	-	-	20	LOPEZ et al., (1980)
Calcite	-	94,0	80	"
Calcite	2,0018	93,9	81	HUND et al., (1954)
Calcite	2,0019	94	82	WILDMAN (1970)
Dolomite	2,0024	92,4	165	"
Dolomite	2,005	91,8	152	SCHINDLER et al., (1969)
Aragonite	2,006	94,0	250	WHITE et al., (1977)
Suspension de la darse	2,013	95 ± 4	86 ± 4	Nos résultats

TABLEAU III-7

Comparaison de la valeur de (D/g_B) (facteur de structure fine)
dans différents composés

La valeur de D/g_B trouvée montre que le carbonate présent a la structure de la calcite.

d) Conclusion

L'étude par spectrométrie de Résonance Paramagnétique Electronique des suspensions de la darse a permis de montrer que:

- dans les suspensions du fond pour les deux campagnes et de surface pour des prélèvements en basse mer, le manganèse est principalement à l'état de rhodochrosite. Ce résultat a été confirmé par l'étude par microsonde X de Castaing d'un de ces échantillons. Les figures III-9 et III-10 représentent les images de particules recueillies sur un filtre (DIS de Septembre) avec un grossissement de 1200 et de 2200. Sur les mêmes planches, les images de la répartition des atomes de manganèse, de calcium, de fer et de silicium confirment bien la présence de cristaux constitués par un sel de manganèse pratiquement exempt de calcium. Remarquons que le sel de manganèse est pollué par la présence de traces de fer
- dans les suspensions de surface, lors des prélèvements de haute mer, le manganèse est sous forme d'inclusions dans le réseau de la calcite, avec cependant une partie de rhodochrosite.

III) ETUDE DE L'EQUILIBRE DE PARTITION DU MANGANESE

La chimisorption du manganèse à la surface de la calcite a déjà été étudiée en laboratoire dans l'eau pure et dans une eau de mer synthétique ou naturelle par Mc BRIDE (1979) et FRANKLIN (1983).

Dans le cas de l'eau distillée, l'élimination de Mn^{2+} de la solution par la calcite se produit en 3 stades (Figure III-11). Tout d'abord intervient une réaction très rapide (10 mn), correspondant à l'adsorption du Mn^{2+} à la surface de la calcite, suivie d'une réaction plus lente (10 à 30 mn) correspondant à la nucléation de $MnCO_3$ dans le réseau de la calcite. Enfin une réaction beaucoup plus rapide que la précédente est relative à la cristallisation de $MnCO_3$ sur les sites de nucléation. La vitesse de ces réactions dépend de la quantité de calcite initialement présente dans la solution et FRANKLIN (1983) a déterminé la constante de vitesse relative à la 3ème phase ($k = (3 \pm 0,8)10^{-3}$ l.min par gramme de $CaCO_3$), cette réaction étant du premier ordre.

Au contraire, dans le cas d'une eau de mer synthétique ou naturelle (Figure III-12) seules deux phases sont mises en évidence, la première dure environ 25 heures et la deuxième est plus lente. FRANKLIN (1983) a montré qu'après un temps de 350 heures, 24% de Mn^{2+} a été éliminé de

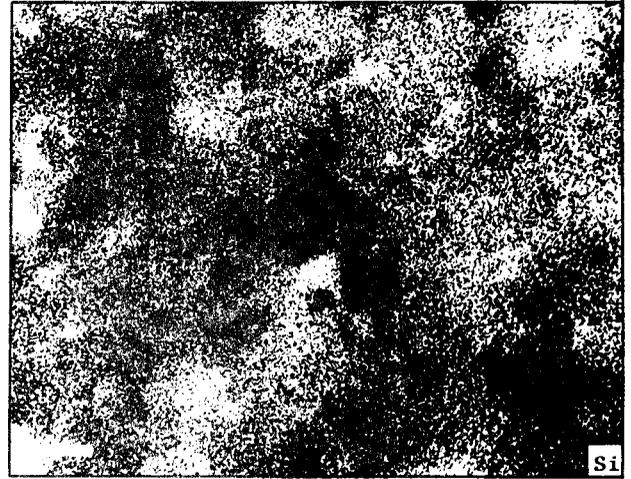
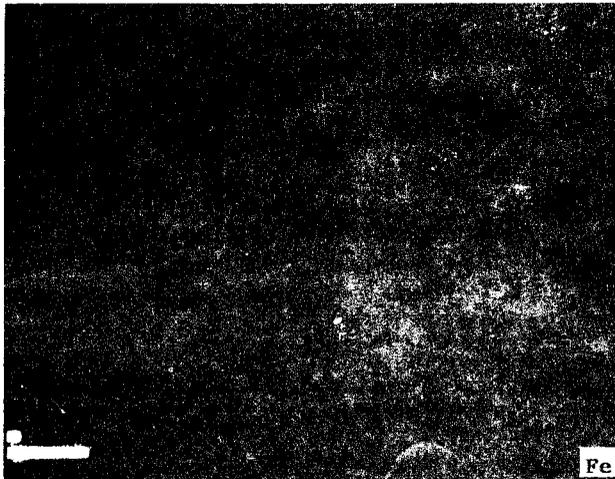
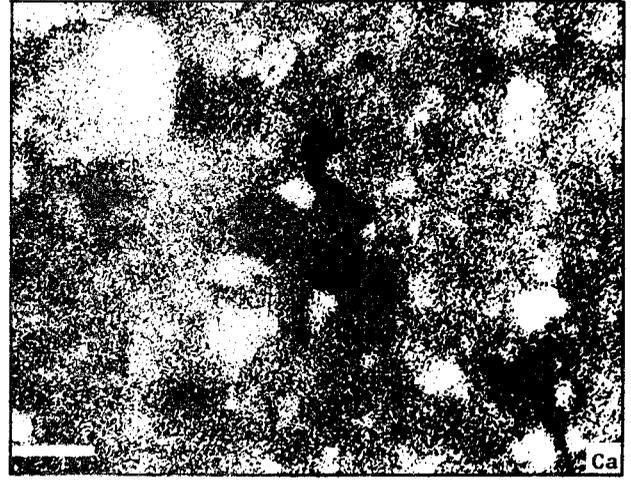
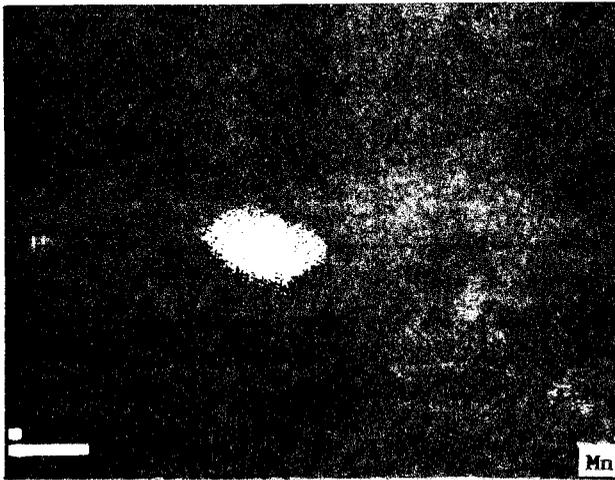
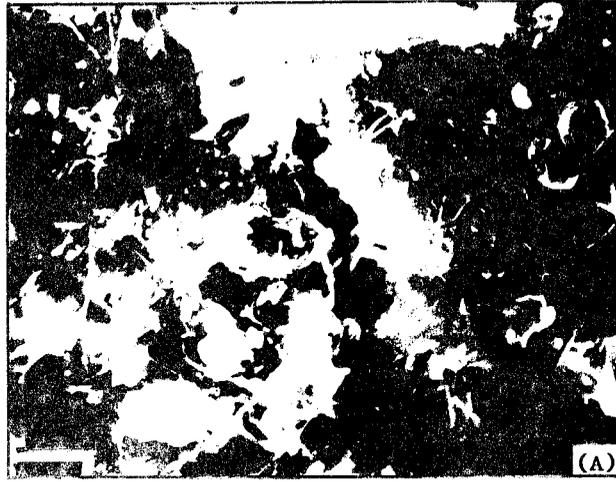


FIGURE III-9

Image des particules prélevées dans la darse (A) et émission
de rayonnements caractéristiques de quelques éléments (Ca, Mn, Si, Fe)

- grossissement 1100

- barre 10 μ m

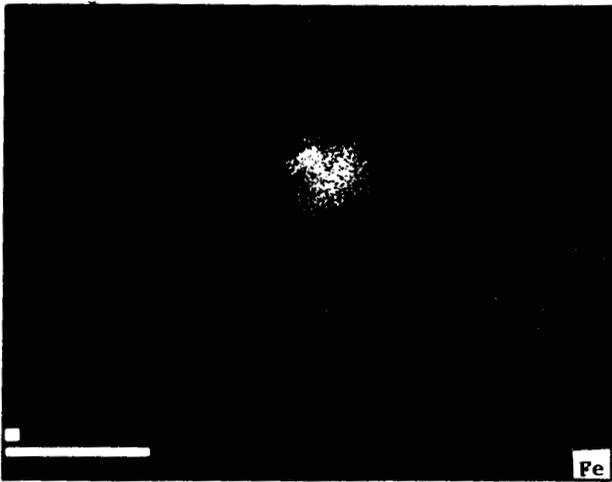
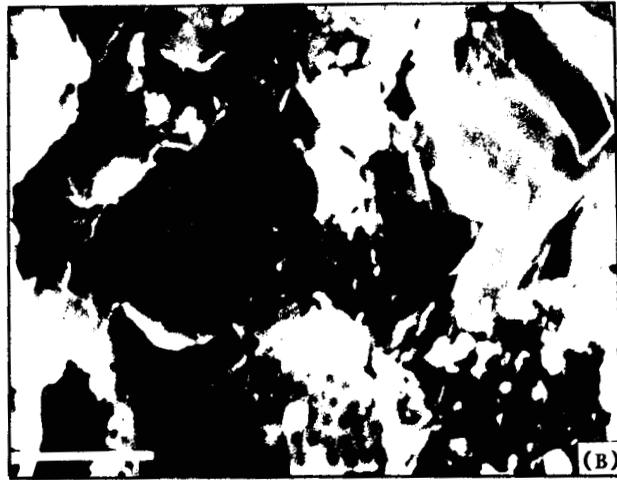


FIGURE III-10

Image des particules prélevées dans la darse (B) et émission
de rayonnements caractéristiques du Mn et Fe

- grossissement 2200

- barre 10 μ m

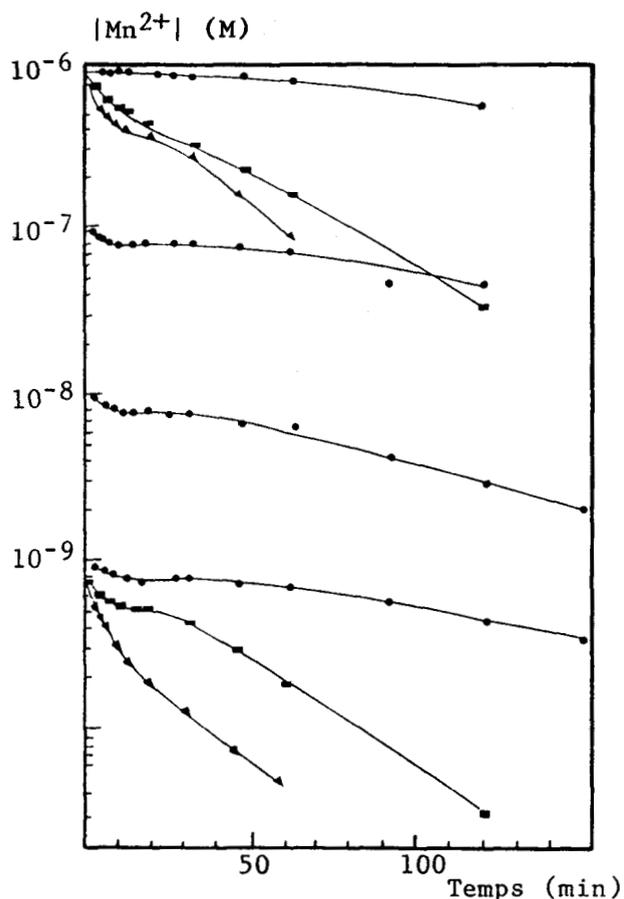


FIGURE III-11
Fixation de Mn^{2+} sur la calcite en suspension dans l'eau distillée en fonction du temps

(FRANKLIN et MORSE, 1983)

- 1g de $CaCO_3$ l^{-1}
- 4g de $CaCO_3$ l^{-1}
- ▴ 6g de $CaCO_3$ l^{-1}

la solution et que cette réaction est aussi du premier ordre, avec une constante de vitesse environ 4000 fois plus faible que celle déterminée dans le cas de l'eau distillée ($k \approx (8 \pm 1) 10^{-7}$ l. min par gramme de $CaCO_3$). Il conclut que ceci peut s'expliquer par la présence d'ions Mg^{2+} dans l'eau de mer entrant en compétition avec les ions Mn^{2+} pour les sites d'adsorption de la calcite, gênant, par là même, la nucléation de $MnCO_3$. Ce phénomène a d'ailleurs été observé par KANEL et al., (1978) et par SHANBHAG et al., (1982) lors de l'étude de l'adsorption de phosphate d'américium sur la calcite.

Nous avons montré précédemment qu'un état d'équilibre était atteint pour les eaux du fond et certaines de surface, et que le manganèse était présent sous forme de rhodochrosite. Pour justifier cette précipitation, il fallait montrer que le produit de solubilité du carbonate de manganèse était atteint en calculant l'activité des espèces $CO_3^{=}$ et Mn^{2+} . Nous avons appliqué à notre cas les programmes mis au point au laboratoire par FISCHER (1987).

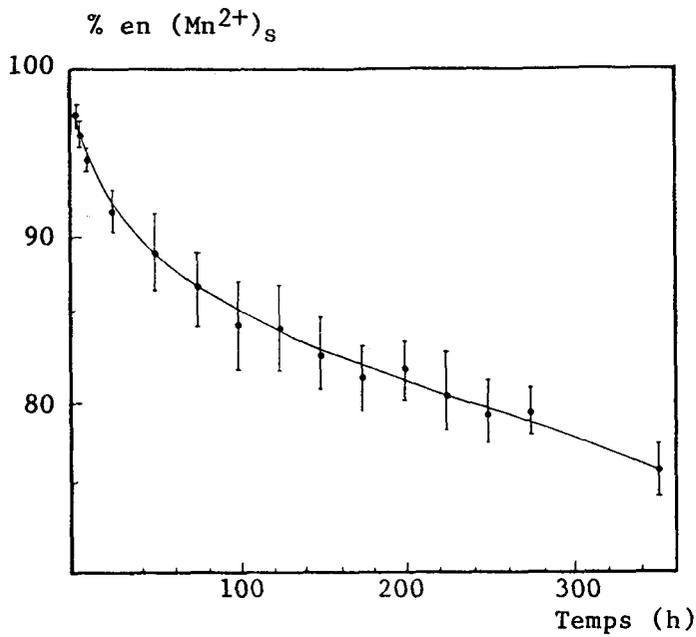


FIGURE III-12
 Pourcentage moyen de Mn²⁺ en solution (10⁻⁵ à 10⁻⁹ M) dans l'eau de mer en présence de calcite à 5g l⁻¹ en fonction du temps (FRANKLIN et MORSE, 1983)

1) Principe du programme de calcul des activités de Mn⁺⁺ et CO₃⁼

a) Principe

Le système chimique généré en solution par n constituants pouvant donner naissance à m complexes peut être décrit mathématiquement par les équations suivantes :

$$CC_i = \beta_i \sum_{j=1}^n C_{\phi_j}^{a(i,j)} \quad (i \text{ variant de } 1 \text{ à } m)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^m a(i,j) CC_i - AT_j \quad (j \text{ variant de } 1 \text{ à } n)$$

Le problème revient à déterminer l'ensemble des valeurs C_{φj} qui annulent tous les B_j

- CC_i : concentration du complexe i
- β_i : constante globale de stabilité du complexe i
- C_{φj} : concentration libre du constituant j
- a(i,j) : coefficient stoechiométrique de C_{φj} dans le complexe i
- AT_j : concentration analytique totale du constituant j
- B_j : écart entre la concentration totale calculée et la concentration totale analytique du constituant j

L'écart B_j peut s'exprimer par développement en série de TAYLOR réduit au premier degré au voisinage de AT_j :

$$B_j = \sum_{k=1}^n \frac{\partial B_j}{\partial C_{\phi k}} \Delta C_{\phi k}$$

$\Delta C_{\phi k}$: correction apportée à l'inconnue $C_{\phi k}$ après chaque itération

Sous forme matricielle le problème se réduit à :

$$|B| = \left| \frac{\partial B}{\partial C_{\phi}} \right| \times |\Delta|$$

avec $|B|$: matrice des écarts

$\left| \frac{\partial B}{\partial C_{\phi}} \right|$: jacobien

$|\Delta|$: vecteur dont les coordonnées sont les termes correcteurs des variables.

Les coordonnées du vecteur sont ensuite déterminées par la technique de résolution.

Le calcul est effectué par itération jusqu'à convergence en partant de valeurs approximatives des inconnues $C_{\phi j}$.

b) Choix des constantes de stabilité

Les principaux complexes dont nous avons tenu compte et leurs constantes thermodynamiques retenues sont rassemblés dans le tableau III-8. Les données bibliographiques peuvent, pour un même complexe, varier de façon importante suivant les auteurs. Pour notre étude nous avons utilisé les valeurs rassemblées par TURNER et al., (1981) pour les complexes de manganèse et pour les éléments majeurs celles données par MANTOURA (1978a). Ces valeurs nous semblent les plus couramment citées.

c) Correction de force ionique

Pour tenir compte de l'influence de la force ionique sur les valeurs des constantes, nous avons utilisé, pour les espèces chargées, l'équation la plus habituellement admise : celle de DAVIES (1962) et de BRANICA et al., (1980).

Complexe	log β	μ	Auteurs
MgSO ₄	2,24	0	MANTOURA et al., (1978)
MgHCO ₃	11,31	0	"
MgCO ₃	3,40	0	"
Mg(OH)	-11,40	0	**
CaSO ₄	2,30	0	MANTOURA et al., (1978)
CaHCO ₃	11,64	0	"
CaCO ₃	3,20	0	"
Ca(OH)	-12,60	0	**
HCO ₃	10,38	0	STUMM ET MORGAN (1981)
(OH)	-13,75	0,72	WHITFIELD et al., (1980)
MnCl	0,66	0	TURNER et al., (1981)
MnSO ₄	2,26	0	"
MnCO ₃	4,10	0	"
Mn(OH)	-10,59	0	**

** constante d'acidité

TABLEAU III-8

Les constantes de stabilités des différents complexes
utilisés lors du traitement informatique

$$\log \gamma (x) = 0,5108 \frac{Z^2}{x} (0,3 \mu - \mu^{1/2}) (1 + \mu^{1/2}).$$

Z : charge de l'espèce x

μ : force ionique

γ : coefficient d'activité

La force ionique a été estimée à partir des relations empiriques
liant la chlorinité, la force ionique et la salinité :

$$\mu = 0,00147 + 0,03592 \text{ Cl}\% + 0,000068 (\text{Cl } \%)^2$$

$$\text{S}\% = 1,80655 \text{ Cl}\%.$$

Pour les espèces neutres nous avons employé comme MANTOURA et
al., (1978b) l'équation :

$$\log \gamma(x) = - B\mu.$$

avec $B = 0,1, 0,3$ et $0,5$ pour des paires d'ions respectivement du type 1-1, 1-2, ou 2-2.

Les concentrations totales des espèces Mg, Ca et sulfates ont été déterminées pour chaque prélèvement par spectrométrie d'émission à plasma, le carbone minéral total est déterminé par la technique suivante.

d) Principe du programme de calcul de la concentration totale en $\text{CO}_3^{=}$

La concentration totale des carbonates dissous (H_2CO_3 , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$) a été déterminée à partir de la courbe de neutralisation de l'eau de mer par une solution titrée d'acide chlorhydrique ($5 \cdot 10^{-2}$ molaire).

Lors du traitement informatique le volume V a été pris comme variable dépendante et la différence de potentiel entre les électrodes verre - calomel comme variable indépendante (OUDANE et al, 1988). Les paramètres affinés sont le carbone inorganique total, l'alcalinité, la constante E° de l'électrode de verre, les deux constantes d'acidité de l'acide carbonique, le coefficient expérimental de la loi de Nernst. Ce calcul tient compte des constantes d'acidité des acides borique et silicique. Les concentrations de borates et silicates sont mesurées directement dans l'eau de mer par spectrométrie d'émission à plasma.

L'activité de l'ion carbonate est ensuite déduite de la concentration totale en carbone et des constantes d'acidité.

La concentration totale en carbonate obtenue est introduite dans le premier programme de répartition.

On peut alors obtenir :

- les concentrations de chaque constituant
- les concentrations des différents complexes envisagés
- la répartition de chaque constituant dans divers complexes où il est engagé
- le coefficient d'activité

Le tableau III-9 représente les résultats issus de la spéciation du manganèse des eaux de la darse, comparés à ceux trouvés dans la bibliographie.

Mn ⁺⁺ libre %	MnCl ⁺ % log (MnCl ⁺)	MnSO ₄ % log(MnSO ₄)	MnCO ₃ % log (MnCO ₃)	MnHCO ₃ ⁺ % log (MnHCO ₃ ⁺)	Auteurs
28	52 0,61	12 2,3	- -	5 1,91	CRERAR et al. (1974)
~70	~11 0,1	~10 2,26	~7 5,0	~2 1,8	MANTOURA et al. (1978)
58	37 0,66	4 2,26	1 4,10	- -	TURNER et al (1981)
74	14 0,14	10 2,16	<<5	<<5	CARPENTER et al. (1983)
46 ± 1	35 ± 1 0,66	13 ± 1 2,26	6 + 1 4,10	- -	Nos Résultats moyenne d'eau de la Darse

TABLEAU III- 9

Comparaison des Résultats de la spéciation du manganèse dans différents complexes et leurs constantes de stabilité donnés dans la bibliographie et nos résultats moyens pour les eaux de la Darse

2) Etude de la précipitation du manganèse sous forme de carbonate

a) Produits de solubilité du carbonate de manganèse

Dans le tableau III-10 ont été regroupés les concentrations (totales et libres), le coefficient d'activité moyen (γ) des espèces Mn⁺⁺ et CO₃⁼, le produit ionique des activités ($P_s = |Mn^{++}| |CO_3^{=}| \gamma^2$) et la température des eaux le jour de prélèvement. On remarque que lors de la campagne de septembre, où les analyses avaient montré des eaux homogènes en équilibre, ce produit ionique des activités peut être considéré comme constant et égal à $(5,8 \pm 1,0) 10^{-12}$ à 18 °C. Cette valeur qui a été ramenée à force ionique nulle, serait donc égale au produit de solubilité du carbonate de manganèse. Elle est très proche de celle donnée par BODINE et al.,(1965) et VAN GENDEREN et al.,(1984). Elle est plus faible que la plupart

Echantillons	Température en °C	$ \text{Mn}^{++} \times$ 10^7mole/l	$ \text{CO}_3^- \times$ 10^5mole/l	γ	$ \text{Mn}^{++} \text{CO}_3^- \gamma^2$ $\times 10^{12} (\text{mole/l})^2$	date de prélèvement
D1S	18°3	8,32	8,32	0,313	6,8	
D1F	18°0	7,24	9,33	0,313	6,6	
D2S	18°4	5,13	8,91	0,313	4,5	10/09/87
D2F	18°0	6,31	9,12	0,312	5,6	
D3S	18°3	5,13	9,12	0,312	4,6	
D3F	17°8	7,76	9,12	0,313	6,9	
D1S	4°3	19,50	9,12	0,313	17,4	
D1F	4°1	1,86	9,33	0,313	1,7	
D2S	4°2	30,90	9,77	0,313	29,6	
D2F	4°2	7,08	9,12	0,313	6,3	13/02/87
D3S	4°7	30,90	9,77	0,312	29,4	
D3F	4°3	8,32	8,32	0,313	6,8	
D4S	5°1	43,65	9,33	0,312	39,6	

TABLEAU III-10

Concentration du manganèse et du carbonate libre ainsi que leur produit ionique

de celles relevées dans la bibliographie (Tableau III-11). On peut remarquer cependant que le produit des concentrations totales ($P_s = |Mn^{++}|_T |CO_3^{=}|_T$) qui est égal à $(3,6 \pm 0,7) 10^{-9}$ à 18 °C, est très proche de celui obtenu par JOHNSON (1982) : $((3,24 \pm 0,23) 10^{-9}$ à 25 °C et $(2,28 \pm 0,24) \times 10^{-9}$ à 3,3 °C). La différence dépend donc de l'activité totale, (défini par MILLERO et al, 1982), c'est à dire le produit de la fraction de l'élément libre par le coefficient d'activité. Certains auteurs KLINKHAMMER (1980) et JOHNSON (1982) utilisent les valeurs de l'activité totale relevées dans la littérature, alors que celle-ci dépend du PH, de la salinité et des autres ions en présence.

Pour notre part, la détermination de $CO_3^{=}$ et Mn^{++} libre a été faite en tenant compte d'un maximum de complexes nettement supérieur à la plupart des autres travaux sur ce sujet. Nous utiliserons donc cette valeur dans la suite de ce travail.

b) Influence de la température sur la valeur du produit de solubilité de $MnCO_3$

Le produit de solubilité dépend de la température. Afin d'évaluer cette variation, nous avons étudié les eaux prélevées lors de la campagne de février. Nous avons vu que seuls les points du fond au milieu de la darse étaient à l'équilibre (concentration de manganèse très proche de celle de septembre). On remarque que dans ce cas le produit de solubilité serait égal à $(6,6 \pm 0,3) 10^{-12}$ à 4 °C. Dans les eaux de surface, le produit ionique est supérieur au produit de solubilité calculé précédemment. Les eaux seraient donc sursaturées, en raison de la précipitation lente de carbonate de manganèse. Au contraire ce produit est légèrement inférieur pour le point D1F, ces eaux venant d'être renouvelées lors du remplissage de la darse. Les eaux riches en manganèse provenant des rejets placés en surface n'ont diffusé que partiellement et ces eaux ne sont donc pas encore saturées en $MnCO_3$. Il faut remarquer que le spectre R.P.E des suspensions en équilibre avec cette eau montre la présence du carbonate de manganèse. Cette contradiction peut s'expliquer par la remobilisation de sédiments par l'effet du contre poids fixé sur la bouteille de prélèvement.

Les résultats obtenus lors des deux campagnes montrent que la solubilité de la rhodochrosite diminue par élévation de la température.

Ps x 10 ¹¹	Températures	pH	Remarques	Auteurs
33,9	25°C	-	Rhodochrosite bien cristallisé	Garrel et al.,(1960)
20,4	25°C	-	Rhodochrosite dans une solution aqueuse	Sverjensky (1984)
9,8	-	-		Berner (1971)
6,3	-	-	Rhodochrosite mal cristallisé	Garrel et al.,(1960)
3,9	25°C	-	Dilution infinie	Stumm et Morgan(1981)
5,7	25°C	7,3	Tenant compte des chlorure lors de la détermination de Mn ⁺⁺ libre	Franklin (1983)
2,2	25°C	7,3		"
2,6	25°C	6,6	" "	Johnson (1982)
1,8	25°C	-	Dilution infinie	Sillen et al.,(1964)
1,5	-	-	A haute température et pression	Robie et al.,(1984)
0,8	25°C	-		Bodine et al.,(1965)
0,58	25°C	-		Van Genderen et al., (1984)
0,66	4°C	8,2	Tenant compte de 14 complexes lors de la détermination de Mn ⁺⁺ et CO ₃ ⁻⁻	Nos résultats des eaux de la darse
0,58	18°C	8,2		

TABLEAU III-11

Comparaison des valeurs du produit de solubilité de carbonate de manganèse trouvée avec celles de la littérature.

Les valeurs obtenues à deux températures permettent de calculer l'enthalpie de la réaction de dissolution du carbonate de manganèse selon :



à partir de la relation de Vant'hoff

$$\frac{\text{Ln Ps}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Le calcul donne $\Delta H = - 1,47$ Kcal/mole.

Ce résultat est très proche de l'enthalpie calculée à partir des enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans cet équilibre ($\Delta H = - 1,03$ Kcal/mole).

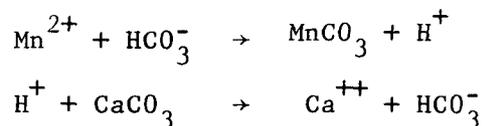
La réaction de dissolution est exothermique et la précipitation de la rhodochrosite est donc favorisée par une élévation de température. On peut calculer par la même relation le produit de solubilité du carbonate de manganèse à une température de 25 °C. Il est égal à $5,8 \cdot 10^{-12}$.

La spectrométrie R.P.E. a montré, qu'en plus de la précipitation de la rhodochrosite, intervient un autre mode de fixation sur les particules : l'adsorption de ce métal sur la calcite. Nous allons donc étudier plus en détail cette réaction.

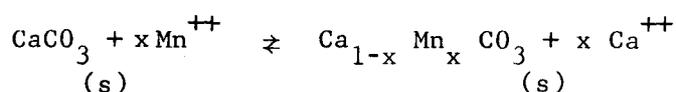
3) Etude de l'adsorption du manganèse sur la calcite

a) Mécanisme d'adsorption

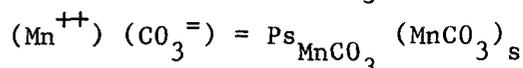
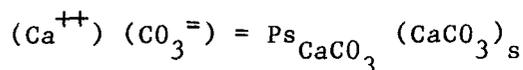
Mc BRIDE (1979) suppose que l'adsorption du manganèse sur la calcite n'est pas une simple réaction d'échange, mais le résultat de deux mécanismes.



Globalement l'ensemble de ces réactions correspond à un déplacement de Ca^{++} par Mn^{++} . Le pH qui peut être considéré comme constant durant les 2 campagnes, ne devrait pas jouer un rôle important dans ces équilibres et le phénomène peut se symboliser par :



Le solide obtenu peut être considéré comme une solution solide composée de CaCO_3 et MnCO_3 en équilibre avec une solution aqueuse d'ions Ca^{++} et Mn^{++} . L'équilibre de solubilité de la solution solide peut être décrit par deux équations :



où $(\text{CaCO}_3)_s$ et $(\text{MnCO}_3)_s$ représentent les activités de ces constituants solides dans la solution solide. Si celle-ci est homogène, la réaction d'échange sera représentée par :



et l'on peut écrire :

$$\frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Mn}^{++})} \frac{(\text{MnCO}_3)_s}{(\text{CaCO}_3)_s} = K_x \quad \text{avec} \quad K_x = \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{MnCO}_3}}$$

- K_x est la constante d'équilibre pour l'échange de cations. Elle est donc égale au rapport du produit de solubilité pour les composés purs.

b) Coefficients d'activité et de distribution

L'activité de chaque solide dans la solution solide est reliée à sa fraction molaire X par la relation :

$$(\text{MnCO}_3)_s = X_{\text{MnCO}_3} \lambda_{\text{MnCO}_3} \quad \text{pour} \quad \text{MnCO}_3$$

où λ_{MnCO_3} est le coefficient d'activité dans le solide (GARREL et CHRIST 1967)

et
$$X_{\text{MnCO}_3} = \frac{\text{nombre de moles de MnCO}_3}{\text{nombre de moles de MnCO}_3 + \text{nombre de moles de CaCO}_3}$$

Dans le cas du carbonate de calcium la fraction molaire de ce constituant est très voisine de 1 et son coefficient d'activité est donc, aussi, proche de l'unité, on a donc :

$$K_x \frac{(\text{Mn}^{++})}{(\text{Ca}^{++})} = X_{\text{MnCO}_3} \lambda_{\text{MnCO}_3}$$



Le coefficient d'activité d'un solide est difficilement déterminable directement et on définit un coefficient de distribution D (BODINE et al , 1965 ; KINSMAN et al , 1969 ; PINGITORE, 1978 ; LORENS, 1981 ; DAVIS et al , 1987) :

$$D = X_{\text{MnCO}_3} \frac{(\text{Ca}^{++})}{(\text{Mn}^{++})} \quad (1)$$

ce qui entraîne $K_x = D \lambda_{\text{MnCO}_3}$

Comme on peut supposer que le coefficient d'activité varie peu pour les eaux de la darse, il est possible d'obtenir la valeur de D (Tableau III-12) à partir de X_{MnCO_3} et du rapport $(\text{Ca}^{++})/(\text{Mn}^{++})$. Il est évident que cette relation ne sera vérifiée que dans le cas d'une adsorption. Nous avons calculé la valeur de D pour les prélèvements en surface de la campagne de février durant le remplissage du port où la précipitation de carbonate de manganèse est faible en raison de sa cinétique lente par rapport à la réaction d'adsorption.

Echantillons	$X_{\text{MnCO}_3} \times 10^3$	$\frac{ \text{Ca}^{++} }{ \text{Mn}^{++} }$	D	λ_{MnCO_3}
D1S	14,8	3390	50	184
D1F	2,2	35538	78	118
D2S	38,7	2139	83	111
D3S	40,0	2188	88	105
D4S	70,2	1659	116	79

TABLEAU III-12

Valeurs de coefficient de distribution D et l'activité de MnCO_3 dans le solide pour les eaux de la Darse

c) Résultats et discussion

Pour chaque valeur de D, nous avons pris en considération l'activité de Mn^{++} et Ca^{++} dissous et pour la fraction molaire le manganèse

associé aux carbonates, valeur obtenue lors de la spéciation de la phase solide. On observe une valeur moyenne de D égal à 75 ± 15 si on néglige celle obtenue pour l'extrémité de la darse, ces eaux étant moins bien renouvelées, la phase solide contient une proportion plus importante de rhodochrosite.

Les valeurs de D relevées dans la bibliographie sont très variables et dépendent de l'état physique de la calcite. Ainsi, Mc BRIDE (1979), pour des concentrations très élevées en calcite (2 g de CaCO_3 dans 250 ml de MnCl_2 10^{-4} molaire), trouve une valeur de D allant de $0,69 \cdot 10^{-3}$ à $5,9 \cdot 10^{-3}$ pour des calcites de "grosse" taille et $2,2 \cdot 10^{-3}$ à $9,1 \cdot 10^{-3}$ pour des calcites finement broyées, alors que BODINE et al., (1965), MICHARD (1968), ICHIRUNI (1973), PINGITORE (1978) et LORENS (1981) trouvent des valeurs allant de 5 à 51. Ce dernier auteur signale que le coefficient de distribution, dépend de la vitesse de précipitation avec laquelle la calcite est formée.

La valeur de D trouvée est donc légèrement plus élevée que celle donnée par les auteurs cités précédemment pour des expériences effectuées au laboratoire, sur des eaux artificielles, mais nettement inférieure à la valeur théorique de K_x si les coefficients d'activité sont voisins de l'unité. K_x est égal au rapport des produits de solubilité des sels purs : soit 525 d'après BODINE et al., (1965), soit 1700 d'après CROCKET et al. (1966) (valeur critique pour PINGITORE, 1978) Dans le cas d'expérience "in situ" dans le milieu marin, les valeurs de produits de solubilité déterminés deviennent des constantes conditionnelles en raison de l'influence d'espèces non prises en compte dans l'équilibre "simple" de la dissociation ionique. Ainsi le produit de solubilité de la calcite varie en présence d'ions tel que Mg^{2+} . PLUMMER (1974) observe que ce produit passe de $3,5 \cdot 10^{-9}$ à $1,0 \cdot 10^{-8}$ d'une calcite pure à une calcite contenant 10% en magnésium, pourcentage très proche de celui observé dans les suspensions de la darse ($11 \pm 3\%$). Pour notre part nous avons préféré redéterminer cette valeur, puisque d'autres espèces, en particulier la matière organique, peuvent jouer un rôle important sur la cristallisation de ce composé. Les valeurs expérimentales obtenues par la même méthode que celle utilisée dans le cas du carbonate de manganèse donnent pour la campagne de février un $P_s = (\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = (6,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ et $(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$ pour celle de septembre.

Notre valeur montre donc que la solution est sursaturée en carbonate de calcium. L'index de saturation, défini par WHITEFIELD et al., (1983)

est égal au rapport du produit ionique sur le produit de solubilité. Dans notre cas cet index moyen est de $6,65 \pm 0,6$, proche de celui observé par WHITEFIELD et al., (1983) égal à 5,5.

La constante théorique de l'équilibre d'échange serait donc égale à :

- 9200 pour la campagne de février à 4°C
- 12400 pour la campagne de septembre à 18°C

L'adsorption du manganèse doit donc augmenter avec la température.

La connaissance de K_x permet d'atteindre les coefficients d'activité du carbonate de manganèse ($\lambda_{\text{MnCO}_3} = \frac{K_x}{D}$). Les valeurs obtenues (Tableau III-12) sont supérieures à celles données par BODINE et al., (1965) ($\lambda_{\text{MnCO}_3} = 31$) mais il faut savoir que λ_{MnCO_3} varie avec la fraction molaire de cet élément. Dans le cas d'une solution régulière, cette variation est décrite par GARREL et CHRIST (1967) :

$$\log \lambda_{\text{MnCO}_3} = B (1 - X_{\text{MnCO}_3})^2$$

B : étant une constante variant de ± 5

Nous avons donc tracé sur la figure III-13 $\log \lambda$ en fonction de $(1 - X_{\text{MnCO}_3})^2$. Malgré le nombre restreint de points, on peut voir que la relation est vérifiée (l'ordonnée à l'origine très proche de 0). La pente de cette droite donne $B = 1,99 \pm 0,99$ ce qui confirme que la solution solide est régulière.

Afin d'étudier la répartition entre les phases dissoutes et particulaires, de nombreux auteurs (LI et al., 1984 ; MORRIS, 1986 ; VALENTA et al., 1986) utilisent le coefficient K_D tel que :

$$K_D = \frac{|\text{métal}| \text{ adsorbé en ppm}}{|\text{métal}| \text{ dissous en ppm}} \quad (\text{II})$$

La figure III-14 représente la variation du manganèse adsorbé en fonction du manganèse dissous pour les prélèvements de février où la précipitation de la rhodochrosite peut être considérée comme négligeable. La détermination de la pente (sans tenir compte de D4S) permet d'obtenir la valeur de $K_D = (32 \pm 2) \times 10^3$.

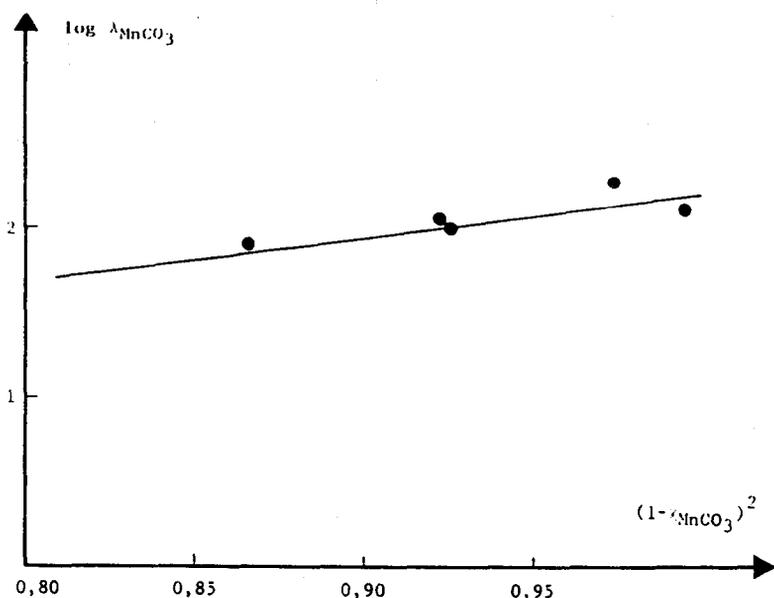


FIGURE III-13

Variation du coefficient d'activité de MnCO_3 en fonction de $(1 - \chi)^2$ lors de la réaction d'échange du manganèse dans le réseau de la calcite

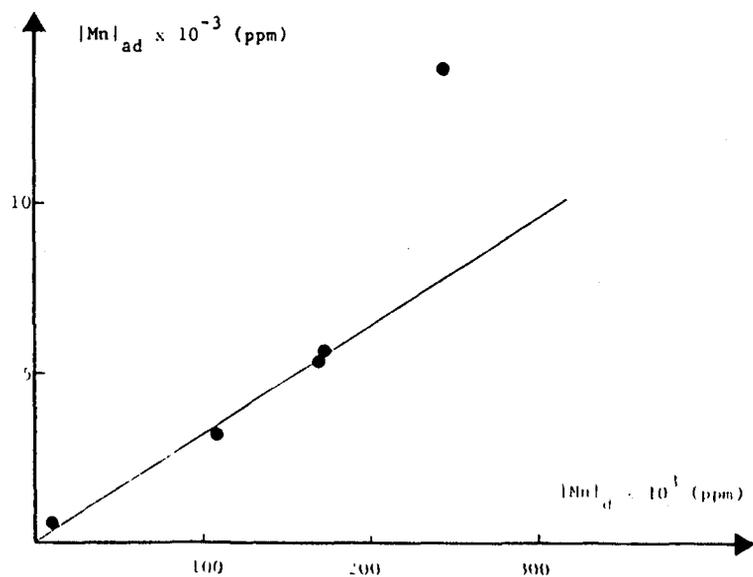


FIGURE III-14

Variation du manganèse adsorbé en fonction du manganèse dissous

$$|\text{Mn}|_{\text{ad}} = |(32 \pm 2)|\text{Mn}|_{\text{d}} + (0,08 \pm 0,28) \times 10^3 \quad r^2 = 0,99$$

Dans le cas où le solide est constitué principalement de carbonate de calcium, la masse de CaCO_3 est voisine de la matière en suspension et la masse du manganèse particulaire est faible devant celle de la calcite : alors

$$X_{\text{MnCO}_3} = \frac{\frac{\text{masse de Mn}}{55}}{\frac{\text{MES}}{100}} \quad (\text{III})$$

avec 55 : masse atomique du manganèse

100 : masse molaire du carbonate de calcium

en combinant (I), (II) et (III) on obtient

$$K_D = \frac{D}{(\text{Ca}^{++})} \times \text{Cte}$$

et comme la concentration en calcium dissous ne varie pas dans les eaux de la darse, on déduit que :

$$K_D = D \times \text{Cte}$$

K_D peut donc être considéré comme constant si la matière en suspension est proportionnelle à la calcite et si le manganèse est principalement adsorbé sur cette dernière.

Le coefficient de corrélation calcium - matière en suspension dans la darse est égal à 0,75. Nos hypothèses sont donc vérifiées et nous avons bien un équilibre de répartition entre les phases solide et liquide.

Ainsi la proximité d'une usine de ferromanganèse située à Boulogne sur Mer, nous a permis :

- de déterminer ("in situ") directement dans l'eau de mer, le produit de solubilité du carbonate de manganèse ce qui entraîne une solubilité en manganèse total de l'ordre de 80 $\mu\text{g/l}$
- de confirmer que la réaction de précipitation est lente comparée à la réaction d'adsorption du manganèse sur la calcite. La vitesse de précipitation serait néanmoins supérieure à celle mesurée par différents auteurs dans des expériences réalisées en laboratoire. Le coefficient de distribution (D) de l'équilibre d'adsorption est voisin de celui relevé dans la littérature pour des expériences "in vitro" mais néanmoins faible par rapport à la valeur de la constante thermodynamique

K_x .

- ABRAGAM A., and BLEANEY B. (1971): Resonance Paramagnétique électronique des ions de transitions. Edition: Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires et Presses Universitaires de France, 512 pages
- AUZINS P., ORTON J.W. and WERTZ J.E. (1963): Electron Spin Resonance studies of impurities in II-VI compounds IN: WILDEMAN (1970)
- BAEYENS W., GILLEIN G., DECADT G. and ELSKENS I. (1987): Trace Metals in the eastern part of the North Sea. I: Analyses and short term distribution. *Oceanol. Acta* 10,3: 169-179
- BERNER R.A. (1971): Principles of chemical sedimentology Mc GRAWHILL, New York. 240 pages IN: MIDDEZBURG J.J., DELANGE G.J. and WEJDEN C.H. Manganese Solubility control in marine pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 759-763
- BLEANEY B. and RUBINS R.S. (1961): Explanation of some forbidden transition in Paramagnetic Resonance. *Proc. Phys. Soc (London)* 77: 103-112: 78:778
- BODINE M.W., HOLLAND H.D. and BORCSIK M. (1965): Symposium on problems of Post magnative Ore Deposition, II, Prague, 407 pages
- BOUST D. (1981): Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse de 3^e cycle, Université de Caen, 207 pages
- BRANICA M. and KONRAD Z.: (1980) Lead in the marine environment. Eds. Pergamon Press New York
- CARPENTER R. (1983): Quantitative Electron Spin Resonance (E.S.P) determinations of forms and total amounts of Mn in aqueous environmental samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 875-885
- CARRINGTON A. and Mc LACHLAN A.D. (1967): Introduction to Magnetique Resonance HARPER and ROW New York N.K., 266 pages
- CHISWELL B. and MAZLIN BIN MOKHTAR (1987): Speciation of manganese in fresh Water I: Use of E.P.S Studies. *Talanta* 34, 3: 307-311

- CRERAR D.A. and BARNES H.L. (1974): Deposition of deep sea manganese nodules
Geochim. Cosmochim. Acta 38: 279-300
- CROCKET J.H. and WINCHESTER J.W. (1966): Coprecipitation of zinc with calcium
carbonate. Geochim. Cosmochim. Acta 30: 1093-1109
- DAVIES C.W. (1962): Ion association: London. Butterworths 192 pages
- DAVIES J.A., CHRISTOPHER C., FULLER and ALISON D. COOK (1987)
A model for trace metal sorption processes at the calcite surface:
Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation
Geochim. Cosmochim. Acta 51: 1477-1490
- DELABRE D. (1985): Les métaux lourds dans les sédiments de littoral Nord de la
France et leur disponibilité dans les rejets de dragages.
Thèse de 3^e cycle de l'Université de Lille, 151 pages
- DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. and WELLERSHAUS S. (1982):
The River Weser: Processes affecting the behaviour of metals and
organochlorines during estuarine mixing. Netherl. J. Sea. Res
15: 141-169
- FEELY R.A., MASSOTH G.J., BAKER E.T., GEN DRON J.F., PAULSON J.A. and CRECELIUS E.A.
(1986): Seasonal and Vertical Variations in the elemental composition
of suspended and settling Particulate Matter in Puget Sound, Washington.
Est. Coast. Shelf. Sci 22: 215-239
- FRANKLIN M.L. and MORSE J.W. (1983): The Interaction of Manganese (II) with
the surface of calcite in dilute solutions and seawater.
Marine Chemistry 12: 241-254
- FARMER J.G (1983): Metal pollution in marine sediment cores from the west coast
of Scotland. Mar. Environ. Res 8: 1-28
- FISCHER J.C. (1987): Programme de spéciation. Communication personnelle.
Laboratoire de Chimie Analytique et Marine Lille

- GARREL R.M. and CHRIST. C.L. (1967): Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses Traduit par WOLLAST R. GAUTHIER-VILLARS Paris
- GARREL R.M., THOMPSON M.E. and SIEVER R. (1960): Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. Amer. J. Sci 258: 402-418
- HUND F.K., SACHS M. and HERSHBERGER W.D. (1954): Paramagnetic Resonance absorption of Mn^{2+} in single crystals of $CaCO_3$. Phys. Rev 93: 373-380
- ICHIKUNI M. (1973): Partition of strontium between calcite and solution: effect of substitution by manganese. Chem. Geol 11: 315-319
- INSTITUT FRANCAIS DE RECHERCHE pour l'Exploitation de la mer et Région Nord Pas-de-Calais Conseil Régional 1988: Le littoral de la région Nord Pas-de-Calais: bilan des apports à la mer.
- JOHNSON K.S. (1982): Solubility of rhodochrosite ($MnCO_3$) in water and sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 46: 1805-1809
- deKANEL J. and MORSE J.W. (1978): The chemistry of orthophosphate uptake from sea water onto calcite and aragonite. Geochim. Cosmochim. Acta 42: 1335-1340
- KINSMAN D.J.J. and HOLLAND H.D. (1969): The Co-precipitation of cations with $CaCO_3$ - IV the co-précipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. Geochim. Cosmochim. Acta 33: 1-17
- KITANO Y., SAKATA M. and MATSUMOTO E. (1980): Partitioning of heavy metals into mineral and organic fraction in a sediment core from Tokyo Bay. Geochim. Cosmochim. Acta 44: 1279-1285
- KLINKHAMMER G.P. (1980): Early Diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific II. Pore water Metal Results. Earth. Planet. Sci. Lett 49: 81-101
- KRAUSKOPF K.B. (1967): Introduction to Geochemistry New York, St Louis, San Francisco IN: FEELY (1986)

- LOPEZ V., BELTRAN and CASTRO J., TELLO (1980) E.P.R lineshapes in polycrystalline: $6s\ 5/2$ Ion in axial and cubique crystal fields.
Journal of Magnetic Resonance 39: 437-460
- LORENS B.R. (1981): Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a fonction of calcite precipitation rate. Géochim. Cosmochim. Acta 45: 553-561
- LOW and OFFENBACHER E.L. (1965): Electron spin Resonance of magnetic ion in complex oxides. Solid.State.Phys 17: 135-216
- LYLE M., HEATH G. R., and ROBBINS J.M. (1984): Transport and release of transition elements during early diagenesis: sequential leaching of sediments from Manon site M and H. Part I PH 5 acetic acid leach. Geochim. Cosmochim.Acta 48: 1705-1715
- Mc BRIDE M.B. (1979): Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. Soil. Sci. Soc of Am. J 43: 693-698
- MANTOURA R.F.C., DICKSON A. and RILEY J.P. (1978a): The complexation of metals with humic materials in natural waters. Est. Coast. Mar. Sci 6: 387-408
- MANTOURA R.F.C., DICKSON A. and RILEY J.P. (1978b): the speciation of trace metals with humic compounds in natural waters. Thalassia.Jugosl 14: 127-145
- MARIN P. (1988): Le Fer et le Manganese dans le système estuaire de la Seine Baie de Seine. Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, 250 pages
- MILLERO F.J. and SCHREIBER D.R. (1982): Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural Waters. Am. J. Sci 282: 1508-1540
- MICHARD G. (1968): Coprécipitation de l'ion manganoux avec le carbonate de calcium. C.R. Acad Sci, Ser D. 267: 1685-1688
- NEMBRINI G.P., RAPIN F., ARCIA J.I.G. and FORSTNER U. (1982): Speciation of Fe and Mn in a sediment core of the Baie de Villefranche (Mediterranean sea France). Environ. Technol 3: 545-552

- NIREL (1987): Evolution de la Répartition des éléments chimiques dans les suspensions estuariennes. Thèse de Doctorat, Université de Paris VII, 190 pages
- OUDDANE B., PROIX N., FISCHER J.C. et WARTEL M. (1988): Détermination du carbone inorganique total dans l'eau de mer. Journal de Recherche Océanogr 13:69-71
- PAKE G.E. (1962): Paramagnetic Resonance: Benjamin, New York, N.Y., 205 pages
IN: WILDEMAN (1970)
- PINGITORE N.E. J. (1978): the behavior of Zn and Mn²⁺ during carbonate diagenesis theory and applications. J. Sediment. Petrol 48: 799-841
- PLUMMER L.N. and MACKENZIE F.T. (1974): Predicting mineral solubility from rate data. Application of the dissolution of magnesium calcite. Am. J. of Sci 274: 61-83
- PRESLEY B.J., TEFRY J.M. and SHOKES R.F. (1980): Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments. A Historical View. Water air soil Pollut 13: 481-494
- PROIX N. (1988): Thèse en préparation: Laboratoire de Chimie Analytique et Marine Lille
- ROBBINS J.M., LYLE M. and HEALTH G.R. (1984): A Sequential Extraction procedure for partitioning elements among co-existing phases in marine sediments. College of Oceanography, Oregon State, University Corvallis, 97331 U.S.A. ref, 84-3
- ROBIE R.A. HASELTON H.T.Jr. and HEMINGWAY B.S (1984): Heat capacities and entropies of rhodochrosite (MnCO₃) and siderite (FeCO₃) between 5 and 600°K. Amer. Mineral 69: 349-357
- SALOMONS W. and FOSTNER U. (1980): Trace metal analysis on polluted sediments. PART II: Evolution of Environmental impact. Environ. Technol. Lett 1: 506-517
- SCHINDLER P. and GHOSE S. (1969): Electron Paramagnetic Resonance of Mn²⁺ in dolomite, Ca Mg(CO₃)₂, and magnesite MgCO₃, and the Mn²⁺ distribution in dolomite. Trans. Am. Geophys. Union 50: 357

- SHANBHAG P.M. and Morse J.W. (1982): Americium interaction with calcite and aragonite surface in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 241-246
- SILLEN L.G. and MARTELL A.E. (1964) Stability constants of metal Ion complexes. I. Inorganic Ligands The chemical Society London spec. Publ. n° 17
- STUMM W. and MORGAN J.J. (1981): Aquatic chemistry: an introduction emphasizing. Chemical Equilibria in Natural waters 2° Ed. A Wiley - interscience publication: JOHN WILEY and sons
- SVERJENSKY D.A. (1984): Prediction of Gibbs free energies of calcite type carbonates and the equilibrium distribution of trace elements between carbonates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 1127-1134
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C. and BISSON M. (1979): Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51/7: 844-850
- TUREKIAN K.K. and WEDEPOHL, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust IN: Forstner U. and WITTMANN G.T.W. (1981): Metal Pollution in the aquatic environment Springer - Verlag New York, 486 pages
- TURNER D.R. WHITFIELD M. and DICKSON A.G. (1981): The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 855-881
- VANGENDEREN A.C.G. and VANDER WEIJDEN C.H. (1984): Prediction of Gibbs energies of formation and stability constants of some secondary uranium minerals containing the uranyl group. *Uranium* 1: 249-256
- WHITE L.K., SZABO A., CARKNER P. and CHASTEEN N.D. (1977): An Electron Paramagnetic Resonance study of manganese II in the aragonite Lattice of a Clam Shell, *Mya arenaria*. *J. Phys. Chem.* 81, 14: 1420-1424

WHITEFIELD W. and WASTSON A.J. (1983): The influence of Biomineralisation on the composition of sea water IN: STUMM W. (1987): aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle - water interface
A WILEY interscience publication: JOHN WILEY and SONS. 520 pages

WHITEFIELD M. and TURNER D.R.: The theoretical studies of chemical speciation of lead in sea water IN: BRANICA et al. (1980)

WILDEMAN T.R. (1970): The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by
Electron Paramagnetique Resonance. Chem. Geol 5: 67-177

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DU MANGANESE EN MANCHE ORIENTALE

Dans le précédent chapitre, nous nous sommes intéressés au comportement du manganèse dans l'eau de la darse Sarraz-Bournet qui constitue un milieu halin particulièrement perturbé par les activités anthropiques ; le métal trace Mn s'y trouve à des concentrations beaucoup plus importantes que dans le milieu marin habituel et des propriétés spécifiques à ce milieu confiné ont pu être mises en évidence pour cet élément. L'étude du processus de diffusion de ce dernier dans les eaux marines de l'environnement boulonnais nous a semblé présenter un intérêt certain :

- d'une part en raison des informations que l'on peut apporter en vue d'une meilleure connaissance de l'hydrodynamisme dans le Nord-Est de la Manche.
- d'autre part, au sujet des réactions d'adsorption et de désorption.

Pour comprendre le devenir du manganèse émis par le port de Boulogne, en particulier ses modes de dispersion et de répartition, des prélèvements sur une parallèle à la côte, et des radiales côte-large sont nécessaires. Des campagnes devront être réalisées sous différentes conditions de marnage et à différents instants de la marée.

I) LOCALISATION ET CONDITIONS DES PRELEVEMENTS

1) Localisation

Pour mener à bien cette étude, nous avons effectué six campagnes de prélèvements d'eaux à différentes profondeurs sur des radiales côte-large et au voisinage de la sortie du port (Figure IV-1):

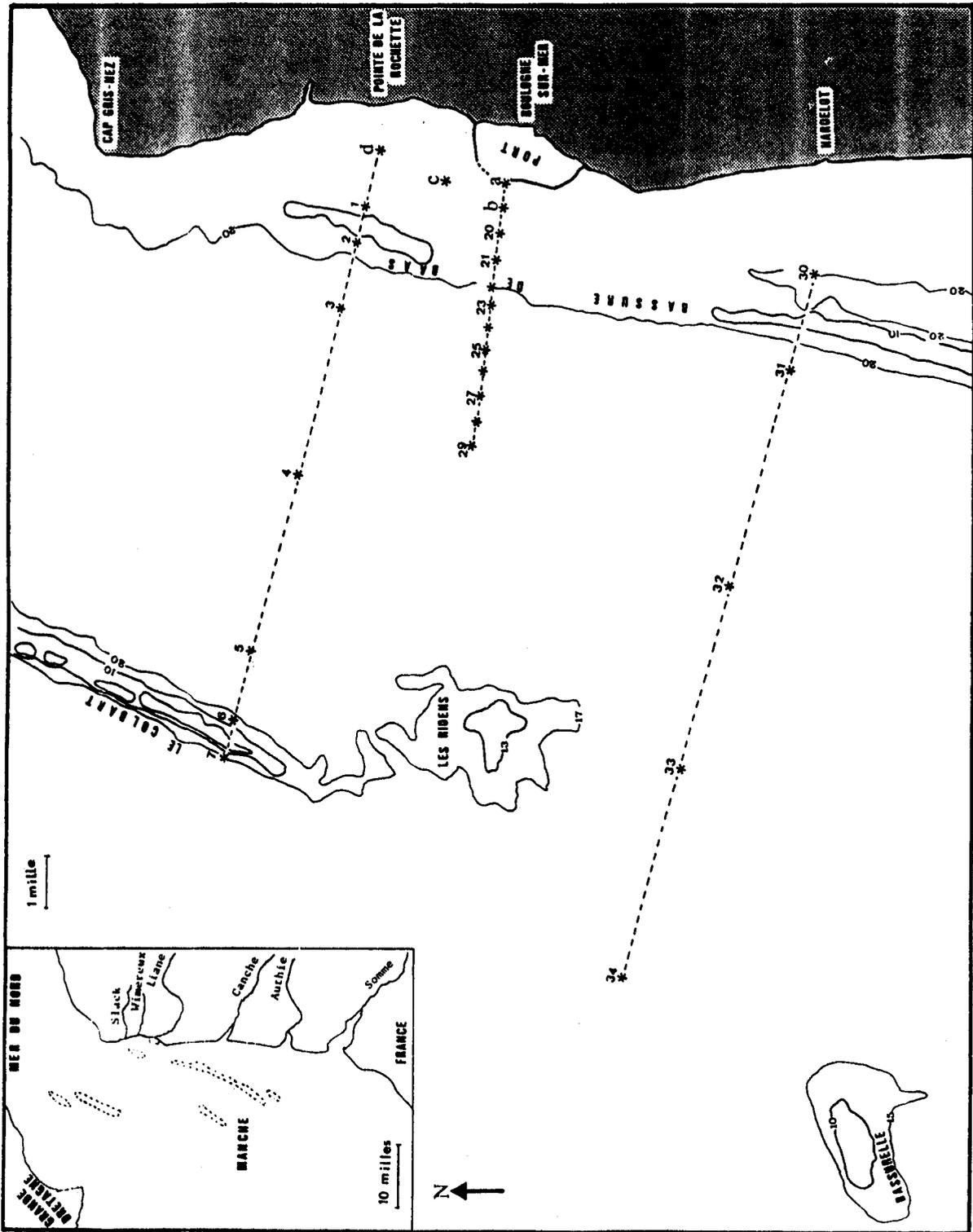


FIGURE IV-1

Localisation des points de prélèvements dans le détroit du Pas-de-Calais

- prélèvements près du port: un près de la digue Carnot, un à l'Ouest et deux au Nord du port
- Radiales ① effectuées les 6/4/87 , 5/6/87 , 8/7/87 et 17/9/87 au Nord de Boulogne, depuis la pointe de la Rochette jusqu'au milieu du détroit (au delà du Colbart) à environ 13 milles de la côte
- Radiale ② effectuée le 13/2/87 en face du port jusqu'à 6 milles au large
- Radiale ③ effectuée le 8/3/88 au Sud de Boulogne, en face de Hardelot jusqu'à 16 milles au large à mi-chemin entre les Ridens et Bas-surelle

L'ensemble des coordonnées géographiques des sites de prélèvement, est donné dans le tableau IV-1 et les profils bathymétriques de chaque type de radiale dans la figure IV-2

Station de prélèvement		Coordonnées géographiques (Decca)	
		I	D
Prélèvements près du port	a	39,00	22,50
	b	39,25	22,00
	c	37,80	23,10

Radiale ①	d	36,30	0,35
	1	36,60	23,30
	2	36,80	22,60
	3	37,20	21,25
	4	38,20	17,75
	5	39,40	14,00
	6	39,80	12,14

Radiale ②	20	39,40	21,50
	21	39,60	21,00
	22	39,85	20,50
	23	40,00	20,00
	24	40,20	19,50
	25	40,40	19,00
	26	40,65	18,50
	27	40,60	18,00
	28	41,01	17,50
	29	41,20	17,00

Radiale ③	30	44,95	18,00
	31	45,70	16,00
	32	47,60	12,00
	33	30,50	8,00
34	32,20	4,00	

TABLEAU IV-1

Coordonnées géographiques des stations de prélèvement

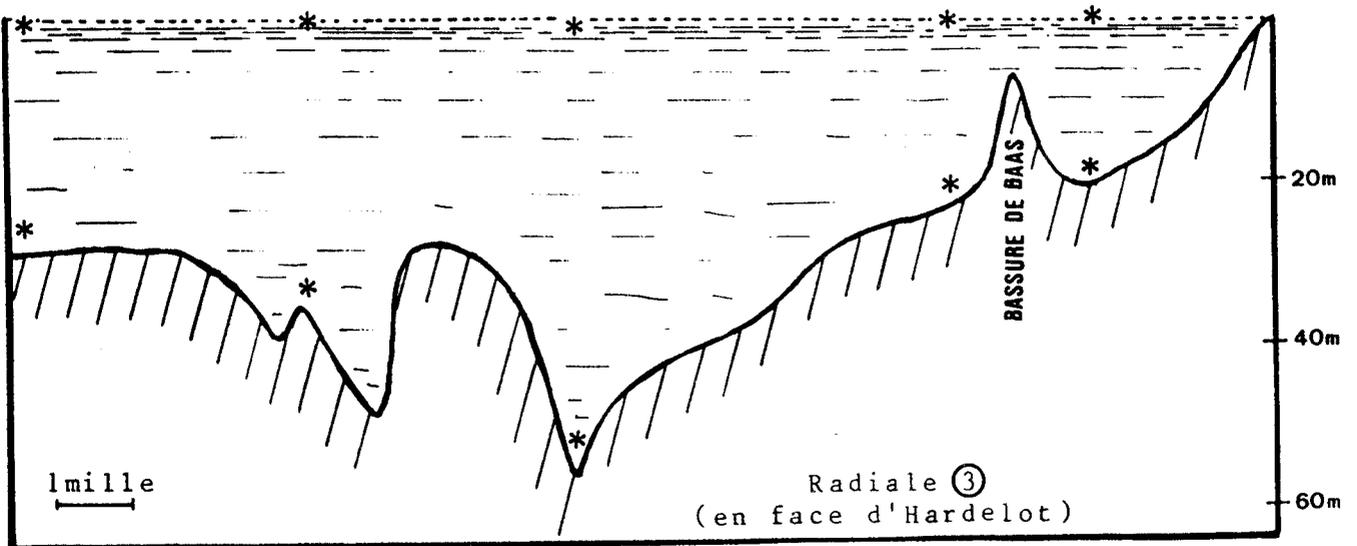
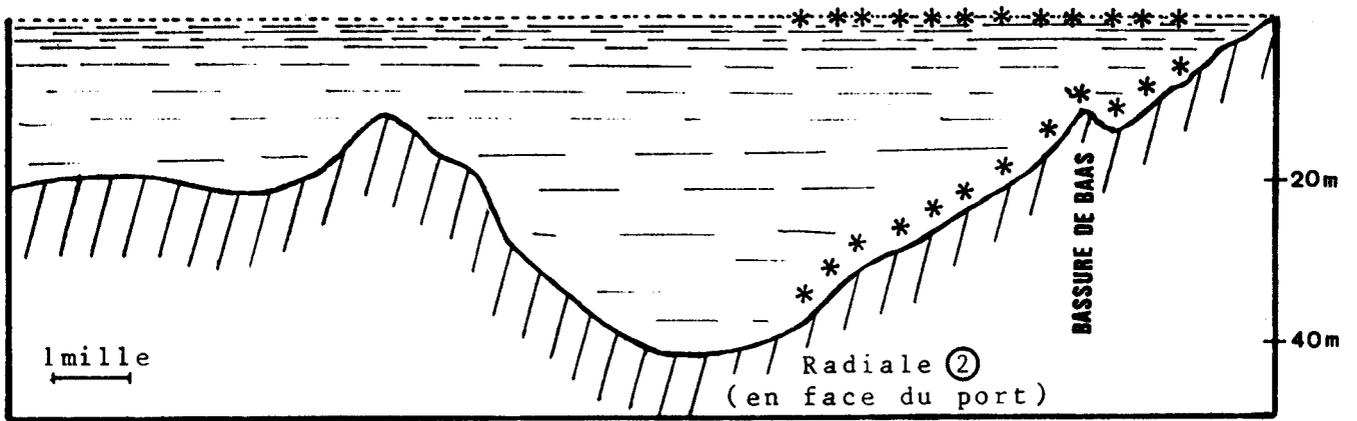
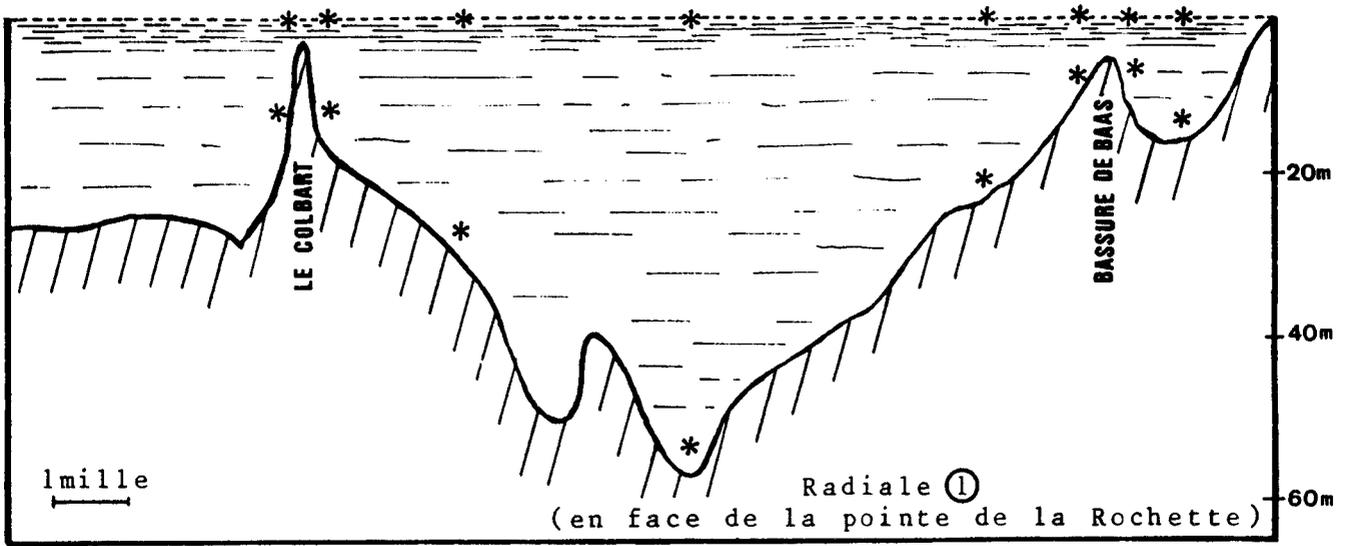


FIGURE IV-2

Profil bathymétrique de chacune des radiales

2) Conditions climatologiques et hydrographiques

Le parcours et l'échantillonnage de la totalité d'une radiale nécessite plusieurs heures. De ce fait les courants évoluent au cours de ces opérations. La figure IV-3 présente la position de chaque site par rapport à l'heure de la marée. Trois campagnes ont été réalisées en période de courant de flot, deux en période de courant de jusant et enfin une où les prélèvements ont été effectués en courant de flot et de jusant. Les conditions météorologiques et de marnage, deux jours avant ainsi que le jour même de chaque campagne à la mer, ont été rassemblées dans le tableau IV-2.

3) Méthodes de prélèvements et traitement des échantillons

Afin d'obtenir une meilleure représentation spatiotemporelle de nos échantillons, en chaque point des radiales, deux prélèvements (surface et fond) ont été réalisés systématiquement. Pour chacun d'eux, le navire (N/O SEPIA II) se place perpendiculairement au courant en présentant le flanc tribord, ce qui permet d'utiliser le treuil de prélèvements et de n'échantillonner que les eaux n'ayant eu qu'un minimum de contact avec le navire.

Les eaux du fond, ainsi que les eaux intermédiaires le cas échéant, sont recueillies à l'aide d'une bouteille Go-flo fixée sur un câble inox, les messagers et le contre poids étant protégés par une gaine en téflon. Pour les eaux de surface, la bouteille Go-flo est descendue ouverte et les prélèvements ont lieu à une profondeur d'environ un mètre. Une partie des eaux recueillies sert à mesurer le pH, la salinité et à déterminer le carbonate dissous, une autre à évaluer la matière en suspension. Enfin deux litres d'eau environ sont filtrés sur filtre millipore de $0,45 \mu\text{m}$: les métaux particuliers sont déterminés après attaque du filtre et analyse. Le filtrat, récupéré dans des flacons en polyéthylène et acidifié par l'acide nitrique supra-pur à raison de 1 ml par litre, servira au dosage des éléments dissous.

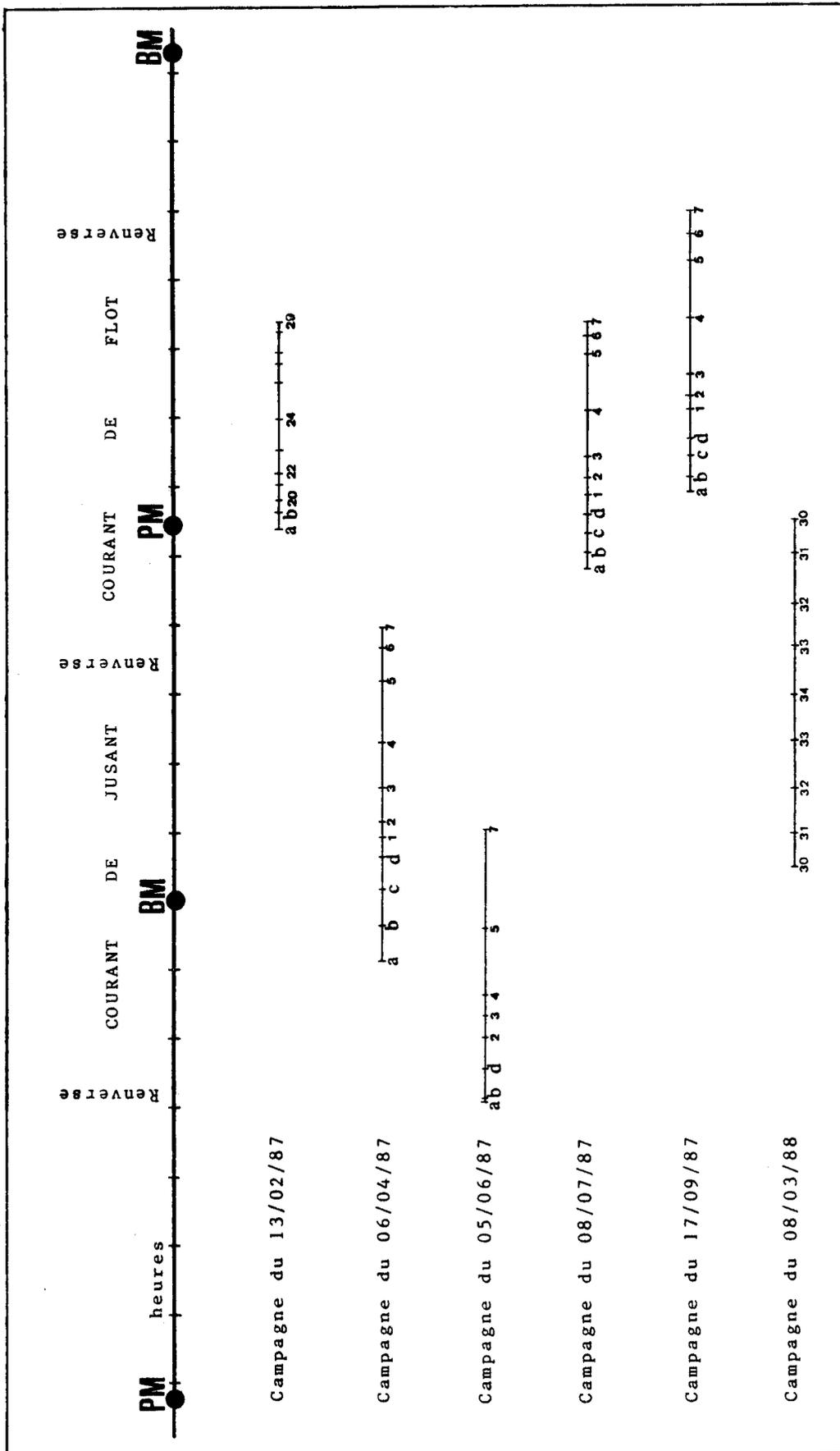


FIGURE IV-3

Positionnement des campagnes et des stations de prélèvement par rapport aux heures de marée

Dates de prélèvement		13/2/87	6/4/87	5/6/87	8/7/87	17/9/87	8/3/88
Jour	marnage (m)	6,35	3,45	4,10	5,65	2,90	7,05
	état de la mer	calme	belle	peu agitée	belle	peu agitée	belle
	direction du vent	SE	S-SE	S-SO/S-SE	N-NO	SE/S-SO	N-NO
	vitesse moyenne du vent (m/s)	3,3	4,8	4,1	3,5	6,3	2,9

Jour	marnage (m)	5,65	4,55	4,15	5,15	3,05	7,25
	état de la mer	calme	belle	peu agitée	belle	belle	agitée
J-1	direction du vent	N-SSO	S - S-SO	S-SO	N-NE	E-SE	N-NO
	vitesse moyenne du vent (m/s)	1,4	5,0	5,9	3,1	3,0	8,4

Jour	marnage (m)	4,95	5,80	4,55	4,90	4,10	7,40
	état de la mer	belle	belle	agitée	belle	belle	agitée
J-2	direction du vent	SSE	E-SSO	S-SO	N-NE	O-NO	O-NO/S-SO
	vitesse moyenne du vent (m/s)	3,1	5,1	7,4	3,5	3,4	9,8

TABLEAU IV-2

Données météorologiques pour les campagnes de prélèvement

(N = Nord ; E = Est ; S = Sud ; 0 = Ouest)

II) EAUX COTIERES AU VOISINAGE DU PORT

Afin de mieux connaître l'influence du port sur les eaux extérieures proches à moins de 1 mille des côtes, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux teneurs en manganèse et à la salinité de ces eaux. Nous avons rassemblé dans le tableau IV-3 les analyses du manganèse total (dissous + particulaire) dans les eaux prélevées lors des cinq campagnes à l'entrée du port [point (a)] et trois points différents (b,c,d) situés: le premier à l'Ouest et les deux autres au Nord du port. Nous remarquons dans le tableau IV-3 que les salinités, exceptées celles du mois de septembre 87, sont pratiquement constantes pour une même campagne et que leurs valeurs sont relativement plus élevées l'été (juillet et septembre) en raison sûrement d'une diminution des pluies entraînant des débits plus faibles des fleuves côtiers de la région (Liane, Canche, Authie, Slack, Wimereux, Somme).

Pour une meilleure compréhension de l'influence des eaux portuaires sur le milieu extérieur, il faut rappeler que les phénomènes de vidange et de remplissage du port, sous l'action des courants de marée, sont très complexes. Une étude entreprise par le service maritime des ports de Boulogne et Calais (1986) fait apparaître que le remplissage du port s'effectue de PM-5 à environ PM-1, par contre la vidange commence au moment de la Pleine Mer jusqu'à PM + 6. Ces eaux se dirigent d'abord vers le Nord, depuis la Pleine Mer jusqu'à la renverse, c'est-à-dire pendant une durée d'environ 3h30, puis vers le Sud depuis la renverse jusqu'à PM + 6, soit pendant 2h30 environ. Nous allons commenter ci dessous ces différentes campagnes.

1) Entrée du port

L'étude des eaux prélevées à l'entrée du port au point (a) montre que les eaux de la campagne du 8/7/87 sont nettement plus pauvres en manganèse que celles provenant des autres campagnes. La figure IV-3 nous permet de remarquer que contrairement aux autres missions le prélèvement au point (a) (campagnes 8/7/87) a eu lieu en fin de remplissage du port. Ces eaux ont donc été peu influencées par la pollution portuaire. Pour toutes les

Prélèvements	13/2/87	6/4/87	5/6/87	8/7/87	17/9/87					
Sites	S%°	MnT (µg/l)	S%°	MnT (µg/l)	S%°	MnT (µg/l)	S%°	MnT (µg/l)	S%°	MnT (µg/l)
aS*	33,76	19,97	33,63	21,48	33,52	14,48	33,91	6,92	33,49	18,76
aF*	33,62	23,01	-	-	-	-	-	-	-	-
bS	33,72	5,09	33,74	11,60	33,34	3,80	33,87	4,61	33,14	4,20
bF	33,72	6,73	33,82	7,65	-	-	33,90	4,86	35,15	4,81
cS	-	-	33,83	3,59	-	-	33,95	4,82	34,39	5,72
cF	-	-	33,95	3,11	-	-	34,00	4,54	34,46	5,38
dS	-	-	34,03	2,40	33,61	5,86	33,99	4,65	34,37	4,80
dF	-	-	34,03	3,08	33,50	6,21	34,03	4,24	34,81	5,52

TABLEAU IV-3

Valeurs de la salinité et teneurs en manganèse total des eaux au voisinage du port

*(S = surface F = fond)

autres campagnes, les eaux en ce point (a) ont été récupérées durant la période de vidange du port, soit au début pour les campagnes du 13/2/87 et 17/9/87, soit au milieu lors de la renverse pour la campagne du 5/6/87 - soit en fin pour celle du 6/4/87. Nous retrouvons des résultats semblables à ceux obtenus par PROIX (1988) c'est-à-dire des teneurs plus élevées en manganèse en début et en fin de vidange.

2) Voisinage du port

L'interprétation des teneurs en manganèse pour les autres points extérieurs est plus complexe et nécessite la connaissance du trajet des masses d'eau quelques heures avant les prélèvements. Pour cela nous avons déterminé les déplacements théoriques environ six heures avant chaque prélèvement, à l'aide des abaques publiées dans l'Atlas des courants de marée par le département hydrographique de Taunton (1975 et 1976). Ces abaques tiennent compte du marnage pour le calcul des déplacements des masses d'eaux mais ne donnent qu'une direction approximative (Nord-Sud ou Sud-Nord). Les travaux de Bourgain et al., (1986) ont montré qu'une bouée lâchée entre la Bassure de Baas et la côte se dirige parallèlement à cette dernière vers le Nord en courant de flot et vers le Sud en courant de jusant. Néanmoins dans ce dernier cas il a été observé sur l'un des lâchés une légère dérive des eaux de surface vers le large (Sud-Ouest). Nous avons donc tracé les déplacements théoriques 6 heures avant les prélèvements des eaux échantillonnées aux points (b), (c) et (d).

- campagne du 8/7/87

Pour les points (c) et (d), les eaux sont prélevées au moment de la Pleine Mer et pour le point (b), un quart d'heure avant, c'est-à-dire en fin de remplissage du port.

La figure IV-4 représente le cheminement pendant quatre heures des eaux avant leur prélèvement en b,c,d. Ceci nous permet d'affirmer qu'elles n'ont pas pu être en contact avec les polluants portuaires, étant donné que le remplissage du port, s'effectuait depuis environ cinq heures et ce au moment

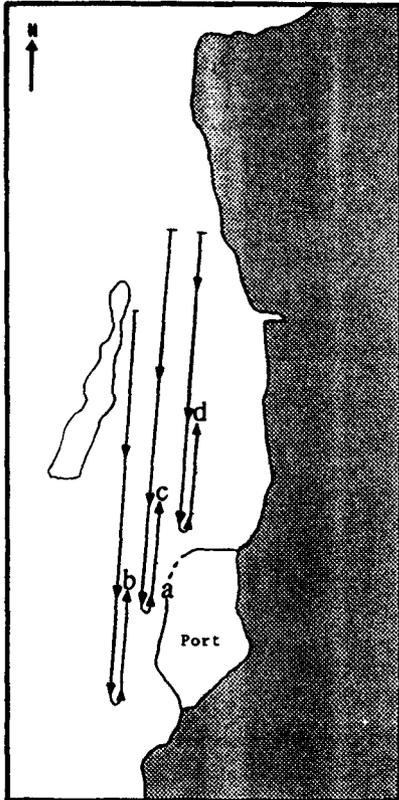


FIGURE IV-4

de la fin de la dernière vidange, les eaux prélevées se situaient au voisinage du Cap Gris-Nez. Leur origine étant la même, elle sont par conséquent homogènes, tant en surface qu'en fond comme l'indique le tableau IV-3. Cette homogénéisation est facilitée par le brassage important en raison d'un marnage relativement élevé ($\Delta m = 5,65$ m).

- campagne du 17/9/87

La campagne réalisée le 17/9/87 a commencé à PM + 2 avec un

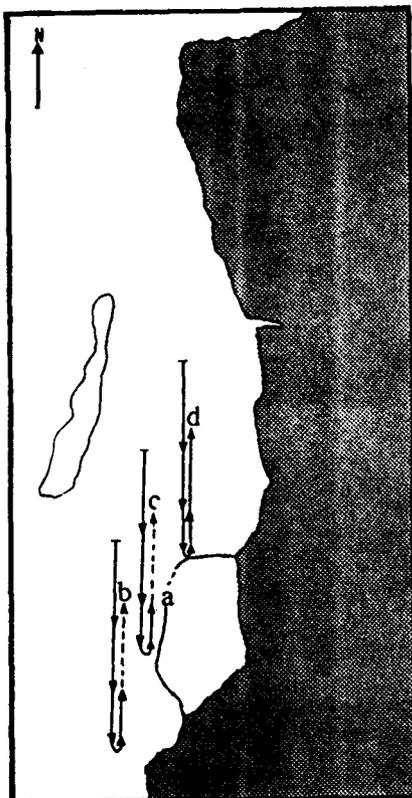


FIGURE IV-5

coefficient de marnage moins important ($\Delta m = 2,9$ m) que celui observé lors de la campagne étudiée précédemment et entraînant par la même des courants plus faibles. Sur la figure IV-5, nous avons indiqué les déplacements des masses d'eaux aux points (b), (c) et (d), 6 heures avant leur prélèvement. Sur les droites de cheminement des eaux, nous avons représenté leur passage devant le port par des pointillés si les eaux de vidange se dirigent vers le Nord et par des croix si elles se dirigent vers le Sud (l'absence de pointillés ou de croix signifie que le port est en période de remplissage). Depuis le moment

de la Pleine Mer jusqu'à celui du prélèvement, les eaux du point (b) décrivent une parallèle à la côte dont l'origine, deux heures avant, est au Sud du port, lequel se trouve alors en période de remplissage. Les eaux du point (d) ne circulent pas devant le port. Au contraire, les eaux du point (c) se trouvaient devant ce dernier une heure avant leur récupération, c'est-à-dire en début de vidange. Elles ont donc une teneur plus importante en manganèse (5,72 $\mu\text{g}/\text{l}$ au lieu de 4,20 $\mu\text{g}/\text{l}$ pour le point (b) et 4,2 pour le point (d)) comme on peut le voir sur le tableau IV-3.

- campagne du 13/2/87

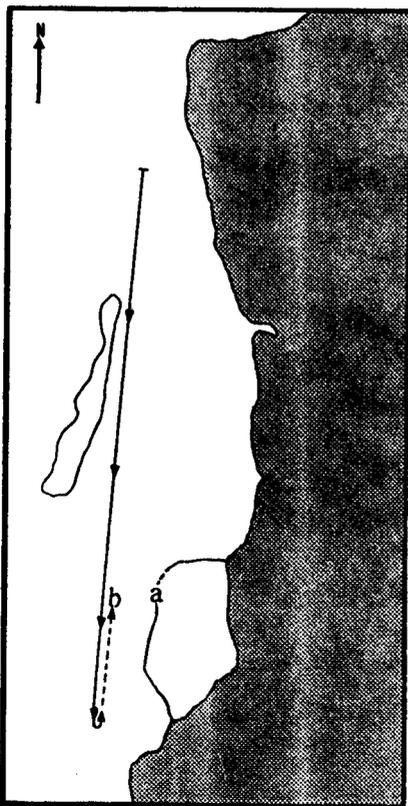


FIGURE IV-6

Pour la campagne du 13/2/87, seul le prélèvement au point (b) (Figure IV-6) a été réalisé. Il a eu lieu à la même heure par rapport à la Pleine Mer que lors de la campagne du 17/9/87. La pollution en manganèse, plus élevée, peut s'expliquer par le marnage important entraînant la formation d'un panache plus étendu vers le large susceptible d'atteindre la zone (b).

- campagne du 6/4/87

L'échantillonnage des eaux aux points (b), (c) et (d) a eu lieu pendant la période de Basse Mer. Les eaux ont donc décrit

une direction Sud Nord durant 3 heures depuis les points (b'), (c') et (d'), puis après la renverse une direction opposée pendant 2 heures avant d'être recueillies. Pendant ce temps, le port se vidait d'abord vers le Nord durant 4 heures puis vers le Sud durant 2 heures. De ce fait le point (b) était directement sous l'influence des eaux portuaires et par conséquent la teneur en manganèse est très élevée. Si l'on suppose une diffusion faible des métaux dissous et particulaires et que la teneur en manganèse des eaux provenant de la vidange du port varie peu entre l'instant du prélèvement (a) et celui de formation des mélanges des eaux (b), et si les eaux au point (d) peuvent être prises comme référence, il est possible de calculer le pourcentage des eaux portuaires dans les eaux (b). Le coefficient de dilution est trouvé égal à 48% d'eaux d'origine portuaire. Ceci semble montrer que les eaux sortant du port

dévient les eaux littorales vers le large. Les eaux du point (d) ont longé le port environ 7 heures avant leur prélèvement (Figure IV-7, point (d)) c'est-à-dire durant la période de remplissage. Elles ont donc des teneurs en manganèse homogènes et faibles. Au contraire, les eaux du point (c) ont été en contact avec le port environ 5 heures avant leur réception, c'est-à-dire à un moment où le port se vidait vers le Nord. Le pourcentage des eaux portuaires peut être calculé comme précédemment. Il est d'environ 6% ; donc la zone (c) n'a pas été affectée par la pollution portuaire, ce qui est en accord avec le coefficient de marnage moyen ($\Delta m = 3,45$ m).

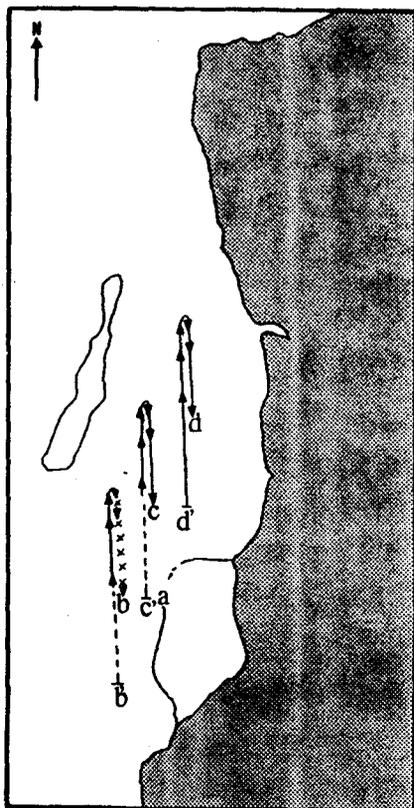


FIGURE IV-7

- campagne du 5/6/87

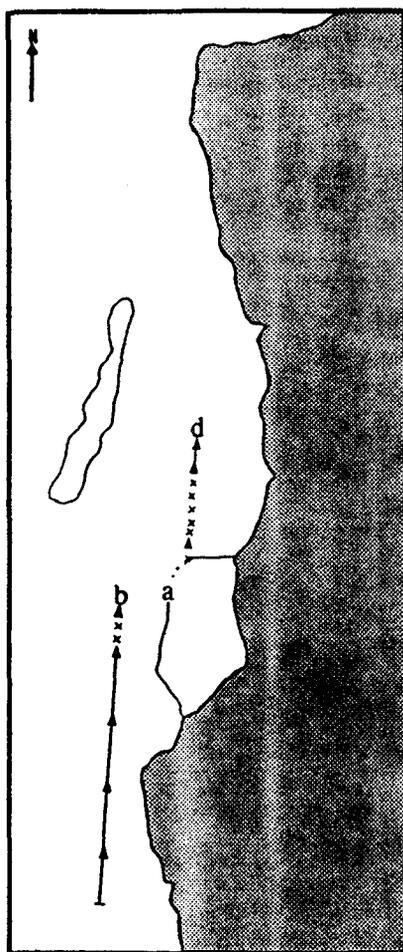


FIGURE IV-8

Les prélèvements ont été effectués une demi-heure avant la renverse flot-jusant (PM + 4 - PM + 5) alors que le port terminait de se vider vers le Nord. Les eaux des points (b) et (d) se déplaçaient depuis 5 heures selon une direction Sud-Nord parallèle à la côte (Figure IV-8). Le point (b) n'est pas sous l'influence des eaux portuaires ($Mn_T = 3,8 \mu\text{g/l}$), le point (d) au contraire les subit ($Mn_T = 5,86 \mu\text{g/l}$). Le calcul effectué comme dans le cas de la campagne du 6/4/87 mais en prenant cette fois (b) comme référence des eaux externes nous donne un pourcentage d'eaux portuaires de l'ordre de 20%. Cette valeur, élevée par rapport à la campagne de 6/4/87 pour le même point, s'explique par le coefficient de marnage important.

3) Conclusion

En conclusion, l'analyse du manganèse en différents points au voisinage du port, est en parfait accord avec les acquis théoriques de l'hydrodynamisme des eaux. Cette étude mériterait un développement plus conséquent. En effet la connaissance durant un temps beaucoup plus long des déplacements des masses d'eaux et des mesures expérimentales de courantométrie permettrait un calcul plus précis de la diffusion du manganèse et la quantification de la teneur en cet élément exportée par le port de Boulogne.

III) ETUDE DES RADIALES CÔTE-LARGE

Des radiales ont été faites afin de connaître l'influence des eaux du port de Boulogne sur celles du large. Trois latitudes ont été retenues: l'une à environ 6 milles au Sud du port, en face d'Hardelot, en courant de flot et jusant, (campagnes du 8/3/88), la deuxième en face de Boulogne (campagne du 13/2/87) et enfin la troisième à environ 2 milles au Nord du port, depuis la pointe de la Rochette (campagne des 6/4/87, 5/6/87, 8/7/87 et 17/9/87).

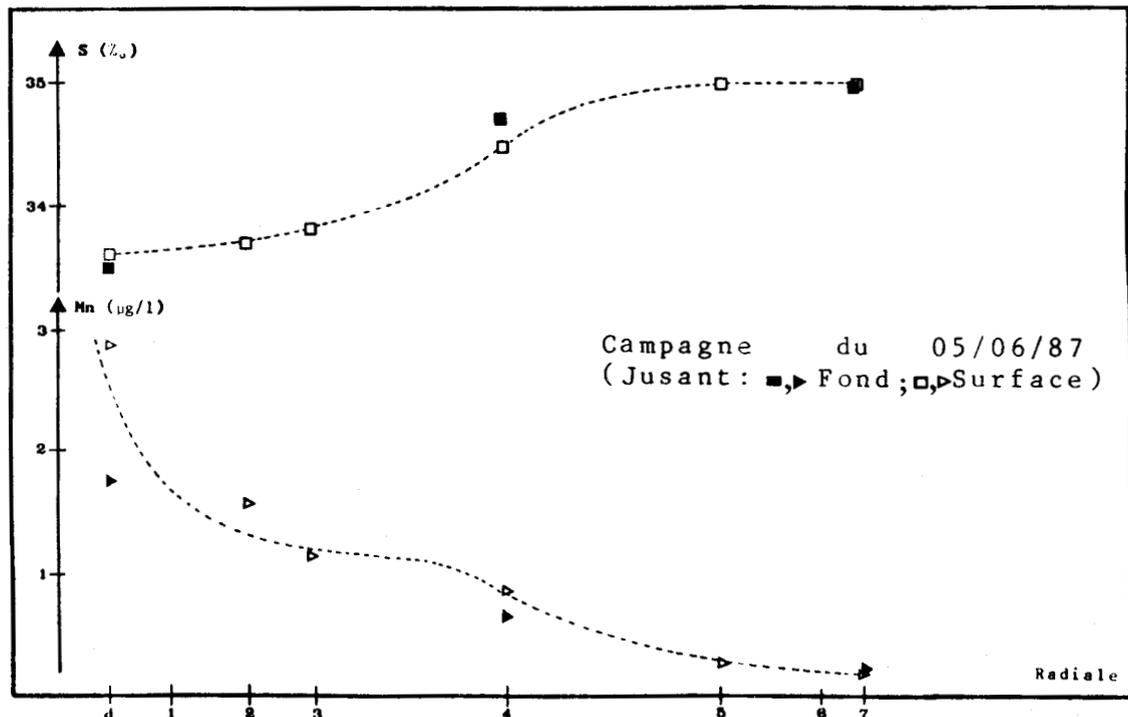
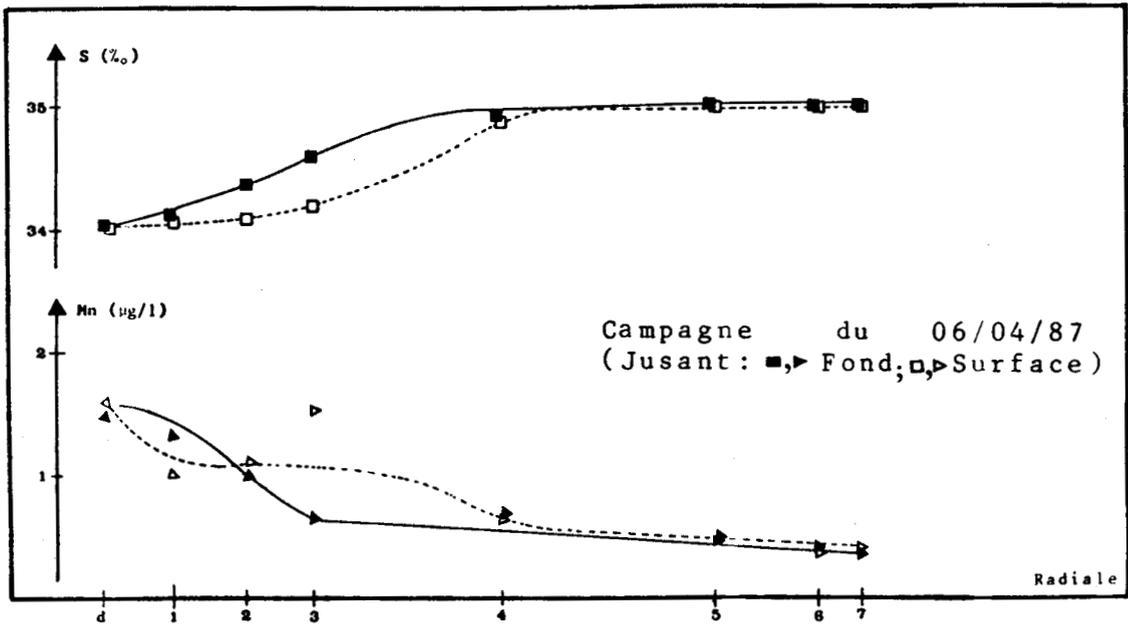
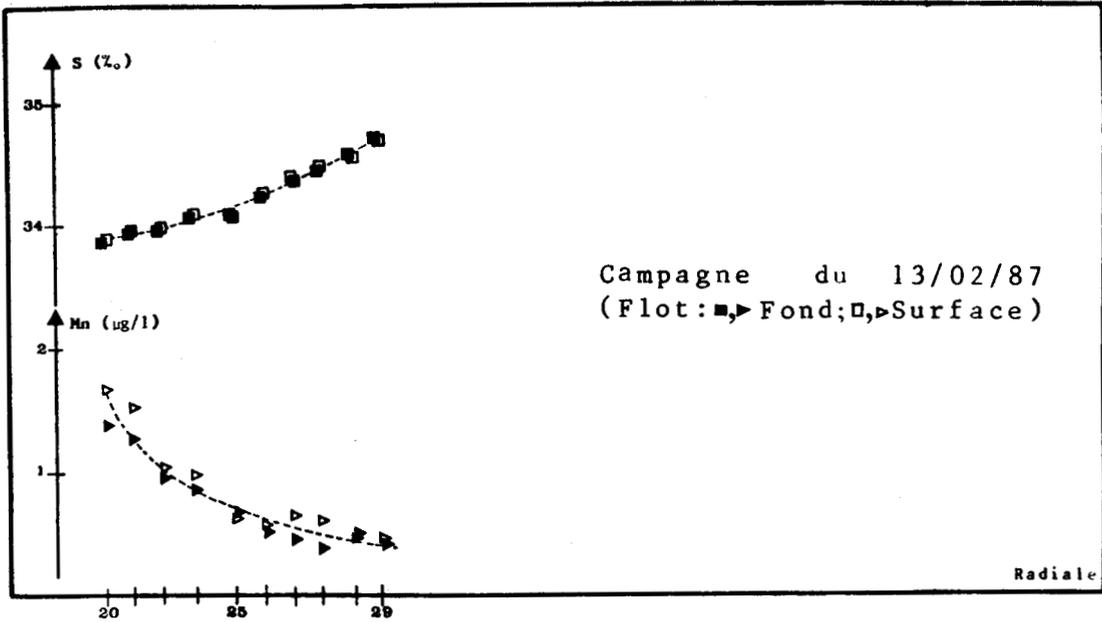
1) Evolution de la salinité

Nous nous sommes intéressés dans une première étape à l'étude de la variation de la salinité et des teneurs en manganèse dissous. Dans une étude de la salinité au large du Cap Gris-Nez, BRYLINSKI et al., (1984) signalent la présence d'une stratification qui dépend du cycle de marée. Elle est accentuée en mortes eaux et disparaît en vives eaux et pourrait varier durant la même marée suivant les conditions météorologiques.

Nous avons reporté, sur la figure IV-9 les valeurs de la salinité des eaux de fond et de surface en fonction de l'éloignement à la côte pour les différentes campagnes. Nous observons, trois types de variation de la salinité:

* pour les prélèvements lors des campagnes du 13/2/87 et du 8/3/88, réalisées en période de vives eaux ($\Delta m = 6,35$ et $7,05$ m respectivement), les eaux de surface et de fond sont homogènes aussi bien en flot qu'en jusant. L'évolution longitudinale de la salinité est continue et atteint des valeurs maximales au site de prélèvement (29) à environ 6 milles de la côte pour la campagne du 13/2/87. Pour celle du 8/3/88, la dessalure est observée jusqu'au site (32) à 8 milles de la zone côtière.

* les prélèvements réalisés lors d'un marnage à coefficient moyen ($\Delta m = 3,45$ et $5,65$ m) révèlent la présence d'une stratification entre les stations 2 et 4 pour la campagne du 6/4/87 et entre les stations 2 et 5 pour la campagne du 8/7/87. Si l'importance de la stratification peut évoluer, les paramètres responsables de cette variation ne sont pas pour l'instant



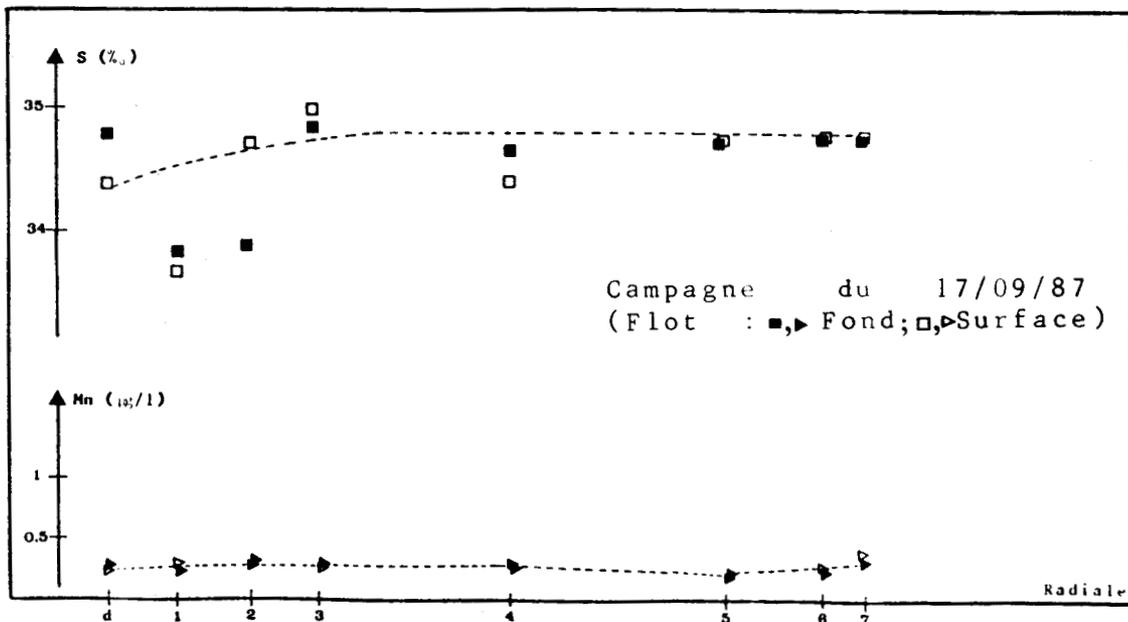
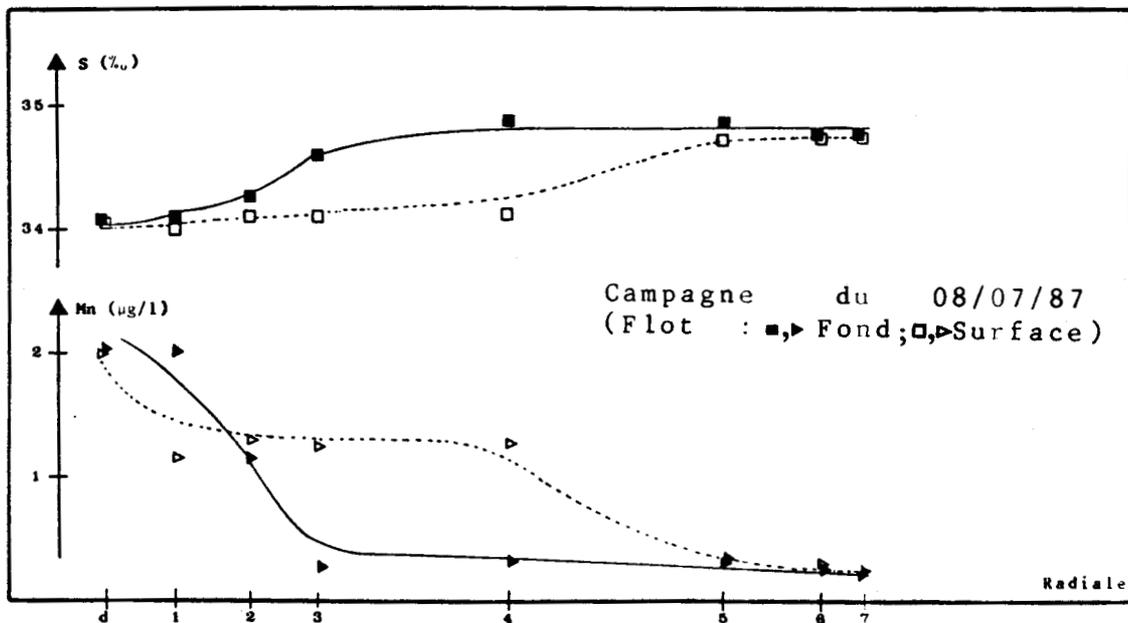
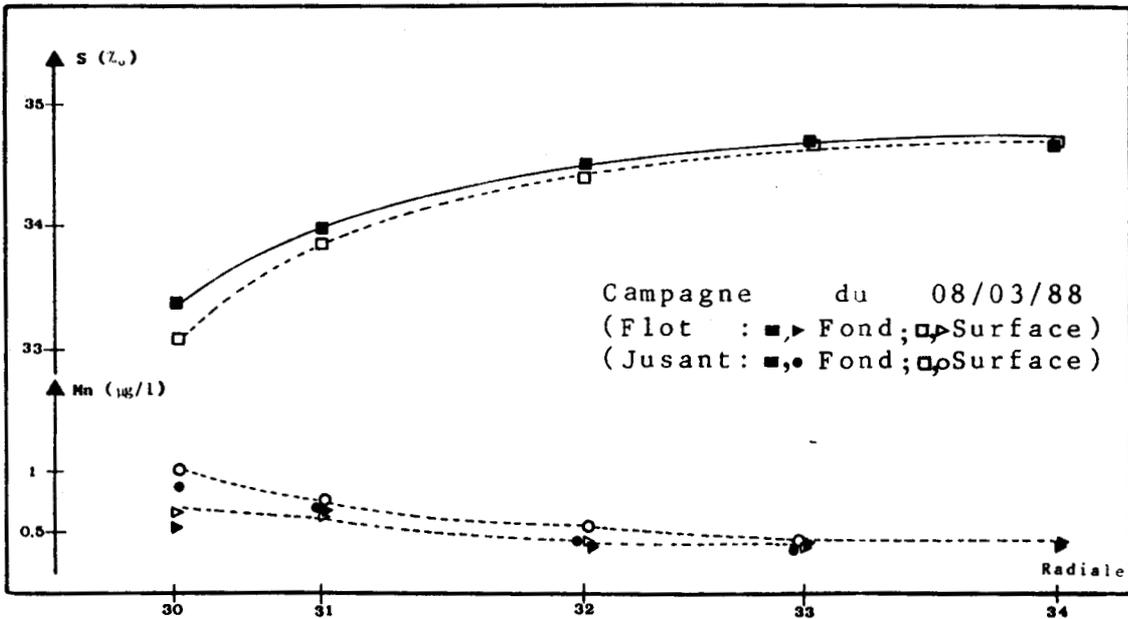


FIGURE IV-9

Evolution du manganèse dissous et de la salinité lors des radiales

bien connus. Nous pourrions évoquer le rôle du vent mais, le petit nombre d'expériences réalisées ne permet pas de confirmer son influence

- * enfin lors de la campagne du 17/9/87, effectuée pendant une période de mortes eaux ($\Delta m = 2,9$ m), nous constatons que la salinité n'évolue pas de façon continue: nous pouvons par conséquent admettre la présence de lentilles d'eau plus ou moins salines. Le phénomène serait favorisé par une mer belle durant une longue période précédant l'échantillonnage et surtout par un très faible coefficient de marée.

L'ensemble de ces radiales montre donc que la salinité permet de prévoir trois zones distinctes:

- une zone d'eaux côtières légèrement dessalées limitée par la Bassure de Baas où les eaux sont homogènes.
- à l'opposé, une zone homogène au large où la salinité est maximale, ce qui semble confirmer le fait que le transfert des eaux d'origine Atlantique s'effectue directement dans l'axe de la Manche Orientale comme l'avaient indiqué PINGREE et al., (1975) et SKIKER et al., (1988).
- une zone interface où les valeurs de la salinité sont intermédiaires. cette zone est soumise en surface à une dispersion plus ou moins accentuée des eaux côtières suivant les coefficients de marée comme nous l'avons décrit précédemment et les eaux du fond restent sous l'influence du large.

Les résultats sont en accord avec les conclusions de BRYLINSKI et al., (1984). Il est intéressant d'étudier maintenant l'impact de l'alternance stratification - destratification sur l'enrichissement des eaux du large en manganèse. Dans une première étape nous développerons la répartition du manganèse dissous, qui nous semble être un meilleur traceur du déplacement des eaux que le manganèse particulaire dont la concentration dépend de la sédimentation et de la granulométrie des particules en suspension.

2) Evolution du manganèse dissous

Les teneurs en manganèse dissous, pour les différentes campagnes sont reportées sur la figure IV-9. Excepté pour la campagne du 17/9/87 que nous étudierons par la suite, l'examen des courbes confirme les hypothèses déjà formulées précédemment grâce aux mesures de la salinité, c'est-à-dire l'existence de trois zones :

- dans la zone côtière, les teneurs (1,6 à 3 $\mu\text{g/l}$) en surface et au fond sont les plus élevées, avec une concentration qui décroît en s'éloignant de la côte. Cette observation corrobore le fait que les eaux côtières sont soumises à un hydrodynamisme très fort et restent plaquées contre le littoral limitant ainsi la dispersion radiale du manganèse. Les teneurs en cet élément (0,6 à 1 $\mu\text{g/l}$) des eaux prélevées en courant de flot

et de jusant lors de la radiale au large de Hardelot sont inférieures à celles que nous avons relevées au Nord du port de Boulogne. Si nous traçons des déplacements théoriques pour les deux prélèvements proches de la côte, nous nous apercevons que ces eaux ne sont pas influencées directement par les eaux portuaires (Figure IV-10) puisqu'elles ne parviennent jamais à la sortie du port. Nous constatons d'après la figure IV-9 que les concentrations en manganèse pour cette campagne sont plus importantes pour les eaux recueillies en courant de jusant que celles prélevées en courant de flot. En effet ces dernières n'ont pas atteint une latitude aussi septentrionale que celles du courant de jusant ; elles sont donc moins susceptibles d'avoir été soumises à l'environnement portuaire. En plus cet écart peut être justifié par la différence d'âge des eaux (5 heures)

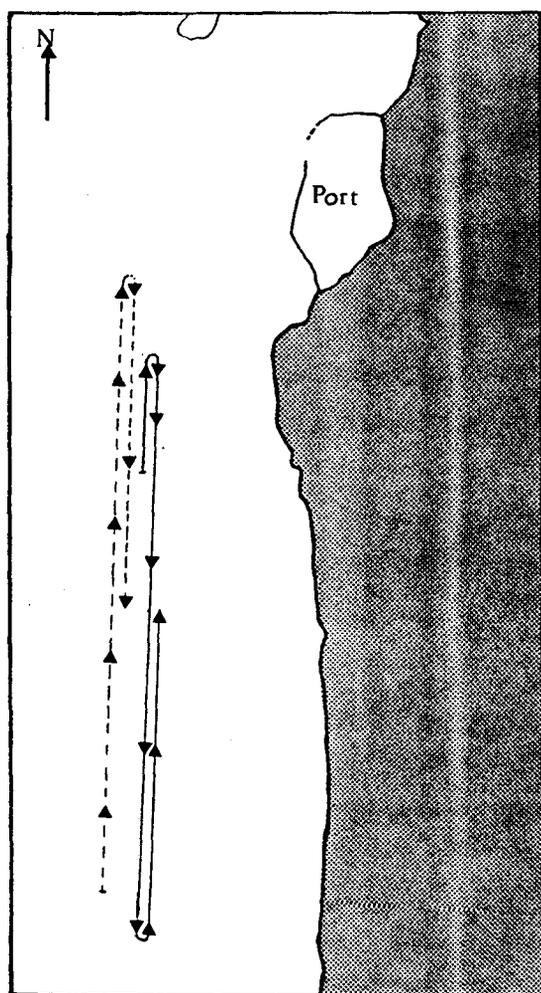


FIGURE IV-10
—prélèvement en flot
--prélèvement en jusant

calculée à partir de la renverse. Ces constatations peuvent également s'appliquer pour les eaux comprises entre la zone côtière et la zone du large (station 30 à 32). Les teneurs en manganèse relevées pour les eaux côtières de cette dernière campagne ne peuvent donc s'expliquer par la seule source boulonnaise. Il faut donc admettre l'existence d'un autre apport en ce métal, localisé plus au Sud et provenant des fleuves côtiers tels que la Canche (12 m³/s), l'Authie (10 m³/s), la Somme (40 m³/s) et plus particulièrement la Seine. Le débit majeur annuel de ce dernier fut de 435 m³/s avec pour extrêmes 240 m³/s en 1964 et 625 m³/s en 1983. Les débits instantanés varient de 100 m³/s à 2000 m³/s environ (MOULDI, 1988).

- une zone au large où les teneurs en manganèse sont les plus faibles, de 0,2 à 0,4 µg/l, valeurs très proches de celles observées par BURTON et al., (1983) dans l'Océan Atlantique (0,17 µg/l) et par TAPPIN (1986) dans le centre de la Manche Occidentale (0,1 à 0,2 µg/l). Nos valeurs sont également comparables avec la concentration moyenne (0,17 µg/l) du manganèse dissous dans les eaux de surface des océans du globe terrestre, valeur proposée par CRECELIUS (1982). La figure IV-9 ne nous permettent pas de distinguer une variation très significative entre les eaux de surface et de fond. Il est difficile de déceler une légère différence en raison de la sensibilité de notre technique d'analyse. Les eaux centrales de la Manche Orientale, qui proviennent de la dérive Nord Atlantique vers la mer du Nord, ne semblent donc pas affectées par la source de pollution boulonnaise, ou, plus lointaine, par celle de la Seine.

- une zone intermédiaire, conforme aux hypothèses formulées lors de l'étude de la salinité, c'est-à-dire: des eaux quasi homogènes quand la stratification n'est pas observée (campagnes des 13/2/87 et 8/3/88) des eaux hétérogènes en présence de stratification (campagnes des 6/4/87 et 8/7/87). Les teneurs en manganèse des eaux de surface sont intermédiaires entre celles de la zone côtière et celles du large, cette concentration

pourrait traduire la limite vers laquelle tend la teneur en manganèse des eaux côtières lorsque celles-ci sont entraînées vers le large par le courant de jusant, tout en subissant la dérive globale vers le Nord. Remarquons que nous observons des valeurs plus élevées à la station (4) (campagne du 6/4/87) située près de la zone de clapage des barges utilisées pour les rejets de dragages.

Pour les eaux de fond, les concentrations en manganèse tendent plus rapidement vers leurs valeurs limites. Ce résultat s'explique à la fois par la présence de la Bassure de Baas qui limite la dispersion des eaux du fond vers le large, et par le front d'eaux océaniques plus large au fond qu'en surface puisque celles-ci sont plus denses.

Dans le cas de la campagne du 17/9/87, la figure IV-9 montre que les teneurs en manganèse dissous sont faibles et sensiblement constantes, tant en surface qu'en fond ainsi que dans les eaux côtières. Les eaux du port conservant des teneurs normales, cette différence ne peut s'expliquer par une diminution de la pollution industrielle. Il est donc nécessaire, si l'on veut apporter une explication à cette anomalie, d'étudier le manganèse dans la phase particulaire.

3) Evolution du manganèse particulaire

a) Variation de la teneur en matière en suspension (M.E.S.)

Nous avons reporté sur la figure IV-11 l'évolution de la matière en suspension en fonction de l'éloignement à la côte pour les différentes radiales. Si les eaux près de la côte sont plus turbides en raison du brassage (environ 5 à 9 mg/l), le taux de M.E.S. varie peu ensuite (2 à 4 mg/l). Près du banc sableux du Colbart, nous observons une légère augmentation, en particulier lors de la campagne du 5/6/87 où la mer était peu agitée le jour du prélèvement et agitée les jours précédents (Tableau IV-2). Les teneurs en fond et surface sont en général comparables. La figure IV-11 ne nous permet pas de distinguer une variation saisonnière. Les resuspensions sont donc gouvernées par l'état de la mer.

b) Variation du fer et de l'aluminium particuliers

Afin d'observer une éventuelle variation dans la nature des particules, nous avons, pour les différentes campagnes, étudié la variation du rapport des éléments majeurs, en particulier Fe_p/Al_p . Nous observons

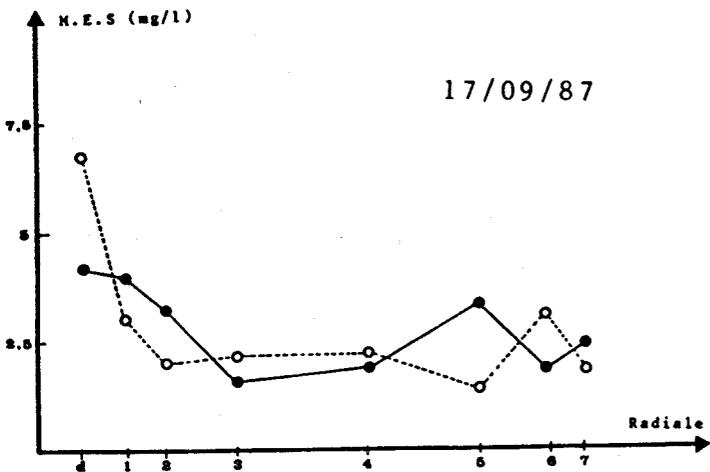
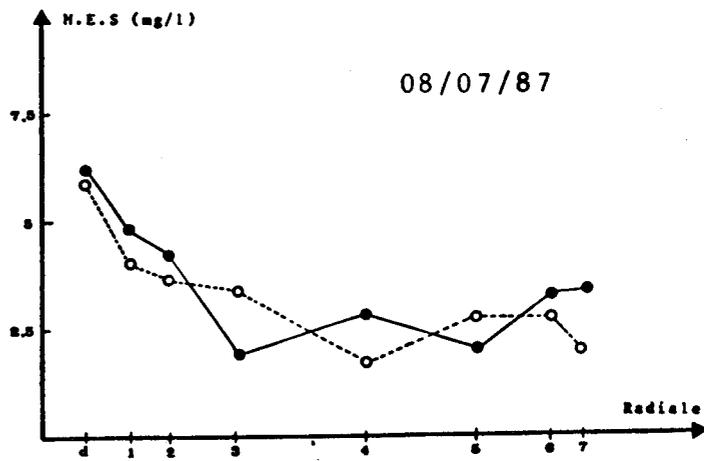
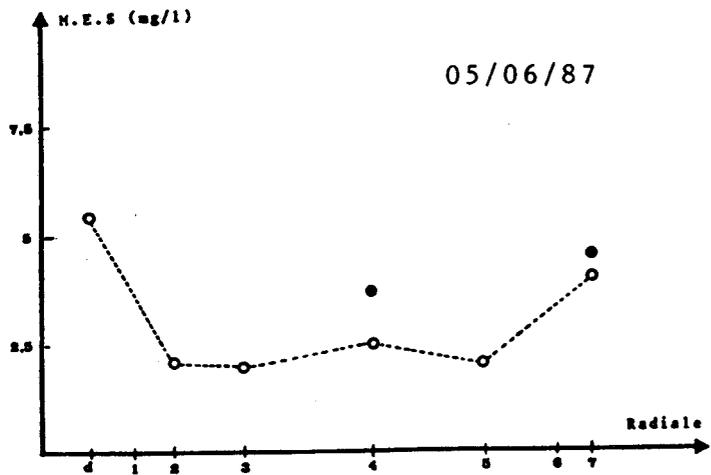
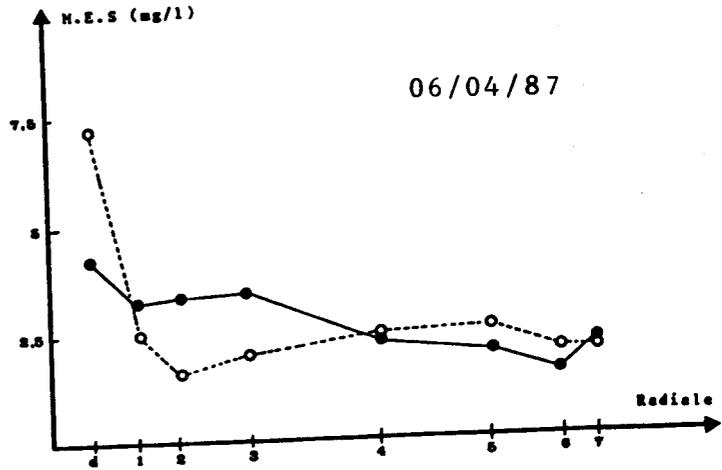
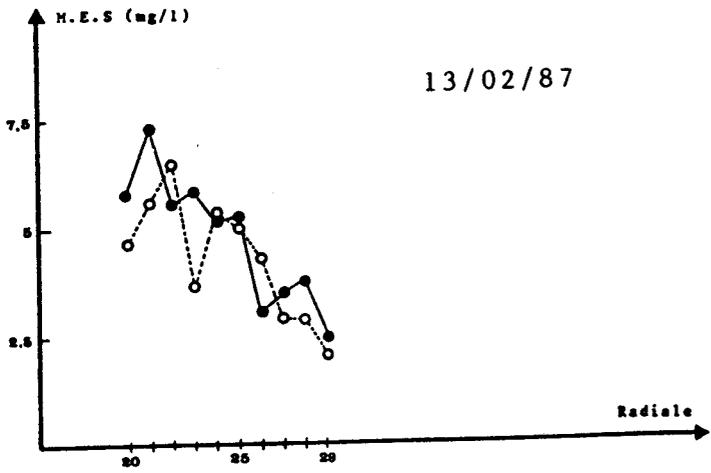
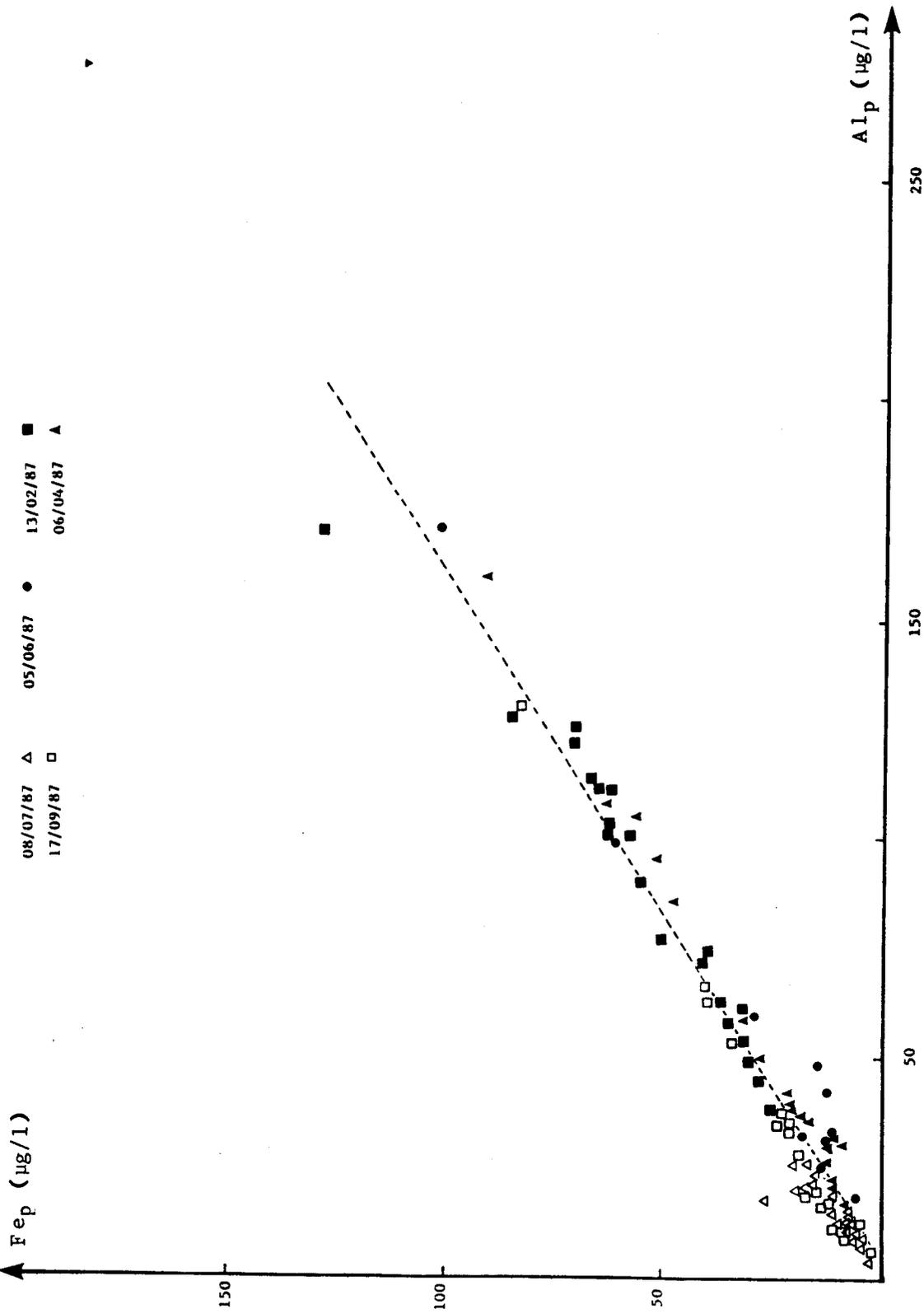


FIGURE IV-11
Teneur en matières particulaires
en fonction des radiales
(● Fond , ○ Surface)



(Figure IV-12) une très bonne corrélation entre ces deux métaux, avec une relation indépendante de la saison:

$$Fe_p = (0.63 \pm 0.01) Al_p - (2.3 \pm 0.7)$$

Cette valeur est très proche de la valeur moyenne du fer dans les alumino-silicates ($Fe_p/Al_p = 0,59$) donnée par KRAUSKOPF (1967) et de celle déterminée par FEELY et al., (1986) dans des suspensions en surface. Ce résultat montre donc que le fer est principalement associé aux alumino-silicates.

c) Variation du manganèse et de l'aluminium particuliers

Nous avons dans une deuxième étape, comparé le manganèse avec l'aluminium. La figure IV-13 montre que nous avons une distribution de points suivant deux droites distinctes. Les courbes (1) et (2) caractérisent respectivement: les prélèvements effectués en période estivale (campagnes des 8/7/87 et 17/9/87) et ceux réalisés en période hivernale (campagnes des 6/4/87 et 13/2/87). Par contre, la campagne du 5/6/87 est bien moins typée que les précédentes et occupe une situation intermédiaire. Les particules des eaux du fond se rapprochent de la composition particulière observée dans les eaux hivernales tandis que celles de surface tendent vers la répartition des particules prélevées dans les eaux en période estivale. Si l'on excepte donc les eaux de la campagne du 5 juin 1987, les relations sont:

$$\text{l'été} \quad Mn_p = (0.078 \pm 0.006) Al_p + (0.34 \pm 0.18)$$

$$\text{l'hiver} \quad Mn_p = (0.017 \pm 0.001) Al_p - (0.10 \pm 0.12)$$

Ces rapports montrent un enrichissement en manganèse dans les particules prélevées en période d'été ; ils sont très élevés par rapport à $6,2 \cdot 10^{-3}$, valeur moyenne observée par KRAUSKOPF (1967) dans les argiles ("Shales"). Ces résultats montrent donc que les alumino-silicales contribuent peu à la présence du manganèse dans les suspensions.

d) Mobilité du manganèse particulaire

Afin de caractériser la phase responsable de la fixation du manganèse, nous avons réalisé une spéciation de ce métal dans les particules par la méthode déjà décrite au chapitre III. Nous avons rassemblé dans le tableau IV-4, les résultats de cette étude pour des particules prélevées à différentes stations. Nous observons que lors de l'extraction correspondant à la phase carbonatée la majeure partie du calcium est libérée. Les

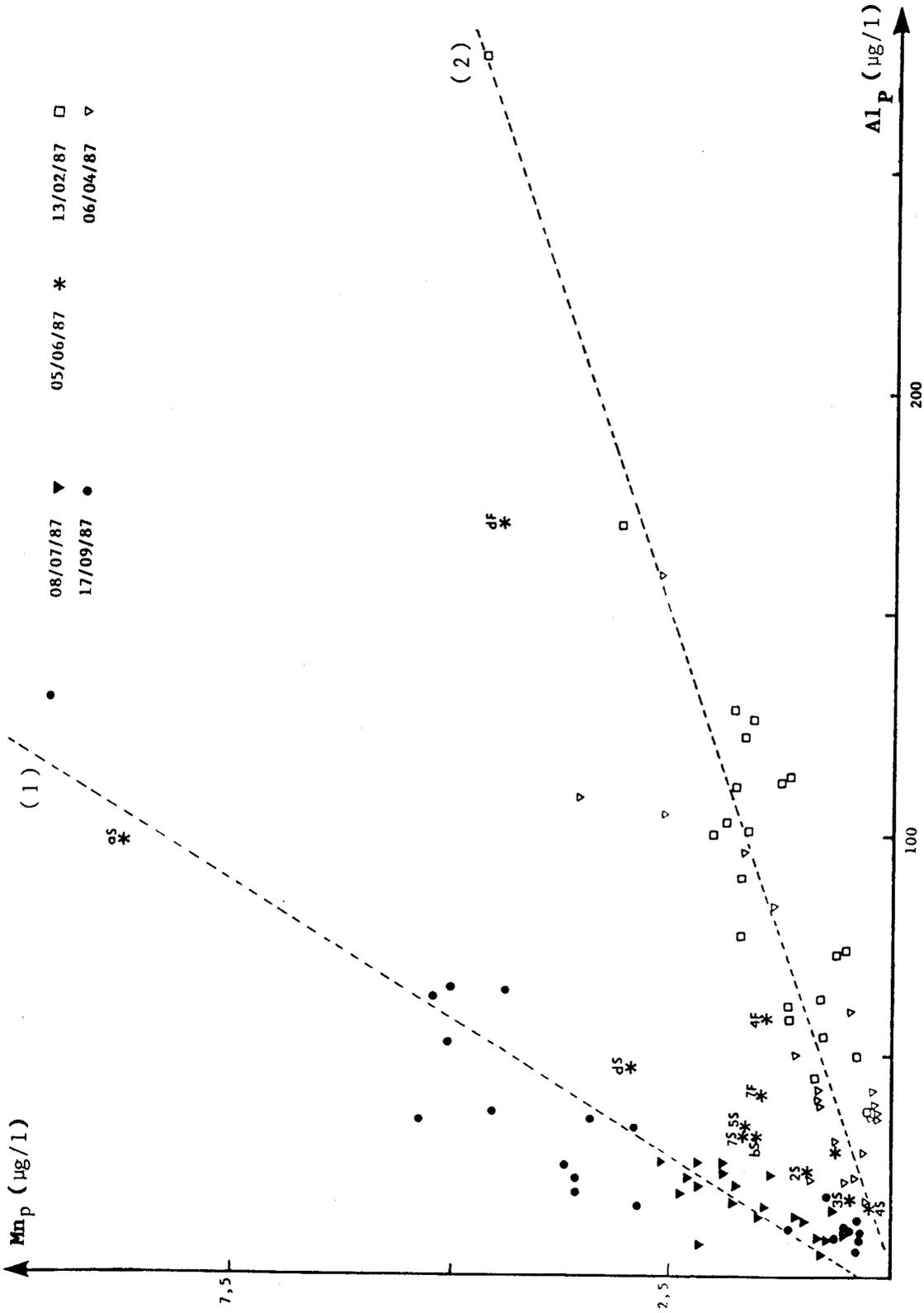


FIGURE IV-13

Variation manganèse-aluminium dans les suspensions lors des radiales
(F Fond , s Surface)

Echantillons	$\frac{Mn_c}{Mn_{TP}}$ %	$\frac{Ca_c}{Ca_{TP}}$ %	$\frac{Fe_c}{Fe_{TP}}$ %	$\frac{Al_c}{Al_{TP}}$ %	dates de prélèvements
bS	93	100	2	1	
dS	91	100	3	2	
dF	94	100	4	5	6/4/87
2S	91	97	8	1	
3S	86	100	4	8	
5S	76	100	6	2	

dS	70	100	0,5	5	
dF	82	100	0	3	
2S	75	82	1	3	
3S	80	90	3	5	5/6/87
4S	74	90	6	10	
4F	81	100	10	4	
7S	76	86	5	1	
7F	85	90	10	5	

aS	80	100	3	3	8/7/87

TABLEAU IV-4

Proportion de quelques éléments dans la phase carbonatée (M_c)
par rapport à leur teneur dans la phase particulaire (M_{TP})

constituants des alumino-silicates tels que le fer et l'aluminium restent totalement dans la phase solide. Par contre le manganèse est en moyenne à 80% associé à la phase carbonatée. Pour confirmer la nature du manganèse, nous avons utilisé un autre procédé qui consiste à ajouter des quantités croissantes d'acide, à une eau de mer non filtrée. Ces échantillons ont été laissés à l'équilibre durant 12 heures à l'abri de la lumière, et, ont été filtrés à 0,45 μ m, avant leur dosage direct à l'absorption atomique (courbe (1), Figure IV-14). Afin d'obtenir une meilleure précision, nous avons concentré en particules deux eaux de mer, en ajoutant des filtres correspondants au prélèvement des particules en suspension. Les courbes (2) et (3) de la figure IV-14 montrent que la mobilité du manganèse est maximale à pH = 5. Le pourcentage du manganèse libéré par rapport à celui introduit est de l'ordre de 86 à 93%. Il est donc très proche du résultat

obtenu par le premier procédé (Tableau IV-4). Les aluminosilicates, n'étant pas la phase responsable de la fixation du manganèse, nous pouvons donc admettre qu'il se trouve principalement associé aux carbonates.

En effet des expériences menées en laboratoire montrent que le manganèse est rapidement adsorbé sur les surfaces de CaCO_3 en eau douce (Mc BRIDE, 1979 ; FRANKLIN et al, 1983). Il en est de même dans l'eau de mer, mais avec des cinétiques plus faibles à cause de la présence d'ions Mg^{2+} entrant en compétition avec Mn^{2+} (FRANKLIN et al, 1983).

Le manganèse est piégé efficacement par le phytoplancton vivant, dans les eaux de surface. Cependant comme les diatomés et les coccolithophores, (très abondants dans les échantillons en particulier l'espèce Emiliana huxleyi) sont consommés par le zooplancton, les déchets lors de leur sédimentation concentrent le manganèse par une adsorption passive (MARTIN et al, 1983) .

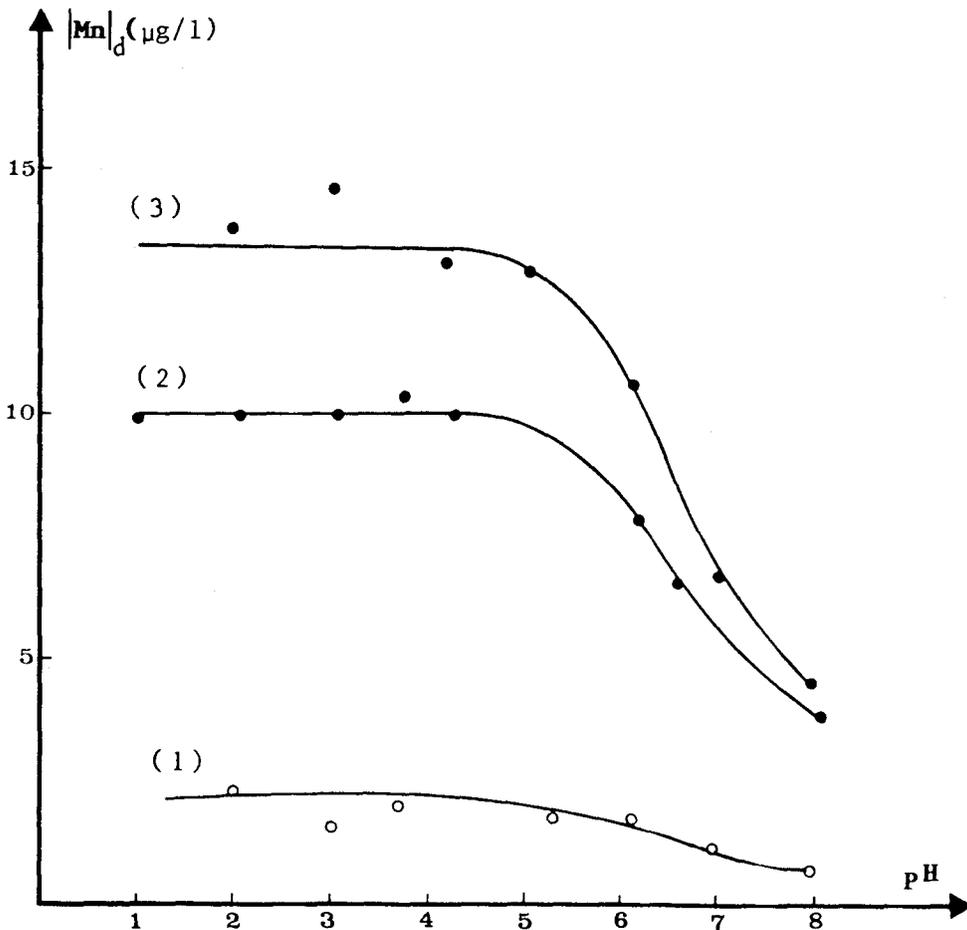


FIGURE IV-14

Mobilité du manganèse particulaire en fonction du pH
-courbe(1): eau de mer brute
-courbe(2),(3): eaux de mer concentrées en particules

e) Etude spectroscopique

Cette association du manganèse avec les carbonates a été étudiée par Résonance Paramagnétique Electronique comme pour les suspensions de la darse Sarraz-Bournet: nous avons effectué des spectres R.P.E de suspension près du port (a), au point (d) et près du Colbart (au large). Sur la figure IV-15 nous observons un affaiblissement des surfaces des raies, en raison d'un pourcentage de manganèse plus faible. Ils sont tous constitués de six pics principaux entre lesquels se trouvent un doublet de raies. La mesure du facteur de structure hyperfine ($A/gB = 92 \pm 2$ Gauss) et la détermination du facteur de structure fine ($D/gB = 82 \pm 4$ Gauss) permettent de confirmer ainsi la substitution du manganèse dans le réseau de la calcite. Les échantillons prélevés l'hiver ou l'été ont le même spectre, donc le carbonate de calcium est toujours de la calcite, avec le même réseau cristallin.

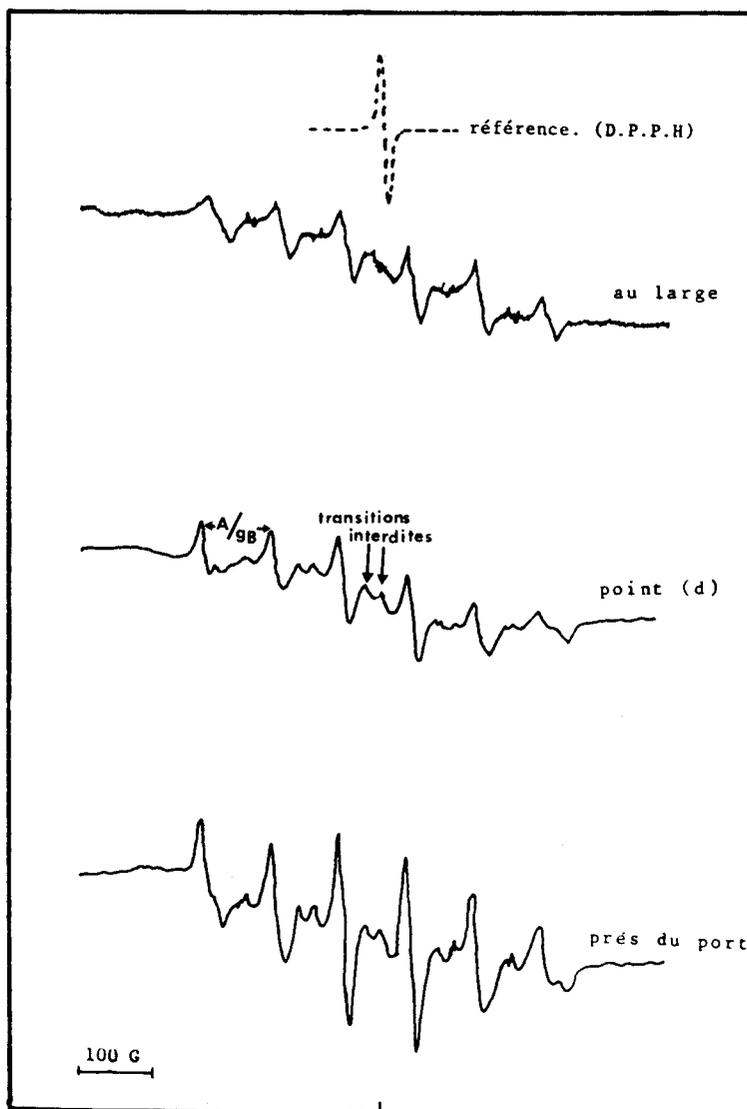


FIGURE IV-15

Spectres R.P.E des particules en suspensions lors d'une radiale

f) Variation saisonnière du manganèse particulaire

Afin de tenter d'expliquer le rôle saisonnier de la calcite, nous avons reporté sur la figure IV-16, l'évolution du manganèse particulaire en fonction du calcium particulaire, nous observons comme sur la figure IV-13 deux distributions bien distinctes entre les prélèvements d'été et ceux d'hiver avec une situation intermédiaire pour la campagne du 5/6/87. Les eaux du large (points 5S, 7S et 7F) se retrouvent dans le sous ensemble caractérisant l'été (campagne du 8/7/87 et du 17/9/87), les autres occupent une position intermédiaire à l'exception des points (dF, 2S, 3S et 4S) qui tendent vers la situation hivernale. Dans ce cas de figure le coefficient de marée ne semble pas jouer un rôle déterminant et il faut tenir compte essentiellement de l'état de la mer, comme nous le montre le tableau IV-2. Le tableau fait apparaître que la mer était peut agitée à agitée les jours précédant cette mission contrairement aux autres campagnes.

La figure IV-17 représente le rapport Mn_p / Ca_p en fonction des lieux de prélèvement et comme l'indique précédemment la figure IV-16, ce rapport est faible et reste pratiquement constant (Mn_p / Ca_p varie de $0,5 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-3}$) l'hiver ainsi pour les points (2S, 3S et 4F) relatifs à la campagne du 5/6/87. Durant les prélèvements d'été, ce rapport est nettement plus élevé, avec un maximum au point (4) correspondant au site le plus profond.

Cette variation du manganèse normé au calcium a pour origine la nature de la calcite. Il faut admettre que celle-ci a une aire spécifique et donc une capacité d'échange très variable avec la saison. Mc BRIDE (1979) démontre au cours d'une expérience effectuée en laboratoire, que l'"adsorption" du manganèse est six fois plus importante sur une calcite "divisée" que sur une calcite "grossière". Ainsi l'aire spécifique d'une calcite de taille moyenne égale à $5 \mu m$, est de $0,45 m^2/g$ alors que pour une taille de $81 \mu m$, cette dernière n'est plus que de $0,03 m^2/g$ (WALTER et al, 1985).

Le carbonate de calcium a des origines diverses: les plus probables sont les falaises du pays de Caux, les "sables fins" à teneurs variables (8 à 10%) en carbonate et les "sables moyens" dont la teneur en carbonate peut atteindre 45% près de Boulogne en raison de l'existence de coquilles de lamellibranches entières ou finement broyées (CLABAUT, 1988). Une autre source pourrait être la production primaire.

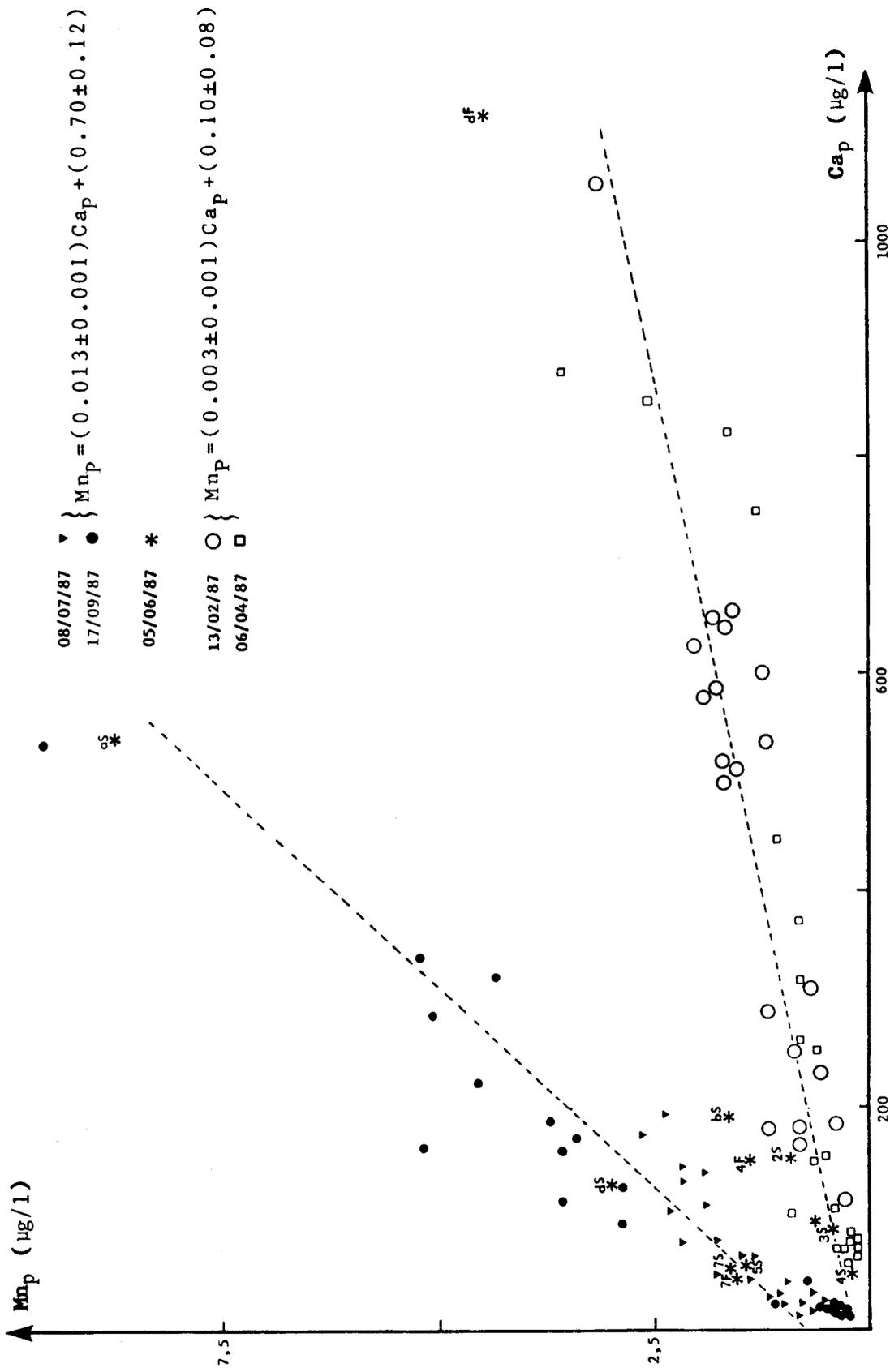


FIGURE IV-16

Variation manganèse-calcium dans les suspensions lors des radiales
 (F Fond , s Surface)

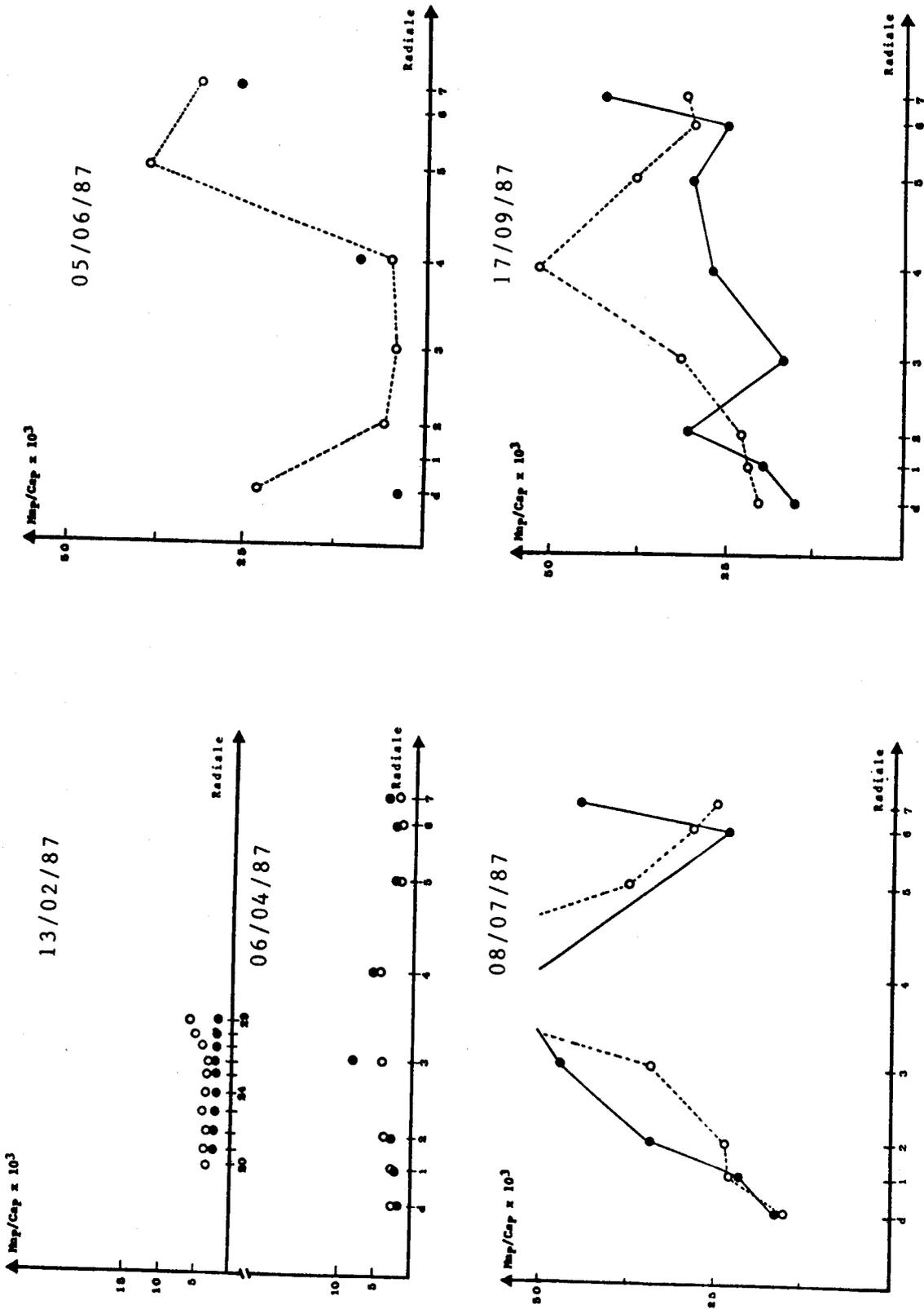


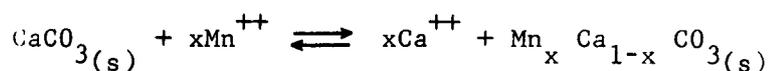
FIGURE IV-17

Evolution du rapport manganèse particulaire et calcium particulaire lors des radiales
(● Fond , ○ Surface)

Si la quantité de calcite en suspension, peut augmenter l'hiver, ou être favorisée en période de tempête, il s'agit de resuspension de particules dont le pouvoir d'adsorption du manganèse ne devrait pas varier. Il faut donc admettre l'existence d'une autre source de calcite l'été, d'aire spécifique plus élevée. Nous pensons donc qu'il s'agit d'une calcite "fraîche" provenant de la production primaire. DUPONT (1986) a montré que durant la période estivale il était possible d'observer dans les suspensions, la présence abondante de coccolithophores. Emiliana huxleyi qui est une algue pélagique à coque calcaire. Ce type d'algue étant abondant dans les eaux de surface de l'Atlantique du Nord-Ouest en période d'été, et si nous considérons que ces particules produites en ce lieu sont transportées par les eaux pénétrant dans la Manche, nous pouvons nous attendre à les observer dans nos échantillons prélevés loin des côtes en proportions plus élevées dans les eaux de surface que dans celles du fond.

g) Variation saisonnière du coefficient de distribution

Les capacités d'échange entre les coccolites provenant de la craie et les coques calcaire des coccolithophores étant différentes, il est intéressant de connaître les constantes de distribution c'est-à-dire la constante de l'équilibre:



pour les deux types de calcites.

Rappelons que la constante thermodynamique ne peut être atteinte, puisque le coefficient d'activité du manganèse particulaire dans la calcite n'est pas accessible. Nous pouvons cependant calculer le coefficient de distribution (D) de cette substitution. L'application du programme de spéciation, mis au point au laboratoire par FISCHER (1987), nous permet de déterminer les concentrations de Mn^{2+} et Ca^{2+} libres en solution. Leurs coefficients d'activité sont calculés à partir de la formule de DAVIES (1962), et nous avons utilisé la teneur en manganèse extractible à pH = 5 pour évaluer le manganèse présent dans la calcite.

Nous avons rassemblé dans le tableau IV-5 les différentes valeurs de D pour la plupart des campagnes. On peut remarquer les valeurs faibles et inférieures à 1000, près de l'entrée du port, en particulier pour les campagnes des 13/2/87 et 6/4/87.

Sites*	Valeurs de D					Sites
	13/02/87	06/04/87	05/06/87	08/07/87	17/09/87	
aS	362	110	1600	1010	880	aS
bS	580	130	2270	2415	2370	bS
bF	805	170	—	3140	17080	bF
20S	1230	365	—	2790	40290	cS
20F	1380	508	—	3520	34850	cF
21S	1280	710	4580	4635	53080	dS
21F	1240	610	1250	5650	31080	dF
22S	1680	1070	—	6835	48150	1S
22F	1600	760	—	6710	56690	1F
23S	2430	1350	2130	8490	51350	2S
23F	1660	1435	—	18920	59010	2F
24S	3070	1130	2280	13710	62480	3S
24F	1790	6780	—	58880	34250	3F
25S	3310	3590	3150	118440	103390	4S
25F	1920	3240	7770	75750	69020	4F
26S	2850	2060	78260	53000	113820	5S
26F	2670	2380	—	40230	76130	5F
27S	4769	2460	—	43760	60370	6S
27F	3110	3500	—	34760	53400	6F
28S	7230	2880	117720	83340	50250	7S
28F	2360	4640	62180	57660	73130	7F
29S	9600					
29F	3330					

*(radiale en face du port)

TABLEAU IV-5

Valeurs du coefficient de distribution pour les différentes campagnes
(F, Fond ; S, Surface)

Si on élimine les points côtiers, les valeurs moyennes de D pour les campagnes d'hiver et début de printemps sont:

$$13/2/87 \quad D = 2771 \pm 817$$

$$6/4/87 \quad D = 3185 \pm 780$$

Nous remarquons qu'en période estivale, campagne du 8/7/87, D augmente fortement à partir du point (2), alors que pour la campagne du 17/9/87, dès le point (c), on tend déjà vers les valeurs élevées de D, observées précédemment. On peut admettre dès lors, qu'il existe 2 formes de calcite, une provenant de coccolite ou craie près des côtes, l'autre de coccolithophores, en particulier l'espèce *Emiliana Huxleyi*, ces derniers étant pratiquement seuls présents durant la dernière campagne en raison d'une mer très calme depuis plusieurs jours et d'un marnage très faible. La remobilisation est alors presque nulle et seules sont observées les algues vivantes possédant une carapace en calcite.

Ainsi pour la mission du 8/7/87, on observe près des côtes un mélange des 2 calcites, ce qui conduit à une valeur plus faible ($D < 8000$). Au large, la concentration des coccolithophores devient importante, et D tend vers la valeur obtenue lors de la campagne du 17/9/87. Ceci est d'ailleurs confirmé par les observations de DUPONT qui montre, après examen au microscope, qu'au voisinage du port, la calcite est principalement sous forme de craie, alors qu'aux points (3) et (7) on observe une quantité importante d'*Emiliana huxleyi*. En ce qui concerne la campagne du 5/6/87, la majorité de la calcite provient de la remobilisation des sédiments en raison de l'état de la mer, agité avant le jour du prélèvement. Au milieu du détroit, les eaux sont essentiellement atlantiques.

Pour la campagne du 17/9/87 on obtient une valeur de $D = 53500 \pm 13000$ si on néglige les points (a) et (b) On peut donc admettre comme valeur de D

- pour les coccolites $D = 3000 \pm 800$

- pour les coccolithophores

(*Emiliana huxleyi*) $D = 54700 \pm 14000$

Cette variation entre ces valeurs de D pourrait s'expliquer par l'évolution de l'aire spécifique. Ainsi dans le tableau IV-6 suivant, nous reportons quelques aires spécifiques déterminées par la méthode B.E.T.

pour différentes espèces de calcite de même taille (81 μm) (WALTER et al , 1985).

Espèces	Aire spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Calcite	0,03
Halimeda	2,04
Corail (aragonite)	0,22
Echimidés (oursin)	0,14

TABLEAU IV-6

Aires spécifiques pour différentes espèces de calcite
(d'après WALTER et al , 1985)

Néanmoins ces mêmes auteurs signalent que la vitesse de dissolution des carbonates n'est pas seulement fonction de l'aire spécifique. Ils trouvent que pour une même taille de grains, la constante de vitesse ne varie que d'un facteur 7 entre Halimeda et la calcite alors que le rapport des aires est de 68. La cinétique de dissolution ou de précipitation peut être modifiée par adsorption de Mg^{2+} , $\text{SO}_4^{=}$, PO_4^{3-} ou de matière organique (MORSE, 1983).

La matière organique qui est très généralement associée aux carbonates sédimentaires ou biotiques, en particulier les aminoacides, les acides gras, les acides humiques etc... est un inhibiteur très important de la réaction de précipitation de la calcite (BERNER et al, 1978).

L'adsorption du manganèse sur la calcite pouvant être considérée comme une coprécipitation, la présence de matière organique doit diminuer la valeur de D. Ainsi il a été montré au laboratoire (DUPONT V, 1988) que le carbone organique dissous était minimum au large lors d'une radiale Griz Nez - Douvres. On peut donc admettre que les valeurs de D calculées au large sont représentatives des coccolites (campagne hiver) et des coccolithophores Emiliana huxleyi (campagne été).

Au contraire dans le port de Boulogne, les teneurs en carbone organique sont très élevées en raison des rejets des usines de traitement de poissons. On comprend ainsi les valeurs beaucoup plus faibles de D relevées dans le port et son voisinage. Ceci montre qu'il est important, si l'on veut que D soit représentatif, de le déterminer dans le milieu marin.

Si ces valeurs paraissent élevées par rapport à celles déterminées au laboratoire, elles sont cependant assez proches de la valeur théorique.

$$\text{Le produit } D \cdot \lambda_{\text{MnCO}_3} \text{ est égal à } K_x = \frac{P^{\text{MnCO}_3}}{P^{\text{CaCO}_3}} = 11000$$

Nous avons pris pour P_{CaCO_3} le produit des activités

$$(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{=}) = (6,2 \pm 0,5) \times 10^{-8}$$

Si la valeur de D obtenue à partir de Emiliana huxleyi correspond à une calcite "divisée", le coefficient d'activité serait :

$$\lambda_{\text{MnCO}_3} = \frac{11000}{54700} = 0,20$$

Cette valeur est faible par rapport à celle obtenue dans la darse ou relevée dans la littérature . De plus la loi de variation du coefficient d'activité $\log \lambda_{\text{MnCO}_3} = B (1 - X_{\text{MnCO}_3})$ avec $-5 < B < +5$ vue au chapitre III n'est plus vérifiée. Il faut remarquer que la fraction molaire du manganèse dans la phase solide est faible et donc très imprécise. Signalons que SCHOONMAKER (1981) remarque que cette loi n'est pas toujours vérifiée. Il trouve en particulier des valeurs de B en dehors des limites prévues et, que les courbes ne sont pas toujours linéaires et ne passent pas par zéro.

Néanmoins D, déterminé directement dans le milieu marin, permet donc de mieux comparer les teneurs en manganèse dissous quelque soit la saison. Ainsi si l'on remplaçait lors de la campagne de septembre 87, les coccolithophores par de simples coccolites, il est possible de déterminer le manganèse dissous. En effet on peut facilement calculer à partir de l'équation D et de la somme $|\text{Mn}|_d + |\text{Mn}|_s = |\text{Mn}|_T$, le manganèse dissous $|\text{Mn}|_d$.

$$|\text{Mn}|_d = \frac{|\text{Mn}|_T}{A \cdot D \frac{|\text{Ca}|_s}{|\text{Ca}|_d} + 1}$$

$|\text{Mn}|_d$ = manganèse dissous

$|\text{Mn}|_T$ = manganèse total

$|\text{Mn}|_s$ = manganèse particulaire

A = rapport moyen du pourcentage du Mn^{2+} et Ca^{2+} libre en solution

Sur la figure IV-18 nous représentons les teneurs théoriques en manganèse dissous en supposant que tout le calcaire se trouve sous la forme coccolite abiotique. On retrouve la courbe classique du manganèse de surface et de fond, obtenue lors des autres radiales, avec une stratification des eaux de surface et de fond, en accord avec les périodes des mortes eaux.

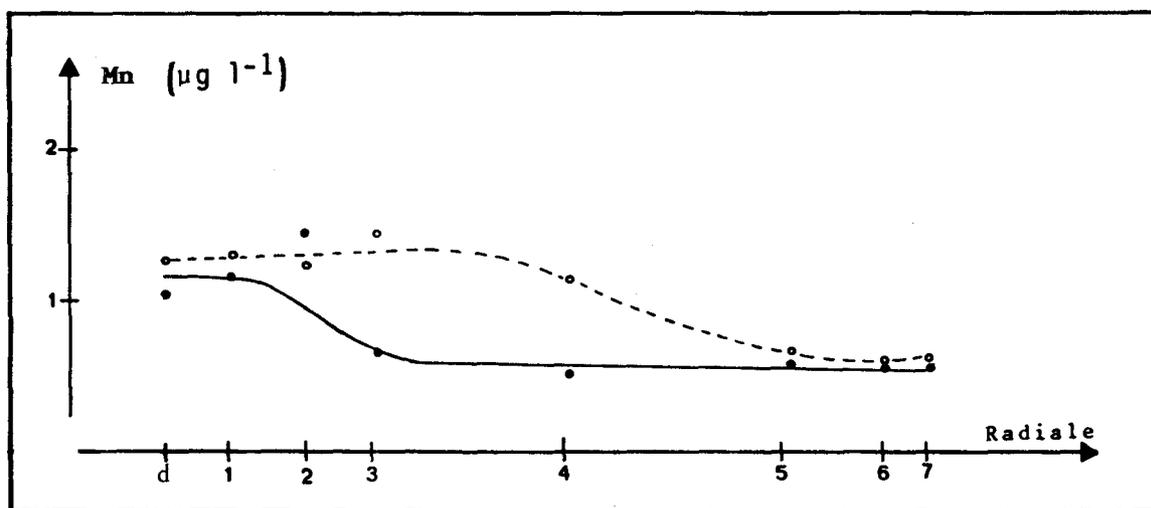


FIGURE IV-18

Evolution théorique du manganèse dissous de la radiale du 17/09/87
(• Fond , • Surface)

Si $ Ca _S$	↗	$ Mn _D$	↘	}	06/04/87 D=3500 : $ Ca _S=57$: $ Mn _D / Mn _T=70\%$
					13/02/87 D=3300 : $ Ca _S=535$: $ Mn _D / Mn _T=24\%$
Si D	↗	$ Mn _D$	↘	}	06/04/87 D=2800 : $ Ca _S=74$: $ Mn _D / Mn _T=70\%$
					13/02/87 D=13700 : $ Ca _S=77$: $ Mn _D / Mn _T=32\%$

TABEAU IV-6

La connaissance de D permet donc de prévoir la répartition du manganèse entre les phases dissoutes et particulaires. On constate effectivement, comme l'indique le tableau IV-6 que la proportion de manganèse dissous augmente lorsque la valeur de D diminuera. Dans le cas où les valeurs de D sont voisines la proportion en manganèse dissous est fonction de la teneur en calcium particulaire.

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de connaître les coefficients de distribution des différents métaux si l'on veut les utiliser comme traceurs.

- CRECELIUS E.A. (1982): The significance of atmospheric input on metal concentrations in oceanic surface water and suspended matter. Paper presented at the NATO adv Res Inst Symp, Trace Metals in sea water, Erice Italy 1981
- DAVIES C.W. (1962): Ion association: London Butterworths, 192 pages
- DUPONT J. (1986): communication personnelle: Laboratoire de Géologie GRECO MANCHE Université de Rouen
- DUPONT V. (1988): Carbone organique dans le Gris Nez - Douvres: communication personnelle: Laboratoire de Chimie Analytique et Marine - Lille
- FEELY R.A., MASSOTH G.J., BAKER E.T., GEN DRON J.F., PAULSON J.A. and CRECELIUS E.A. (1986): Seasonal and vertical variations in the elemental composition of suspended and settling particulate matter in Puget Sound, Washington. Est. Coast and Shelf. Sci 22: 215-239
- BERNER R.A., WESTRICH J.T., GRABER R., SMITH J. and MARTENS C.S. (1978): Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: A Laboratory and field study. Am. J. Sci 278: 816-837
- BOURGAIN J.L., JANQUIN M.A., MENU D., QUISTHOUDT C., RICHARD I. and RICHARD A. (1986): Etude de la dispersion des rejets des matériaux de dragages du port de Boulogne sur Mer sur le littoral du Pas-de-Calais contrat: ref USTL. 1614- 22/11/85
- BRYLINSKI J.M., DUPONT J. and BENTLEY D. (1984): Conditions hydrobiologiques au large du Cap Gris Nez (France), premiers résultats. Oceanol. Acta 7(3): 315-322
- BURTON J.D., MAHER W.A. and STATHAM P.J. (1983): Some recent measurements of trace metals in Atlantic ocean waters. In trace metals in sea water (c.s Wong et al. Ed): 415-426 - New York: Plenum Press
- CLABAUT P. (1988): Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas-de-Calais (large des côtes françaises) Thèse de Doctorat de Lille, 251 pages

- FISCHER J.C. (1987): Programme de spéciation. Communication personnelle.
Laboratoire de Chimie Analytique et Marine - Lille
- FRANKLIN M.L. and MORSE J.W. (1983): The interaction of manganese II with the surface of calcite in dilute solution and sea water. Marine Chem. 12: 241-254
- KRAUSKOPF K.B. (1967): Introduction to Geochemistry - New York, St Louis, San Francisco IN: FEELY and al., (1986)
- MARTIN J.H. and KNAUER G.A. (1983): VERTEX: Manganese transport with CaCO_3 . Deep. Sea. Res. 30(4A): 411-425
- Mc BRIDE M.B. (1979): Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at CaCO_3 surfaces. Soil. Sci. Soc of Am. J. 43: 693-698
- MORSE J.W. (1983): The Kinitics of calcium carbonate dissolution and precipitation: IN: Carbonates: Mineralogy and chemistry ed: RICHARD J. and REEDER J. 11: 227-264
- MOULDI B.B. (1988): Le transport et la sédimentation de la matière en suspension dans l'Atlantique Nord-Est et dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 173 pages
- PINGREE R.D., PENNYCUICK L. and BATTIN G.A.W. (1975): A time-varying temperature model of mixing in the English channel. J. Mar. Biol. Assoc UK (55): 975-992
- PROIX N. (1988): Thèse en préparation: Laboratoire de Chimie Analytique et Marine Lille
- SCHOONMAKER J.E. (1981): Magnesian Calcite - Seawater Reactions: Solubility and recrystallization behavior. Thèse à l'Université de Northwestern, Evanston, Illinois
- Service Maritime des ports de Boulogne sur Mer et de Calais (1986): Mesures de Courant du 16 septembre au 16 octobre 1986 dans la rade du port de Boulogne sur Mer. CREO/2.1636

SKIKER M., PUSKARIC E., HOENIG M. and WARTEL M. (1988): Le manganèse dans l'eau de mer: dosage et étude de sa dispersion dans le détroit du Pas-de-Calais. *Oceanis* 14(4): 453-460

TAPPIN (1986): Communication personnelle, laboratoire de J.D. Burton de Southampton

TAUNTON (1975): Admiralty tidal stream atlas: Dover Strait. NP 233 edition 2- 1975

TAUNTOW (1976): Admiralty tidal stream atlas: North Sea Southern portion NP 251 edition 3 - 1976

WALTER L.M. and MORSE J.W. (1985): Reactive surface area of skeletal Carbonates during dissolution: Effet of grain size. *J. Sed. Petrol* 54: 1081-1090

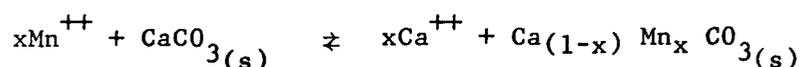
CONCLUSION

La présence d'une activité anthropogénique intense sur le littoral Nord - Pas de Calais, en particulier l'usine de rejets de ferro-manganèse à Boulogne sur Mer, nous a incité à étudier le comportement du manganèse dans les eaux côtières et du large de l'environnement boulonnais.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit brièvement le cycle géochimique du manganèse depuis les apports atmosphériques jusqu'à sa mobilisation dans les sédiments. Les différents degrés d'oxydation sont évoqués, en particulier l'ion Mn^{2+} à l'état dissous, dont la teneur moyenne dans les océans est de 0,17 $\mu g/l$. La remobilisation du manganèse dans les sédiments et son oxydation à l'interface eau-sédiment sont à la base de la formation de nodules, ces oxydes de manganèse ayant un très grand pouvoir adsorbant.

L'analyse directe de cet élément trace est décrite dans le second chapitre. En effet l'extraction du manganèse de l'eau de mer à l'aide d'agents complexants tels que l'A.P.D.C. et la D.D.D.C en présence de solvant organique comme le fréon, ne nous ayant pas donné de résultats reproductibles, nous nous sommes tournés vers la méthode de préconcentration par passage de l'eau de mer sur la résine chelex 100, suivi d'une élution du manganèse en milieu acide nitrique, puis dosage en absorption atomique sans flamme. Si les résultats obtenus de cette façon sont satisfaisants, la procédure est par contre très longue. Nous avons préféré mettre au point une analyse rapide et directe du manganèse dissous par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme après avoir maîtrisé les effets néfastes de la matrice, par l'ajout d'un sel de platine comme modificateur. L'amélioration de la sensibilité a été obtenue par l'utilisation de la plateforme de L'Vov. Nous avons pu aboutir à des résultats reproductibles et fiables (seuil de détection 0,11 $\mu g/l$).

L'étude d'un milieu halin particulièrement riche en manganèse est décrite dans le chapitre III. La Darse Sarraz-Bournet, où l'usine de ferromanganèse rejette ses effluents, nous a permis de déterminer le produit de solubilité de la rhodochrosite, en milieu marin. L'étude par R.P.E des particules en suspension confirme la présence de rhodochrosite dans les particules des eaux portuaires et permet de mettre en évidence la substitution du calcium par le manganèse dans le réseau de la calcite suivant une réaction du type:



Une constante d'équilibre peut être, calculée mais elle fait intervenir l'activité du manganèse particulaire différente de 1.

Pour ces raisons, les équilibres de précipitation / dissolution classiques ne peuvent être appliqués à ce cas. Cette étude montre de plus que la cinétique de substitution est plus rapide que celle de la précipitation de la rhodochrosite.

Enfin le dernier chapitre est consacré à l'étude de la diffusion du manganèse à l'extérieur du port, suivant trois radiales. La répartition du Mn dans les eaux de surface se fait selon un gradient côte-large en trois zones distinctes:

- une zone côtière, influencée par les apports tellurique puisque la salinité y reste faible (< 34,29). Cette observation corrobore le fait que les eaux littorales soumises à un hydrodynamisme très fort, restent plaquées contre le littoral, limitant ainsi la dispersion radiale du métal.
- une zone d'eaux du large, où la salinité est maximale et la concentration en manganèse dissous minimale (0,2 µg/l). Cette dernière valeur est très proche de la teneur moyenne des eaux de surface atlantiques et voisine de celle trouvée par TAPPIN dans la partie centrale de la Manche Occidentale. Ces eaux ne semblent donc pas être affectées par le phénomène littoral.
- une zone intermédiaire, où la concentration de manganèse est comprise entre les deux extrêmes, et sensiblement constante. Pour les eaux de fond, les concentrations en manganèse comme la salinité tendent plus rapidement vers leur valeur limite, ce qui peut s'expliquer à la fois par la présence de la Bassure de Baas qui limite la dispersion des eaux côtières de fond vers le large.

Dans la phase particulaire l'étude par spéciation chimique et R.P.E montre que le manganèse est principalement fixé sur le carbonate de calcium.

Un calcul du coefficient de distribution D entre les phases dissoute et particulaire montre que sa valeur est supérieure en été où le support de la phase solide est constitué de coccolithophores, alors qu'en hiver, ce support est constitué essentiellement par de la craie. Les résultats obtenus montrent que la connaissance du coefficient de distribution est nécessaire si l'on veut utiliser un métal comme traceur des masses d'eaux.

I - REDUCTION DES CONTAMINATIONS

On peut classer les sources de contamination en quatre catégories:

- les réactifs
- le matériel
- l'atmosphère ambiante
- les opérateurs

1) Les Réactifs

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire, de l'eau Milli-Q (MILLIPORE, Continental Water Systems) dont la résistivité est d'environ 15 M Ω .cm.

Parmi les autres réactifs utilisés, on distingue:

* Les produits de qualité SUPRAPUR (Merck) ou ULTRAPUR NORMATOM (Prolabo) utilisés dans le lavage des filtres et des résines échangeuses d'ions (HNO₃ et HCl) et pour la préparation des échantillons analysés par absorption atomique (HNO₃).

* Les acides de qualité "RP NORMAPUR pour analyse de traces" (Prolabo) utilisés pour la minéralisation de la phase particulaire dans l'eau de mer.

* Les acides de qualité standard "RP NORMAPUR" (Prolabo) utilisés dans les bains de lavage du matériel (HCl et HNO₃).

2) Le Matériel

* Les filtres (WHATMAN 41 et SARTORIUS) sont plongés durant 48 heures dans une solution \approx 1M d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique avant d'être rincés deux fois pendant 24 heures. Ils sont ensuite séchés sous hotte à flux laminaire et conservés à l'abri de la chaleur et de l'humidité dans des boîtes de Pétri rendues étanches par un film de paraffine.

* Les minéralisations sont réalisées dans des béciers en poly-tétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) munis de couvercle également en P.T.F.E.. Les béciers sont lavés entre chaque opération, à l'acide nitrique vers 100°C.

Le gros matériel (bouteille Go-Flo, pompe, tuyaux) est lavé soigneusement entre chaque campagne avec un mélange acide ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) puis rincé abondamment avec de l'eau MILLI-Q et emballé dans des sachets plastique.

Les flacons servant à la récupération des eaux de mer sont remplis par un mélange acide pendant une dizaine de jours puis abondamment rincés à l'eau MILLI-Q avant leur utilisation.

Le petit matériel (bêchers, fioles jaugées, erlen-meyers, éprouvettes, ...) est en polyéthylène haute densité. Il est stocké dans des bains acides ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} \approx 1\text{M}$) et rincé abondamment avant utilisation. Il en est de même pour les appareils à filtrer en polycarbonate.

Le matériel à usage unique (gants, embouts amovibles des micropipettes, godets du passeur automatique d'échantillons) est également en polyéthylène et lavé avant utilisation.

3) L'Atmosphère Ambiante

Les manipulations sont réalisées sous hotte à flux laminaire (Norme Federal Standard n° 209 a, classe 100).

4) Les Opérateurs

Toutes les opérations sont effectuées à l'aide de gants en polyéthylène non talqués. Les filtres sont uniquement manipulés à l'aide de pinces brucelles en plastique lavées et rincées.

II - TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS

Les prélèvements des échantillons d'eau de mer ont été réalisés à partir de N/O "SEPIA II" de la station Marine de Wimereux, à l'aide d'une bouteille Go-Flo pour les profondeurs dépassant 1 m.

A cet effet, la bouteille Go-Flo est amenée à la profondeur désirée à l'aide d'un treuil muni d'un câble en inox et lesté par des poids recouvert de téflon. Les messagers servant à fermer la bouteille sont également téflonnés.

Les eaux de surface sont prélevées soit à l'aide de la bouteille Go-Flo, soit à l'aide d'une pompe aspirante, dont la partie interne est entièrement téflonnée, par l'intermédiaire d'un tuyau en téflon.

Lors des prélèvements, le N/O présente le flanc tribord au sens du courant de façon à effectuer le travail dans les meilleures conditions et faciliter ainsi les prélèvements aussi bien avec la bouteille Go-Flo qu'avec la pompe aspirante, à une distance suffisante de la coque du navire afin d'éviter au maximum, toute contamination.

Les eaux de surface prélevées à l'aide de la pompe sont filtrées directement sur filtre SARTORIUS de porosité 0,45 μm et de diamètre 142 mm. Un compteur à impulsions relié à la pompe donne exactement le volume d'eau filtré, volume variant de 20 à 30 l selon les prélèvements.

Les eaux prélevées à l'aide de la bouteille Go-Flo, sont récupérées dans un bidon en inox propre puis aussitôt filtrées comme précédemment.

Les filtrats récupérés dans des flacons en polyéthylène, sont séparés en deux fractions: l'une est acidifiée, l'autre congelée à -20°C .

Les filtres, rincés à l'eau MILLI-Q et conservés dans des boîtes de Pétri étanches, sont maintenus au froid jusqu'à leur traitement.

Dans tous les cas, une fraction des eaux avant filtration est soutirée et stockée dans des flacons en verre capsulés en vue de la détermination du pH et de la salinité.

III - TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

1) Minéralisation des particules

Cette minéralisation s'effectue directement sur le filtre même. L'échantillon, placé dans un bœcher en téflon de 100 cm^3 est minéralisé par digestion acide en phase liquide, à chaud (150°C) durant 2 h environ. On utilise un mélange des trois acides HNO_3 , HF et HClO_4 , dans les proportions respectives de 10: 3: 1 en volume. Après évaporation totale des acides, le résidu est repris par quelques cm^3 d'eau MILLI-Q vers $100 - 110^{\circ}\text{C}$ durant une heure. La solution obtenue est, après refroidissement, ajustée à 25 cm^3 dans une fiole jaugée en polyéthylène et additionnée de 50 μl

d'acide nitrique afin de disposer d'un échantillon à 0,2% en HNO_3 comme l'exige le dosage par absorption atomique.

Afin de vérifier que cette méthode de solubilisation permet d'obtenir des résultats reproductibles en évitant au maximum les contaminations, nous avons solubilisé des filtres sur lesquels nous avons déposé des quantités connues de métaux.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus et permet de conclure à la validité de cette méthodologie pour les éléments traces étudiés.

Eléments étudiés	Recouvrement %
Pb	86 ± 14
Cu	106 ± 7
Zn	101 ± 8
Al	88 ± 23
Fe	93 ± 14
Na	106 ± 6
Mn	99 ± 6
K	98 ± 3

2) Dosage par I.C.P.

Afin d'éviter les erreurs de dilution, les métaux dissous majeurs (Ca, Mg, K, B, Sr, Si) ainsi que les sulfates ont été analysés par I.C.P. (torche à plasma). Il en est de même pour les métaux majeurs dans les particules (Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Zn, Ti, Sr, Cr, Cu, Ni, Sr).

Les déterminations de ces éléments se faisant simultanément, il a été nécessaire de mettre au point le programme relatif à chaque catégorie de métaux.

3) Détermination du pH

La détermination du pH se fait avec l'appareillage habituel mais dans des conditions isothermes (20°C).

Le pH "in situ" (pH_s) est calculé à partir du pH mesuré au laboratoire (pH_m) qui est un pH apparent, en tenant compte de la correction de température selon la relation:

$$pH_s = pH_m + \alpha (t_m - t_s)$$

où t_m = température lors de la mesure au laboratoire

t_s = température "in situ" (du milieu même de prélèvement)

Le coefficient de température $\alpha = \frac{pH}{t}$ dépend de plusieurs facteurs (salinité, pH, température, alcalinité totale ...)

Pour nos calculs nous avons utilisé le tableau de Ben Yaakov (1970) ci-dessous donnant les coefficients α et avons fait des extrapolations pour les valeurs intermédiaires

pH	α moyen	
7,5	0,0088	
8,0	0,0104	S‰ (7 à 35‰)
8,5	0,0111	T° (0° à 20°C)

4) Mesure de la salinité

L'étalon absolu de conductivité recommandé par l'UNESCO est une solution de KCl à 32,4256 g. Kg⁻¹. Cette solution commercialisée, correspond à une eau de mer de salinité 35‰. La mesure de la conductance de la solution étalon et de la conductance de l'échantillon est un moyen de détermination conductimétrique de la salinité.

En pratique, la mesure de la conductance de la solution de référence doit s'effectuer à 15°C. Les corrections de température et de pression sont effectuées grâce à la relation liant la salinité pratique et le rapport de conductivité R_t (échantillon / référence). Cette relation, donnée en écriture simplifiée est la suivante:

$$S‰ = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S$$

R_t dépend de la température et de la pression

$$\Delta S = \frac{(t - 15)}{1 + k(t - 15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

avec:

$$\begin{array}{llll} a_0 = 0,0080 & b_0 = 0,0005 & & \\ a_1 = -0,1692 & b_1 = -0,0056 & \varepsilon a_1 = 35,0000 & \\ a_2 = 25,3854 & b_2 = -0,0066 & & \\ a_3 = 14,0941 & b_3 = -0,0375 & \varepsilon b_1 = 0,0000 & \\ a_4 = -7,0261 & b_4 = 0,0636 & & \\ a_5 = 2,7081 & b_5 = -0,0144 & k = 0,0162 & \end{array}$$

ces calculs ont été effectués par ordinateur.

EXTRACTION DU MANGANESE DE L'EAU DE MER

I - EXTRACTION PAR COMPLEXATION

Mode Opérateur

350 ml d'un échantillon d'eau de mer filtré à 0,45 μ m sont introduits dans une ampoule à décanter de 500 ml. L'échantillon, initialement acidifié à pH = 1 par de l'acide nitrique SUPRAPUR (Merck) afin d'éviter la perte de métaux trace lors de la conservation, est amené à pH = 5 par addition d'ammoniaque SUPRAPUR. Le volume précis d'ammoniaque à utiliser doit être déterminé en ajustant le pH sur une quantité précise d'eau de mer acidifiée et amenée au volume de l'échantillon étudié. En effet les électrodes et le papier pH étant des sources de contamination ne doivent pas entrer en contact avec l'échantillon.

Après avoir ajusté le pH, la solution est tamponnée par une solution d'acétate d'ammonium 8 M (1 cm³) puis laissée au repos pendant au moins une heure. Passé ce délai, on ajoute 20 ml de la solution complexante (0,590 en A.P.D.C. et D.D.D.C.) puis 35 ml de fréon.

Après une agitation vigoureuse de 6 minutes et la séparation des phases, le fréon est récupéré dans une ampoule à décanter de 125 ml, en évitant d'entraîner des gouttelettes d'eau de mer.

L'opération est renouvelée, en ajoutant 20 ml de fréon dans l'échantillon initial, et après une nouvelle agitation de 6 minutes, la phase organique est récupérée et ajoutée à la précédente avec 100 μ l d'acide nitrique SUPRAPUR.

Ce mélange, phase organique plus acide, est agité vigoureusement pendant 30 secondes et laissé au repos pendant au moins 5 minutes. Ce laps de temps écoulé, un ajout de 2,5 ml d'eau MILLI-Q est effectué puis après une agitation de 30 secondes, la phase aqueuse est récupérée. On recommence cette extraction en retour et rassemble les deux phases aqueuses ainsi récupérées.

La détermination des blancs est réalisée dans les mêmes conditions à partir du fréon et de la solution complexante.

Les solutions ainsi obtenues, très concentrées en acide, sont évaporées à sec dans des bêchers en téflon propres. Les résidus solides

sont repris par l'eau MILLI-Q, ajustés à un volume précis en milieu acide nitrique à 0,2% puis soumis à l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.

II - EXTRACTION PAR EMPLOI DE LA RESINE CHELATANTE CHELEX 100

1) Appareillage

Il se compose d'une colonne en polypropylène de volume environ 12 ml. Les parties inférieures et supérieures sont raccordées à un tube en téflon pour le passage des solutions ; le débit assuré par une pompe péristaltique est fixé à 1,5 ml par minute. Un bouchon de laine de téflon placé à la partie inférieure de la colonne permet de maintenir environ 4 ml de résine humide. Afin d'éviter au maximum toute contamination extérieure, l'ensemble de l'appareillage est installé sous une hotte à flux laminaire.

2) Mode Opératoire

Avant utilisation, l'ensemble de l'appareillage est traité par un mélange HCl + HNO₃ pendant quelques jours puis rincé abondamment à l'eau MILLI-Q.

La résine est lavée par de l'acide nitrique 2,5 M pour s'affranchir de toute contamination par les métaux traces, puis rincés plusieurs fois avec de l'eau MILLI-Q ; il en est de même lorsque le montage est réalisé.

Afin de la rendre active, la résine est lavée par passage de NH₄OH 2 M: pendant cette phase le volume de la résine double. Un rinçage à l'eau MILLI-Q jusqu'à neutralité totale est effectué avant l'introduction de l'échantillon d'eau de mer.

L'échantillon d'eau de mer acidifié (environ 100 cm³) est amené à pH 5 - 5,5 par addition de NH₄OH SUPRAPUR puis tamponné par une solution (1 cm³) d'acétate d'ammonium 8 M. On introduit une faible quantité de cet échantillon environ (≈ 3 cm³) sur la résine ; le volume de celle ci diminue



d'un tiers, à cause de la variation du pH et du changement de la forme ionique. Lorsque le volume reste constant, on continue à faire passer l'eau de mer à raison de 1,5 ml par minute.

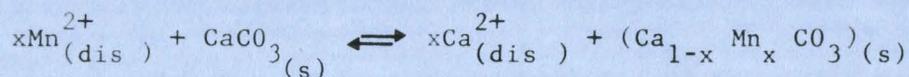
Les ions majeurs tels Na^+ , K^+ , Ca^{++} et Mg^{++} seront élués sélectivement par addition d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M (50 ml), puis la résine sera rincée par l'eau MILLI-Q afin d'éliminer l'excès d'éluant.

Les métaux de transition seront élués par une solution d'acide nitrique 2,5 M 25 ml et recueillis dans un bûcher en téflon propre. L'éluat ainsi récupéré, est évaporé à sec puis repris par un peu d'eau et acidifié par HNO_3 à 0,2% avant d'être analysé par absorption atomique.

La connaissance de la masse d'échantillon traité sur résine ainsi que celle du résidu final avant analyse permet de déterminer le coefficient de préconcentration pour chaque essai.

ABSTRACT

In recent works, the geochemical behaviour of manganese in natural waters has been found to be different to that corresponding to the most metals at trace levels. Because of a high anthropogenic activity on the northern coasts of France (i.e. "Nord" and "Pas-de-Calais" departments), we have then undertaken the study of Mn in seawaters collected in several shore and offshore sites near "Boulogne" harbour. A rapid and direct determination of manganese dissolved in seawater has been investigated by means of furnace atomic absorption spectrometry. Reproducible and reliable results are obtained after reducing matrix effects of seawater by addition of a platinum salt as a matrix modifier (detection limit : 0.11 g/l). Furthermore, from analysis effected on media at high salinity and particularly rich in manganese, we have determined the solubility product for MnCO_3 ($P_s = 0.5 \times 10^{-11}$). Using electron spin resonance (ESR) technique, it has been shown that manganese analysed in particulate matters behaves alike either that observed with rhodochrosite or that incorporated inside the crystal lattice of calcite:



A decreasing gradient of manganese concentration from the seashore to the open sea has been observed. From studies undertaken on several sites, three distinct areas relative to concentrations of dissolved manganese have been identified. And ESR spectra observed for particulate phases exhibit variable signals of Mn(II) in connection with adsorption and/or precipitation phenomena on the calcite surface. The Mn distribution ratio, D, between dissolving phase and particulate phase has been calculated. We found that the value of D determined in summer is $>$ D in winter on account of proliferation of organic matters (coccolithophorids). Accordingly, it has been suggested that knowledge of the D parameter is necessary to use a metal such as Mn as a probe in natural waters.

Keywords:

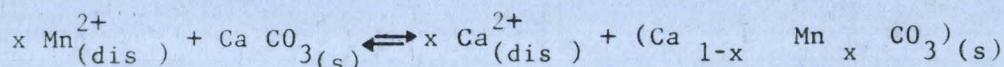
- Manganese
- Calcite
- Seawater
- Adsorption
- Solubility product
- Distribution coefficient
- Atomic Absorption Spectroscopy
- E.P.R Spectroscopy

RESUME

Des travaux récents ont mis en évidence pour le manganèse un comportement géochimique différent de celui de la plupart des métaux-traces. La présence d'une activité anthropogénique intense sur le littoral Nord Pas-de-Calais nous a incité à étudier le comportement de cet élément dans les eaux côtières et du large de l'environnement boulonnais.

L'analyse directe de traces de manganèse dissous dans l'eau de mer a été réalisée par A.A.S.F. après avoir maîtrisé les effets de la matrice par l'ajout d'un sel de platine comme modificateur ; nous avons pu obtenir des résultats reproductibles et fiables (seuil de détection 0,11 g/l).

L'étude d'un milieu halin particulièrement riche en manganèse a été entreprise: nous avons pu y déterminer le produit de solubilité in situ du carbonate de manganèse ($P_s = 0,5 \cdot 10^{-11}$) ; l'étude par RPE des particules en suspension montre que le manganèse peut se trouver sous forme de rhodochrosite ou substitué au calcium dans le réseau de la calcite:



L'étude de la diffusion du manganèse à l'extérieur du port fait apparaître un gradient décroissant de la concentration en manganèse dissous de la côte vers le large ; sur les radiales effectuées, nous observons trois zones bien distinctes pour les concentrations en manganèse dissous. Dans la phase particulaire, l'étude par RPE montre que le manganèse est principalement fixé sur le carbonate de calcium ; un calcul du coefficient de distribution D entre les phases dissoute et particulaire a pu être effectué: la valeur de D est supérieure en été où le support de la phase solide est constitué de coccolithophores, alors qu'en hiver, ce support est essentiellement de la craie.

Les résultats obtenus montrent que la connaissance du coefficient de distribution est nécessaire si l'on veut utiliser un métal comme traceur de masses d'eaux.

Mots Clefs:

- Manganèse
- Calcite
- Eau de mer
- Adsorption
- Produit de solubilité
- Coefficient de distribution
- Spectrométrie d'Absorption Atomique
- Résonance Paramagnétique Électronique