

N° d'ordre: 399

50376
1989
135

50376
1989
135

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

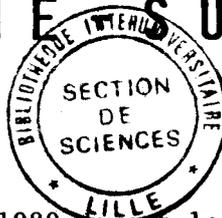
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE
Mention Spectrochimie

par

NICOLAS PROIX

LES METAUX LOURDS DANS LE SITE PORTUAIRE DE BOULOGNE SUR-MER



Soutenue le 7 Juillet 1989 devant le Jury composé de:

Mmes N. DHAINAUT

C. LAMBERT

MM. M. WARTEL

J.M. DELATTRE

H. CIESIELSKI

J.C. FISCHER

Président

Rapporteurs

Examineurs





Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la responsabilité de Monsieur le Professeur 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 et ses conseils éclairés m'ont été très précieux pour mener à bien cette étude.

Madame N. DHAINAUT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je suis honoré de l'intérêt qu'elle a porté à cette étude et lui en suis très reconnaissant.

Madame C. LAMBERT, Chargée de recherche au Centre des Faibles Radioactivités (C.N.R.S. - C.E.A.) de Gif sur Yvette, m'a fait bénéficier de ses conseils pour la correction de ce mémoire. Je l'en remercie très vivement et lui suis reconnaissant d'avoir accepté d'être rapporteur.

Monsieur J.M. DELATTRE, Directeur du Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille, a contribué à l'élaboration de ce travail, particulièrement pour la partie "sédiment". Je le remercie chaleureusement pour cette collaboration et pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur H CIESIELSKI, Ingénieur de Recherche à l'INRA d'Arras, a accepté d'examiner ce mémoire. Je lui en suis fortement reconnaissant.

Monsieur J.C. FISCHER, Maître de Conférences, m'a apporté tout au long de ce travail son soutien scientifique et amical. J'ai pu apprécier sa rigueur et sa compétence. Je le remercie sincèrement de sa présence dans le jury.

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

- Messieurs V. AUGER, S. NOEL, E. PUSKARIC, Maîtres de Conférences, pour leur participation assidue aux campagnes de prélèvements et leurs précieux conseils.

- Monsieur E. OUDARD, de l'Institut Pasteur de Lille, pour sa collaboration active à l'étude de la qualité des eaux et des sédiments.

- Messieurs J.P. DHORME et J.P. BASIN, Ingénieurs T.P.E. du Service Maritime du Port de Boulogne-sur-Mer, pour les nombreux services rendus, notamment au niveau de l'accomplissement matériel des campagnes de prélèvements.

- Madame G. LEMAN, Ingénieur 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 campagnes de prélèvements et la réalisation de matériels spécifiques.

- Madame C. GRARE, qui m'a fait bénéficier de ses nombreuses compétences techniques.

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

- Madame SAINLEGER, qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

- Les équipages du Navire Océanographique SEPIA II et des navires du Port autonome de Boulogne-sur-Mer.

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, A. BOUGHRIET, B. OUDDANE, M. SKIKER, A. COUMARE, R. NGANOU-KOUTOUZI.

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

Cette étude a été menée en partie grâce à l'appui financier de l'IFREMER et de l'Etablissement Public Régional (Contrat N° 84/3322 et N° 85/0347).

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE: SITE ET TECHNIQUES D'ETUDES	5
I LE COMPLEXE PORTUAIRE	7
1) Localisation et caractéristiques	7
a) Le contexte régional	7
b) Description du site portuaire de Boulogne-sur-Mer	9
2) Les activités portuaires	10
a) Trafic portuaire	10
b) Les implantations industrielles dans le complexe portuaire	15
3) Travaux récents	17
II METHODES D'INVESTIGATIONS	19
A) Méthodes d'analyses physico-chimique	19
1) Les méthodes électrochimiques	21
a) Principe	21
b) Electrode de travail	24
c) Que dose-t-on par redissolution anodique ?	26
d) Techniques d'étude de la complexation	28
2) Les méthodes spectrophotométriques d'absorption et d'émission atomique	29
B) Traitement des résultats	35
1) Analyses multidimensionnelles des données	35
a) Analyse en composantes principales	36
b) Analyse factorielle discriminante	46
2) Interprétation des teneurs particulières - Normalisation	51
BIBLIOGRAPHIE	53
DEUXIEME PARTIE: CONTAMINATION METALLIQUE ET CONSEQUENCES	59
I ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX	61
1) Campagnes de prélèvements - paramètres étudiés	61
a) Site de prélèvements - campagnes	61
b) Paramètres étudiés	61
2) Résultats et discussions	63
a) Résultats	63
b) Analyse en composantes principales	66

c) Analyse factorielle discriminante	75
d) Discussions	82
II ETUDE DES PRINCIPAUX REJETS EFFECTUES DANS LE PORT	92
1) La Liane	92
a) Campagnes de prélèvements	92
b) Résultats - discussions	94
2) Emissaires portuaires	99
a) Emissaires étudiés - Campagnes de prélèvements	99
b) Résultats analytiques - discussions	100
3) Estimation des flux de métaux entrant dans le port	104
a) Méthode de calcul	104
b) Résultats - discussions	104
III ETUDE DES SEDIMENTS	108
1) Qualité des sédiments	108
a) Campagne de prélèvements - métaux analysés	108
b) Analyses multidimensionnelles des données	111
c) Discussions	115
2) Flux de métaux dragués	124
IV QUALITE DES EAUX ET DES SEDIMENTS - SYNTHESE DES RESULTATS	131
BIBLIOGRAPHIE	134
TROISIEME PARTIE: ECHANGES A L'INTERFACE PORT - MILIEU MARIN	141
I ROLE DE L'EAU ET DES PARTICULES DANS LE TRANSPORT DES METAUX	143
1) Etude pseudopolarographique	143
2) Capacité complexante	149
a) Méthodes d'études	149
b) Cas du cuivre	151
c) Cas du plomb	157
II SUIVI MENSUEL AU POINT 12	161
1) Stratégie d'études	161
2) Résultats - analyses en composantes principales	161
3) Variations saisonnières	168
a) Analyse factorielle discriminante	168
b) Discussions	169
c) Le rôle des particules	172
4) Caractérisation des masses d'eaux échantillonnées en courant de flot et de jusant	181
III "CYCLE DE MAREE"	
1) Etude des courants	181

2) Campagnes - résultats	185
3) Discussions	186
a) Les paramètres : salinité, pH, matière en suspension ..	186
b) Les éléments majeurs dissous	187
c) Les éléments traces dissous	189
d) Les éléments particuliers majeurs	189
e) Les éléments traces particuliers	194
4) Conclusions	199
BIBLIOGRAPHIE	204
CONCLUSIONS	209
ANNEXE	215

INTRODUCTION

Les problèmes de dégradation de l'environnement, liés à l'augmentation incessante des activités anthropiques, deviennent depuis quelques décennies, une préoccupation importante à l'échelle internationale. Le devenir des polluants, et en particulier leur effet néfaste sur les processus naturels, a retenu l'attention de nombreux scientifiques.

La compréhension des phénomènes intervenant dans le milieu marin, milieu fortement exposé aux contaminants, à la fois comme voie de débouché et comme voie de transit est primordiale. Une contribution intéressante à cette démarche est envisageable par l'étude de l'origine et du devenir des métaux lourds dans l'environnement marin, thème de recherche du laboratoire de Chimie Analytique et Marine.

Le présent mémoire, consacré aux comportements des métaux lourds dans le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer, répond également à une sensibilisation de la Communauté Scientifique Européenne à propos de l'état actuel de la Mer du Nord et de la quantification des apports métalliques provenant de la Manche.

La région Nord - Pas de Calais et l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation des Mers (IFREMER) ont établi un programme pluridisciplinaire d'étude ayant pour objectifs principaux :

- l'évaluation de la qualité du milieu marin littoral
- l'étude des causes de la dégradation de cette qualité
- l'étude du devenir et des effets des apports en milieu marin

Une partie de ce travail a été réalisée dans le cadre de ce programme.

Le site de Boulogne-sur-Mer a été retenu essentiellement pour deux raisons.

- une forte activité anthropique en partie localisée sur le complexe portuaire même.
- une position géographique permettant d'envisager une influence des contaminants rejetés par ce site, sur la Mer du Nord (la résultante des masses d'eaux étant orientée vers le Nord-Est).

Ce travail porte essentiellement sur le comportement des métaux dans les divers compartiments du site portuaire de Boulogne-sur-Mer, (colonne d'eau, sédiments,...) compartiments considérés comme voies de transit potentiel des contaminants.

L'étude des apports métalliques, d'une part provenant de la Liane, d'autre part provenant des émissaires portuaires, permet de mieux cerner les sources potentielles de contaminants.

Le devenir de ces métaux est examiné par l'intermédiaire de l'étude de leur comportement dans les deux milieux suivant:

- les sédiments (répartition géographique des polluants, rejets de dragage,...)
- la colonne d'eau (répartition entre les phases soluble et particulaire, phénomène de complexation et d'adsorption, échange d'eau à l'interface port - milieu marin,...).

Un nombre maximum de paramètres est déterminé pour chaque campagne de prélèvements (éléments majeurs, éléments traces, autres paramètres physico-chimiques).

Les métaux lourds recherchés sont:

- le cadmium
- le cuivre
- le zinc
- le manganèse
- le plomb
- le mercure

Ces éléments sont généralement analysés dans la colonne d'eau à la fois, dans les phases soluble et particulaire, à l'exception du mercure qui n'est pas dosé dans la phase soluble.

La première partie de ce mémoire est consacrée d'une part à la présentation du complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer (sa localisation, ses activités portuaires et industrielles), d'autre part à la description des méthodes de recherche. Un accent particulier est mis sur l'application des méthodes électrochimiques à l'étude de la complexation métallique dans les eaux naturelles et sur l'utilisation des méthodes d'analyses multidimensionnelles des données pour l'interprétation des résultats (analyse en composantes principales, analyse factorielle discriminante).

L'évaluation de la qualité des eaux et des sédiments, en divers lieux du complexe est entreprise dans la deuxième partie de ce travail. Les différentes campagnes et les paramètres étudiés sont précisés.

L'origine et l'importance des apports métalliques amenés par les rejets (émissaires urbains et industriels, Liane...) sont ensuite examinées.

Le rôle de la colonne d'eau, dans les échanges Manche - Port de Boulogne est l'idée directrice de la troisième partie de ce mémoire. Dans un premier temps, les mécanismes gouvernant les répartitions entre phases soluble et particulaire sont abordés par l'intermédiaire d'une étude théorique portant sur les capacités complexantes des métaux lourds (cuivre et plomb) en tenant compte de la présence des particules.

Dans un deuxième temps, une approche de l'impact du site portuaire sur le milieu marin proche, par le biais de la colonne d'eau est réalisée à travers l'interprétation des résultats de deux séries de campagnes, à savoir:

- un suivi mensuel de la qualité des eaux à l'interface port - milieu marin.
- deux suivis de "cycle de marée" également à l'interface port - milieu marin.

Des compléments sur les techniques analytiques utilisées, et une partie des tableaux de résultats analytiques sont regroupés en annexe, afin d'alléger le texte de ce mémoire.

PREMIERE PARTIE

SITE ET TECHNIQUES D'ETUDES

I) LE COMPLEXE PORTUAIRE DE BOULOGNE SUR MER

1) Localisation et caractéristique du site

a) Le contexte régional

Boulogne-sur-Mer fait partie avec Calais et Dunkerque des trois principaux complexes portuaires de la région Nord Pas-de-Calais bordée par la Manche et la Mer du Nord (figure (I-1)).

Les eaux de la façade Ouest de cette région maritime, essentiellement en raison du rétrécissement de la Manche, sont le siège d'une accélération de leur déplacement sous l'effet des courants de marée. La résultante de ces courants est orientée vers le Nord-Est, ce qui entraîne donc globalement un déplacement des masses d'eau dans cette direction. Les eaux venant de l'Atlantique et des zones industrielles littorales de la Manche en général pourront donc influencer sur la qualité des eaux du littoral Nord Pas-de-Calais.

Les conditions climatologiques sont de type maritime, avec des vents dominants en toutes saisons de secteur Ouest. On note cependant durant le printemps des vents de secteur Nord-Est assez fréquents. L'ensoleillement régional annuel est inférieur à la moyenne nationale.

Le Boulonnais comprend trois rivières : le Wimereux, la Slack et la Liane. Cette dernière a le débit moyen le plus important : environ $3,5 \text{ m}^3/\text{s}$.

De nombreuses activités sont liées à ce littoral, aussi bien industrielles, touristiques que maritimes. Il existe en fait trois pôles de forte industrialisation qui correspondent au trois complexes portuaires de la région c'est à dire Boulogne, Calais et Dunkerque. Les industries sont de natures variées. La figure (I-2) donne une idée de l'implantation et de la diversité du tissu industriel de cette région.

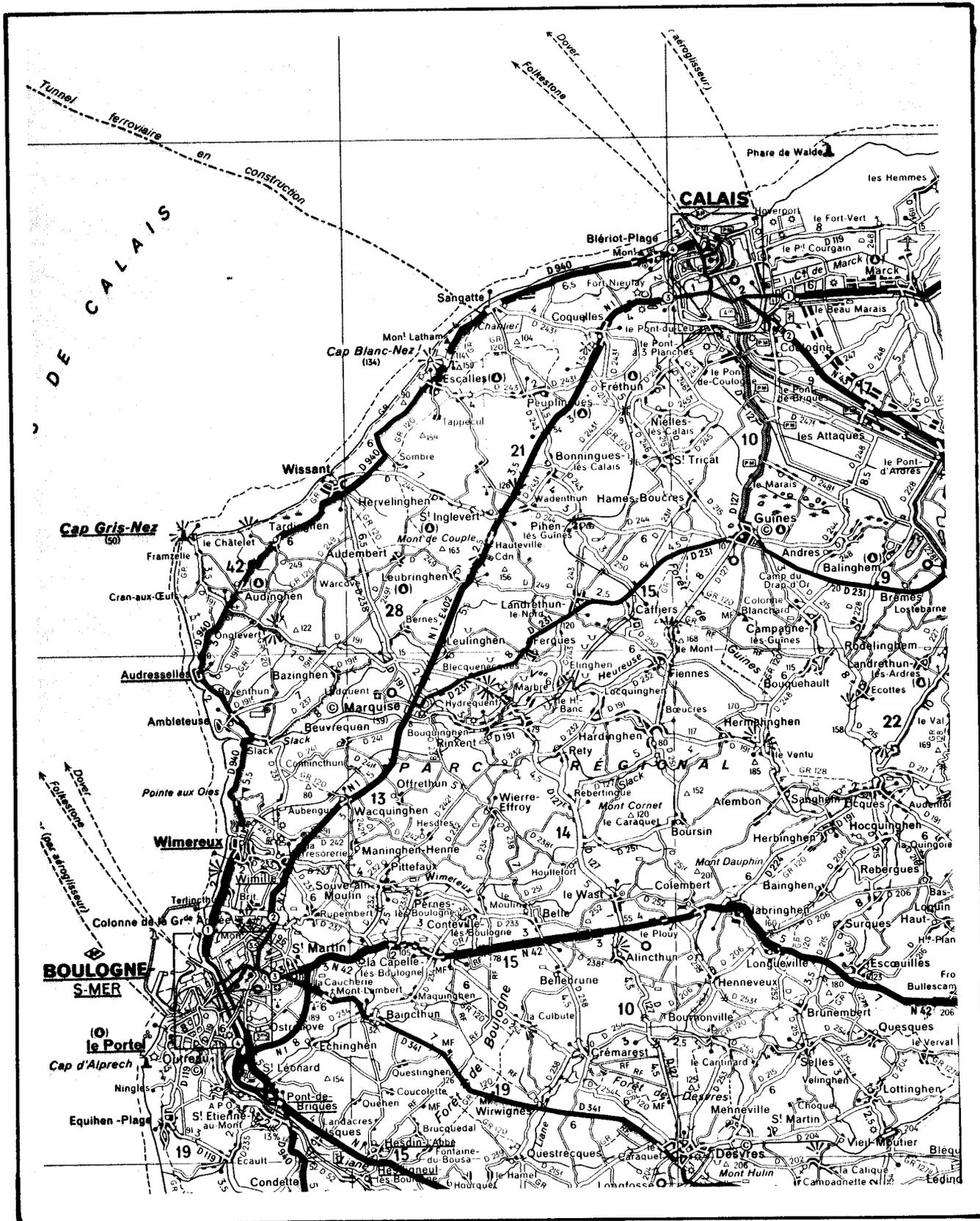


Figure 1-1 : Localisation géographique du site étudié

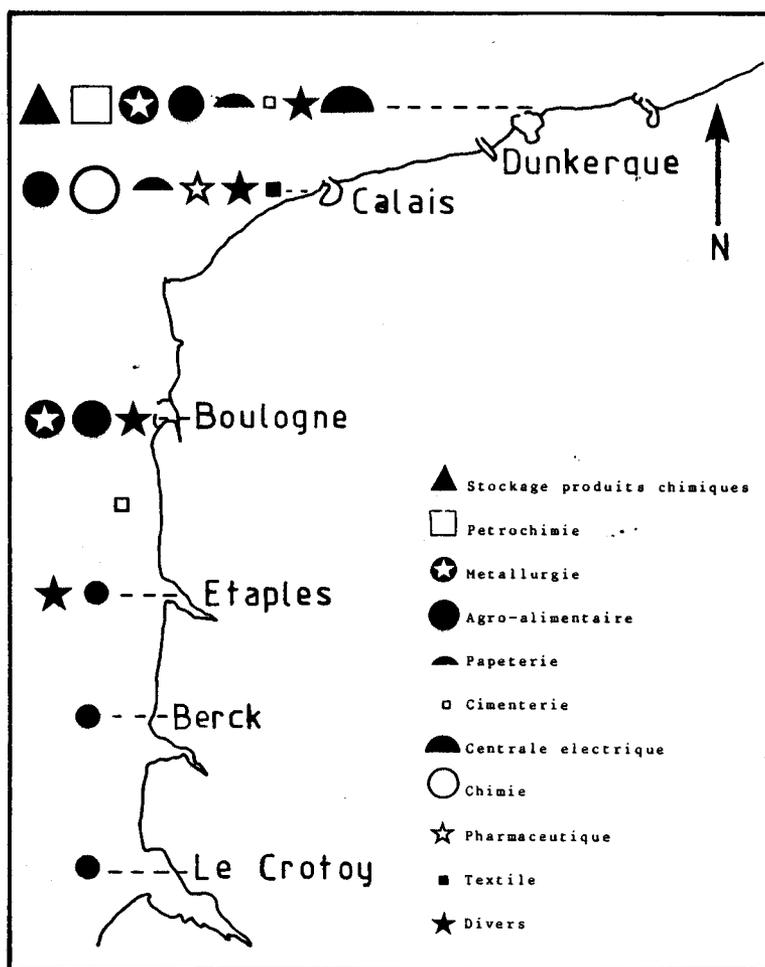


Figure I-2 : Tissu industriel du littoral Nord Pas-de-Calais d'après (II-4).

Enfin, cette région connaît également une activité touristique importante notamment dans le Marquenterre, au Sud de Boulogne sur Mer.

Si toutes ces activités anthropiques sont bénéfiques à l'essor socio-économique du littoral du Nord Pas-de-Calais, en contrepartie, elles soumettent ce dernier à l'influence toujours néfaste de nombreux rejets, industriels, urbains, agricoles, ce qui ne reste pas sans conséquence, à plus ou moins long terme, sur la qualité de l'environnement marin.

b) Description du site portuaire de Boulogne sur Mer

Le site portuaire de Boulogne-sur-Mer, figure (I-3), est situé à l'embouchure de la rivière Liane. Il s'étend sur une surface totale

d'environ 4,6 km² en incluant la rade. Deux digues, l'une au Nord, l'autre à l'Ouest, (Digue Carnot), délimitent celle-ci.

Les caractéristiques des différents bassins ou darse sont rassemblées dans le tableau (I-1). La partie Sud du port, comprenant les bassins Napoléon, Loubet, l'avant port et le bassin de marée est essentiellement réservée à l'usage des chalutiers de pêche ou des liaisons Transmanche.

Les embarquements ou déchargements de matières premières diverses (minerais, clinkers, etc...) ont lieu principalement dans la darse Sarraz Bournet, en raison des équipements appropriés qui s'y trouvent (grue, silo à clinkers, etc...).

Le débit de la rivière Liane, qui se jette directement dans l'avant port est régulé par l'intermédiaire d'un système de vannes, permettant ainsi de maintenir un niveau d'eau minimum dans le bassin F. Sauvage aménagé à l'usage des plaisanciers, qui se situe juste en amont de la Liane.

Le débit moyen de la Liane a été estimé à environ 3,5 m³/s (I-4), moyenne prenant en compte des relevés sur cinq ans.

Un chenal d'accès (indiqué sur la figure (I-3) par deux traits continus) d'une profondeur de 5 m (profondeur mesurée pour les plus faibles marées basses), permet aux navires de fort tonnage l'accès au port.

L'entretien d'un tel chenal nécessite de nombreux travaux de dragage afin de maintenir une profondeur constante. Ainsi, environ 400.000 m³ de boues sont dragués chaque année dans ce port et sont ensuite déversés en mer, en principe dans une zone précise, au large de Boulogne sur Mer.

2) Les activités portuaires

a) Trafic portuaire

Le trafic maritime du port de Boulogne sur Mer peut être divisé en trois secteurs.

- les activités de pêche
- le commerce
- les liaisons Transmanche

Premier port de pêche français, Boulogne-sur-Mer a vu en 1985 85 692 tonnes de poissons débarquées sur ses quais, dont 60 019 tonnes ont été pêchées par des navires industriels et 25 673 tonnes de manière artisanale (I-2). Une baisse sensible par rapport à 1984 (-10,3%) a été

Lieu	Désignation des quais	Longueur des quais	Utilisation
Bassin de marée	Quai Gambetta	434 m	Pêche artisanale
	Quai Chanzy	140 m	Plaisance
	Gare Maritime	531 m	Navires transbordeurs
Bassin Napoléon	Quai Thurot	303 m	Pêche industrielle et artisanale
	Quai Grouy	52 m	"
	Quai Masset	155 m	"
	Quai Delmotte	227 m	"
Bassin Loubet	Môle Sud	73 m	Pêche industrielle
	Quai Voisin	700 m	"
			Halles de déchargements réfrigérés
	Quai Huguet	100 m	Zone frigorifique - Pêche
		+ 220 m	Commerce
	Traverse Nord	50 m	Engins de servitude
Darse Sarraz - Bournet	Appontement minéralier	240 m	Déchargement de minerais en vrac
	Quai de l'Europe	782 m	Trafic divers
	Ouest du môle de la Darse		Silo à clinker (42.500 t maxi) (poste roll-on/roll-off)
Avant port	Quai du pilotage	90 m	Poste d'attente
	Appontement d'avitaillement	270 m	Avitaillement des chalutiers en combustibles liquides

TABLEAU I-1 : Les équipements portuaires de Boulogne-sur-Mer, d'après (I-1)

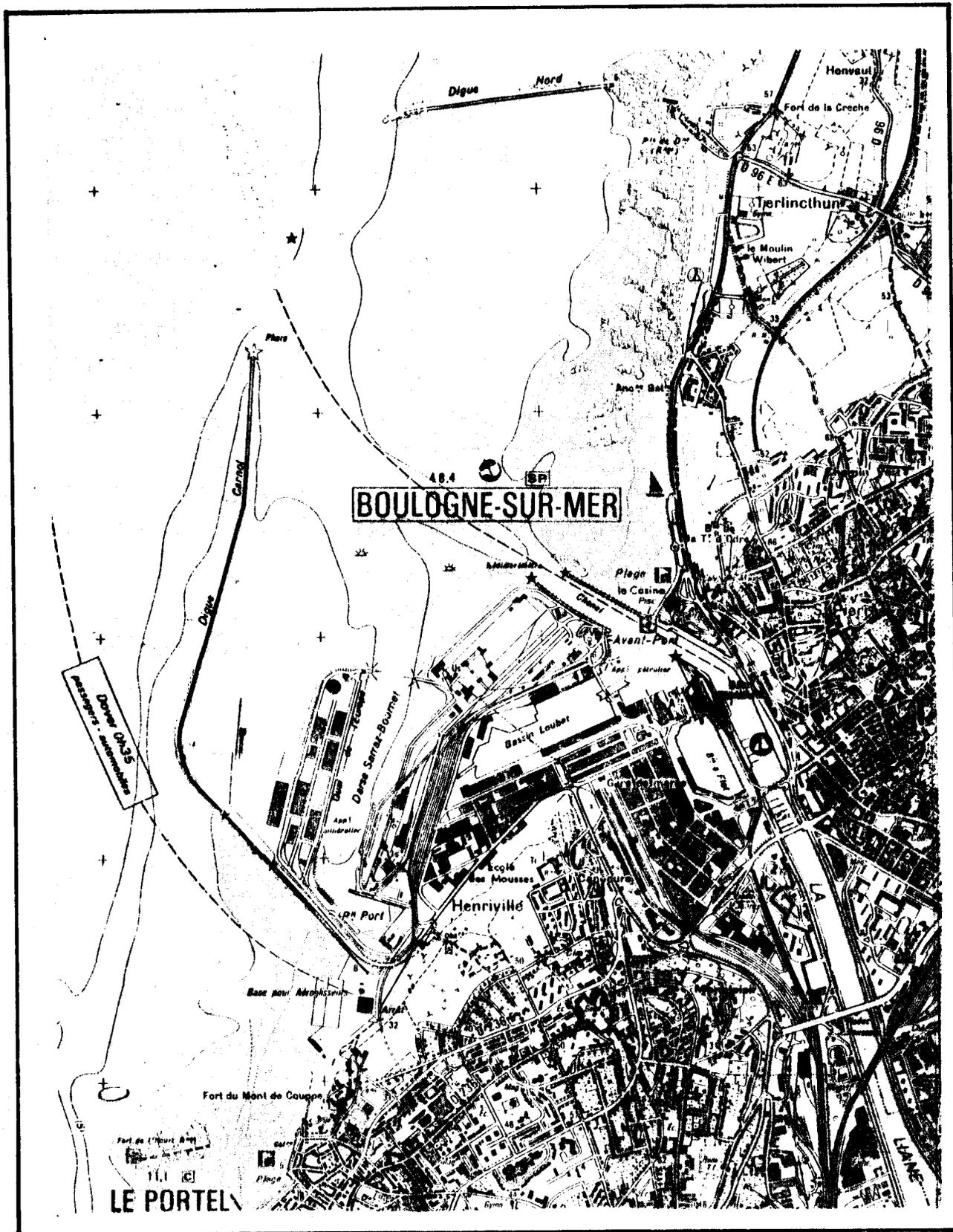


Figure I-3 : Le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer.

enregistrée, celle-ci résultant en partie des difficultés rencontrées par la pêche industrielle tant sur le plan de l'accès aux lieux de pêche que sur celui de l'accroissement des charges de production.

La pêche artisanale est fortement développée puisque 165 chalutiers sont dénombrés pour Boulogne et Etaples. Elle contribue à apporter près de trente pour cent de la production locale.

Les soixante dix pour cent restant sont à mettre à l'actif de la flotte industrielle qui compte 18 chalutiers de pêche hauturière et 3 de pêche semi-hauturière.

Les effectifs de personnel navigant, tous types de pêche confondus, s'élèvent à près de 1280 marins.

Le trafic commercial du port de Boulogne-sur-Mer se situe pour l'année 1985 au quatrième rang des ports français non autonomes avec 2 135 087 tonnes de marchandises.

Marchandises	Débarquées Tonne	Embarquées Tonne
Minerais	737 368	43 413
Produits sidérurgiques		221 145
Ciments, chaux		132 726
Clinkers		401 928
Hydrocarbures et dérivés	49 605	
Pâtes à papier	199 000	
Papier	87 994	
Bois, liéges	16 558	
Denrées alimentaires		171 413
Produits congelés	12 736	
Divers	42 460	18 741
Total	1 145 721	989 366

TABLEAU I-2 : Marchandises embarquées ou débarquées à
Boulogne-sur-Mer. Trafic hors Transmanche. (1985)
d'après (I-3)

Le tableau (I-2) indique les tonnages des principales marchandises débarquées ou embarquées à Boulogne pour cette même année. A la vue de ces chiffres, il apparaît clairement que l'importation de minerai d'une part, et les exportations de clinkers, chaux et ciment d'autre part, représentent la majeure partie du trafic commercial de Boulogne sur Mer.

Les pays destinataires sont pour la plus grande part les pays Africains pour l'exportation des ciments et clinkers et le Moyen-Orient pour les denrées alimentaires.

Les minerais importés proviennent, pour une part notable, du continent Africain.

La fréquence élevée des liaisons Transmanche effectuées entre l'Angleterre et Boulogne, place ce port au deuxième rang français en nombre de voyageurs (2 954 479 en 1985) (I-3).

Ce secteur risque cependant de connaître dans les prochaines années des moments très difficiles, en raison de la concurrence du tunnel sous la Manche.

En résumé, le trafic maritime du port de Boulogne est donc un secteur très développé qui contribue pour beaucoup à l'essor économique de l'agglomération Boulonnaise.

Le tableau (I-3) rassemble les contributions respectives des trois secteurs de trafic maritime pour l'année 1985.

Secteur	Trafic
Pêche	85 692 tonnes
dont industrielle	68,4 %
artisanale	28,8 %
Transmanche	
passagers	2 954 479 individus
Frêt	764 437 tonnes
Commerce	2 331 989 tonnes
import	1 335 698 tonnes
export	996 291 tonnes

TABLEAU I-3 : Contribution des trois secteurs du trafic portuaire de Boulogne-sur-Mer d'après (I-2).

b) Les implantations industrielles dans le complexe portuaire :

Deux types d'industries sont implantés dans le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer :

- Un complexe métallurgique concernant les ferromanganèses, la Société des Ferromanganèses Paris Outreau (SFPO)
- un ensemble d'entreprises plus ou moins importantes travaillant dans le domaine de la transformation des produits de la mer (salaison, conserve).

Les implantations de ces industries sont précisées sur la figure (I-4).

Le complexe métallurgique est constitué de trois hauts fourneaux. En 1985, l'utilisation des capacités de production a été de soixante dix pour cent pour un effectif de 592 employés.

L'importation de minerai par cette industrie constitue une part importante du trafic portuaire comme nous l'avons vu précédemment.

Les industries de transformation des produits de la mer, regroupées dans la zone industrielle de Capécure ont traité en 1985 22 500 tonnes de poissons en ce qui concerne la salaison et 8 370 tonnes (I-3) pour la conserverie. Boulogne occupe ainsi la première place Européenne en ce qui concerne la transformation des produits de la mer. Environ 1650 personnes sont employées dans ce secteur.

Il est bien évident que l'implantation sur le site portuaire même de ces industries constitue un risque indéniable pour l'environnement marin proche.

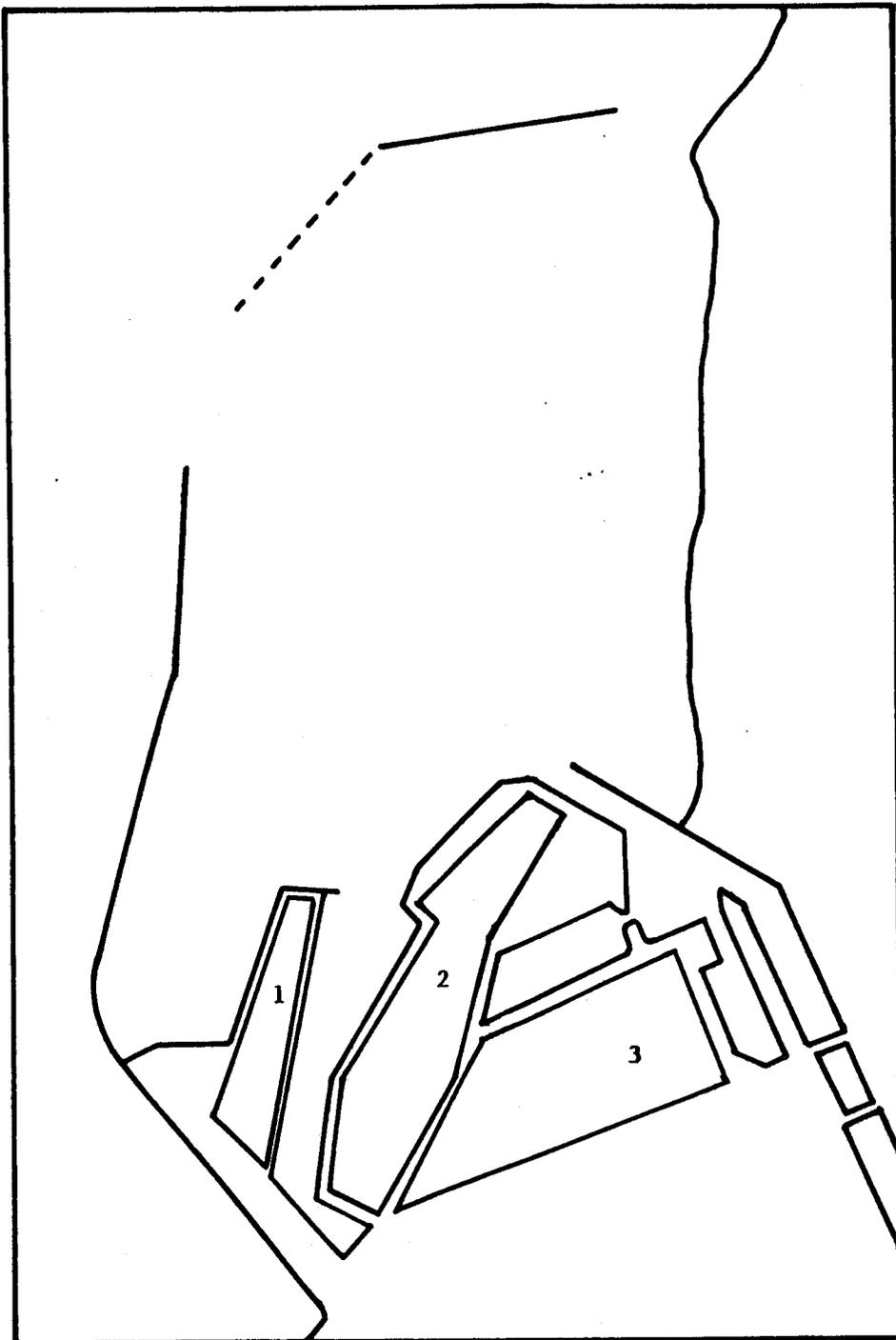
Les rejets effectués par la zone industrielle de Capécure sont en partie dirigés vers la station d'épuration de Boulogne, mais une autre partie, difficilement estimable en raison de la complexité du réseau d'épuration aboutit directement dans le port (I-5).

Les rejets de la SFPO, effectués directement dans le site portuaire, sont très chargés en cyanure.

Depuis 1984, la mise en place d'un système d'épuration a permis de réduire les taux de cyanure à environ 15 mg/l (I-6).

Nous aurons l'occasion, dans la suite de ce travail, de préciser l'impact de ces rejets sur l'environnement marin.

A titre indicatif, nous avons fait figurer dans le tableau (I-4) quelques paramètres concernant les effluents industriels rejetés à la mer.



1: Manipulations de clinkers et de ciments

2: Complexe sidérurgique du manganèse (SFPO)

3: Industrie alimentaire de transformation des produits de la pêche

Figure I-4 : Les implantations industrielles sur le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer.

	MES kg/jour	Matière Organique kg/jour	CN ⁻	Matière azotée kg/jour
SFPO	2445	97	75000 kg/an	849
Z.I. Capécure	1400	2800		500
TOTAL	3845	2897		1349

TABLEAU I- 4 : Flux industriels des rejets directs à la mer
d'après (I-5)

Il faut également signaler la manipulation et le stockage d'un tonnage très important de chaux, de ciment ou de clinker (532.000 t/an) au quai de l'Europe, manipulation qui doit également engendrer des retombées sur l'environnement.

3) Travaux récents

Depuis quelques années, la région Nord Pas-de-Calais a voulu mieux connaître la qualité de son environnement marin. Ceci dans le cadre d'une sensibilisation Européenne aux problèmes de pollution et d'environnement. Dans ce but, une convention de coopération a été signée entre la Région et l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation des Mers (IFREMER), convention prévoyant un programme pluridisciplinaire d'étude ayant pour objectifs principaux :

- l'évaluation de la qualité du milieu marin littoral
- l'étude des causes de la dégradation de cette qualité
- l'étude du devenir et les effets des apports au milieu marin.

Une partie de notre travail a d'ailleurs été menée dans le cadre de ce programme.

Les premiers travaux sur la qualité physico-chimique du milieu marin littoral ont été réalisés lors des campagnes Hydrobios 1, 2 (I-7), (I-8). Ils ont permis, dans un premier temps, de préciser la qualité physico-chimique des sédiments et des mollusques et l'importance des contaminants métalliques ou organiques.

Les résultats obtenus montrent l'existence de deux zones plus fortement contaminées :

- la zone entre Calais et Dunkerque où les teneurs en métaux lourds des sédiments prélevés au large apparaissent anormalement élevées
- la région Boulonnaise, où les pollutions semblent plus diversifiées, avec une accumulation importante de métaux lourds et de micropolluants organiques dans les sédiments.

Une troisième campagne, Hydrobios 3 (I-9), a ensuite été menée afin de confirmer les résultats antérieurs et d'en affiner les conclusions, notamment en tentant de cerner les sources de pollution. Il ressort de cette étude que la pollution observée dans les secteurs précédemment définis serait en grande partie due à l'influence des rejets en mer des déblais de dragage des ports. Cette pollution semble également fortement dispersée par les courants de marée intenses dans cette région maritime (I-10).

Un autre travail, portant sur l'influence des rejets de dragage en mer confirme la forte contribution de ces derniers dans la contamination chimique du littoral Nord Pas-de-Calais (I-11).

Le rôle des apports atmosphériques a fait l'objet d'une étude (I-12), (I-13) qui a mis en évidence des caractéristiques locales quant à la contamination métallique sur la façade Nord du littoral. L'apport atmosphérique est particulièrement important en fer, zinc, plomb émis par la région Dunkerquoise, et en cadmium, provenant probablement des pays voisins, tandis que sur la façade Ouest, les retombées de manganèse, issus de la région Boulonnaise, prédominent. La contribution des apports atmosphériques, au niveau des métaux lourds, calculée sur une bande de 10 km de large sur le littoral se révèle être d'une importance non négligeable. (de l'ordre de 10% de la contamination globale)

Afin de déterminer le devenir de ces apports aussi bien directs qu'atmosphériques, un travail a été réalisé par le centre IFREMER de Boulogne portant sur la dispersion des masses d'eaux littorales et des panaches issus des rejets en mer, à l'aide d'une analyse par thermographie aérienne infra-rouge (I-14). Cette dispersion semble très limitée. Le maintien des polluants à la côte est ainsi favorisé.

Les effets de la pollution chimique sur les organismes vivants ont également été abordés. Les peuplements benthiques au large de Boulogne sur Mer dans les sites soumis aux influences des rejets de dragage semblent peu affectés (I-15).

En revanche, en ce qui concerne les poissons, on retrouve une contamination métallique chez les flêts chalutés au large de Calais-Dunkerque plus importante que sur ceux pêchés au large d'Hardelot, zone peu contaminée (I-16). Toutefois, ces poissons sont capables de réagir contre les effets néfastes des polluants métalliques, en synthétisant des métallo-protéines capables de complexer ces métaux, et donc de diminuer leur toxicité potentielle.

Les travaux effectués semblent donc montrer qu'une part importante de la contamination du milieu marin est due aux complexes portuaires. C'est la raison essentielle qui nous a conduit à focaliser notre étude sur un seul site : le port de Boulogne-sur-Mer, afin de mieux cerner l'impact d'un site, fortement soumis à des activités anthropiques, sur l'environnement marin proche. Nous avons choisi d'aborder ce problème par l'étude des métaux lourds et de leurs devenir dans différents compartiments marins. Dans ce but, il a été nécessaire dans un premier temps de choisir les techniques d'analyses physico-chimiques et de traitement de données, puis dans un second temps d'établir une stratégie d'échantillonnage dans le temps et dans l'espace, bien adaptée.

II) METHODES D'INVESTIGATIONS

A) Méthodes d'analyse physico-chimique

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux éléments majeurs et aux éléments traces contenus dans les eaux de mer, aussi bien dans la phase dite "soluble" que dans la phase particulaire. Si le dosage des éléments majeurs ne présente pas de difficultés particulières, (les protocoles d'analyse sont reportés en annexe) il n'en est pas de même pour la détermination des concentrations des éléments présents à l'état de trace.

Une première source d'erreur est la contamination accidentelle des échantillons lors des différentes manipulations nécessaires précédant la détermination analytique proprement dite. Nos échantillons seront traités selon le protocole décrit par la figure (I-5).

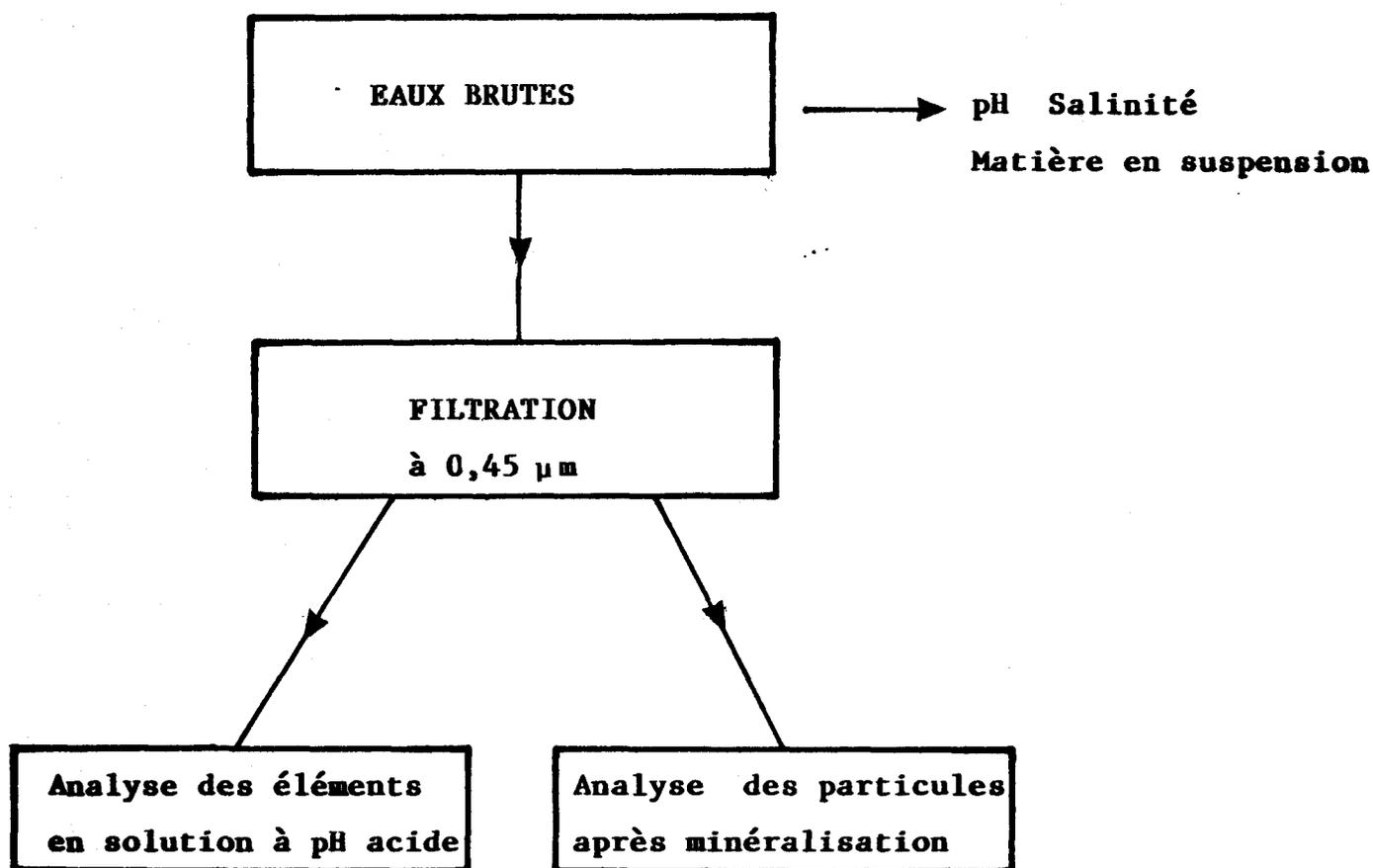


Figure I-5 : Protocole de traitement des échantillons d'eau de mer.

N.B. Les résultats obtenus lors des premières campagnes de 1984 n'ont pas été retenus en totalité en raison de l'utilisation d'un matériel de prélèvement non fiable (appareillage commun à plusieurs disciplines et non suffisamment décontaminé).

Chaque étape doit être réalisée avec le plus grand soin : manipulation sous hotte à flux laminaire, nettoyage des flacons, utilisation de réactif suprapur, test sur une série de blancs etc...

Le dernier maillon de cette chaîne, l'analyse, peut être mené en utilisant différentes approches. Nous disposons, au laboratoire de deux types de techniques:

- les méthodes électrochimiques
- les méthodes spectrophotométriques d'absorption ou d'émission atomique.

Les nombreux progrès techniques, réalisés au cours des dernières années, ont permis à ces méthodes d'évoluer rapidement, dans le domaine de la détermination des teneurs en éléments traces, grâce à l'abaissement des seuils de détection limite, et à l'automatisation des manipulations.

Nous allons voir dans la suite de ce paragraphe les principales caractéristiques des deux méthodes proposées ainsi que leurs domaines d'application.

1) Les méthodes électrochimiques

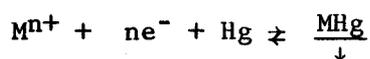
a) Principe

Les méthodes électrochimiques sont particulièrement bien adaptées à l'analyse des métaux lourds en milieu marin.

Elles présentent en effet l'avantage de permettre la détermination directe d'un (ou de plusieurs) élément (s) trace (s) présent (s) dans une eau de mer sans pré-concentration ce qui limite notablement les risques fortuits de contamination. De plus, la forte matrice saline de l'eau de mer, gênante dans la plupart des autres techniques analytiques, est ici un avantage puisqu'elle évite l'addition d'un sel de fond indispensable à la mise en oeuvre d'une analyse électrochimique.

Nous avons utilisé une technique dérivée de la polarographie : la redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel (DPASV).

Le principe de cette technique, développée par Barker, (I-17) repose sur l'étude de l'équilibre :



où M^{n+} représente tous les ions métalliques susceptibles d'être réduits dans le domaine d'électro-activité du solvant et de former un amalgame.

La figure (I- 6) représente les différentes étapes lors de la mise en oeuvre de la redissolution anodique.

Dans un premier temps, l'étape de dépôt, l'électrode de travail est placée pendant un temps déterminé à un potentiel réducteur : Ed. La valeur de Ed est choisie en fonction de l'analyse désirée.

Dans un deuxième temps, après une courte période de repos afin de permettre aux concentrations métalliques présentes dans le mercure de s'homogénéiser, un balayage linéaire de potentiel est effectué vers les valeurs plus positives. Au cours de ce balayage, des impulsions positives (ou négatives) de quelques dizaines de millivolts d'amplitude et de quelques dizaines de millisecondes de durée sont surimposées. L'échantillonnage du courant est effectué au cours de ces impulsions (voir les conditions expérimentales en annexe).

Le courant i , alors observé, est en fait la résultante de deux composantes :

- une composante faradique
- une composante capacitive

Seule la composante faradique du courant est intéressante puisqu'elle est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

La séparation des composantes faradique et capacitive est rendue possible en effectuant la mesure du courant vers la fin de l'impulsion, la composante capacitive décroissant en effet plus rapidement que la composante faradique (I-18). De plus, la composante continue du courant faradique, due à la rampe de potentiel, est éliminée par une mesure différentielle prenant en compte un échantillonnage du courant au début et à la fin de l'impulsion. Le polarogramme ainsi obtenu se présente sous forme de pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration du métal correspondant.

La méthode des ajouts dosés (I-19) va ensuite permettre de déterminer la concentration initiale.

Il faut signaler cependant que la technique de redissolution anodique possède quelques contraintes dont les principales sont :

- la durée d'analyse longue
- le nombre relativement faible de métaux accessibles.

La durée nécessaire au tracé d'un polarogramme relatif à un échantillon type est d'environ quinze minutes, compte tenu des étapes de dépôt, repos et redissolution. La détermination des concentrations

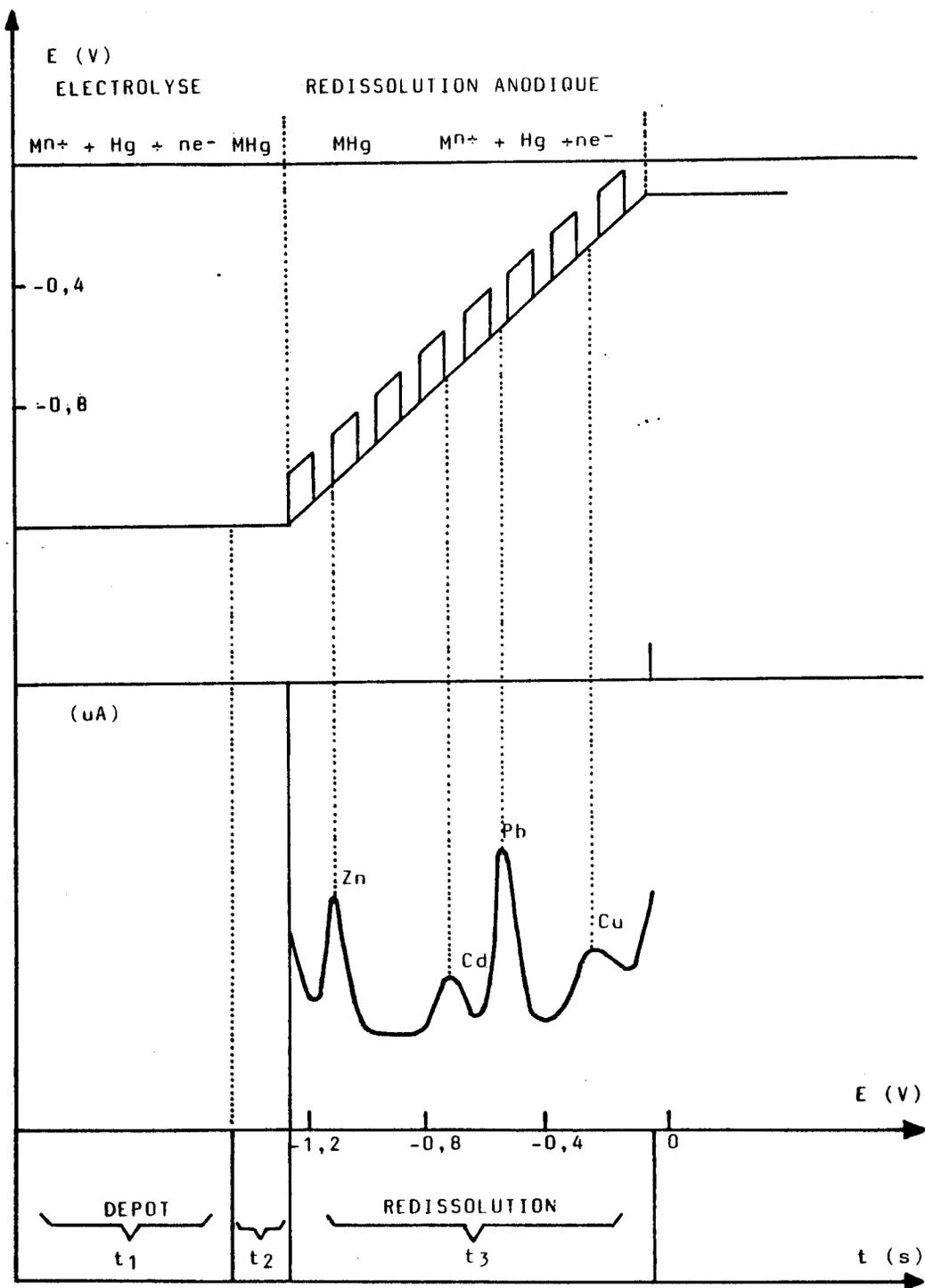


Figure I-6 : Principe de la redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel d'après (I-28).

par la méthode des ajouts dosés impose le tracé d'au moins trois polarogrammes ce qui porte le temps d'analyse à plus de quarante cinq minutes (le dosage peut toutefois concerner plusieurs métaux simultanément).

La limitation du nombre d'éléments accessibles est essentiellement due à la nécessité pour les métaux d'être réductibles dans le domaine d'électroactivité et de plus de former des amalgames, (le domaine d'électroactivité du solvant est limité du côté anodique par l'oxydation du mercure et du côté cathodique par la réduction des protons). Batley a récemment fait le point à ce sujet (I-20). Ainsi, le zinc, le cadmium, le plomb, le cuivre et accessoirement le thallium (I-21) sont analysés avec une très bonne sensibilité et reproductibilité par cette méthode, plusieurs de ces éléments peuvent-être dosés simultanément. L'antimoine, l'indium, l'étain et le bismuth donnent lieu à des pics de redissolution exploitables en milieu fortement concentré en acide chlorhydrique (I-18).

L'électrode de carbone vitreux est utilisée pour le dosage de l'or et de l'argent. Le mercure est analysé sur une électrode d'or. Le cobalt, le nickel, le chrome, et le manganèse (I-22), peuvent être déterminés par cette technique, mais avec une assez mauvaise sensibilité. Enfin, l'arsenic, le sélénium et le tellure peuvent également être analysés (I-23), (I-24).

Les métaux qui ont retenu notre attention dans le cadre de ce travail sont:

- le zinc
- le cadmium
- le plomb
- le cuivre

b) Electrode de travail

Le choix de l'électrode de travail a été avant tout dicté par les concentrations minimales accessibles (tableau (I-5)).

L'électrode à film de mercure s'avère être beaucoup plus sensible que celle à goutte de mercure. Nous l'avons retenue pour la détermination des métaux cadmium, plomb et cuivre.

Par contre, dans le cas du zinc, l'électrode à goutte pendante s'est révélée mieux adaptée en raison d'un "recul" de la barrière cathodique du à une plus grande surtension. (figure (I-7)).

Electrode	Concentrations accessibles en $\mu\text{g/l}$ précision 10%			
	Cd	Pb	Cu	Zn
goutte de Hg	0,1	0,3	1,0	0,1
film de Hg	0,0015	0,0015	0,05	

TABLEAU I-5 : Concentrations minimales accessibles avec une précision de 10% par redissolution anodique en mode impulsionnel différentiel pour les métaux Cd, Pb, Cu et Zn. D'après (I-28).

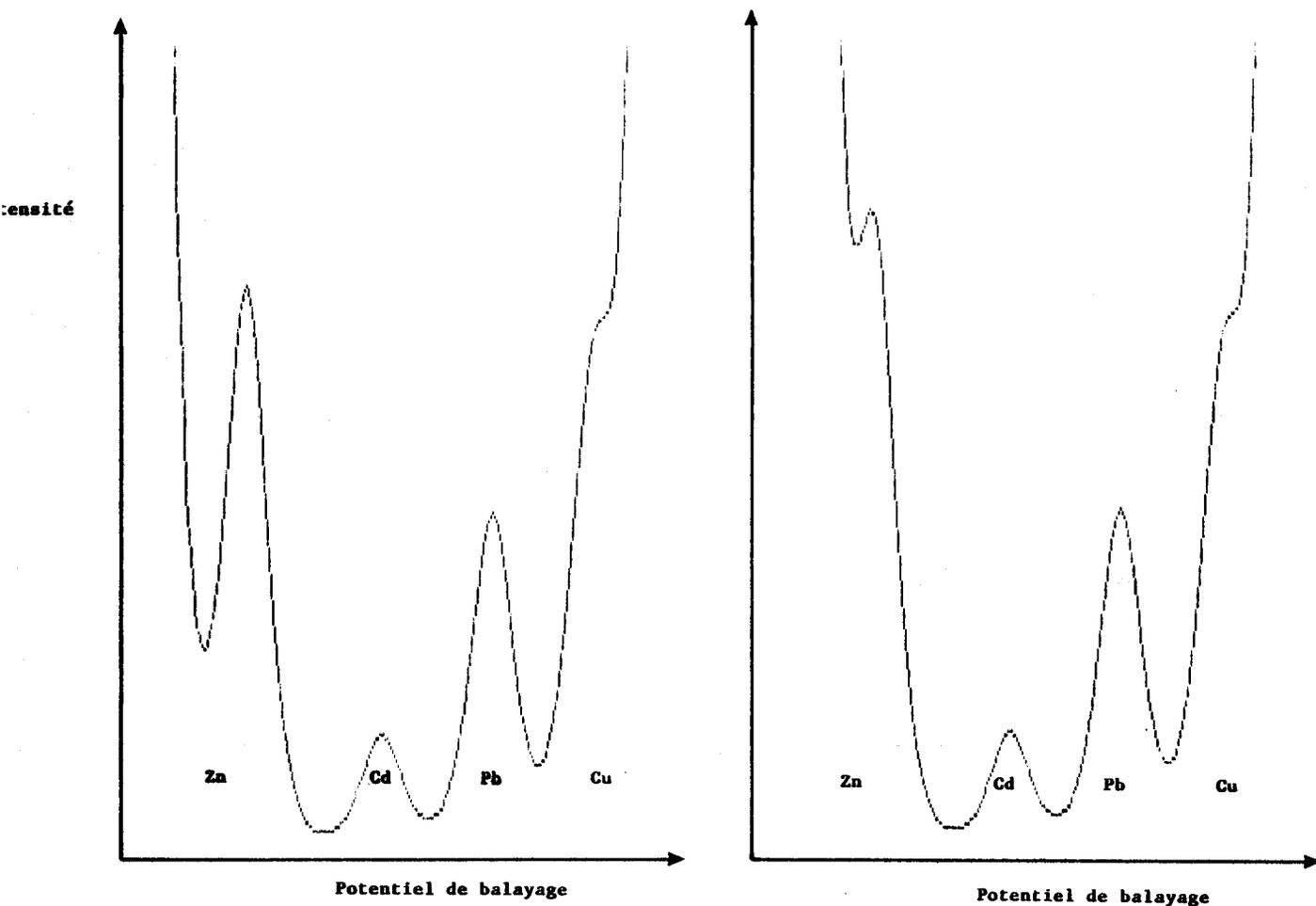


Figure I-7 : Déplacement de la barrière cathodique entre l'électrode à goutte pendante (a) et l'électrode à film (b).

L'utilisation d'une électrode à film de mercure permet de déterminer de très faibles concentrations, cependant elle entraîne quelques inconvénients. En effet, il arrive fréquemment, au cours d'une utilisation prolongée (4 à 6 heures) que la surface active de l'électrode se trouve modifiée en raison par exemple d'un dépôt de matière organique. Il en résulte un "rétrécissement" progressif du domaine d'électroactivité allant jusqu'à la disparition pure et simple des pics de redissolution. La figure (I-8) illustre ce phénomène. Elle représente des polarogrammes obtenus à partir de simulations.

Lorsqu'un tel cas de figure se présente, le seul remède est un ponçage minutieux de la surface de l'électrode (I-25). Un deuxième inconvénient de l'électrode à disque tient dans la nécessité d'ajouter un sel mercurique afin de former le film de mercure. Certains auteurs (I-26) proposent que la formation initiale du film de mercure ait lieu hors de l'échantillon, dans une eau ultrapure.

Pour notre part, nous n'avons pas opté pour cette dernière solution ; le film de mercure est formé "in situ", après dopage de l'échantillon par un sel mercurique ($\approx 10^{-5}M$)

c) Que dose-t-on par redissolution anodique ?

La redissolution anodique en mode impulsif différentiel sur électrode tournante à film de mercure est, parmi les techniques de dosage des éléments traces métalliques, une des plus sensibles. Mais, que dose-t-on par cette méthode, ou en d'autres termes, a-t-on accès à la concentration totale de l'élément ? En effet, un élément métallique dissous dans une eau de mer se répartit entre différentes formes solubles (spéciation) :

- ion métallique solvaté
- ion métallique engagé dans des complexes minéraux
- ion métallique engagé dans des complexes organiques généralement plus stables.

Certains complexes stables peuvent rendre l'ion métallique électrochimiquement inerte ou trop dépendant de la valeur du potentiel de dépôt. L'existence de formes métalliques complexées, contrairement aux apparences, n'est pas un handicap pour la technique, bien au contraire. En effet, une modification des conditions opératoires lors de l'analyse

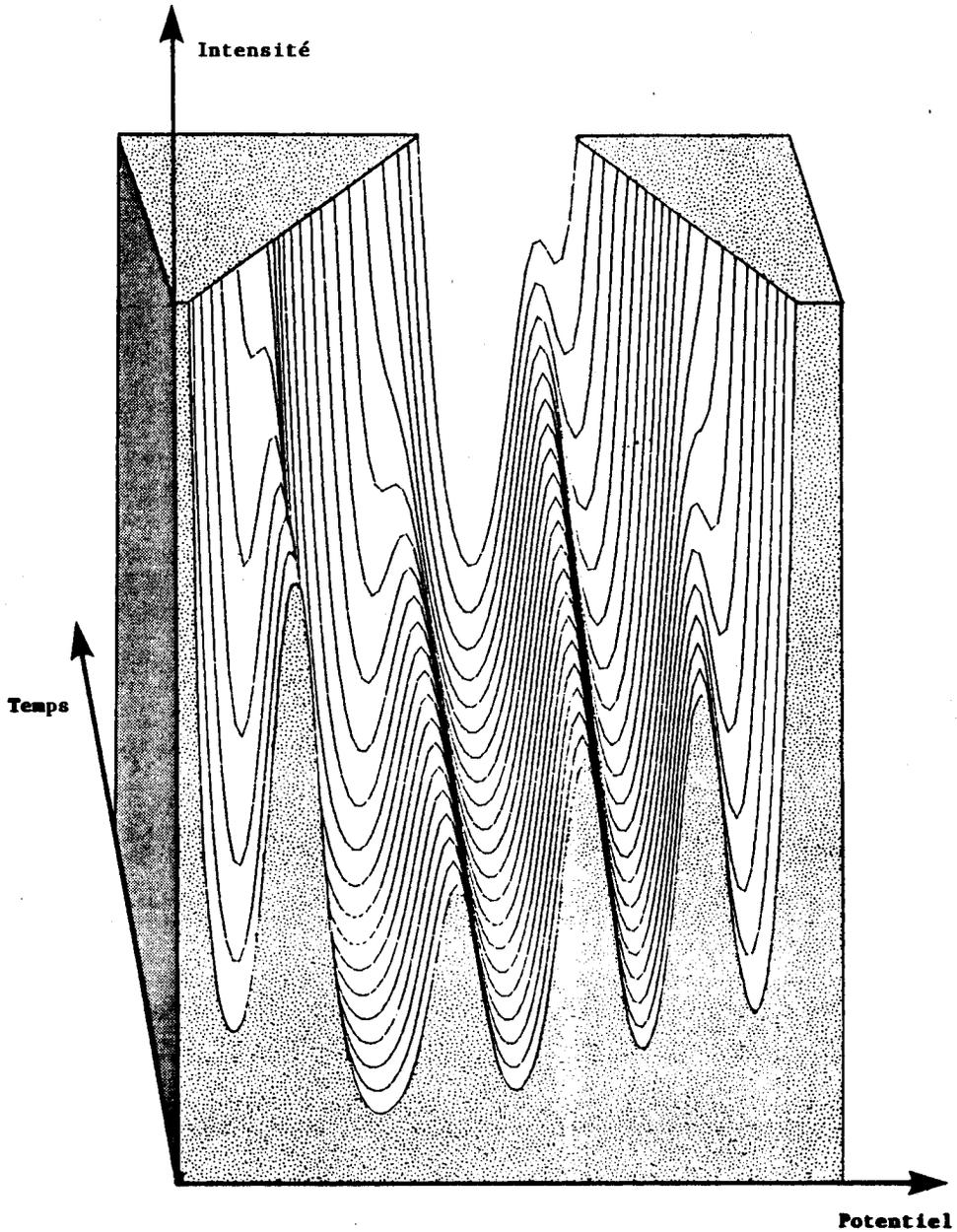


Figure I-8 : Evolution des polarogrammes en fonction du temps, traduisant la dégradation de la surface de l'électrode à film de mercure.

(potentiel de dépôt, pH, etc...) permet l'accès à différentes familles de complexes, donc à une ébauche de spéciation. Ainsi, dans le cas du cuivre, (I-18), (I-27), on a pu mettre en évidence trois "groupes":

- métal "libre" (métal dosé au pH naturel)
- métal engagé dans des complexes détruits par abaissement du pH
- métal engagé dans des complexes détruits par abaissement du pH et irradiation ultra violette.

De tels travaux ont conduit les auteurs à considérer que la redissolution anodique ne donnait accès dans le cas général, qu'au métal "libre". Un travail récent, au laboratoire, (I-28) a montré que le métal "libre" est en fait la somme : ion hydraté + métal engagé dans des complexes à cinétique de décomplexation rapide.

La redissolution anodique a ainsi pu être utilisée pour l'étude de complexation, à l'instar des électrodes spécifiques, mais avec une meilleure sensibilité.

d) Techniques d'étude de la complexation

Il existe essentiellement deux techniques d'étude de la complexation métallique par redissolution anodique :

- étude de l'équilibre $M + Lig \rightleftharpoons MLig$
où M = métal et Lig = un ligand minéral ou organique
- la pseudopolarographie.

α) Etude de l'équilibre $M + Lig \rightleftharpoons MLig$

Cet équilibre a surtout été étudié dans le cas du cuivre. Des concentrations totales en ligand essentiellement d'origine organique, et des constantes globales apparentes de stabilité ont ainsi pu être déterminées (I-29) à (I-34), par le traitement mathématique des courbes obtenues en traçant le métal libre trouvé en fonction du métal ajouté dans différents échantillons provenant d'un même prélèvement.

L'application de cette méthode dans les eaux de l'Estuaire de la Seine (I-28) a montré que plus de 90% du cuivre est complexé par la matière organique.

β) Pseudopolarographie

Dans le cas d'une eau naturelle, l'enregistrement direct des vagues cathodiques est impossible en raison de la teneur métallique trop faible (le plus souvent inférieure à 10^{-8} mole/l). Une méthode récente (I-35), basée sur la redissolution anodique, permet, en étudiant la variation des hauteurs de pic de redissolution en fonction du potentiel de dépôt, de retracer point par point une vague polarographique : le pseudopolarogramme.

La figure (I-9) donne le principe de la méthode. Notons cependant, comme nous le verrons plus loin, que l'utilisation quantitative de telles courbes se révèle en général délicate.

2) Les méthodes spectrophotométriques d'adsorption et d'émission atomique

Ces méthodes ont été appliquées, principalement au dosage des éléments présents dans le matériel particulaire recueilli après filtration sur des membranes de porosité 0,45 μm . La mise en solution est décrite en annexe.

Notre attention s'est portée sur deux techniques particulières:

- l'émission atomique par plasma (ICP)
- l'absorption atomique sans flamme (GFAA)

L'émission atomique par plasma est une technique d'application en milieu marin assez récente. Un plasma est formé en faisant subir à un flux d'argon l'effet d'un champ magnétique généré par une bobine d'induction. Après l'amorçage du plasma par l'ionisation partielle du gaz, les électrons excités provoquent un échauffement intense (6000 à 10000 K) qui assure la continuité du plasma.

L'échantillon est introduit dans ce plasma sous forme d'aérosol. La haute température permet la dissociation totale de toutes les molécules introduites. Une partie des atomes ainsi obtenus passe à un état excité. Le retour à un niveau d'énergie inférieur s'accompagne de rayonnements dont les longueurs d'onde traduisent la différence d'énergie. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques de chaque atome. De plus l'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'élément, tout au moins dans une certaine gamme déterminée par la sensibilité de la raie.

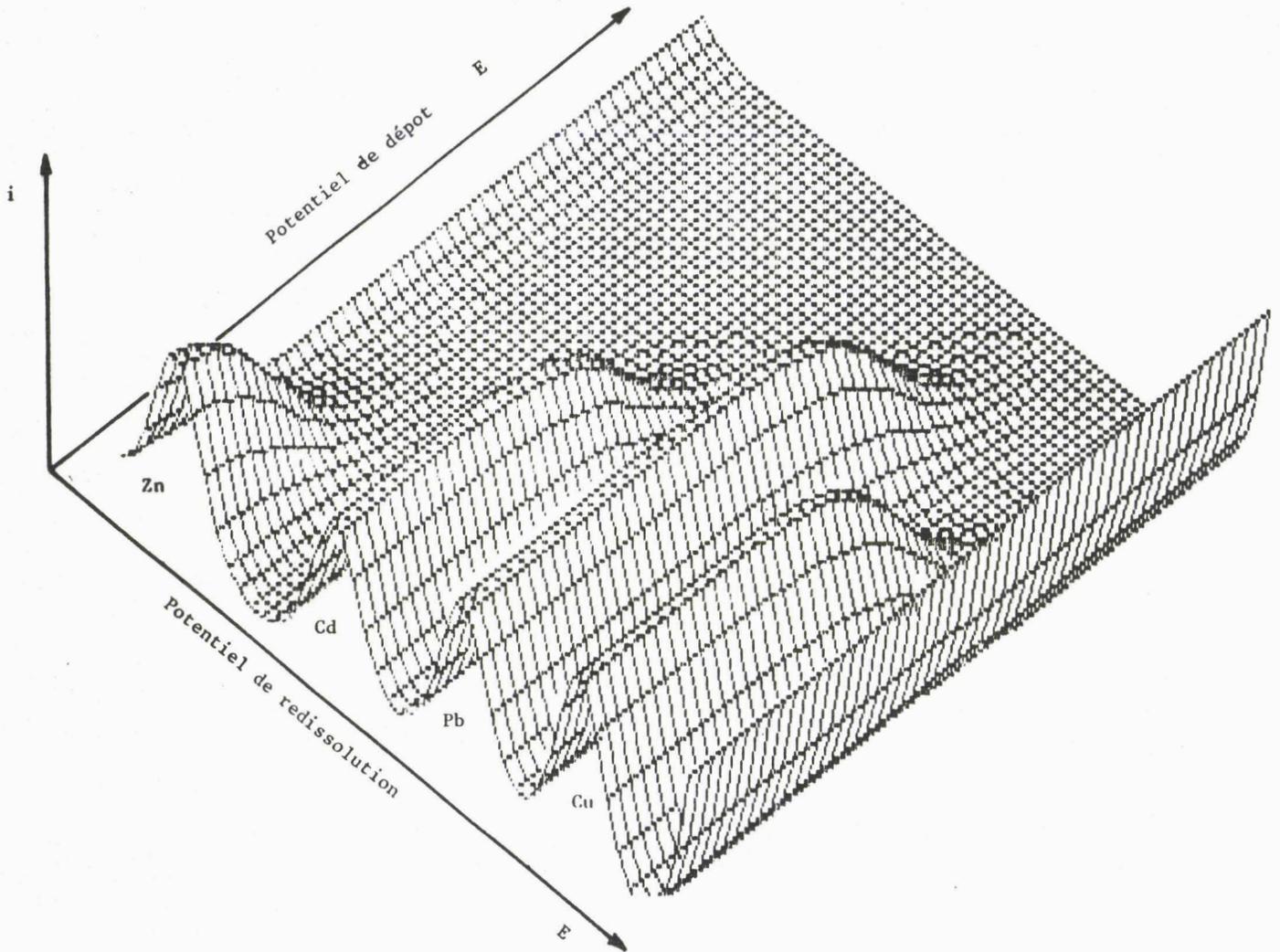


Figure I-9 : Principe de la pseudopolarographie

Les vagues polarographiques, (i en fonction du potentiel de dépôt), sont tracées à partir des courbes intensité en fonction du potentiel de redissolution, pour un potentiel de dépôt fixé.

Le dosage d'un élément est donc possible. Il suffit de mesurer l'intensité correspondant à une de ces raies d'émission et de la reporter sur une droite d'étalonnage.

Cette technique présente l'avantage considérable de pouvoir s'appliquer à un très grand nombre d'éléments (une soixantaine). Le tableau (I-6) rassemble les limites de détection obtenues pour les longueurs d'onde les plus sensibles pour la plupart des éléments dosables par cette technique.

Cette technique permet également d'effectuer une analyse multi-élémentaire sous réserve d'un choix judicieux parmi les diverses raies d'émissions.

Les effets de matrice sont peu importants et le grand nombre de raies d'émission par élément permet dans la majorité des cas de trouver une raie libre d'interférence.

La gamme de linéarité de l'étalonnage est assez grande, ce qui évite bien souvent la dilution des échantillons.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique pour doser les différents éléments présents dans le matériel particulière. Les caractéristiques de l'appareillage sont donnés en annexe. Un programme d'analyse portant sur seize métaux, a été élaboré. Le tableau (I-7) indique pour chaque élément recherché, la raie choisie, la gamme d'étalonnage, la valeur de la concentration minimale détectable et la gamme de concentration observée en général dans nos manipulations.

Le choix des longueurs d'onde a été guidé par la recherche d'une sensibilité appropriée d'une part et par la recherche de raies libres d'interférence d'autre part.

Dans nos échantillons, le plomb et le cadmium sont en général en trop faible concentration pour être dosés par cette technique et n'ont donc pas été inclus dans ce programme. Il a été nécessaire de faire appel à la deuxième méthode: l'absorption atomique sans flamme.

Cette méthode permet en effet d'abaisser fortement la détection limite. Le tableau (I-8) compare les détections limites obtenues en émission atomique par plasma et en absorption atomique sans flamme.

Cette dernière technique présente cependant quelques inconvénients par rapport à l'émission atomique par plasma. L'analyse ne peut être que monoélémentaire. La gamme de linéarité d'un étalonnage est très limitée et les effets de matrice sont gênants. C'est pourquoi nous avons opté pour cette méthode uniquement lorsque l'émission atomique par plasma

Elément	Longueur d'onde	limite de détection	Sensibilité
	nm	ng/ml	
Ag	328,068	4,7	170 000
Al	309,278	15	46 000
As	193,696	35	5 800
Au	242,795	11	27 000
B	249,773	3,2	160 000
Ba	455,403	0,87	1 400 000
Be	313,042	0,18	2 900 000
Bi	223,061	23	13 000
C	193,091	29	5 900
Ca	393,366	0,13	8 300 000
Cd	214,438	1,7	170 000
Ce	413,765	32	20 000
Co	238,892	4,0	72 000
Cr	205,552	4,1	64 000
Cu	324,754	3,6	180 000
Dy	353,170	6,7	160 000
Er	337,271	6,7	150 000
Eu	381,967	1,8	680 000
Fe	238,204	3,1	110 000
Ga	294,364	31	25 000
Gd	342,247	9,3	86 000
Ge	209,426	27	8 600
Hf	339,980	8,0	110 000
Hg	194,227	17	13 000
Ho	345,600	3,8	220 000
In	230,606	42	8 200
Ir	224,268	18	20 000
La	333,749	6,7	130 000
Li	261,542	0,67	670 000
Lu	670,784	1,9	380 000
Mg	279,553	0,10	5 800 000
Mn	257,610	0,93	580 000
Mo	202,030	5,3	46 000
Na	588,995	19	43 000
Nb	309,418	24	28 000
Nd	401,225	33	33 000

Élément	Longueur d'onde nm	limite de détection ng/ml	Sensibilité
Ni	221,647	6,7	55 000
Os	225,585	0,24	1 100 000
P	213,618	51	5 400
Pb	220,353	28	13 000
Pd	340,453	29	26 000
Pr	390,844	25	37 000
Pt	214,423	20	14 000
Re	197,313	4,0	54 000
Rh	233,477	29	14 000
Ru	240,272	20	20 000
Sb	206,833	21	12 000
Sc	361,384	1,0	1 200 000
Se	196,026	50	4 300
Si	251,611	8,0	51 000
Sm	359,260	29	36 000
Sn	189,980	17	12 000
Sr	407,771	0,28	3 300 000
Ta	226,230	17	20 000
Tb	350,917	15	79 000
Te	214,281	27	10 000
Th	283,730	43	20 000
Ti	334,941	2,5	370 000
Tl	190,864	27	7 800
Tm	346,220	5,4	210 000
U	385,958	170	7 900
V	309,311	3,3	220 000
W	207,911	20	13 000
Y	371,030	2,3	380 000
Yb	328,937	1,2	620 000
Zn	213,856	1,2	240 000
Zr	343,823	4,7	190 000

TABLEAU I-6 : Raies d'émissions les plus sensibles des éléments utilisées en spectrophotométrie d'émission par plasma, d'après (I-36).

La limite de détection est égale à deux fois la variation du bruit de fond.

La sensibilité est exprimée en intensité / unité de concentration

Métal	Longueur d'onde nm	L Q D* ppm	Gamme d'étalonnage ppm	Gamme usuelle de concentration des solutions ppm
Calcium	422,673	0,15	50 à 500	50 à 500
Magnésium	279,079	0,25	10 à 100	5 à 80
Fer	273,955	0,020	10 à 100	16 à 100
Aluminium	308,215	0,15	10 à 100	20 à 100
Manganèse	257,610	0,0050	1 à 10	0,7 à 5,0
Zinc	213,856	0,0050	1 à 10	0,17 à 5,0
Titane	336,121	0,010	1 à 10	1 à 10
Strontium	407,771	0,0005	1 à 10	0,5 à 5
Chrome	205,552	0,0122	0,25 à 2,5	n.d** à 0,50
Cuivre	324,754	0,0067	0,25 à 2,5	n.d à 0,50
Nickel	231,604	0,010	0,4 à 1,6	n.d
Cobalt	228,616	0,020	0,4 à 1,6	n.d
Lanthane	398,852	0,0175	0,5 à 2,0	n.d à 0,100
Scandium	361,384	0,0050	0,049 à 0,196	n.d à 0,031
Vanadium	292,402	0,0250	0,25 à 2,50	n.d à 0,379
Zirconium	339,198	0,030	0,244 à 2,44	n.d à 0,46

TABLEAU I-7 : Caractéristiques du programme mis au point pour le dosage par émission atomique par plasma des particules marines.

* L Q D = Quantité la plus faible déterminable quantitativement

** n.d = non détectable.

	Emission atomique par plasma µg/l	Absorption sans flamme µg/l
Cr	4,1	1,0
Mn	0,93	0,1
Fe	3,1	0,6
Co	4,0	1,2
Ni	6,7	2,0
Cu	3,6	1,4
Zn	1,2	0,02
Cd	1,7	0,02
Pb	28	1,0

TABLEAU I-8 : Comparaison entre les limites de détection obtenues en spectrophotométrie d'émission atomique par plasma et d'adsorption atomique sans flamme.

s'avérait inefficace. Les deux techniques spectrophotométriques sont en fait complémentaires.

B) Traitement des résultats

1) Analyses multidimensionnelles des données

Les campagnes de prélèvements réalisées au cours d'une étude conduisent en général à un nombre important de données physiques et analytiques dont l'interprétation globale est souvent délicate. L'ampleur du problème posé est directement liée à la taille des tableaux de données recueillis et seul un outil mathématique adapté peut aider à sa résolution objective. C'est dans ce but que nous avons utilisé les techniques d'analyses multidimensionnelles pour l'interprétation de nos résultats (I-37) à (I-39).

Nous avons fait appel à deux de ces techniques :

- l'analyse en composantes principales
- l'analyse factorielle discriminante

Le paragraphe qui va suivre n'a pas pour but d'expliquer ces techniques par leurs fondements mathématiques mais d'en exposer les principes puis de les illustrer par un exemple concret.

a) Analyse en composantes principales

Chaque prélèvement est assimilé à un individu ayant p caractères quantitatifs correspondant aux p données recueillies (grandeurs physiques, données analytiques...) qui joueront le rôle des variables.

Un ensemble de n individus, associé à un ensemble de p variables peut être représenté sous la forme d'un nuage de points dans un espace de dimension p .

Bien évidemment, il est très difficile d'imaginer la forme de ce nuage dès que p devient supérieur à trois. Le but de l'analyse en composantes principales est de représenter ce nuage dans un espace de dimension réduite, en général deux pour la commodité de la représentation tout en perdant le moins d'information possible.

Dans ce but, le produit scalaire dans l'espace initial engendré par les p variables est défini comme la covariance de deux variables. Celles-ci n'étant pas en général entièrement indépendantes les unes par rapport aux autres, il est possible de définir un nouvel espace, de dimension réduite, engendré par des combinaisons linéaires des variables, de façon que les axes ainsi déterminés soient orthogonaux entre eux, c'est à dire de covariance nulle, (définition du produit scalaire) et de variance maximum. Les axes ainsi définis sont appelés composantes principales.

On définit ensuite la contribution à l'inertie du nuage pour chaque composante principale comme le pourcentage d'information que donne celle-ci sur la forme initiale du nuage de points.

L'espace de dimension réduite obtenu sera ensuite examiné en projetant les individus sur un plan, en général engendré par les deux composantes principales ayant les plus fortes contributions à l'inertie du nuage.

Les directions des variables, devenues des combinaisons linéaires des composantes principales, peuvent également être projetées dans

le plan choisi. On obtient ainsi un plan regroupant les individus et les directions des variables.

Il faut cependant souligner que les représentations des individus, comme celles des directions des variables, peuvent être de mauvaise qualité dans le plan choisi, en raison "d'erreurs de perspective" lors de l'ultime projection. C'est pourquoi il est intéressant d'une part de ne pas se borner à l'étude du plan engendré par les deux premières composantes principales, et d'autre part de calculer la valeur du cosinus des angles entre les axes en question et l'individu ou la direction des variables. (c.f figure (I-10))

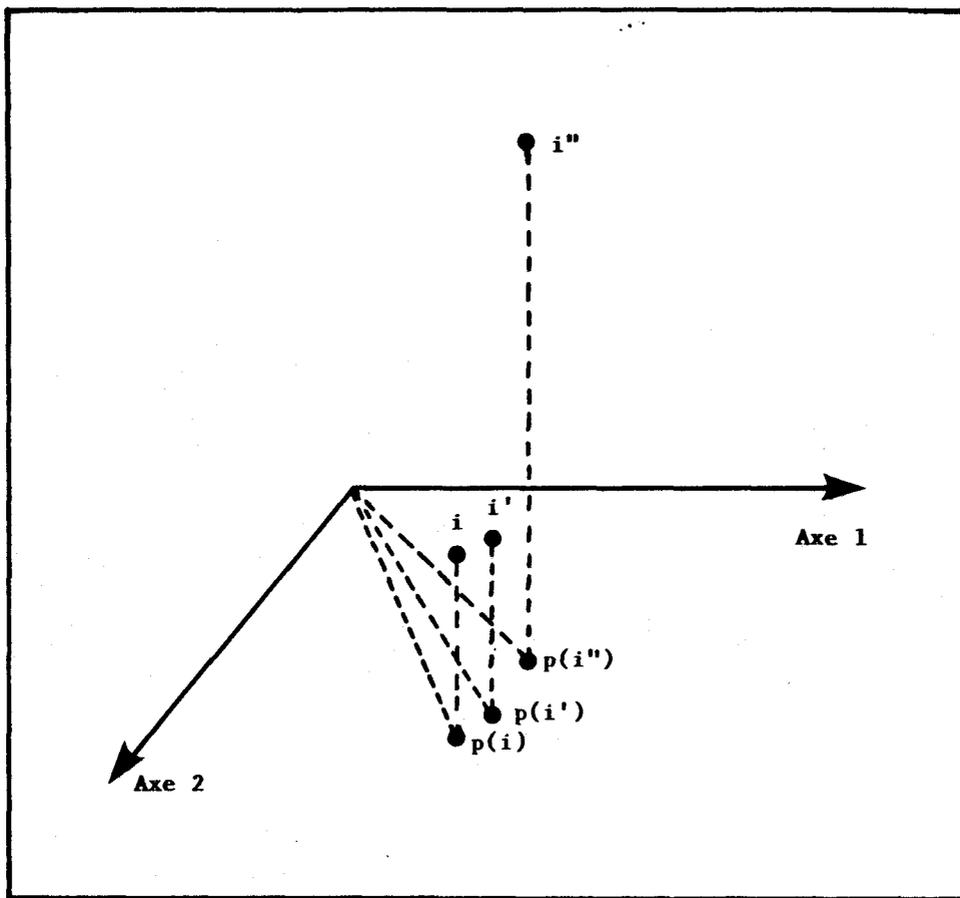


Figure I-10 : Effets de perspective lors de la projection des individus.

Les projections des individus i et i' dans le plan 1,2 sont proches l'une de l'autre, rendant ainsi bien compte de la position des individus i et i' dans l'espace. En revanche, la proximité de la projection de l'individu i'' et des projections de i et i' traduit mal leurs éloignements dans l'espace. L'individu i'' est mal représenté dans le plan 1,2.

Si l'individu appartient au plan considéré, la somme des cosinus carrés est égale à un. La valeur de cette somme est un bon critère pour mesurer la proximité d'un individu et du plan de projection.

Nous allons sur un exemple, détailler l'interprétation d'une analyse en composantes principales. Nous avons mené une analyse en composantes principales sur le tableau (I-9) qui regroupe des relevés météorologiques mensuels moyens sur une période de deux ans, pour le site de Boulogne sur Mer.

Le tableau à analyser est constitué de 25 individus (Mois d'Octobre 1985 à Octobre 1987) et de 5 variables qui sont des moyennes mensuelles de :

- pression atmosphérique (codée pre) en mbar
- les précipitations en mm (codées plu)
- la vitesse du vent en m/s (codée vit)
- la température de l'eau de mer (codée tem)
- le marnage (codé mar)

Les variables n'ayant pas les mêmes unités, nous avons utilisé une métrique normée (division par l'écart type de chaque variable).

Les calculs ont été effectués à partir d'un programme informatique développé par Foucart (I-39).

Le nuage initial a été étudié sur les trois premières composantes principales.

Le tableau (I-10) donne les moyennes et les écarts types pour chaque variable. Le tableau (I-11) donne la matrice de corrélation.

Les trois composantes principales obtenues ont pour contribution à l'inertie du nuage :

- axe 1 : 39,7%
- axe 2 : 24,4%
- axe 3 : 19,7%

Ces trois composantes reconstituent 83,8% des informations contenues dans le nuage initial.

Les plans formés par l'axe 1 et l'axe 2, (64,1%) et par l'axe 1 et l'axe 3 (59,4%) méritent d'être étudiés.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la représentation des variables dans les deux plans retenus. La figure (I-11) représente les cercles de corrélation correspondant aux deux plans choisis. Ces cercles permettent de juger de la qualité de la représentation des variables dans un plan. Plus celles-ci seront proches de la circonférence du cercle, plus la projection sera significative.

		Pre	Tem	Plu	Vit	Mar
Octobre 85	1A	1007	14,0	70,0	6,00	8,70
Novembre 85	2A	1005	11,6	63,0	6,50	8,40
Décembre 85	3A	1005	8,60	72,0	7,30	7,90
Janvier 86	4A	999	7,60	72,5	6,50	7,40
Février 86	5A	1007	4,80	2,90	6,00	8,20
Mars 86	6A	1004	5,40	79,4	6,30	8,40
Avril 86	7A	1002	8,40	45,0	5,40	8,00
Mai 86	8A	1006	11,2	25,2	6,00	8,00
Juin 86	9A	1009	15,2	23,8	5,30	7,70
Juillet 86	10A	1010	19,0	39,9	4,70	7,90
Aout 86	11A	1009	19,2	57,5	5,10	8,30
Septembre 86	12A	1013	16,0	46,8	4,70	8,10
Octobre 86	1B	1009	14,2	102	6,60	8,30
Novembre 86	2B	1009	9,20	84,4	7,80	8,20
Décembre 86	3B	1008	8,20	94,8	9,10	7,90
Janvier 87	4B	1007	6,40	50,0	6,00	8,20
Février 87	5B	1006	5,60	54,2	5,80	8,10
Mars 87	6B	1007	6,20	65,7	6,20	8,20
Avril 87	7B	1008	8,40	29,7	5,30	8,00
Mai 87	8B	1009	11,0	29,7	5,30	7,90
Juin 87	9B	1005	15,0	71,4	5,30	7,60
Juillet 87	10B	1007	17,4	73,4	4,80	7,90
Aout 87	11B	1007	18,2	80,0	4,90	8,50
Septembre 87	12B	1008	16,0	49,3	5,00	8,60
Octobre 87	1C	1001	13,8	104	6,60	7,80

TABLEAU I- 9 : Données météorologiques utilisées pour l'exemple d'analyse en composantes principales.

Pre : Pression en mbar

Tem : Température

Plu : Précipitation en mm

Vit : Vitesse du vent moyenne en m/s

Mar : Marnage le plus fort du mois

	Pression mbar	Température	Précipitation en mm	Vitesse du vent en m/s	Marnage
moyenne	1006,7	11,6	59,5	5,9	8,1
écart-type	2,9	4,5	25,1	1,0	0,3

TABLEAU I-10 : Moyennes et écarts-types des variables utilisées dans l'analyse en composantes principales.

	Pression	Température	Précipitation	Vitesse du vent	Marnage
Pression	1,00				
Température	0,40	1,00			
Précipitation	-0,27	0,11	1,00		
Vitesse du vent	-0,23	-0,53	0,50	1,00	
Marnage	0,29	0,09	0,065	-0,076	1,00

TABLEAU I-11 : Matrice des corrélations calculée à partir des données figurant dans le tableau (I-9).

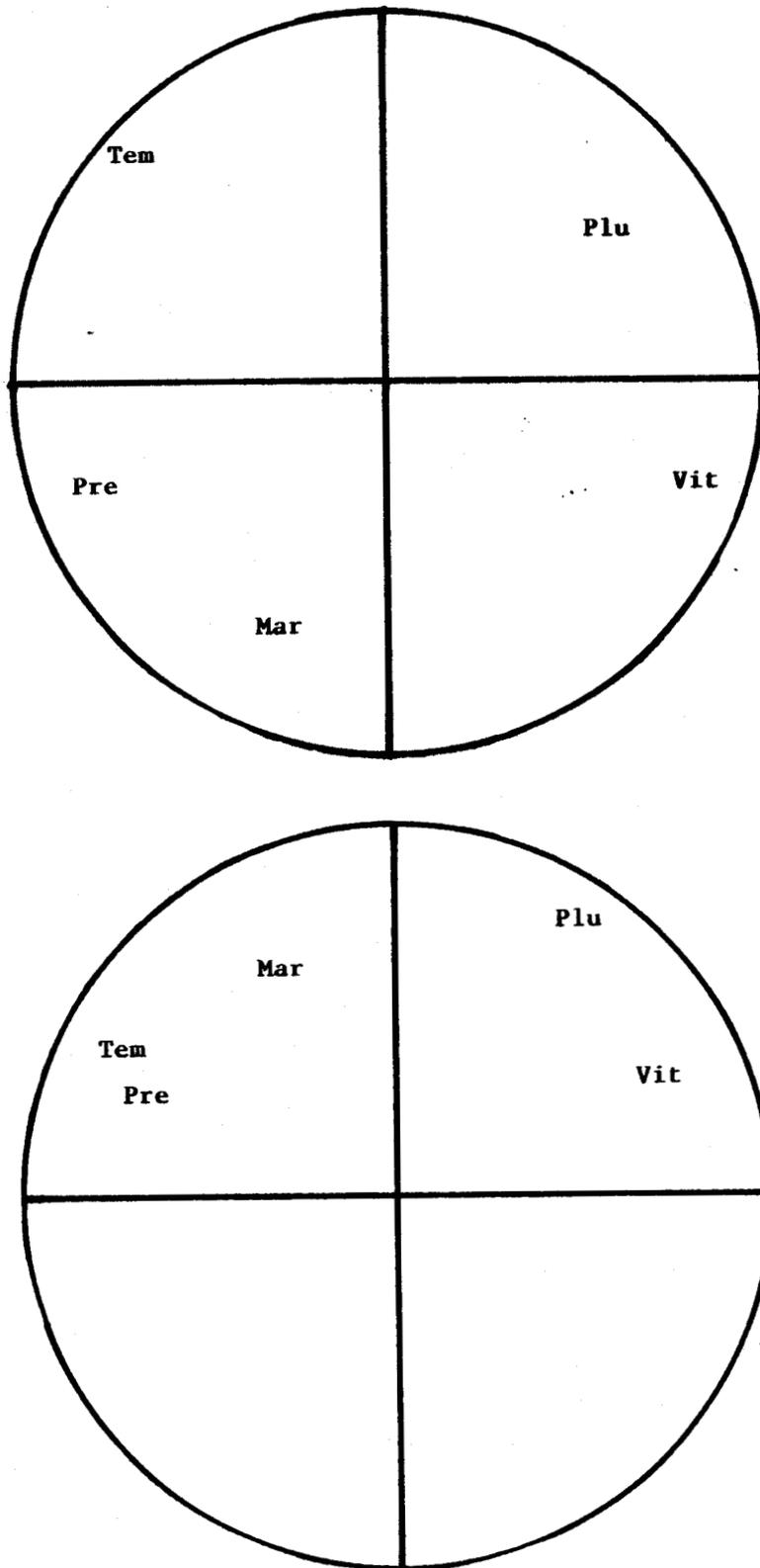


Figure I-11 : a: Cercle de corrélation du plan 1,2 de l'A.C.P. sur les 5 variables météorologiques et les 25 individus.
b: Cercle de corrélation du plan 1,3.

En fait, les coordonnées des variables sont les cosinus des angles que forment les vecteurs représentant celles-ci avec les axes en question. Ainsi, pour qu'une variable se trouve exactement sur le cercle de corrélation, il faut que $\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 = 1$, c'est à dire qu'elle appartienne au plan étudié.

Au contraire, lorsqu'une variable se place à l'intérieur du cercle, cela signifie que sa représentation dans l'espace forme un angle élevé avec le plan retenu. La projection de cette variable dans ce plan sera donc peu représentative de sa position dans l'espace.

Dans notre exemple, les variables sont assez bien représentées dans le plan 1, 2 à l'exception du "marnage". Dans le plan 1, 3 la pluie et le marnage sont également mal représentées.

Les variables température, pression et vitesse sont assez bien corrélées à la première composante principale. Celle-ci résulte de l'opposition entre les deux premières variables (température et pression) et la troisième (vitesse du vent).

La proximité des variables température et pression dans le plan 1, 2 n'est pas vraiment significative comme le montrent leurs projections dans le plan 1, 3.

La variable "pluie" est assez bien corrélée à la deuxième composante principale.

La troisième composante principale semble résulter de l'opposition entre les variables "marnage" et "température".

Les figures (I-12) et (I-13) donnent les représentations simultanées des individus et des directions des variables dans les plans 1, 2 et 1, 3 respectivement.

Le tableau (I-12) donne les coordonnées de chaque individu et les valeurs des cosinus carrés.

La représentation dans le plan 1, 2 met en évidence un groupe de points sur la gauche (point 10, 11, 12, A et B), proche des directions des variables "température" et "pression". Ces individus correspondent aux mois d'été. Ils se distinguent donc des autres par ces deux variables. On note ensuite sur la droite du plan, une tendance au regroupement pour les individus correspondant aux périodes automne et printemps.

Les autres individus (mois d'hiver) se placent dans la partie inférieure du plan et s'opposent aux directions des variables température et pression.

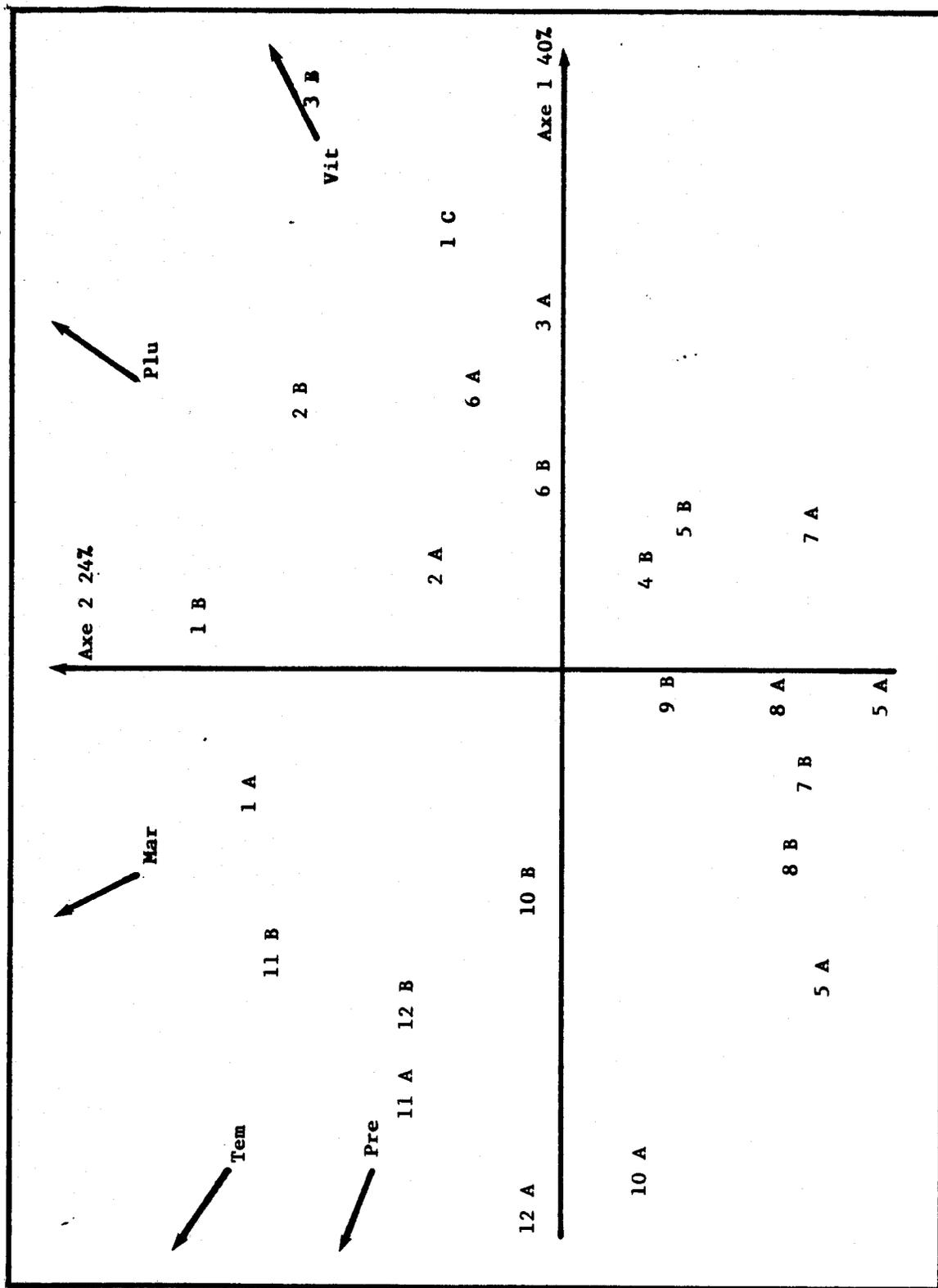


Figure I-12 : Plan 1,2 de l'A.C.P. sur les 5 variables météorologiques et les 25 individus.

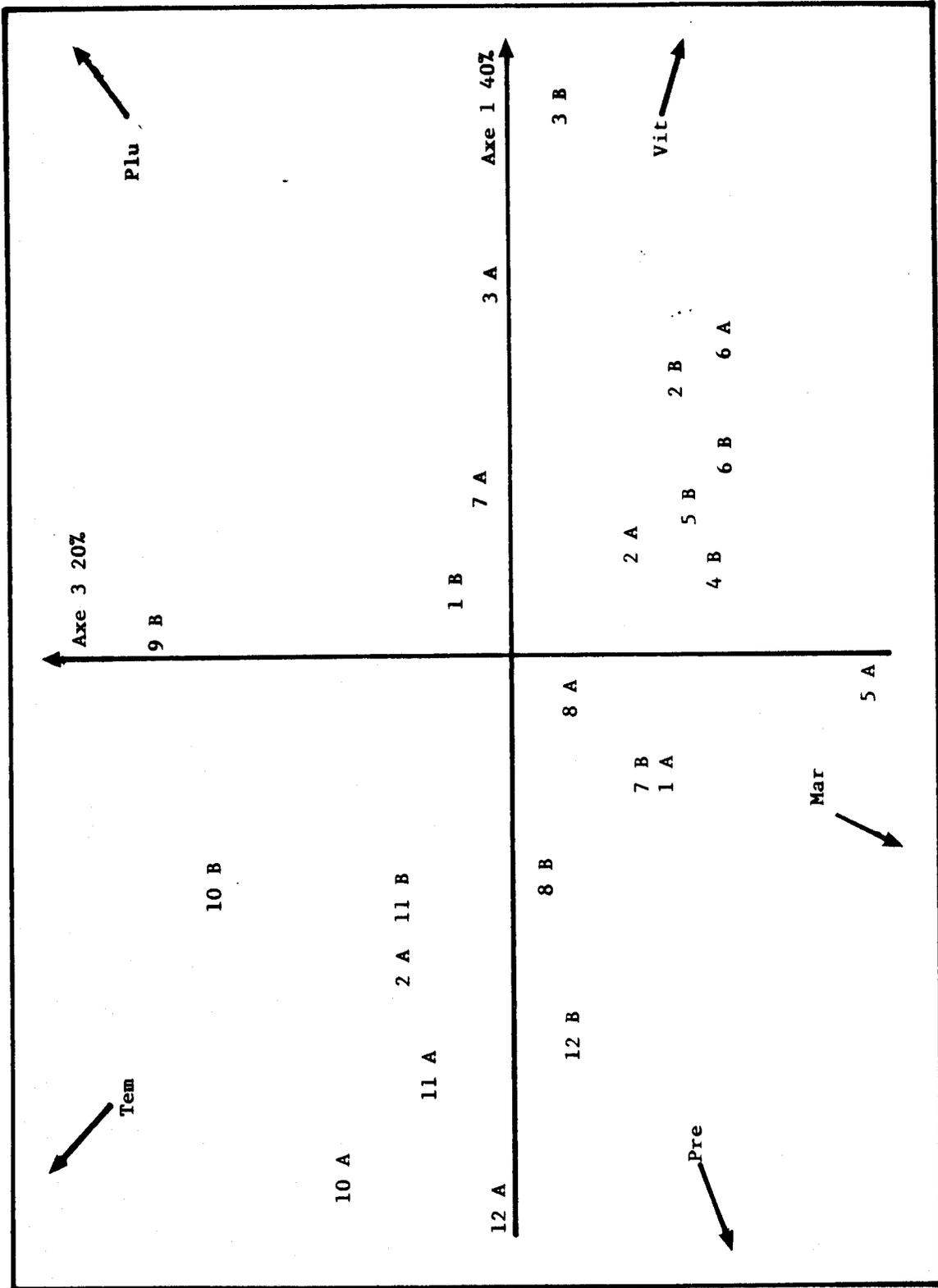


Figure I-13 : Plan 1, 3 de l'A.C.P. sur les 5 variables météorologiques et les 25 individus.

INDIVIDUS	AXE 1		AXE 2		AXE 3	
	coordonnées	cos 2	coordonnées	cos 2	coordonnées	cos 2
1A	-0,5435	0,0648	1,6158	0,5724	-0,7948	0,1385
2A	0,4576	0,1195	0,6665	0,2535	-0,5186	0,1534
3A	1,6538	0,8834	0,0124	0,0000	0,0323	0,0003
4A	2,7022	0,5534	-1,6806	0,2140	1,6895	0,2163
5A	-0,1505	0,0030	-1,7848	0,4241	-2,0357	0,5517
6A	1,4154	0,4373	0,5074	0,0562	-0,9271	0,1876
7A	0,7342	0,1328	-1,3392	0,4419	0,1319	0,0043
8A	-0,2296	0,0260	-1,1507	0,6534	-0,3611	0,0644
9A	-1,4275	0,3754	-1,3569	0,3392	0,5668	0,0592
10A	-2,2570	0,7741	-0,3564	0,0193	0,9426	0,1350
11A	-1,8709	0,7581	0,8678	0,1631	0,4761	0,0491
12A	-2,5374	0,7887	0,2422	0,0072	-0,0680	0,0006
1B	0,2576	0,0146	2,0525	0,9250	0,2657	0,0155
2B	1,1905	0,2610	1,3863	0,3539	-0,7823	0,1127
3B	2,5315	0,4984	1,3244	0,1364	-0,3448	0,0092
4B	0,3821	0,0901	-0,4214	0,1096	-1,0680	0,7042
5B	0,5889	0,1844	-0,6559	0,2287	-0,8017	0,3416
6B	0,7445	0,3252	0,0359	0,0008	-0,8884	0,4630
7B	-0,5702	0,1281	-1,2780	0,6436	-0,6843	0,1845
8B	-0,9134	0,3191	-1,2029	0,5535	-0,2217	0,0188
9B	0,0071	0,0000	-0,6023	0,0908	1,8752	0,8806
10B	-1,0247	0,2914	0,1936	0,0104	1,5440	0,6616
11B	-1,2754	0,2862	1,5044	0,3982	0,5837	0,0599
12B	-1,7501	0,6066	0,8549	0,1447	-0,5590	0,0619
1C	1,9058	0,4449	0,5548	0,0377	1,9597	0,4705

TABLEAU I-12 : Coordonnées des individus sur les trois composantes principales retenues de l'analyse en composantes principales.

L'individu 3 B est très proche de la direction de la variable vitesse du vent. Il s'agit en fait du mois le plus "venteux".

Certains individus sont très mal représentés dans ce plan. C'est le cas du 9 B par exemple dont la somme des cosinus carrés est égale à 0,09. La direction de la variable marnage ne permet pas de tirer de conclusion car elle est mal représentée dans ce plan.

L'examen du plan 1, 3 permet de confirmer la tendance au regroupement des individus correspondant au mois d'été. Les mois d'hiver sur ce plan ne s'opposent pas à la direction de la variable pression. L'opposition à la direction de la variable température reste marquée.

La justesse de la méthode pour l'étude des phénomènes naturels apparaît parce que les résultats logiques attendus sont trouvés, à savoir :

- les mois d'été se distinguent par la température et la pression atmosphérique
- un certain regroupement des mois d'automne et du printemps est observé en raison principalement du vent
- les mois d'hiver s'opposent à la direction de la variable température ce qui n'a rien de surprenant.

b) Analyse factorielle discriminante

Cette méthode d'analyse des données est directement dérivée de l'analyse en composantes principales. Le nuage de points initial est divisé en sous ensembles selon les vœux de l'utilisateur. La finalité de l'analyse factorielle discriminante est d'étudier le lien entre une variable qualitative (choix des groupes) et un certain nombre de variables quantitatives. La qualité de partition du nuage peut ainsi être appréciée. Les variables responsables de la discrimination sont distinguées.

La représentation obtenue en analyse factorielle discriminante est en fait le résultat d'une analyse en composantes principales menée sur les centres de gravités des différents groupes proposés.

A titre d'exemple, nous allons mener une analyse factorielle discriminante sur le même tableau de mesure que précédemment en proposant trois groupes, suscités par l'analyse en composantes principales.

Ces trois groupes sont :

- Groupe 1 : "Automne - Printemps" comprenant les points :
1 (A, B et C), 2 (A et B), 3 (A et B), 8 (A et B), 9 (A, et B)
- Groupe 2 : "Hiver" comprenant les points :
4 (A et B), 5 (A et B), 6 (A et B), 7 (A et B)

- Groupe 3 : "Eté" comprenant les points :

10 (A et B), 11 (A et B), 12 (A et B)

Les cinq variables ont été conservées. Les trois groupes proposés et les cinq variables déterminent deux composantes discriminantes. En effet les centres de gravités des trois groupes forment un plan.

Les contributions à l'inertie des deux composantes discriminantes sont 66,6% et 33,4%.

La figure (I-14) représente le cercle de corrélation concernant les variables. Elles sont toutes parfaitement représentées puisqu'il n'existe qu'un seul plan discriminant dans l'exemple choisi.

La première composante discriminante est bien corrélée aux variables température et pression. C'est le plus important critère de discrimination. La deuxième composante discriminante résulte de l'opposition entre les variables vitesse du vent et marnage. Il en résulte donc que les groupes dont la vitesse du vent est forte auront de faibles marnages et inversement.

Enfin la position de la variable pluie (entre les deux composantes discriminantes) traduit son faible pouvoir discriminant.

Le choix des groupes est confirmé à 92% par le calcul mathématique. Deux individus sont mal classés : 8 B qui passe du groupe 1 au groupe 2 et le 9 B qui passe du groupe 1 au groupe 3.

Dans le plan discriminant, figure (I-15), les groupes s'échelonnent le long de l'axe 1 selon 3, 1, 2.

Le groupe 3 (Eté) possède les plus fortes températures et les plus fortes pressions, puis vient le groupe 1 (Automne - Printemps) et enfin le groupe 2 (Hiver). Suivant la deuxième composante discriminante, les centres de gravités s'échelonnent du bas vers le haut selon 3, 2, 1. Ce qui signifie que les marnages les plus importants et les vitesses de vent les plus faibles ont lieu en été, tandis que les marnages les plus faibles et les plus fortes vitesses du vent ont lieu en automne ou printemps (pour les deux années étudiées !). Il faut toutefois noter que la discrimination due à cet axe est moins élevée que celle due à l'axe 1.

L'examen des cosinus carrés des individus (tableau (I-13)) montre que ceux-ci ne sont pas toujours bien représentés dans le plan discriminant. Cela est relativement peu important car le but de l'analyse factorielle discriminante n'est pas de donner la représentation optimale.

Il est bon en dernier lieu de s'assurer que les conclusions tirées de l'analyse factorielle discriminante sont en bon accord avec

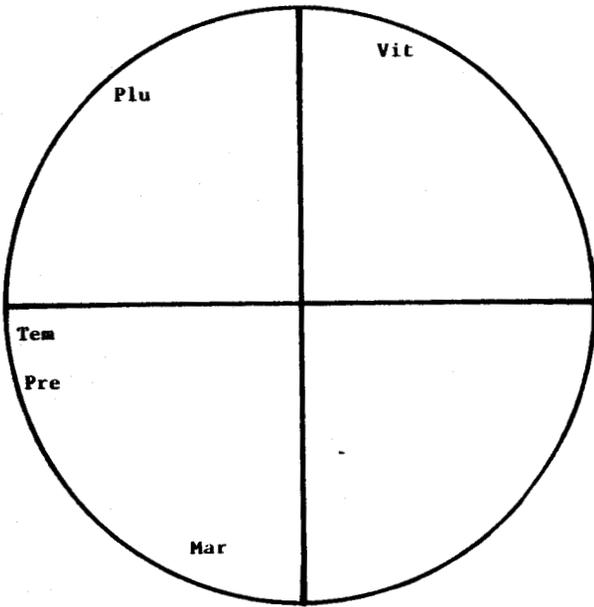


Figure I-14 : Cercle de corrélation du plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 5 Variables, 25 individus, 3 groupes.

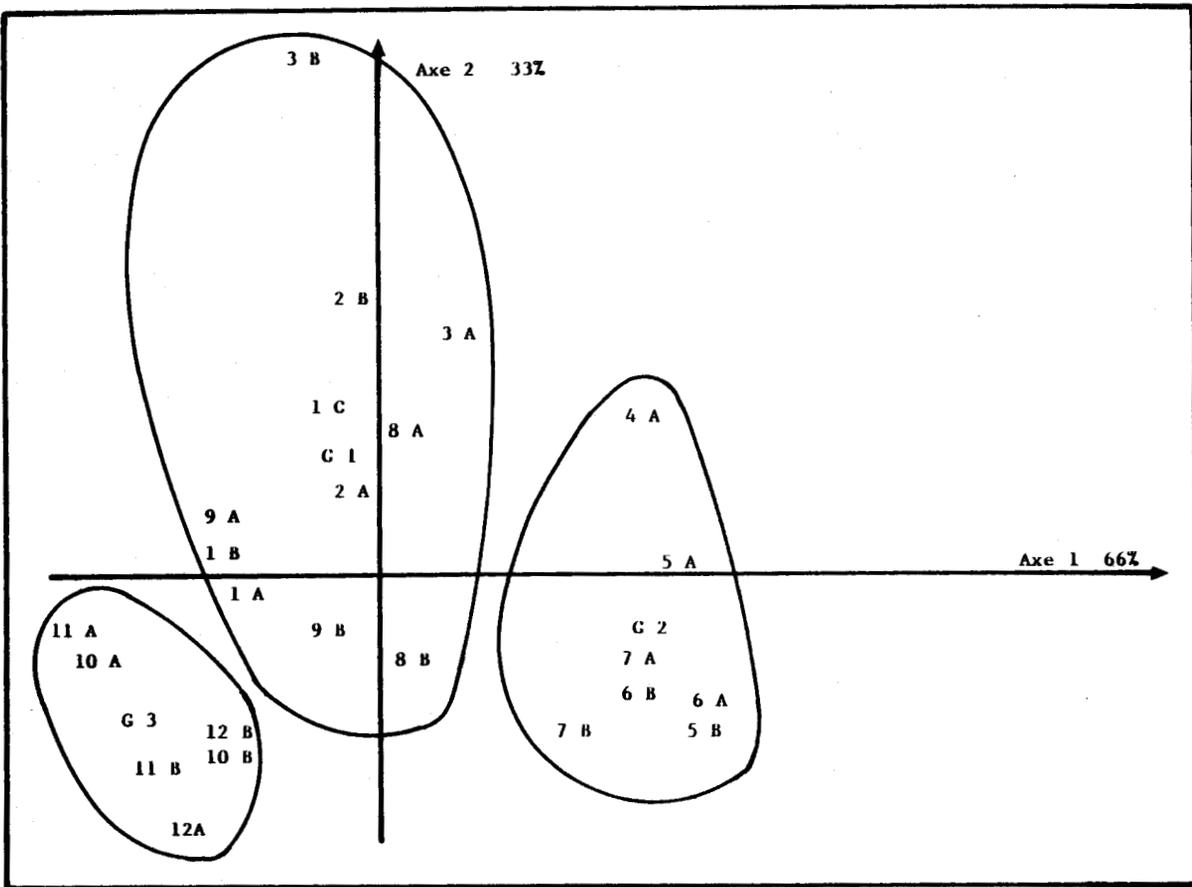


Figure I-15 : Plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 5 variables, 25 individus, 3 groupes.

INDIVIDUS		AXE 1		AXE 2	
a	b	coordonnées	cos 2	coordonnées	cos 2
1A	1 1	-0,6773	0,0888	-0,0993	0,0019
2A	1 1	-0,1780	0,0084	0,6958	0,1289
3A	1 1	0,3176	0,0474	1,4058	0,9288
4A	2 2	1,2975	0,1824	0,9089	0,0895
5A	2 2	1,3883	0,2436	0,1497	0,0028
6A	2 2	1,5505	0,4154	-0,6657	0,0766
7A	2 2	1,2275	0,3449	-0,4548	0,0474
8A	1 1	-0,0147	0,0000	0,7775	0,1249
9A	1 1	-0,8232	0,1255	-0,2705	0,0136
10A	3 3	-1,5165	0,5239	-0,5065	0,0584
11A	3 3	-1,6653	0,8023	-0,3553	0,0365
12A	3 3	-0,9501	0,1140	-1,4223	0,2554
1B	1 1	-0,8615	0,1708	0,1884	0,0082
2B	1 1	-0,2341	0,0107	1,4754	0,4241
3B	1 1	-0,4117	0,0138	3,1194	0,7894
4B	2 2	1,2008	0,6242	-0,5131	0,1140
5B	2 2	1,5476	0,5911	-0,8789	0,1907
6B	2 2	1,2308	0,4292	-0,5664	0,0909
7B	2 2	0,8995	0,3082	-0,8019	0,2450
8B	1 2	0,2367	0,0261	-0,4601	0,0986
9B	1 3	-0,3619	0,0295	-0,2955	0,0197
10B	3 3	-0,8699	0,1961	-0,9752	0,2464
11B	3 3	-1,1472	0,2531	-1,0852	0,2265
12B	3 3	-0,8706	0,1733	-0,8407	0,1616
1C	1 1	-0,3085	0,0142	0,9398	0,1315

TABEAU I-13 : Coordonnées des individus dans le plan discriminant de l'analyse factorielle discriminante.

a : numéro du groupe auquel l'individu appartient

b : numéro du groupe auquel l'individu est affecté

les moyennes par groupe des variables étudiées. Le tableau (I-14) regroupe celles-ci.

On retrouve bien :

- les plus fortes températures et pression en été
- les plus faibles températures et pression en hiver
- les plus faibles vitesses de vent et les plus forts marnages en été
- les plus fortes vitesses de vent et les plus faibles marnages en automne - printemps.

Cette technique est donc particulièrement intéressante puisqu'elle permet non seulement de quantifier la validité d'un classement, mais également de mettre en évidence les variables responsables de ce classement.

La combinaison des deux techniques présentées nous permettra ainsi un traitement objectif et rapide de nos tableaux de données recueillies sur le terrain.

	Pression mbar	Température	Précipitation mm	Vitesse du vent m/s	Marnage
Groupe 1	1006,7	12,0	67,3	6,5	8,0
"Automne Printemps"	(2,3)	(2,5)	(28,2)	(1,1)	(0,3)
Groupe 2	1004,9	6,6	49,9	5,9	8,1
"Hiver"	(2,8)	(1,3)	(23,2)	(0,4)	(0,3)
Groupe 3	1009,1	17,6	57,8	4,9	8,2
"Eté"	(2,3)	(1,3)	(14,4)	(0,1)	(0,3)

TABLEAU I-14 : Moyennes par groupe des variables utilisées dans l'analyse factorielle discriminante. Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types.

2) Interprétation des teneurs particulières - Normalisation

Dans ce travail, j'ai analysé les métaux traces et les métaux majeurs présents dans les particules en suspension.

Les teneurs métalliques sont en général exprimées en microgramme par litre d'eau filtrée.

Afin de comparer la composition même des particules, les teneurs métalliques précédemment définies peuvent être ramenées à la masse de matière sèche en suspension dans l'échantillon concerné.

L'utilisation de telles données, pour la comparaison d'échantillons provenant de sites variés ou prélevés dans des conditions différentes peut présenter quelques difficultés.

En effet des variations importantes peuvent intervenir dans la granulométrie et dans la composition de la matière en suspension, notamment lors de circonstances particulières (Bloom d'algues, remise en suspension de particules, abondance de fraction sableuse etc...)

Un deuxième inconvénient notable est l'insuffisance de précision lors de la détermination de faibles masses de matière en suspension. (les teneurs varient de 1 à 10 mg/l en général).

Pour s'affranchir de ces inconvénients, une méthode est souvent utilisée : la normalisation

Elle consiste à diviser l'ensemble des teneurs métalliques par celle d'un élément présentant les propriétés suivantes :

- être pratiquement insensible aux variations physico-chimiques du milieu
- appartenir à des phases non réactives
- être caractéristique de la fraction fine qui contient la plus grande partie des éléments traces.

L'aluminium, le fer et le scandium sont fréquemment employés comme élément normalisateur.

Les valeurs ainsi obtenues sont quasi indépendantes des proportions de matériel vivant ou végétal contenues dans la matière en suspension. L'influence des paramètres granulométriques est minimisée. De plus, l'étape de la détermination de la masse de matière en suspension dont la précision laisse parfois à désirer, est contournée.

La mise en oeuvre de la méthode de normalisation n'est pas simple. En effet, la présence d'une source d'origine anthropique pour

l'élément normalisateur risque de provoquer des erreurs grossières, lors de l'interprétation des valeurs des rapports obtenus. Il convient donc dans la mesure du possible, de s'assurer de l'origine du métal retenu comme élément normalisateur.

L'existence d'une relation linéaire de type $y = ax$ entre le métal étudié et l'élément normalisateur est recommandée par certains auteurs (I-40) traitant de l'application de la méthode aux sédiments. Cette relation linéaire permet, en fait, de s'assurer de l'appartenance des métaux traces à la même fraction que l'élément normalisateur.

Cependant, dans un site où coexistent des apports stables dans le temps et des rejets plus faibles mais à caractère aléatoire marqué, la corrélation entre un métal de constitution et un élément trace peut ne pas être toujours significative, sans pour autant nier leur appartenance à une même fraction. Nous avons donc également utilisé la normalisation dans de telles conditions.

Nous avons en général choisi comme élément normalisateur le fer, en partie en raison de son caractère conservatif et de la facilité de son dosage.

BIBLIOGRAPHIE

- I-1 Statistiques 1986, Boulogne sur Mer
Chambre de Commerce et d'Industrie de Boulogne sur Mer et de Montreuil
- I-2 Région de Boulogne et Montreuil. Chiffres clés 1986.
Chambre de Commerce et d'Industrie de Boulogne sur Mer et de Montreuil
- I-3 Situation des principales activités économiques de la circonscription.
Année 1985
Chambre de Commerce et d'Industrie de Boulogne sur Mer et de Montreuil
- I-4 Le Littoral de la Région Nord - Pas de Calais : Qualité du milieu marin
Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER n° 3 - 1986
- I-5 GROSSEL H. : IFREMER Boulogne sur Mer. Communication Personnelle
- I-6 L'Industrie au regard de l'environnement. Risques et Pollutions 1984,
Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche Nord - Pas de Calais
- I-7 Hydrobios 80, Institut Pasteur de Lille, 1980
Microbiologie des eaux, micropolluants des sédiments
Cartes et Commentaires. Monographie 70 p. Contrat CNEOX
- I-8 Hydrobios II, Institut Pasteur de Lille, 1983
Pollution chimique des sédiments du littoral Nord de la France
Cartes et Commentaires. Contrat CNEOX 81/6633
- I-9 Hydrobios III, Institut Pasteur de Lille, 1985
Pollution chimique du Littoral Nord - Pas de Calais
Etude spécifique de secteurs contaminés, Calais - Dunkerque et Boulogne.
Contrat CNEOX 83/3047/B.
- I-10 DEWEZ S. : Dynamique sédimentaire et rejets de dragages au large de
Boulogne sur Mer.
Mémoire de DEA, Juin 1985 Lille

- I-11 Influence du dragage des ports sur la pollution marine dans la région Nord - Pas de Calais
Institut Pasteur de Lille, Janvier 1983. Contrat CNEOX 81/6633
- I-12 Retombées atmosphériques sur le littoral Nord - Pas de Calais.
Contrat IFREMER - REGION 1984
Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres - Artois
- I-13 FLAMENT P. : Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques
Apports au milieu marin du littoral Nord - Pas de Calais
Thèse de 3^e Cycle, Lille 1985
- I-14 Suivi de l'évolution et de la dispersion des rejets en mer sur le littoral Nord - Pas de Calais, par thermographie aérienne
Laboratoire National d'essais - Institut Français de recherche pour l'Exploitation de la Mer Octobre 1985
- I-15 DELVAL C. DEWARUMEZ J.M., RICHARD A. : Station Marine de Wimereux
Contamination des espèces vivantes benthiques par les polluants métalliques (Littoral Nord - Pas de Calais)
Contrat 516-03, Université des Sciences et Techniques de Lille 1984
- I-16 DELVAL C. : Réactions du flet vis à vis des pollutions par les métaux (Cu, Zn, Cd et Pb) sur le littoral de la Mer du Nord :
Détoxification, Métallothionéines.
Thèse de 3^e Cycle. Décembre 1984, Lille
- I-17 BARKER G.C., GARDNER A.W. :
Fresenius Z. Anal. Chem., 173, 79-83, 1960
- I-18 GILLAIN G. : Contribution au dosage des métaux dans les milieux marins.
Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique, 1980
- I-19 KRAMER C.J.M., YU GUO-HUI, DUINKER J.C. : Optimization and comparaison of four mercury working electrodes in speciation studies by differential pulse anodic stripping voltammetry.
Analytica Chimica Acta, 164 (1984) 163-170
- I-20 BATLEY G.E. : Electroanalytical techniques for the determination of heavy metals in seawater
Marine Chemistry, 12, 107-117, 1983

- I-21 FLORENCE T.M. : Comparaison of linear scan and differential pulse anodic stripping voltammetry at a thin mercury film glassy carbon electrode.
Analytica Chimica Acta, 119, 217-223, 1980
- I-22 O'HALLORAN R.J. : Anodic stripping voltammetry of manganese in seawater at a mercury film electrode.
Analytica Chimica Acta, 140 (1982) 51-58
- I-23 HAMILTON T.W., ELLIS J., FLORENCE T.M. : Determination of arsenic and antimony in electrolytic copper by anodic stripping voltammetry at a gold electrode
Analytica Chimica Acta, 119, 225-233, 1980
- I-24 POSEY R.S., ANDREWS R.W. : Stripping voltammetry tellurium (IV) in 0,1 M perchloric acid at rotating gold disk electrodes.
Analytica Chimica Acta, 119, 55-66, 1980
- I-25 KRAMER C.J.M. : On the copper complexing capacity in the marine environment
Thèse de doctorat, Université de Groningue, Pays-Bas, 1985
- I-26 MART. L., NÜRNBERG H.W., DYRSSEN G. : Low level determination of trace metals in Arctic seawater and Snow by differential pulse anodic stripping voltammetry in : Trace Metals in sea water : NATO conference series
Eds, Plenum Press, New York and London, 1983
- I-27 DUINKER J.C., KRAMER C.J.M. : An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in River Rhine and sea water, by differential pulse anodic stripping voltammetry.
Marine Chemistry, 5 (1977) 207-228
- I-28 NGANOU KOUTOUZI R. : Comportement du Cadmium, du Plomb et du Cuivre dans l'Estuaire de la Seine
Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Lille, 1987
- I-29 CHAU Y.K., GACHTER R., LUM - SHUE - CHAN K. : Determination of the apparent complexing capacity of lake water
J. Fisch. Res. Bd. Can., 31, 1515-1519, 1974

- I-30 RUZIC I. : Kinetics of complexation and determination of complexation parameters in natural waters.
in : complexation of trace metals in natural waters
KRAMER, DUINKER, Eds NIJHOFF M., JUNK W., Publishers, The Hague Netherlands, 131-147, 1984
- I-31 FISCHER J.C., NGANOU R., WARTEL M. : Etude de la capacité complexante des eaux de l'Estuaire et de la Baie de Seine
Talanta, 31, n° 12, 1057-1061, 1984
- I-32 PLASVIC M., KRZNNARIC D., BRANICA M. : Determination of the apparent copper complexing capacity of sea water by anodic stripping voltammetry
Marine Chemistry Vol 11, 17-31, 1982
- I-33 COMPLEXATION OF TRACE METALS IN NATURAL WATERS
Developments in Biogeochemistry
KRAMER C.J.M., DUINKER J.C., Eds. NIJHOFF M., JUNK W., Publishers, The Hague, Netherlands, 1984
- I-34 VAN DEN BERG C.M.G., KRAMER J.R. : Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditional stability constants of the copper complexes by means of manganese dioxide.
- I-35 BUBIC S., BRANICA M. : Voltammetric characterization of ionic state of Cadmium present in seawater
Thalassia Jugosl., 9, 47. 1973
- I-36 BOUMANS P.W.J.M. : Line coincidence tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Second edition 1984
Pergamon Press, 2 volumes.
- I-37 Qu'est-ce que l'analyse des données :
Fenelon J.P., Ed. Le Fonen, Paris 1981
- I-38 L'analyse des données : Tome 1. La Taxinomie, quatrième édition
BENZECRI J.P. et collaborateurs, Eds. DUNOD, Paris 1984
- I-39 Analyse factorielle. Programmation sur micro-ordinateur
FOUCART T. Editeur Masson, 1982

**I-40 BOUST D., JOUANNEAU J.M., LATOUCHE C. : Méthodologies d'interprétation
des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments
estuariens et littoraux**

Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux, 1981 n° 30 p. 71-86



DEUXIEME PARTIE

CONTAMINATION METALLIQUE PORTUAIRE ET CONSEQUENCES

I) ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX PORTUAIRES

Le but de cette étude est de préciser la qualité des eaux du complexe portuaire dans son ensemble. Pour cela nous nous sommes intéressés à certains micropolluants métalliques, aussi bien dans la phase dite "soluble" (filtration à 0,45 μm) que dans la phase particulaire afin de mieux cerner par la suite l'impact du site portuaire sur l'environnement marin proche. Ces polluants sont détaillés ci-après.

1) Campagnes de prélèvements - paramètres étudiés

a) Sites de prélèvements - campagnes

Les différents sites de prélèvements d'eaux et de sédiments effectués conjointement avec l'Institut Pasteur de Lille dans le port de Boulogne sur Mer sont donnés dans la figure (II-1). Ils ont été choisis dans le but de couvrir au mieux l'ensemble du complexe portuaire.

Les eaux provenant des bassins Loubet et Napoléon (point 4 et 5) correspondent à des échantillons "moyens" obtenus en rassemblant des eaux de différentes parties de ces bassins afin d'avoir une meilleure représentativité des prélèvements. Les points 15 à 21 n'ont fait l'objet que de prélèvements de sédiments.

Deux campagnes, portant sur tous les sites, ont été réalisées en Octobre 1985 et en Avril 1986.

Les points 1 et 8 ont été plus particulièrement suivis, quatre campagnes ont eu lieu à cette fin en Décembre 1985, Janvier, Mars et Mai 1986.

b) Paramètres étudiés

Les eaux prélevées ont été filtrées sur membrane Millipore

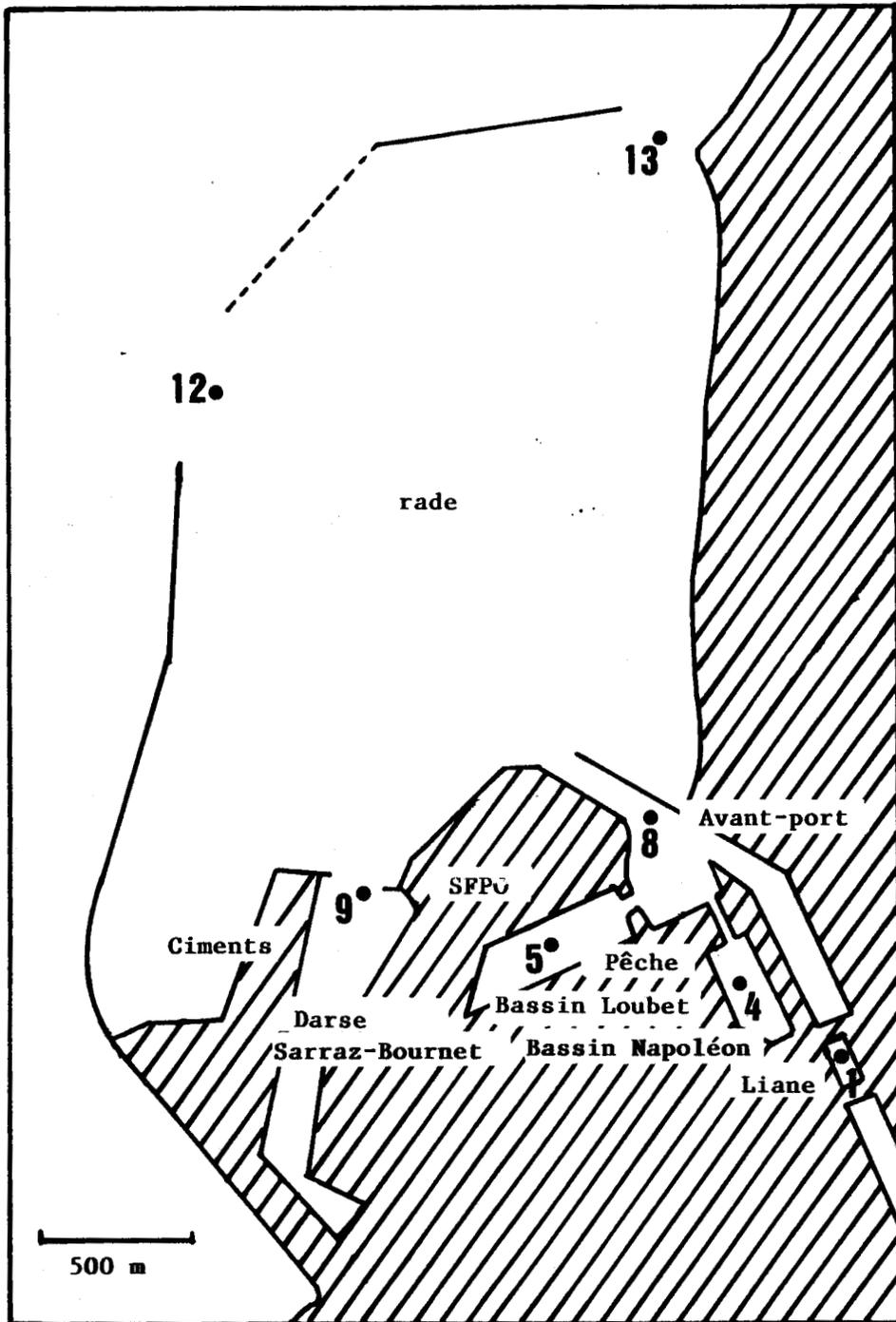


Figure 11-1 : Emplacement des points de prélèvements des eaux.

de porosité 0,45 μm dès le retour à quai. Le volume d'eau filtrée (de 5 à 20 l) a été choisi en fonction de la charge en matériel particulaire contenue dans l'échantillon traité afin de limiter le risque de colmatage des membranes.

Après cette opération, les filtres ont été placés dans des boîtes de Pétri, hermétiquement closes, et congelés en vue de leurs analyses ultérieures.

Les paramètres étudiés systématiquement ont été les suivants :

- sur les eaux brutes : la salinité
le pH
la teneur en matière en suspension
la teneur en carbone organique particulaire
- sur les eaux filtrées :
le zinc, le cuivre, le cadmium et le plomb
- sur les particules :
le fer, le calcium, l'aluminium, le manganèse, le zinc, le cuivre, le plomb et le mercure.

Les concentrations en métaux dissous ont été déterminées par la technique de la redissolution anodique en mode impulsif différentiel.

Les métaux dans les particules en suspension, à l'exception du mercure, ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme après minéralisation des échantillons. Le mercure est dosé par absorption atomique en vapeur froide. Le protocole de minéralisation est différent. (Voir annexe)

2) Résultats et discussions

a) Résultats

Les résultats analytiques recueillis durant les différentes campagnes sont rassemblés dans les tableaux (II-1) et (II-2).

L'examen des paramètres étudiés figurant dans ces tableaux, abstraction faite de la salinité, ne permet pas de faire ressortir des tendances nettes quant à la qualité des eaux relatives aux différents points de prélèvement. Il s'est donc avéré nécessaire de disposer d'une

Prélèvements	n°	Fe (p)	Ca (p)	Mn (p)	Zn (p)	Al (p)	Cu (p)	Pb (p)	Hg (p)
PT 1 10.10.85	1 a	234	134	23,1	14,1	245	2,02	4,02	0,10
PT 3 10.10.85	3 a	622	355	7,4	10,4	167	3,00	1,67	0,10
PT 4 10.10.85	4 a	172	538	43,6	7,1	35,6	1,65	0,97	0,03
PT 5 10.10.85	5 a	131	667	39,3	6,3	20,3	2,03	0,46	0,06
PT 8 10.10.85	8 a	418	813	9,6	8,5	181	1,66	0,88	0,12
PT 9 10.10.85	9 a	142	1415	46,1	20,8	91,2	0,73	1,46	0,35
PT 12 10.10.85	12 a	249	3185	4,2	3,6	123	0,45	0,16	0,10
PT 13 10.10.85	13 a	445	5410	13,8	6,5	182	0,69	0,50	0,25
PT 1 30.04.86	1 b	533	201	74,3	9,5	653	0,55	1,35	0,65
PT 4 30.04.86	4 b	165	382	40,5	13,7	135	0,38	0,73	0,01
PT 5 30.04.86	5 b	106	419	14,6	8,1	106	0,25	0,55	0,09
PT 8 30.04.86	8 b	372	1661	16,3	7,5	483	0,95	1,21	0,04
PT 9 30.04.86	9 b	134	870	39,3	33,1	113	0,20	5,02	0,19
PT 12 30.04.86	12 b	144	1382	10,7	4,7	199	0,08	0,60	0,10
PT 13 30.04.86	13 b	281	2143	13,1	1,9	404	0,16	1,37	0,40
PT 1 05.12.85	1 c	526	525	24,8	10,5	633	1,26	2,96	0,08
PT 1 29.01.86	1 d	2382	1905	76,8	42,4	3518	4,42	9,26	0,13
PT 1 12.03.86	1 e	595	306	11,9	7,9	589	0,76	0,83	0,26
PT 1 06.05.86	1 f	283	365	47,3	7,0	233	0,25	0,83	0,06
PT 8 05.12.85	8 c	546	2861	19,5	7,9	748	1,35	2,55	0,05
PT 8 29.01.86	8 d	598	3186	15,7	7,5	898	0,27	1,68	0,11
PT 8 12.03.86	8 e	661	2770	15,5	13,3	855	2,93	1,81	0,10
PT 8 06.05.86	8 f	178	742	5,3	10,2	237	1,27	6,10	0,16

TABLEAU II-1: Résultats analytiques des campagnes de prélèvements effectuées. Les teneurs métalliques particulières sont exprimées en µg/l.

Prélèvements	n°	Sa	pH	MeS	CoP	Zn (s)	Cu (s)	Cd (s)	Pb (s)
PT 1 10.10.85	1 a	<2	8,0	25,7	5313	18,9	1,85	0,12	0,63
PT 3 10.10.85	3 a	8,71	7,6	26,8	6991	9,4	2,50	0,17	1,14
PT 4 10.10.85	4 a	26,31	8,0	7,4	2113	15,6	1,08	0,11	0,29
PT 5 10.10.85	5 a	29,16	7,9	2,6	1114	15,0	1,80	0,26	0,50
PT 8 10.10.85	8 a	20,09	7,8	13,7	3444	7,9	0,55	0,07	0,48
PT 9 10.10.85	9 a	30,84	8,0	9,2	1345	51,7	0,44	0,15	1,23
PT 12 10.10.85	12 a	31,99	8,2	21,1	1073	1,6	0,14	0,09	0,15
PT 13 10.10.85	13 a	29,55	7,9	26,3	1675	4,2	0,31	0,07	0,16
PT 1 30.04.86	1 b	<2	8,7	4,8	1291	29,5	1,40	0,15	0,32
PT 4 30.04.86	4 b	29,26	7,8	25,2	2645	31,7	0,70	0,12	0,21
PT 5 30.04.86	5 b	31,53	8,1	8,8	2565	8,7	0,40	0,10	0,19
PT 8 30.04.86	8 b	29,38	8,2	13,0	2740	6,7	1,20	0,08	0,18
PT 9 30.04.86	9 b	33,28	8,3	8,4	1120	109	2,15	0,12	1,13
PT 12 30.04.86	12 b	33,08	8,4	20,7	1440	6,1	0,17	0,12	0,14
PT 13 30.04.86	13 b	32,03	8,3	16,7	1257	4,0	0,40	0,10	0,18
PT 1 05.12.85	1 c	<2	8,7	31,0	3610	31,6	1,67	0,19	0,89
PT 1 29.01.86	1 d	<2	-	17,9	1827	51,3	2,31	0,52	0,55
PT 1 12.03.86	1 e	<2	8,0	8,8	3520	34,1	1,79	0,10	0,48
PT 1 06.05.86	1 f	<2	8,4	5,8	2300	32,2	1,60	0,14	0,53
PT 8 05.12.85	8 c	25,58	8,2	23,1	3300	9,5	1,80	0,08	0,31
PT 8 29.01.86	8 d	23,61	7,9	51,0	2037	15,2	0,54	0,18	0,36
PT 8 12.03.86	8 e	30,65	8,0	34,2	2816	6,9	0,48	0,10	0,24
PT 8 06.05.86	8 f	26,70	8,2	19,2	2036	9,8	0,37	0,05	0,52

TABLEAU II-2: Résultats analytiques (suite)

(s) = concentration en solution exprimée en µg/l

CoP = carbone organique particulaire, concentration exprimée en µg C eq/l

MeS = Matière en suspension, concentration exprimée en mg/l

méthode de traitement objective de l'information permettant de pousser plus avant l'exploitation de tels tableaux de résultats. Les méthodes d'analyses multidimensionnelles des données et plus particulièrement l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante sont bien adaptées à ce genre de problème puisqu'elles reposent sur l'étude de tableaux regroupant des individus (points de prélèvements) caractérisés par un certain nombre de caractères quantitatifs (résultats analytiques).

b) Analyse en Composantes Principales

Une analyse en composantes principales a été menée sur une série de données comportant vingt trois individus et quatorze variables (fer, calcium, manganèse, zinc, aluminium, cuivre, plomb et mercure sur les particules, concentrations exprimées en $\mu\text{g}/\text{l}$, cuivre, cadmium, plomb et zinc en solution exprimées en $\mu\text{g}/\text{l}$, la matière en suspension en mg/l et le carbone organique particulaire en $\mu\text{g C eq}/\text{l}$).

Les variables salinité et pH ont été ignorées. La technique de détermination de la salinité utilisée ne permet pas d'effectuer des mesures significatives pour des valeurs inférieures à 2‰, ce qui est le cas dans la Liane. Le pH s'est révélé en général très mal représenté.

En raison de la grande hétérogénéité numérique des variables étudiées, (due en grande partie au choix des unités) l'analyse en composantes principales a été effectuée en métrique normée. Le nuage initial a été examiné sur les quatre premières composantes principales.

Le tableau (II-3) donne la matrice de corrélation obtenue.

Les contributions des axes à l'inertie du nuage sont les suivantes :

- axe 1 39,2%
- axe 2 18,4%
- axe 3 15,2%
- axe 4 8,2%

Il sera donc intéressant d'étudier les plans formés par les axes 1 et 2 (57,6%) et les axes 1 et 3 (54,4%).

Les figures (II-2) et (II-3) présentent les cercles de corrélation des variables dans les plans définis par la première et la deuxième composante principale et par la première et la troisième composante principale.

	Fe (p)	Ca (p)	Mn (p)	Zn (p)	Al (p)	Cu (p)	Pb (p)	Hg (p)	MeS	CoP	Zn (s)	Cu (s)	Cd (s)	Pb (s)
Pb (s)	0,05	-0,38	0,20	0,51	-0,02	0,23	0,35	0,09	-0,09	0,33	0,64	0,54	0,24	1,00
Cd (s)	0,80	-0,07	0,64	0,66	0,81	0,62	0,57	-0,04	-0,00	-0,08	0,33	0,50	1,00	
Cu (s)	0,41	-0,42	0,42	0,46	0,34	0,49	0,43	-0,09	-0,20	0,46	0,47	1,00		
Zn (s)	0,15	-0,29	0,56	0,77	0,19	-0,03	0,47	0,18	-0,29	-0,21	1,00			
CoP	0,09	-0,32	-0,32	-0,07	-0,05	0,42	0,04	-0,31	0,30	1,00				
MeS	0,20	0,48	-0,41	-0,07	0,19	0,13	0,10	-0,27	1,00					
Hg (p)	0,03	0,02	0,32	0,03	0,03	-0,24	-0,02	1,00						
Pb (p)	0,64	-0,08	0,35	0,79	0,70	0,54	1,00							
Cu (p)	0,70	-0,04	0,23	0,48	0,61	1,00								
Al (p)	0,97	0,18	0,47	0,64	1,00									
Zn (p)	0,61	-0,10	0,58	1,00										
Mn (p)	0,42	-0,28	1,00											
Ca (p)	0,19	1,00												
Fe (p)	1,00													

TABLEAU II-3 : Matrice des corrélations

(p) = particulaire

(s) = solution

MeS = matière en suspension

CoP = carbone organique particulaire

R significatif pour une valeur absolue supérieure à 0,43 (pour n = 23 et p = 0,05).

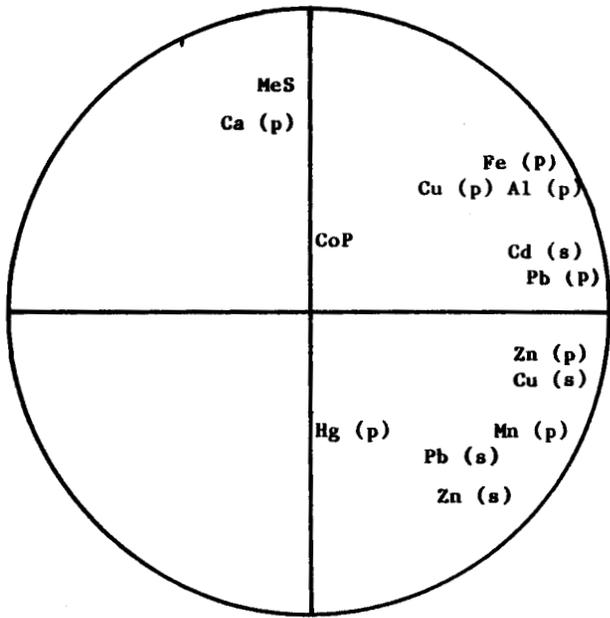


Figure II-2 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.C.P. sur 14 variables
23 individus.

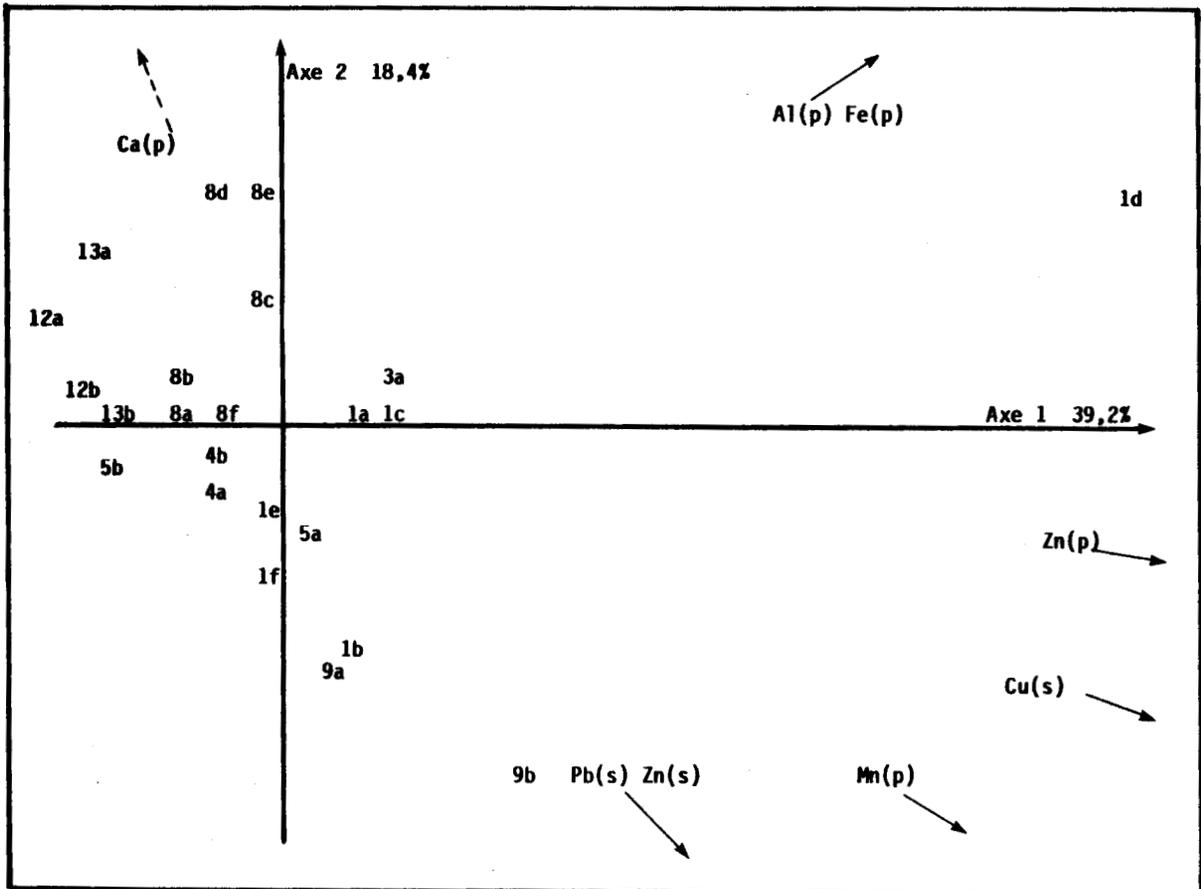


Figure II-4 : Plan 1,2 de l'A.C.P. 14 variables, 23 individus.

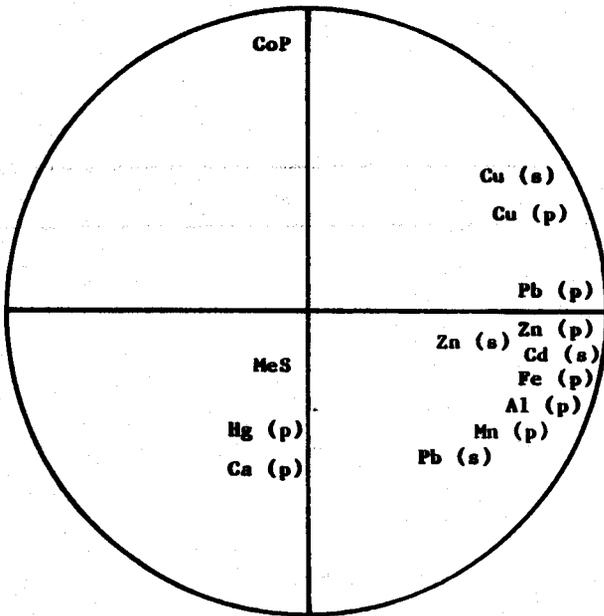


Figure II-3 : Cercle de corrélation 1,3 de l'A.C.P. sur 14 variables
23 individus.

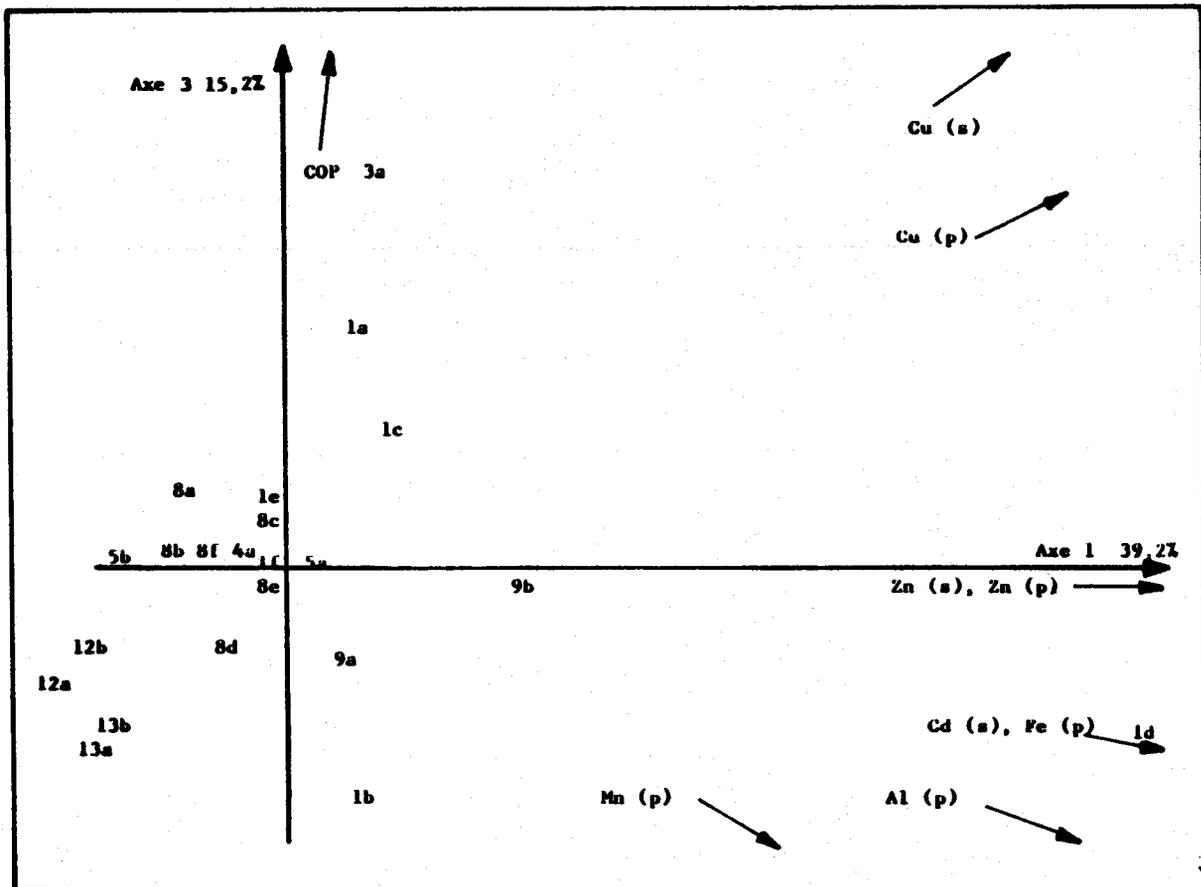


Figure II-5 : Plan 1,3 de l'A.C.P. 14 variables, 23 individus.

Les figures (II-4) et (II-5) représentent les projections simultanées des individus et des directions des variables sur les deux plans retenus.

Une première remarque s'impose au vue de ces dernières représentations : Le point 1 d (prélèvement de la Liane de Janvier 1986) s'individualise très fortement ce qui a pour conséquence de déformer le nuage initial et d'imposer un regroupement trop important aux autres points.

L'examen du tableau (II-3) révèle une bonne corrélation entre le fer et l'aluminium présents dans les particules en suspension ($R = 0,97$). Le cadmium en solution semble également corrélé à ces deux variables ($R = 0,80$) ce qui est plus surprenant.

Le tracé des concentrations de fer particulaire en fonction des concentrations de cadmium en solution, (figure (II-6)) révèle que la valeur élevée du coefficient de corrélation est due à un point unique: le prélèvement dans la Liane de Janvier 1986. Cette corrélation, tout comme celle de l'aluminium et du cadmium en solution, n'a donc pas de signification réelle.

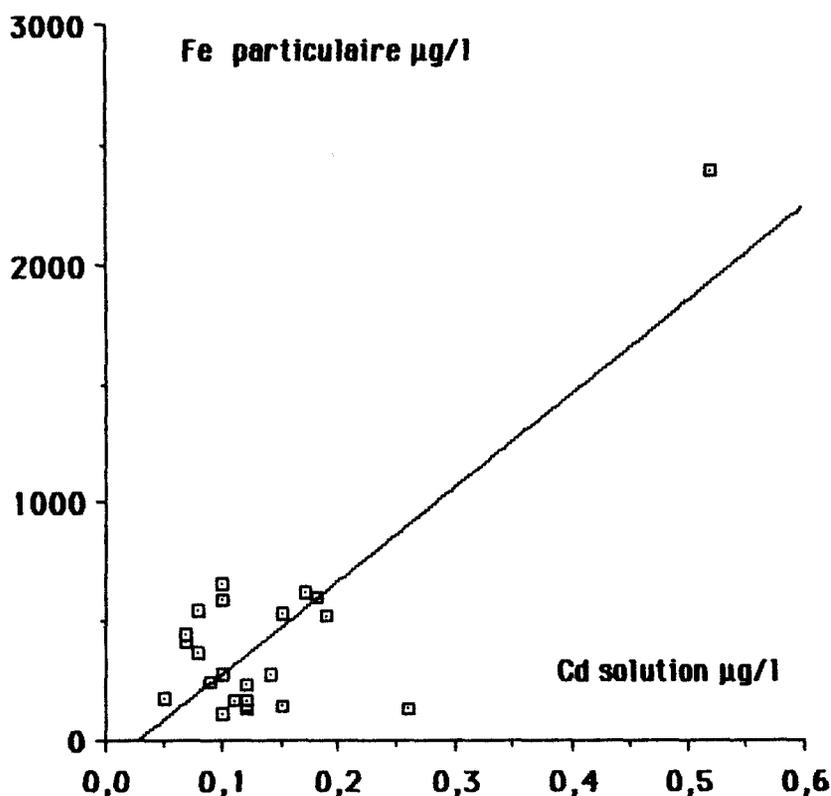


Figure II-6 : Tracé des concentrations en fer particulaire ($\mu\text{g/l}$) en fonction des concentrations en cadmium, en solution ($\mu\text{g/l}$).

Les cercles de corrélation, figure (II-3) et (II-4), montrent que les variables matière en suspension, calcium et mercure sont très mal représentées dans les plans étudiés. Le carbone organique particulaire est quant à lui mal représenté sur le plan 1,2 mais sa projection sur le plan 1,3 est plus significative.

L'examen de la projection simultanée des individus, figure (II-5), et des directions des variables sur le plan 1,2 point 1 d excepté, permet de distinguer un regroupement des individus 12 (a et b) et 8 (a,b,c, d,e) (sortie de la rade et sortie de l'avant port) s'opposant à la direction des variables zinc en solution, plomb en solution, manganèse et zinc particulaire.

Les points 9 a et 9 b (prélèvements de la Darse) sont les plus proches des directions des variables zinc en solution et plomb en solution ce qui milite en faveur de fortes teneurs en ces métaux.

Le plan 1,3, figure (II-5), fait également ressortir une opposition marquée des points 12 (a et b) et 13 (a et b) aux directions des variables bien représentées.

De plus, un regroupement est observé au niveau des individus représentant les prélèvements réalisés dans les bassins Loubet et Napoléon (point 4 et 5), à la sortie de l'avant port (point 8) et dans la Liane (point 1). Celui-ci peut être dû à l'effet de la variable carbone organique particulaire qui est ici assez bien représentée.

Une deuxième analyse en composantes principales a été menée en éliminant le point 1 d, pour les raisons décrites précédemment. Le point 3 a représente un site qui n'a fait l'objet que d'un seul prélèvement. Il a été également éliminé.

De plus, seules les variables bien représentées dans la précédente analyse ont été conservées, c'est-à-dire :

- le fer, le manganèse, le zinc, l'aluminium, le cuivre et le plomb présents sur les particules.

- le zinc, le cuivre, le plomb et le cadmium dans les solutions.

La métrique normée a été conservée et les quatre premières composantes principales ont été examinées.

Les contributions des axes à l'inertie du nuage sont les suivantes :

- axe 1 36,8%

- axe 2 20,7%

- axe 3 15,5%

- axe 4 10,1%

Les plans formés par les axes 1 et 2 et 1 et 3 représentant respectivement 57,6% et 54,4% de l'inertie totale ont retenu notre attention.

La matrice de corrélation est reportée en annexe. Les forts coefficients de corrélation observés lors de la première analyse en composantes principales entre le cadmium en solution et le fer ou l'aluminium particulaire n'apparaissent plus après l'élimination du point 1 d.

Les variables les mieux représentées dans le cercle de corrélation correspondant au plan 1,2, figure (II-7), sont :

- le zinc, le fer et l'aluminium dans les particules
- le zinc et le plomb en solution

Il apparaît une distinction assez nette entre les variables fer et aluminium dans les particules et les variables zinc particulaire, zinc et plomb en solution, distinction sans doute attribuable aux origines différentes de ces métaux.

Le plomb, le zinc et le manganèse dans les particules et le plomb, le zinc et le cadmium en solution sont bien représentés dans le cercle de corrélation correspondant au plan 1,3, figure (II-8). L'axe 3 semble opposer la variable cadmium en solution au plomb particulaire.

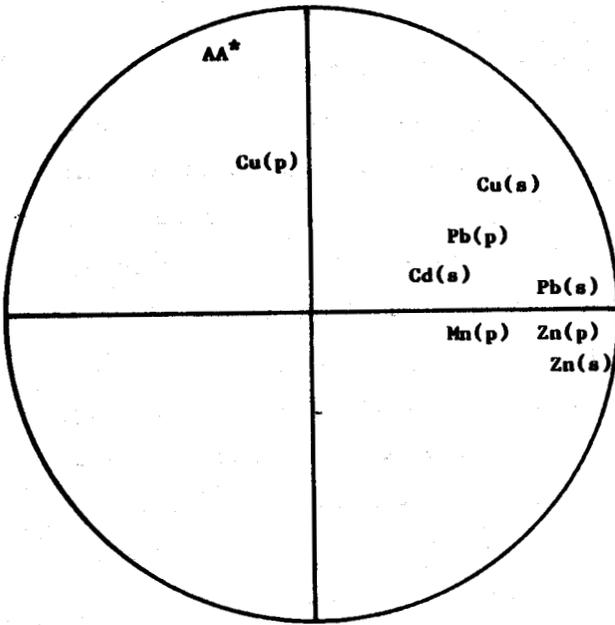
Le cuivre présent dans les particules est mal représenté dans chacun des plans étudiés. Il est cependant assez bien corrélé à l'axe 4. ($R = 0,82$).

La représentation simultanée des individus et des directions des variables dans le plan 1,2, figure (II-9), permet de mettre en évidence les points 9 a et 9 b (prélèvements relatifs à la darse Sarraz - Bournet). Ils sont très proches des directions des variables plomb, zinc en solution et zinc particulaire.

Les autres individus semblent se regrouper par site de prélèvement en faisant apparaître un gradient de contamination métallique croissant de gauche à droite du plan.

La projection sur le plan 1,3, figure (II-10), confirme la particularité des individus 9 a et 9 b, ce qui n'est pas surprenant car ils sont très proches des directions des variables fortement corrélées à l'axe 1.

On retrouve également dans ce plan une tendance au regroupement selon les sites, surtout pour les prélèvements effectués à la sortie de la rade et à la sortie de l'avant port.



*AA \equiv Fe (p) et Al (p)

Figure II-7 : Cercle de corrélation 1,2.

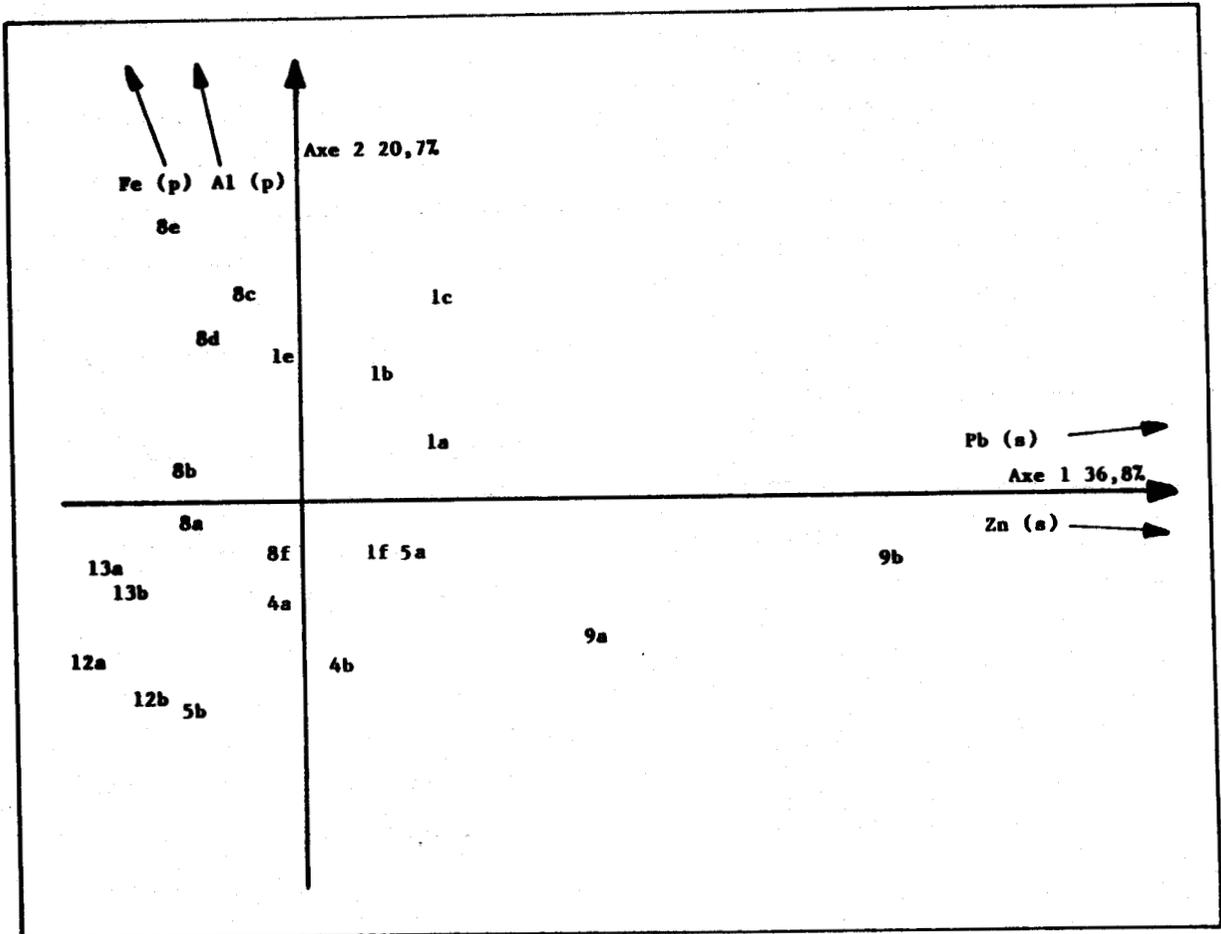
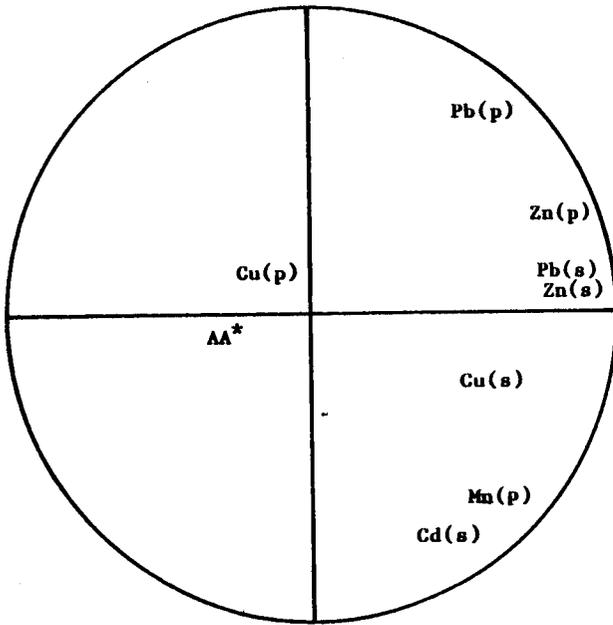


Figure II-9 : Plan 1,2 de l'A.C.P. 10 variables, 22 individus.



*AA \equiv Fe (p) et Al (p)

Figure II-8 : Cercle de corrélation 1,3.

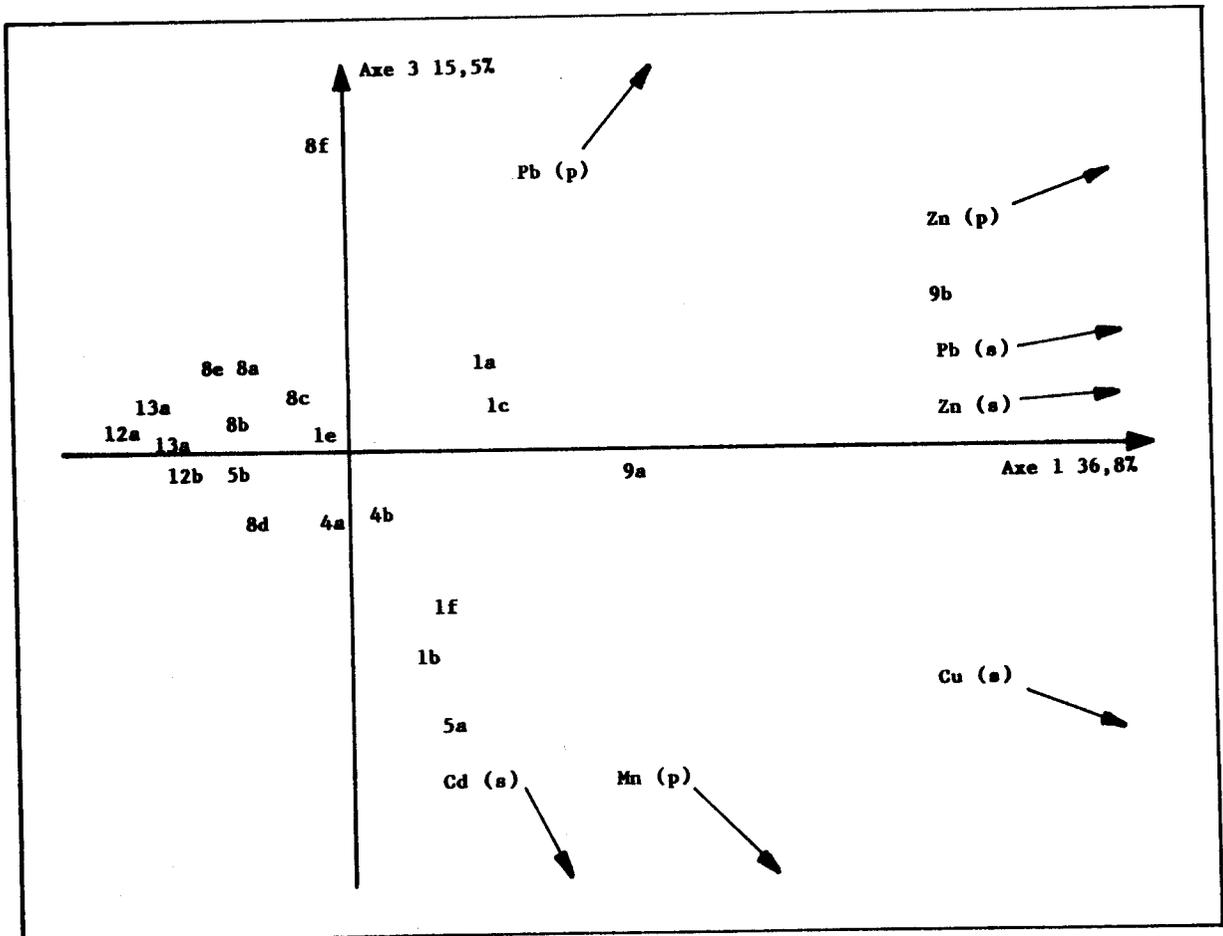


Figure II-10 : Plan 1,3 de l'A.C.P. 10 variables, 22 individus.

Ces observations nous ont incité à utiliser une autre technique d'analyse multidimensionnelle des données : l'analyse factorielle discriminante.

c) Analyse factorielle discriminante

Cette méthode, décrite dans la 1^{ère} partie, permet de mesurer la validité d'une proposition de partition du nuage initial en différents groupes.

Les variables retenues pour cette étude sont au nombre de dix : fer, manganèse, zinc, aluminium, cuivre et plomb sur les particules et zinc, cuivre, cadmium et plomb dans les solutions. Le choix de trois groupes a été fait à priori :

- Groupe 1 : individus relatifs aux prélèvements effectués dans la Liane.
- Groupe 2 : individus relatifs aux prélèvements effectués dans les bassins Loubet et Napoléon et dans la darse Sarraz-Bournet
- Groupe 3 : individus relatifs aux prélèvements effectués à la sortie de l'avant port et à la sortie de la rade.

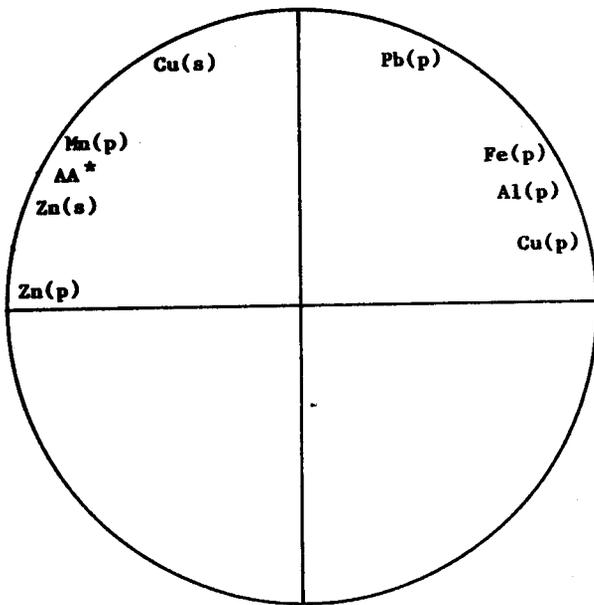
La variable qualitative est bien expliquée par les dix variables quantitatives puisque le pourcentage d'individus bien classés est de 95% (seul l'individu 8 a est mal classé).

Les 3 groupes proposés et les dix variables quantitatives déterminent un plan discriminant dont les deux axes contribuent pour 57,3% et 42,7% à l'inertie totale.

Toutes les variables sont bien représentées sur le cercle de corrélation, figure (II-11).

Les variables cuivre et zinc particulaires sont très bien corrélées à la première composante discriminante. Le plomb particulaire et le cuivre en solution sont eux corrélés à la deuxième composante discriminante. Les autres variables ont un faible pouvoir discriminant.

Dans le plan discriminant, figure (II-12), les groupes 2,1,3 s'échelonnent le long de l'axe 1 qui est bien corrélé à la variable zinc particulaire. C'est par les teneurs en ce métal que les groupes diffèrent le plus, celui de la darse Sarraz-Bournet et des bassins Loubet et Napoléon étant le plus riche.



*AA \equiv Pb (s) et Cd (s)

Figure II-11 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.F.D.

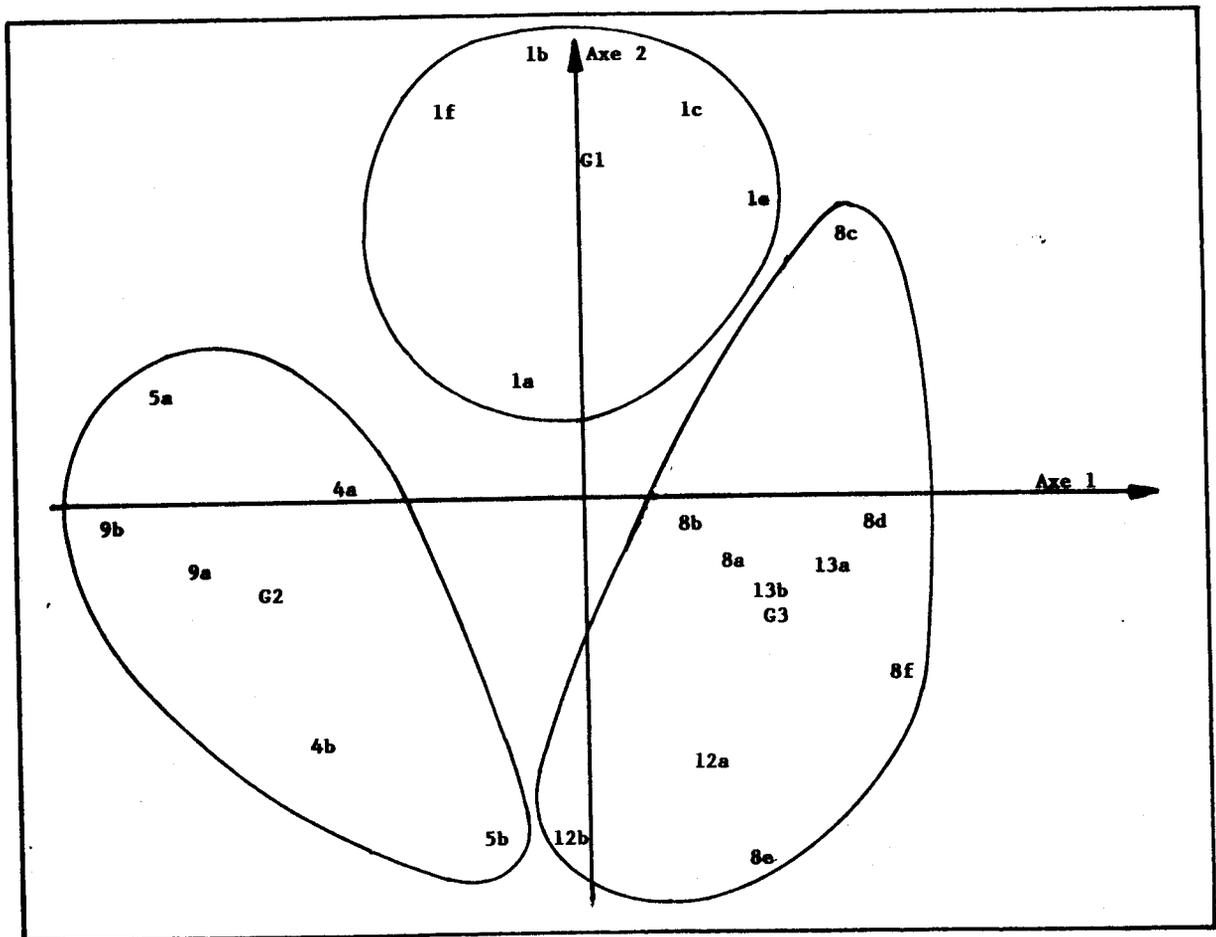


Figure II-12 : Plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 3 groupes, 10 variables, 22 individus.

La deuxième composante discriminante sépare le groupe 1 des deux autres. Elle est assez bien corrélée aux variables plomb particulaire et cuivre en solution.

Le tableau (II-4) contenant les moyennes par groupe confirme ces affirmations.

	Groupe 1 (Liane)	Groupe 2 (Bassins et Darse)	Groupe 3 (Sortie avant Port et Rade)
Fe particulaire	434 (146)	142 (22)	389 (168)
Mn particulaire	36 (22)	37 (10)	12 (5)
Zn particulaire	9,8 (2,5)	15 (9)	7,2 (3,1)
Al particulaire	471 (190)	84 (42)	431 (285)
Cu particulaire	0,97 (0,62)	0,87 (0,71)	0,98 (0,83)
Pb particulaire	2,0 (1,3)	1,5 (1,6)	1,7 (1,6)
Zn solution	29 (5)	38 (34)	7,2 (3,6)
Cu solution	1,7 (0,2)	1,1 (0,7)	0,60 (0,49)
Cd solution	0,14 (0,03)	0,14 (0,05)	0,094 (0,03)
Pb solution	0,57 (0,19)	0,59 (0,43)	0,27 (0,13)

TABLEAU II-4 : Moyennes par groupes exprimées en µg/l.

les valeurs entre parenthèses sont les écarts types

L'individu 8 c, initialement placé dans le groupe 3, a été affecté par le calcul mathématique au groupe 1 en raison de fortes teneurs en plomb particulaire et en cuivre dissous (voir tableaux (II-1) et (II-2)).

La projection simultanée des individus sur le plan 1,3, figure (II-10), obtenue lors de l'analyse en composantes principales précédemment effectuée, nous a incité à affiner la discrimination des différents sites de prélèvements étudiés.

Une deuxième analyse factorielle discriminante a donc été menée en conservant les mêmes variables, mais en proposant cinq groupes qui sont :

- groupe 1 : individus relatifs aux prélèvements effectués dans la Liane
- groupe 2 : individus relatifs aux prélèvements effectués dans le bassin Loubet et Napoléon.
- groupe 3 : individus relatifs aux prélèvements effectués à la sortie de l'avant port.
- groupe 4 : individus relatifs aux prélèvements effectués dans la darse Sarraz-Bournet.
- groupe 5 : individus relatifs aux prélèvements effectués à la sortie de la rade.

Les cinq groupes et les dix variables déterminent quatre composantes discriminantes dont les contributions à l'inertie sont :

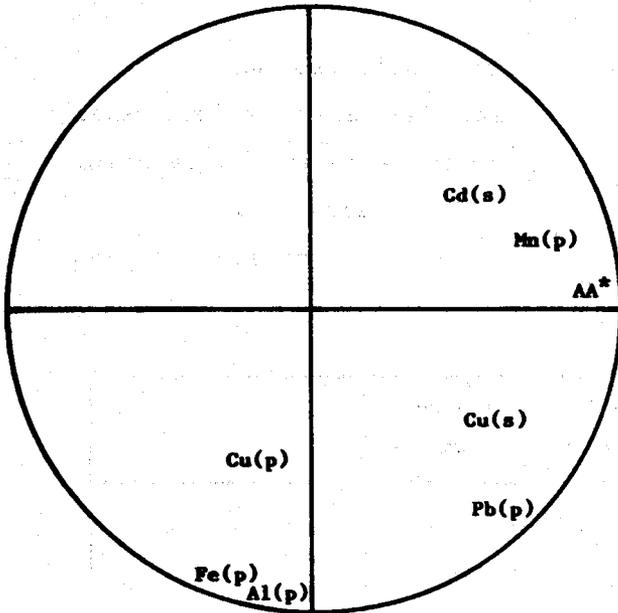
- axe 1 36,8%
- axe 2 30,1%
- axe 3 20,3%
- axe 4 12,8%

Il sera donc intéressant d'étudier les plans discriminants engendrés par l'axe 1 et l'axe 2 (66,9%) et par l'axe 1 et l'axe 3 (57,1%).

La variable qualitative, (choix des groupes) reste bien expliquée par les dix variables quantitatives puisque le pourcentage de bien classés est de 91%.

Sur le cercle de corrélation 1,2, figure (II-13), le zinc, le manganèse sur les particules et le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb en solution sont bien représentés.

Sur le cercle 1,3, figure (II-14), le zinc et le manganèse particulaires, le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb en solution sont bien représentés.



*AA \equiv Zn (p), Zn (s) et Pb (s)

Figure II-13 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.F.D.

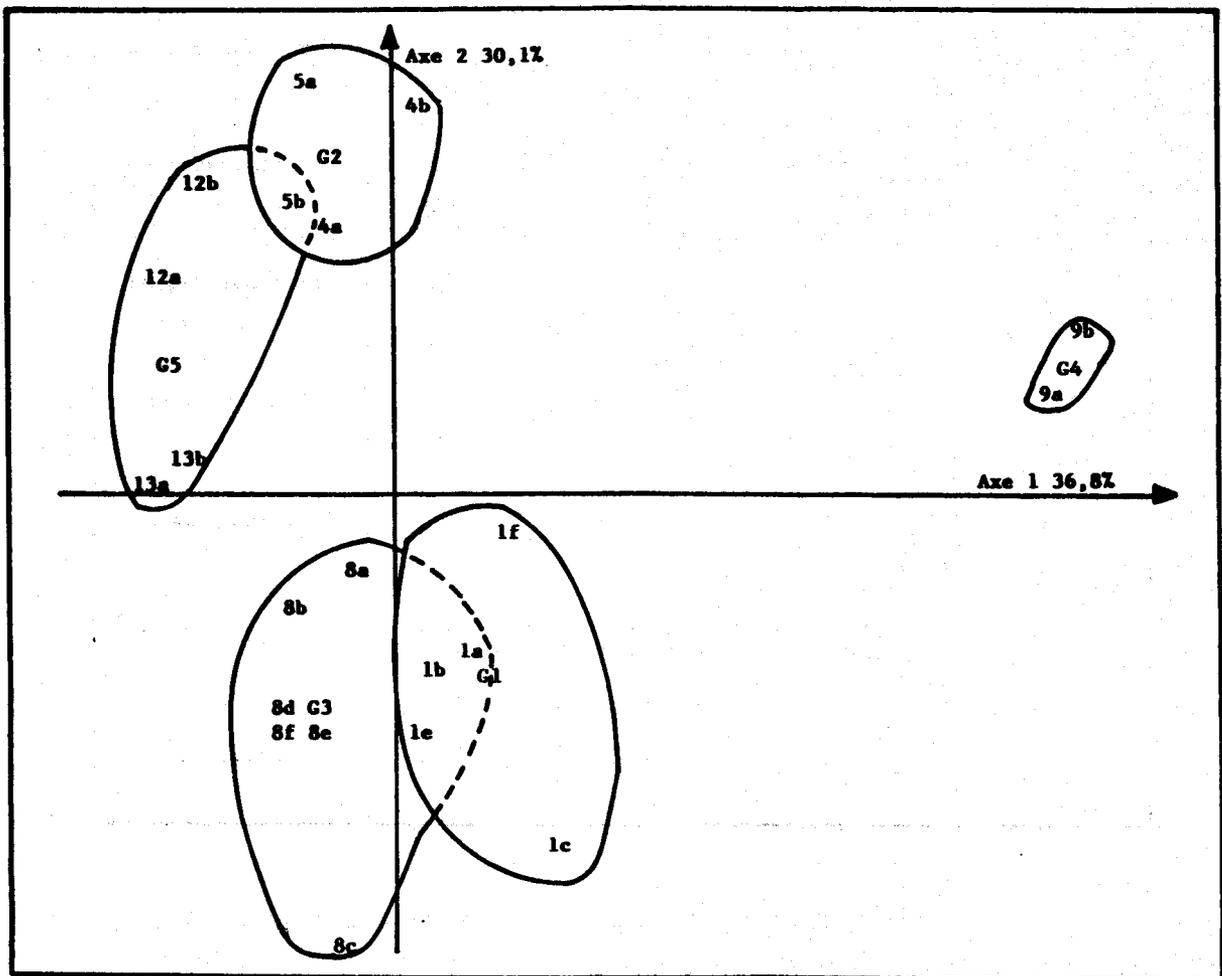
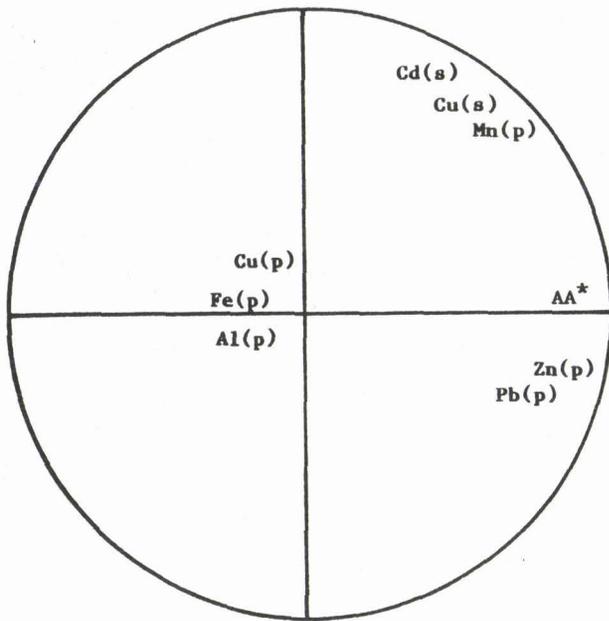


Figure II-15 : Plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 5 groupes, 10 variables, 22 individus.



*AA \equiv Zn (s) et Pb (s)

Figure II-14 : Cercle de corrélation 1,3 de l'A.F.D.

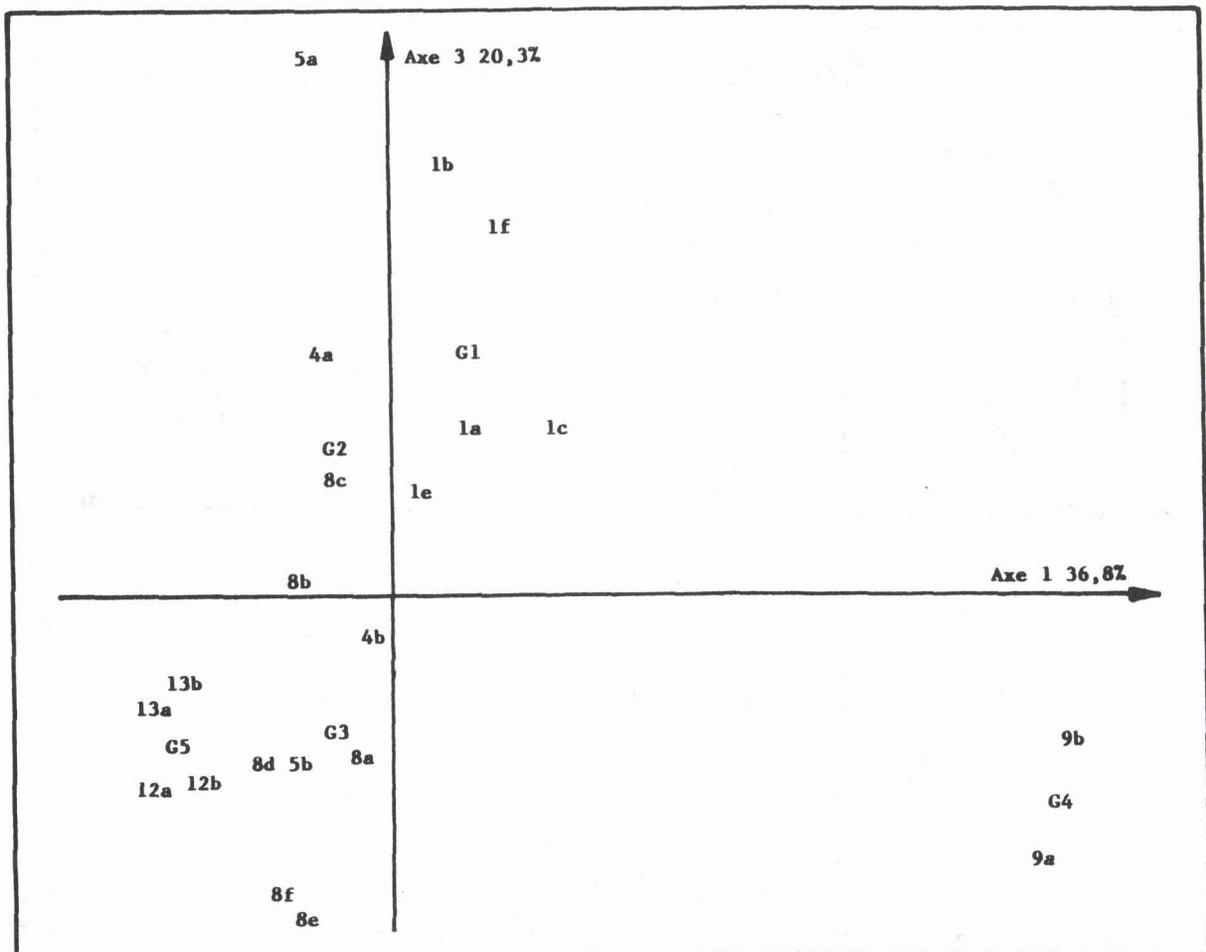


Figure II-16 : Plan discriminant 1,3 de l'A.F.D. 5 groupes, 10 variables, 22 individus.

La première composante discriminante est très corrélée aux variables zinc et plomb en solution et zinc particulaire. (elles correspondent à la première composante principale obtenue lors de l'analyse en composantes principales sur dix variables)

La deuxième composante discriminante est corrélée aux variables fer et aluminium sur les particules.

On retrouve ici la deuxième composante principale de l'analyse en composantes principales précédente.

La troisième composante discriminante est corrélée au cadmium en solution et dans une moindre mesure au cuivre en solution.

Il en résulte donc trois critères de discrimination :

- les teneurs en zinc particulaire et en zinc et plomb en solution.
- les teneurs en fer et en aluminium particulaires.
- et dans une moindre mesure les teneurs en cadmium et en cuivre en solution.

Les autres variables, plomb et manganèse particulaires, jouent un faible rôle dans la discrimination.

Dans le plan discriminant 1,2, fig (II-15), les groupes 5,3,2, 1,4 s'échelonnent le long de l'axe 1.

Le groupe 4, constitué des individus relatifs aux prélèvements effectués dans la darse Sarraz-Bournet, se distingue nettement des autres en raison d'une plus forte charge en zinc et en plomb en solution et en zinc particulaire.

Le groupe le moins contaminé en plomb et en zinc est, comme on pouvait s'y attendre, celui correspondant aux prélèvements réalisés à la sortie de la rade. La première composante discriminante a peu d'incidence sur la séparation des groupes 1,2 et 3.

La projection des centres de gravité des groupes sur la deuxième composante discriminante montre que :

- les groupes 1 et 3 sont les plus riches en fer et en aluminium particulaires.
- le groupe 2 est le moins chargé en ces métaux
- les groupes 4 et 5 ont une certaine analogie.

Le plan discriminant 1,3, figure (II-16), est d'une interprétation plus délicate en raison de la plus faible contribution de la troisième composante discriminante à l'inertie, comme le montre la dispersion des projections des individus sur l'axe 3.

Sur ce plan, les teneurs en cuivre et cadmium dissous permettent de différencier les groupes 1 et 2 des groupes 3,4 et 5. La proximité des projections des centres de gravité de ces trois derniers groupes est à considérer avec précaution, la position du groupe 4 étant trop influencée par ses fortes teneurs en zinc et plomb particulaires.

Les individus 1 a (Groupe 1) et 5 b (Groupe 2) ont été affectés par le calcul mathématique au groupe 3 et au groupe 5 respectivement. Pour le point 1 a, cela s'explique par les faibles teneurs en fer et aluminium particulaires et en zinc en solution.

Le point 5 b est affecté au groupe 5 en raison de ses faibles teneurs en cadmium et cuivre en solution.

L'utilisation conjointe de techniques multidimensionnelles d'analyse de données, telles que l'analyse en composantes principales et l'analyse factorielle discriminante dans l'étude d'un ensemble important de données analytiques, a permis de mettre en évidence, de manière objective, différents critères relatifs à la qualité des eaux étudiées.

d) Discussions

Le tableau (II-5), où figurent les moyennes par groupe des différents éléments analysés, résume bien les principaux résultats obtenus en analyse factorielle discriminante.

Les eaux de la darse Sarraz-Bournet sont les plus chargées en zinc et en plomb particulaires ou dissous.

Les eaux les plus riches en fer et en aluminium proviennent de la Liane et de l'avant port. C'est dans ce dernier site que le cuivre particulaire est le plus abondant.

Le manganèse particulaire et le cadmium en solution ont des teneurs du même ordre de grandeur dans les groupes 1 (Liane), 2 (Bassins), et 4 (darse Sarraz-Bournet). Les sites les plus chargés en métaux lourds sont donc la darse Sarraz-Bournet et la Liane ce qui est explicable par certaines activités anthropiques (rejets urbains, industriels,...). La nature des contaminants apportés par ces rejets doit être spécifique de certains émissaires comme semble le montrer la bonne discrimination obtenue pour ces deux groupes en analyse factorielle discriminante.

Ce point sera abordé plus en détail dans la suite de ce chapitre lors de l'étude des divers émissaires se déversant dans le port.

	Groupe 1 (Liane)	Groupe 2 (Bassins)	Groupe 3 (Avant Port)	Groupe 4 (Barre)	Groupe 5 (Rade)
Pb (p)	434 234 à 2382 (146)	143 106 à 172 (26)	462 170 à 660 (161)	138 134 à 142 (4)	280 140 à 445 (108)
Al (p)	471 167 à 3518 (191)	74 20 à 135 (48)	567 240 à 900 (286)	102 92 à 113 (11)	227 120 à 400 (106)
Zn (p)	9,80 7 à 42 (2,50)	8,80 6 à 14 (2,90)	9,15 6 à 13 (2,07)	27,0 21 à 33 (6,1)	4,18 1,9 à 8,5 (1,66)
Pb (p)	2,0 0,80 à 9,3 (1,3)	0,68 0,5 à 1,0 (0,20)	2,47 1,2 à 6,1 (1,7)	3,2 1,5 à 5,0 (1,8)	0,66 0,16 à 1,4 (0,44)
Cu (p)	0,97 0,25 à 4,4 (0,62)	1,1 0,25 à 2,0 (0,8)	1,4 0,3 à 2,9 (0,8)	0,46 0,20 à 0,73 (0,26)	0,34 0,08 à 0,70 (0,24)
Mn (p)	36 12 à 77 (22)	34 15 à 44 (12)	14 5,3 à 20 (5)	43 39 à 46 (3)	10 4 à 14 (4)
Zn (s)	29 19 à 51 (5)	18 9 à 32 (8)	9,4 6,7 à 15 (3)	80 52 à 109 (29)	4,0 1,6 à 6,1 (1,6)
Pb (s)	0,57 0,32 à 90 (0,19)	0,30 0,19 à 0,50 (0,12)	0,35 0,18 à 0,52 (0,12)	1,18 1,1 à 1,2 (0,05)	0,16 0,14 à 0,18 (0,02)
Cd (s)	0,14 0,10 à 0,52 (0,03)	0,15 0,10 à 0,26 (0,06)	0,09 0,050 à 0,18 (0,04)	0,14 0,12 à 0,15 (0,02)	0,09 0,07 à 0,12 (0,02)
Cu (s)	1,7 1,4 à 2,3 (0,2)	1,0 0,4 à 1,8 (0,5)	0,82 0,37 à 1,80 (0,51)	1,3 0,44 à 2,2 (0,9)	0,26 0,14 à 0,40 (0,10)

TABLEAU II-5: Moyenne par groupe des différentes variables utilisées dans l'A.F.D. La localisation est montrée Fig. (II-1).

(p) = particulaire, µg/l

(s) = solution, µg/l

Entre parenthèses, les écarts types.

Le tableau (II-6) rassemble les teneurs totales en plomb, zinc et cuivre (métaux dosés dans les phases soluble et particulaire) pour les différents groupes.

	Groupe 1 Liane	Groupe 2 Bassins	Groupe 3 Avant Port	Groupe 4 Darse	Groupe 5 Rade
Cu total	2,4 (0,7)	2,1 (1,3)	2,2 (0,9)	1,8 (0,6)	0,60 (0,27)
Pb total	2,6 (1,0)	1,0 (0,2)	2,8 (1,8)	4,4 (1,7)	0,81 (0,45)
Zn total	39 (3)	26 (11)	18 (3)	107 (8)	8,2 (2,6)

TABLEAU II-6 : Concentrations totales (phase soluble + phase particulaire) exprimées en $\mu\text{g/l}$. Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types.

Les eaux provenant de la sortie de la Rade sont les moins contaminées en raison essentiellement de l'effet de dilution dû à l'ouverture sur la mer et de l'absence de sources importantes de pollution localisées dans la rade.

Les concentrations métalliques obtenues dans ce groupe sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la bibliographie, tableau (II-7), pour des zones comparables quant aux activités anthropiques.

Abstraction faite des valeurs élevées données par Holmes dans la baie de Corpus Christi et par Bernhard dans les parties Belges et Allemandes de la Mer du Nord, respectivement pour le zinc ($480 \mu\text{g/l}$) et pour le plomb ($15 \mu\text{g/l}$), les teneurs métalliques trouvées à l'intérieur du port de Boulogne sur Mer sont en général supérieures aux valeurs relevées dans la bibliographie. Ceci est la conséquence de la forte industrialisation du site.

Auteurs	Site	Référence	Pb	Cu	Zn
Balle	Côte Est Angleterre	(II-1)	0,03 à 0,27	0,12 à 0,67	
Mart	Mer du Nord German Bight	(II-2)	0,038 à 0,289	0,104 à 0,536	
Valenta	Estuaire de l'Escaut	(II-3)	0,9 à 1,7	0,66 à 1,45	
Holmes	Corpus Christi Texas	(II-4)			6 dans la baie 480 dans le port
Bernhard	Mer du Nord	(II-5)	0,3 à 15		
Danielsson	Large de la Göta River Suède	(II-6)	0,04 à 0,07	0,40 à 0,55	
Magnusson et Westerlund	au large du Dannemark	(II-7)	0,046 à 0,061	0,33 à 0,51	0,72
Danielsson	Mer de Norvège Océan Atlantique	(II-8)		0,090 0,20	0,130 0,400
Brümann	Atlantique Nord Est Mer du Nord	(II-9)	0,033 0,061		
Patterson	Los Angeles USA	(II-10)	0,230		

TABLEAU II-7 : Concentrations métalliques totales
exprimées en µg/l relevées dans la bibliographie

Le gradient décroissant observé du port vers la rade est dû à l'effet de dilution, mais également à la sédimentation plus ou moins rapide de certaines particules en suspension chargées en métaux lourds. La répartition des métaux entre les phases solubles et particulières influe fortement sur le devenir de ces métaux dans le milieu marin. Il nous a donc semblé intéressant de calculer les rapports : métal dissous sur métal total. Le tableau (II-8) rassemble les moyennes obtenues.

	Liane	Bassins	Avant Port	Darse	Rade
$(Cu)_d/(Cu)_T$	0,67 (0,13)	0,53 (0,10)	0,40 (0,20)	0,65 (0,27)	0,49 (0,21)
$(Pb)_d/(Pb)_T$	0,27 (0,10)	0,31 (0,12)	0,16 (0,09)	0,32 (0,14)	0,26 (0,14)
$(Zn)_d/(Zn)_T$	0,74 (0,10)	0,65 (0,08)	0,50 (0,10)	0,74 (0,03)	0,49 (0,14)

TABLEAU II-8: Moyenne par groupe des rapports métal dissous sur métal total. Entre parenthèses, les écarts types.

Le plomb possède une forte affinité pour la phase particulaire tandis que le cuivre et le zinc se retrouvent en général majoritairement dans la phase soluble. Les plus faibles rapports cuivre dissous sur cuivre total et plomb dissous sur plomb total se retrouvent dans le groupe constitué des prélèvements effectués à la sortie de l'avant port.

A titre de comparaison, Boyden (II-11), trouve pour deux estuaires des côtes Anglaises des rapports de l'ordre de 0,4 à 0,6 pour le cuivre et de 0,4 pour le plomb dans des eaux ayant une salinité de 28 à 34‰ (gamme de salinité observée dans nos sites de prélèvement) et signale la prédominance du zinc dans la phase soluble. Valenta (II-3)

mentionne des valeurs allant de 0,44 à 0,79 pour les rapports cuivre dissous sur cuivre total et des valeurs de 0,023 à 0,12 pour le plomb dans l'estuaire de l'Escaut pour des salinités variant de 15 à 25 ‰.

Une valeur élevée du rapport métal dissous sur métal total est en faveur du transport du métal par la phase dissoute, par contre une faible valeur de ce rapport montre une tendance marquée à la sédimentation. Ainsi le cuivre et le zinc devraient être plus facilement éliminés du port lors des cycles de marées alors que le plomb devrait sédimenter pour une part importante.

L'étude de la qualité des sédiments dans le site portuaire de Boulogne sur Mer permettra de confirmer ces hypothèses.

Afin de mieux appréhender la "constitution intime" des particules, les concentrations métalliques particulières ont été exprimées par rapport à la masse de matière en suspension correspondante. Les valeurs moyennes obtenues pour les cinq groupes sont rassemblées dans le tableau (II-9).

Les particules prélevées dans la Darse Sarraz-Bournet sont de loin les plus riches en plomb et en zinc.

A l'exception des teneurs en aluminium trouvées dans le groupe 2 (Bassins), on observe là encore dans la constitution des particules, une charge métallique décroissant vers le large. Le mélange des particules portuaires avec d'autres d'origine marine de composition différente est à l'origine de ce phénomène comme le montre une étude granulométrique en cours faite par Skiker (II-12). En effet, l'examen de la répartition statistique des tailles des particules présentes dans un prélèvement effectué au point 12 (figure II-17 a) révèle une grande disparité granulométrique, ce qui est en faveur de l'existence d'un mélange complexe de particules d'origines variées, les grosses particules ayant en général une origine marine comme le montre l'étude effectuée, figure (II-17 b) le même jour au large de l'entrée du port (au large de la Basure de Baas).

Afin de pousser plus avant la discussion sur les teneurs métalliques respectives des particules provenant des différents sites, il est nécessaire de s'affranchir de l'aspect granulométrique. Le fer a été choisi comme élément normalisateur en raison de son engagement en presque totalité dans des phases non réactives (II-13).

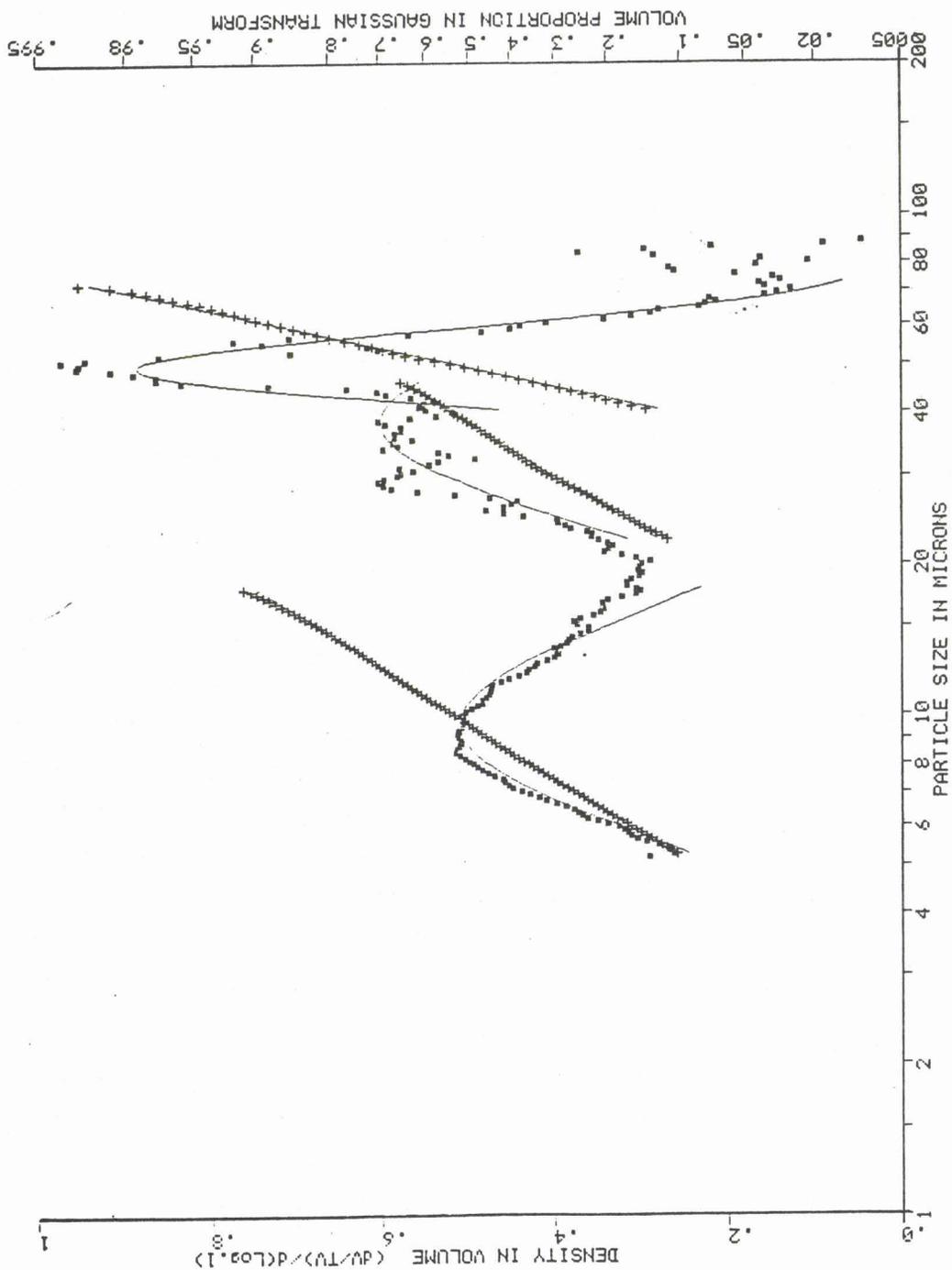


FIGURE II-17 a : Répartition des tailles granulométriques des particules prélevées dans la rade de Boulogne. D'après (II-12).

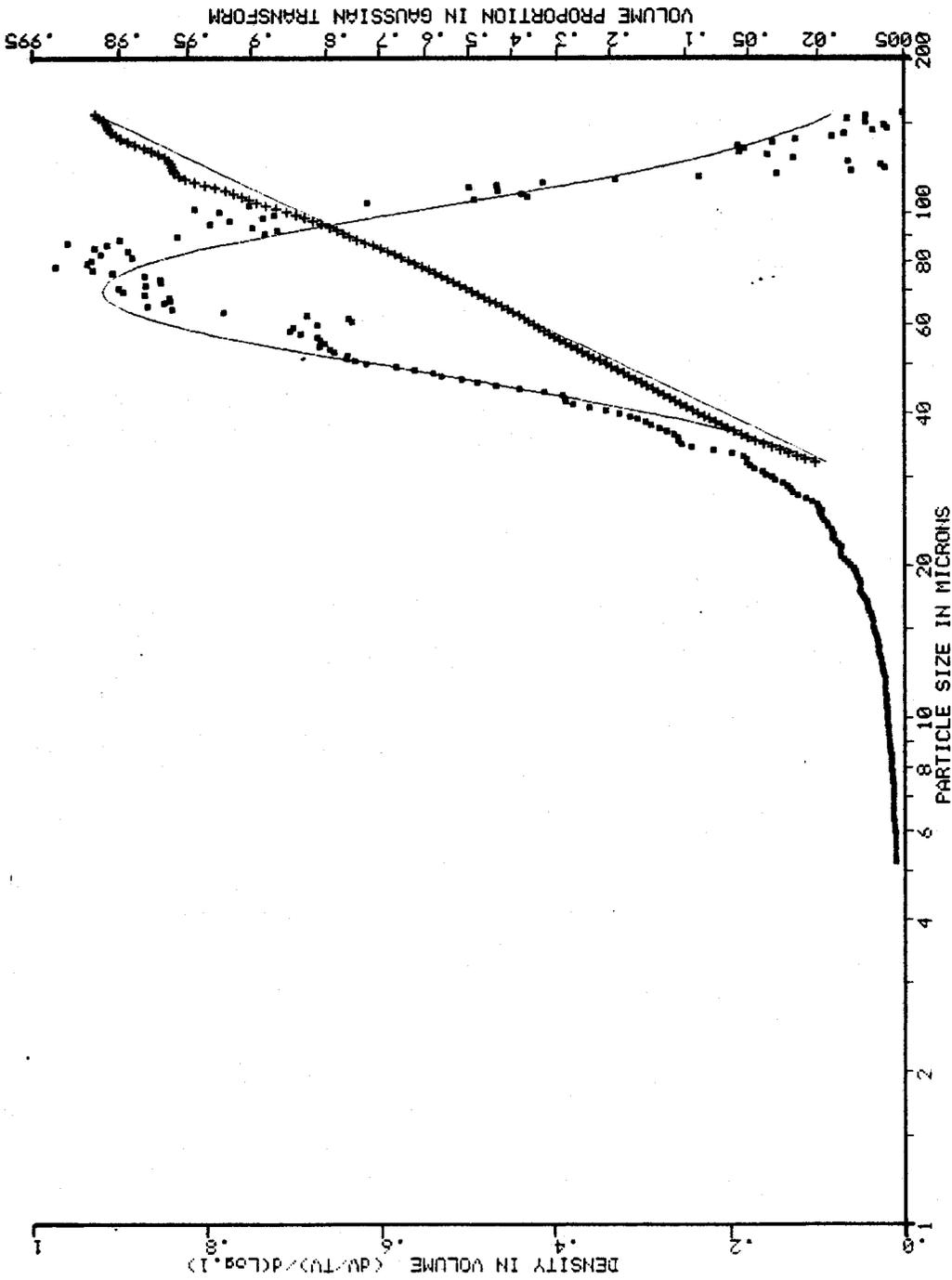


FIGURE II-17 b : Répartition des tailles granulométriques des particules prélevées au large de la Bassure de Baas. D'après (II-12).

	Groupe 1 Liane	Groupe 2 Bassins	Groupe 3 Avant Port	Groupe 4 Darse	Groupe 5 Rade
Fe	50700 (37000) 9100 à 111000	23000 (17000) 6000 à 50000	20500 (8000) 9000 à 30000	15700 (260) 15400 à 16000	13100 (4100) 7000 à 16900
Mn	5400 (5800) 800 à 15000	6100 (5500) 1600 à 15000	640 (340) 274 à 1250	4800 (170) 4700 à 5000	510 (207) 200 à 780
Zn	1000 (570) 330 à 1900	1200 (700) 540 à 2420	430 (160) 147 à 620	3100 (840) 2260 à 3940	190 (52) 110 à 250
Al	55000 (45000) 9500 à 136000	7500 (2800) 4800 à 12000	23000 (9400) 12300 à 37000	11700 (1800) 9910 à 13400	11600 (7400) 9600 à 24000
Cu	73 (28) 41 à 115	261 (310) 15 à 780	68 (35) 5,3 à 121	52 (28) 24 à 79	15,5 (8,9) 3,9 à 26
Pb	154 (68) 95 à 281	100 (58) 29 à 177	112 (95) 33 à 320	380 (220) 160 à 600	34,4 (28,5) 7,6 à 82

TABLEAU II-9 : Moyennes des concentrations particulières exprimées en µg/g de matière de sèche, par les 5 groupes. Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Le tableau (II-10) donne les valeurs moyennes des rapports métal sur fer particulaire pour les cinq groupes ainsi que quelques résultats relevés dans la bibliographie.

Les particules en suspension analysées dans le groupe 2 et surtout dans le groupe 4 sont les plus enrichies en métaux lourds. Celles des groupes 3 et 5 se situent dans les limites supérieures des données bibliographiques. Les particules de la Liane sont plus contaminées en manganèse, zinc et plomb que celles de la moyenne des fleuves mondiaux. (le site de la Liane sera étudié plus en détail par la suite).

Sites	Mn/Fe	Zn/Fe	Cu/Fe	Pb/Fe	Référence
Groupe 1 Liane	106	20	1,4	3,0	
Groupe 2 Bassins	265	52	11	4,4	
Groupe 3 Sortie Avant Port	31	21	3,3	5,5	Nos résultats
Groupe 4 Darse	300	197	3,3	24	
Groupe 5 Sortie rade	39	15	1,2	2,6	
Fleuves moyennes mondiales	22	5,2	2,1	2,1	
Océan: Estimation	17,3 7,2	14 16	5,1 42		Martin, Meybeck (II-14)
Argiles: Fonds Océan	100	2,0	3,3	1,7	
Puget Sound U.S.A	138	11	3,3	5,5	Feely (II-15)
2 affluents de la Cheseapeake Bay U.S.A	121	9,9	2,3		Delfino (II-16)

TABLEAU II-10 : Rapports métal particulaire sur fer particulaire : valeurs moyennes par groupes et valeurs calculées dans la bibliographie, multipliées par mille.

Si l'origine des fortes teneurs en manganèse surtout dans les groupes 2 (Bassins) et 4 (darse Sarraz-Bournet) ne semble pas donner lieu à discussion en raison de l'environnement industriel, il n'en est pas de même de celle des autres métaux dans les différents sites.

Dans le but de mieux cerner l'origine des divers contaminants métalliques mis en évidence dans les particules en suspension, nous avons entrepris dans la suite de notre travail, l'étude systématique des principaux rejets effectués dans le port.

II) ETUDE DES PRINCIPAUX REJETS EFFECTUES DANS LE PORT

Dans cette étude, nous n'avons pas cherché à identifier toutes les sources potentielles de contamination du port. Nous avons limité nos investigations aux rejets forcés ayant les plus importants débits. Il n'a donc pas été tenu compte des rejets "sauvages", des apports atmosphériques etc...

Dans ce contexte, la Liane occupe une place particulière en raison, d'une part de son débit important et d'autre part en raison de son rôle de collecteur, joué pour tous les rejets s'y déversant en amont de l'écluse la séparant du port.

L'étude a donc été effectuée en deux temps :

- la Liane
- les émissaires se déversant directement dans le site portuaire.

1) La Liane

a) Campagnes de prélèvements

La Liane est sans aucun doute une source importante de pollution pour le port de Boulogne sur Mer. En effet, de nombreux émissaires collectant des rejets industriels, urbains, pluviaux s'y déversent, comme le souligne la figure (II-18). Le tableau (II-11) regroupe quelques informations concernant les principaux rejets. Ils sont de deux natures : urbains et industriels. La Liane reçoit, en outre, les émissaires des zones industrielles de Boulogne Nord et Sud. Il est donc probable que ce fleuve influe fortement sur la qualité des eaux portuaires. Dans le but d'estimer

n°	Lieu	Nature	Débit par temps sec m ³ /h	Débit lors d'une pluie de 10 mm en ½ h
L 9	Liane Rive droite	Eaux pluviales + réseau unitaire		
L 22	Pont J.J. Rousseau	Eaux pluies + réseau unitaire	100 m ³ /h	5600 m ³ /h
L 24	Station d'épuration	Eaux usées épurées + Outreau Sud et Est	630 m ³ /h	5080 m ³ /h
L 25	Zone industrielle Boulogne Nord	Eaux pluviales + Eaux usées industrielles		1520 m ³ /h
L 26	Zone industrielle Boulogne Sud	Eaux pluviales + Eaux usées industrielles	270 m ³ /h	3650 m ³ /h
L 27	Zone Manihen	Eaux pluviales + Eaux usées	3,2 m ³ /h	
L 28	St Etienne au Mont	Eaux pluviales + Eaux usées	20 m ³ /h	5340 m ³ /h

TABLEAU II-11 : Principaux rejets ayant lieu dans la Liane d'après (II-17). Les principaux émissaires sont identifiés Figure (II-18).

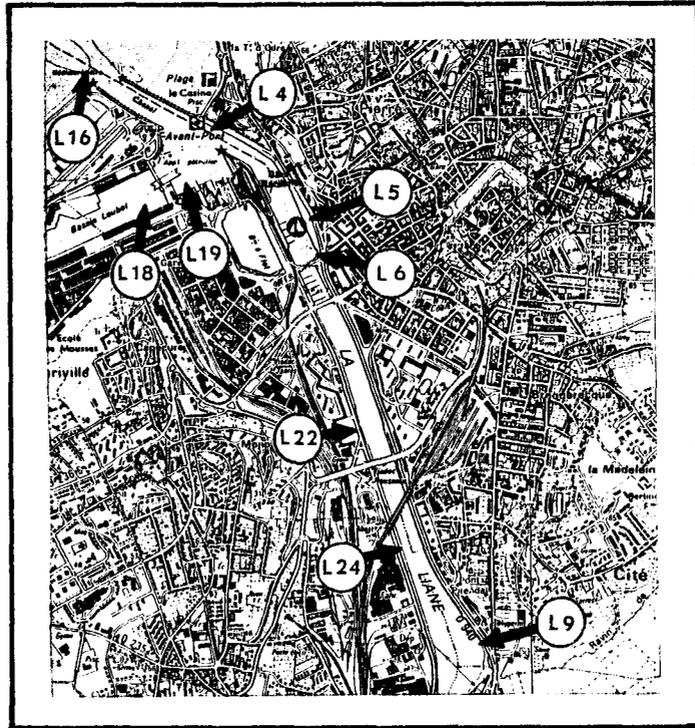


Figure II-18 : Les principaux émissaires se jetant dans la Liane.

la contribution de la Liane à la pollution portuaire, quinze prélèvements ont été effectués au point 1 de Mai 1984 à Mai 1986. Les paramètres étudiés ont été les mêmes que dans le paragraphe précédent, à savoir :

- fer, calcium, manganèse, zinc, aluminium, cuivre, plomb et mercure dans les particules en suspension.
- cuivre, cadmium, plomb, et zinc en solution
- pH

b) Résultats - Discussions

Les résultats analytiques sont donnés dans les tableaux (II-12) et (II-13). Pour les neuf premiers prélèvements (Avril 1984 à Avril 1985), les teneurs en zinc en solution n'ont pas été déterminées. Les six derniers prélèvements (Octobre 1985 à Mai 1986) ont déjà été cités dans le paragraphe précédent.

Prélèvements	Fe	Ca	Mn	Zn	Al	Cu	Pb	Hg
PT 1 30.05.84	615	157	5,4	8,7	1040	0,61	2,30	0,10
PT 1 20.06.84	538	671	81,0	19,0	866	2,53	1,47	0,04
PT 1 11.07.84	460	552	11,9	20,6	195	1,58	2,75	0,10
PT 1 09.08.84	708	435	51,4	11,9	687	1,90	3,50	0,08
PT 1 26.09.84	468	1640	12,1	10,3	573	1,40	1,42	0,08
PT 1 07.12.84	1492	1560	12,7	27,1	3140	4,26	5,80	0,18
PT 1 23.01.85	4860	2103	78,9	41,0	11810	2,86	5,50	0,53
PT 1 20.03.85	849	480	0,27	16,2	1559	2,30	6,68	0,29
PT 1 24.04.85	639	349	12,2	6,2	1037	0,81	1,44	0,13
PT 1 10.10.85	234	134	23,1	14,1	245	2,02	4,02	0,10
PT 1 30.04.86	533	201	74,3	9,5	653	0,55	1,35	0,65
PT 1 05.12.85	526	525	24,8	10,5	633	1,26	2,96	0,08
PT 1 29.01.86	2382	1905	76,8	42,4	3518	4,42	9,26	0,13
PT 1 12.03.86	595	306	11,9	7,9	589	0,76	0,83	0,26
PT 1 06.05.86	283	365	47,3	7,0	233	0,25	0,83	0,06

TABLEAU II-12: Résultats analytiques des campagnes entreprises sur la Liane. Métaux particuliers, en µg/l.

Prélèvements	pH	Zn	Cu	Cd	Pb	MeS	CoP
PT 1 30.05.84	8,0		0,96	0,27	0,63	17,8	2000
PT 1 20.06.84	8,9		2,72	0,007	0,08	19,7	6740
PT 1 11.07.84	8,4		2,80	0,21	0,45	17,1	5510
PT 1 09.08.84	8,2		2,53	0,033	0,58	14,4	2555
PT 1 26.09.84	8,0		0,16	0,080	0,12	19,8	2397
PT 1 07.12.84	8,0		0,33	0,060	0,36	14,4	2290
PT 1 23.01.85	8,4		1,40	0,11	0,26	66,0	6400
PT 1 20.03.85	8,2		1,30	0,10	0,37	11,4	1610
PT 1 24.04.85	8,2		3,71	0,082	0,41	16,2	809
PT 1 10.10.85	8,0	18,9	1,85	0,12	0,63	25,7	5313
PT 1 30.04.85	8,7	29,5	1,40	0,15	0,32	4,8	1291
PT 1 05.12.85	8,7	31,6	1,67	0,19	0,89	31,0	3610
PT 1 29.01.86	8,0	51,3	2,31	0,52	0,55	17,9	1827
PT 1 12.03.86	8,0	34,1	1,79	0,10	0,48	8,8	3520
PT 1 06.05.86	8,4	32,2	1,60	0,14	0,53	5,8	2300

TABLEAU II-13: Résultats analytiques. (Suite)

Métaux en solution, en µg/l,
sauf MeS en mg/l et CoP en µg Ceq/l.

Les résultats obtenus font apparaître principalement pour les éléments majeurs, des valeurs élevées pour certains prélèvements. La figure (II-19) où l'on a reporté les concentrations du fer et de l'aluminium en fonction du temps, met bien en évidence l'existence de maximums correspondant aux périodes d'hiver, maximums imputables à certains effets saisonniers (augmentation du débit du fleuve, lessivages plus importants des sols, etc...).

La matrice des corrélations, tirée des données analytiques, est représentée dans le tableau (A,2) en annexe. Les coefficients de corrélations élevés obtenus entre le fer et l'aluminium (0,99) et la matière en suspension (Fe/MeS : 0,78 ; Al/MeS : 0,83), sont attribuables à la constitution même du matériel en suspension.

Le plomb, le zinc, et le cuivre particulaires sont également fortement corrélés (Pb/Zn : 0,80 ; Pb/Cu : 0,85 ; Zn/Cu : 0,85), ce qui permet d'envisager une origine commune pour ces micropolluants.

Nous avons fait figurer dans le tableau (II-14) nos moyennes

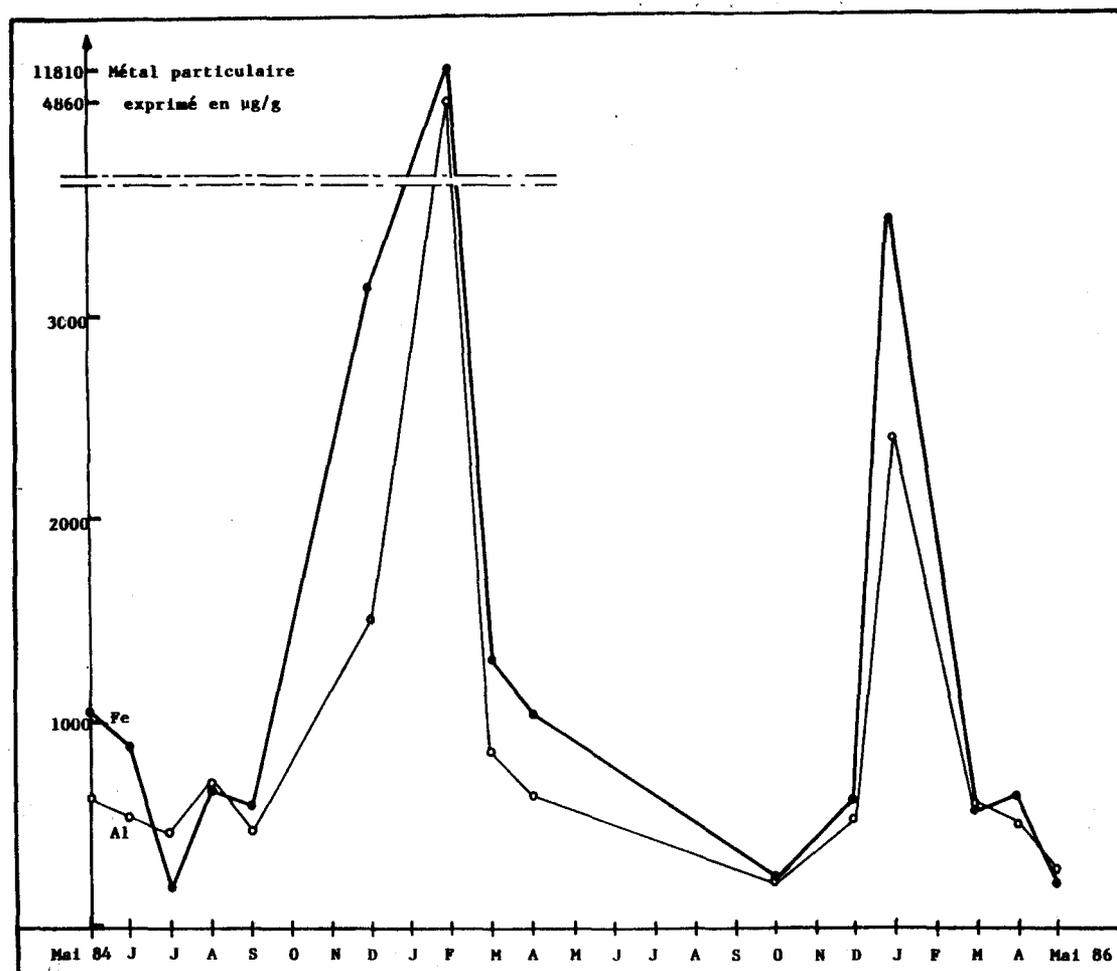


Figure II-19 : Evolution des concentrations en fer et en aluminium particulaire dans les eaux de la Liane en fonction du temps (de Mai 1984 à Mai 1986).

Sites	Cu dissous	Cu total	Pb dissous	Pb total	Zn dissous	Auteurs	Référence
Elbe		3,25 à 11		1,5 à 10		Mart	(II-2)
Weiser		1,3 à 4,7		1,7 à 11			
Estuaire de L'escaut		2,3 à 3,3		3 à 4		Valenta	(II-3)
Blackstone river		8,0				Mills	
Pawtuxet river		8,0				et Quinn	(II-18)
Seine	2,3 à 5,5		0,6 à 1,0			Nganou	(II-19)
Liane	1,8 0,16 à 3,7 (0,9)	3,6 1,6 à 6,7 (1,5)	0,44 0,08 à 0,9 (0,20)	3,8 1,3 à 9,8 (2,5)	29 19 à 51 (5)		nos résultats

TABLEAU II-14: Concentrations moyennes en cuivre, plomb, et en zinc dans la Liane et valeurs extraites de la bibliographie. Les valeurs entre parenthèses sont les écarts types. En µg/l.

obtenues dans la Liane pour les métaux cuivre, plomb, zinc en solution et cuivre, plomb totaux en regard de données bibliographiques. Il ressort de cette comparaison que les eaux de la Liane ont une qualité médiocre, proche de celles d'autres rivières ou fleuves soumis à des impacts anthropiques du même ordre. La même conclusion peut-être faite quant à la nature même des particules en suspension, comme le suggère le tableau (II-15) où l'on a regroupé les concentrations métalliques moyennes particulières obtenues en tenant compte de la masse de matière en suspension.

Sites	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Auteurs	Références
Liane	56000 (36000)	2870 (4000)	1040 (608)	110 (77)	209 (160)	nos résultats	
Escaut			1430	270	400		
Meuse			4030	205	665	Salomons	(II-20)
Rhin			1425	260	455		
Gironde			862	83	144	Jouanneau	(II-21)
Duwamish river	84000	1600	138	41		Feely	(II-15)
Moyenne mondiale	48000	1050	250	100	100	Martin, Meybeck	(II-14)

TABLEAU II-15 : Teneurs en métaux particuliers exprimées en mg/kg de matière en suspension.

Notons, cependant, que les particules véhiculées par la Liane sont près de trois fois plus riches en manganèse que la moyenne mondiale.

La Liane sera donc une source importante de contamination pour le port comme le confirmeront, tout au moins pour certains métaux, les estimations des flux métalliques entrant dans le site portuaire.

2) Emissaires portuaires

a) Emissaires étudiés - Campagnes de prélèvements

Les différents émissaires ayant fait l'objet de prélèvements sont présentés dans la figure (II-20). Deux campagnes ont été réalisées en collaboration avec l'Institut Pasteur de Lille en Octobre 1985 et en Avril 1986. Les deux émissaires situés dans la darse Sarraz-Bournet ont été échantillonnés en Juillet 1986.

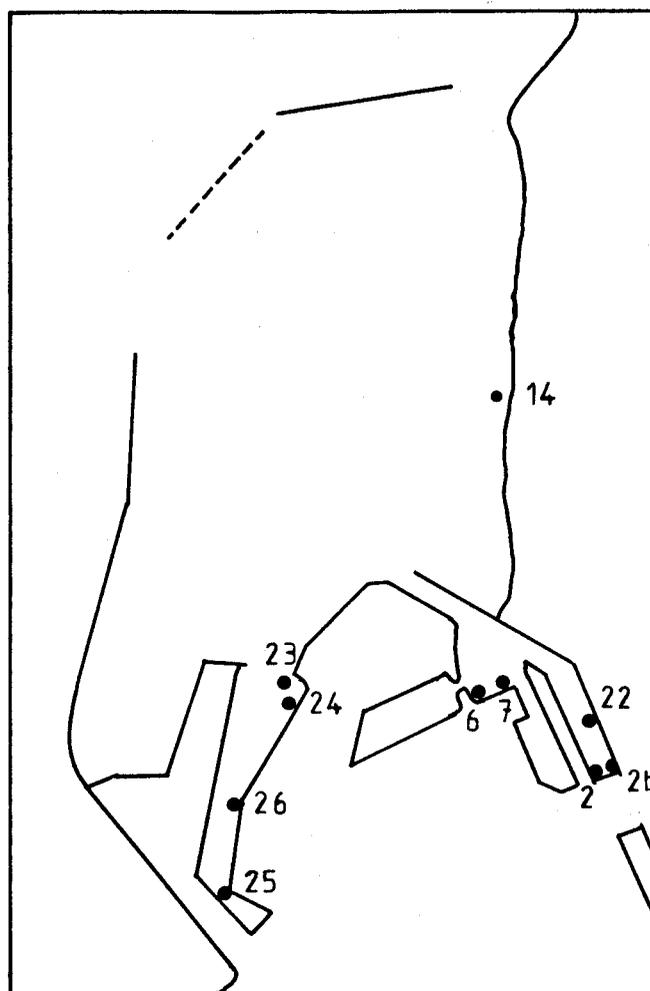


Figure II-20 : Emplacements des différents émissaires échantillonnés.

Les caractéristiques de chaque émissaire sont regroupées dans le tableau (II-16). Les informations relatives aux six premiers points proviennent de la direction départementale de l'équipement du Pas-de-Calais (II-17). Les valeurs des débits sont les moyennes des estimations faites en Octobre 1984 et en Septembre 1985 par l'Agence de l'eau Artois et Picardie (AEAP). Pour l'émissaire n° 7, en partie relié au réseau d'assainissement à la fin de l'année 1984, seule l'estimation de Septembre 1985 a été retenue.

En ce qui concerne les quatre rejets situés dans la darse Sarraz-Bournet, les informations proviennent de la Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche (DRIR). Les émissaires 23 et 26 sont des rejets d'eaux utilisées par la Société Française Paris Outreau (SFPO) pour le lavage des gaz des hauts fourneaux. Les émissaires n° 24 et 25 sont des rejets d'eaux utilisées également par la SFPO pour le refroidissement des hauts fourneaux et des condenseurs de turbines.

Pour ces quatre émissaires, l'eau est initialement pompée dans la rade et utilisée après dégrillage et filtration.

b) Résultats analytiques - Discussions

Les résultats analytiques sont rassemblés dans le tableau (A,3) donné en annexe. En fonction des conditions particulières observées lors des prélèvements (faible salinité, turbidité, charge en matière organique...), la plupart des échantillons ont été acidifiés sur le site en vue de leurs analyses ultérieures. Les échantillons salins ont subi le traitement habituel déjà décrit.

Les métaux fer, manganèse, zinc, aluminium, cuivre, cadmium plomb et mercure ont été dosés dans l'eau brute pour les échantillons acidifiés. Pour les autres, de plus forte salinité, les moyennes figurant dans le tableau (II-17) ont été obtenues à partir des teneurs trouvées dans les phases soluble et particulaire. Les valeurs retenues pour les points 25 et 26 qui n'ont pas fait l'objet de prélèvement et pour les points 23 et 24 qui ont fait l'objet d'un prélèvement unique, tiennent compte des résultats déjà trouvés par l'Institut Pasteur de Lille à l'occasion de la campagne Hydrobios III (II-22) et par la DRIR dans le cadre de l'autosurveillance des industriels.

Les teneurs métalliques totales moyennes obtenues sur les deux campagnes sont regroupées dans le tableau (II-17).

Point	lieu du rejet	Nature théorique	Débit estimé m ³ /h	Date de prélèvements	Observations
2	Pont de l'entente cordiale	eaux pluviales réseau unitaire	200	10/10/85 30/04/86	
2 b	Pont de l'entente cordiale	eaux pluviales réseau unitaire	115	10/10/85 30/04/86	
6	Ecluse Loubet	eaux pluviales eaux usées industrielles	18	10/10/85 30/04/86	
7	Capitainerie	eaux pluviales eaux usées industrielles	10	10/10/85 30/04/86	prélèvements effectués au voisinage de basse mer
14	Rade	effluents épurés	60	10/10/85 30/04/86	
22	Ancien Vivier	eaux pluviales réseau unitaire	0,5	30/04/86 06/05/86	
23	Darse	lavage des gaz (SFPO)	750	16/07/86	Usine 3
24	Darse	circuit de refroidissement (SFPO)	3000 à 5500	16/07/86	Usine 3
25	Darse	circuit de refroidissement (SFPO)	2500 à 6000		Usine 2 pas de prélèvements
26	Darse	lavage des gaz (SFPO)	150		Usine 2

TABLEAU II-16 : Caractéristiques des émissaires se déversant
dans le port de Boulogne sur Mer.

	Fe	Mn	Zn	Al	Cu	Cd	Pb	Hg
2	990 (620)	47 (25)	151 (110)	1160 (1100)	8,0 (1,8)	3,3 (1,1)	14,1 (0,1)	0,31 (0,20)
2b	680 (150)	155 (41)	109 (56)	1800 (1250)	39 (21)	0,29 (0,10)	11 (6)	0,87 (0,61)
6	1040 (190)	508 (28)	312 (2)	1150 (620)	24 (20)	0,43 (0,30)	15 (7)	0,85 (0,74)
7	2900 (210)	445 (40)	225 (80)	2560 (180)	14 (7)	4,9 (0,2)	33 (19)	0,19 (0,01)
14	760 (200)	125 (105)	48 (23)	1280 (830)	5,1 (2,3)	0,31 (0,27)	14 (5)	0,10 (0,03)
22	1987 (480)	256 (8)	407 (240)	2900 (88)	35 (11)	9,1 (3,1)	105 (33)	0,36 (0,20)
23	720	2460 (890)	1850 (1300)	260	54,3 (49)	5,2 (3,8)	140 (170)	0,52 (0,48)
24	222	155	42 (15)	120	44 (29)	<1	4,1 (1,6)	0,27 (0,29)
25			49 (15)		62 (17)	<1	11 (13)	<0,10
26	730 (86)	2875 (440)	968 (1500)		90 (70)	8,3 (6,0)	83 (130)	0,3 (0,3)

TABLEAU II-17 : Moyenne des concentrations totales dans les émissaires en µg/l. Entre parenthèses, les écarts types.

Les émissaires n° 23 et n° 26 se déversant dans la darse Sarraz-Bournet sont les plus riches en manganèse, zinc et cuivre. Le rejet n° 22 présente les plus fortes concentrations en cadmium et en plomb.

Les eaux se déversant dans le site portuaire par l'intermédiaire des différents émissaires étudiés sont donc très chargées en métaux lourds. Nous donnons, à titre de comparaison, les teneurs métalliques moyennes relevées dans la bibliographie, relatives à des rivières polluées et non polluées dans le tableau (II-18).

	Rivière non polluée	Mississippi (II-25)	Rhin (II-26)
Al	64 (II-27)		56
Cd	0,02 (II-28)	0,1	5,5
Cu	1 (II-29)	2	34
Fe	55 (II-27)	5	35
Hg	0,01 (II-30)	0,1	0,65
Mn	6 (II-27)	10	5,2
Pb	0,2 (II-31)	0,2	57
Zn	0,5 (II-32)	10	330

TABLEAU II-18 : Exemples de concentration métallique dans les eaux de rivières. Teneurs exprimées en $\mu\text{g/l}$ d'après Salomons et Förstner (II-24)

La connaissance du débit des différents émissaires prend donc ici, toute son importance. En effet, l'étude de l'impact de tels rejets sur la qualité des eaux portuaires ne peut être faite qu'en terme de flux métalliques. C'est ce que nous nous proposons d'effectuer dans le paragraphe suivant.

3) Estimation des flux de métaux entrant dans le port

a) Méthode de calcul

Il est possible d'estimer les flux de métaux entrant dans le port de Boulogne sur Mer par les différents émissaires (y compris la Liane) en multipliant la valeur de la concentration totale métallique moyenne par la valeur du débit moyen.

Afin de tenir compte de la qualité initiale des eaux utilisées dans les circuits de lavage des gaz de la SFPO (eaux pompées dans la rade), nous avons retranché aux moyennes obtenues pour les points 23 et 26, les valeurs trouvées dans les circuits d'eaux de refroidissement (point 24 et 25).

Le calcul des flux de métaux apportés par la Liane a été effectué en utilisant comme débit la valeur de $12600 \text{ m}^3/\text{h}$, estimation faite par le Service Hydrologique Centralisateur (SHC). L'étude des phases dissoute et particulaire dans les prélèvements relatifs à la Liane permet de scinder le flux total de métaux entrant en deux composantes. L'une particulaire, l'autre sous forme dissoute. Les valeurs moyennes utilisées pour le calcul des flux de la Liane sont données dans le tableau (A,4) en annexe.

b) Résultats - Discussions

Le tableau (II-19) regroupe ces flux estimés en kg/an. Les valeurs sont toutefois à considérer avec précaution en raison des incertitudes sur les estimations des débits d'une part, et de la trop faible représentativité de certains prélèvements d'autre part.

Les émissaires 23 et 26, situés dans la darse Sarraz-Bournet, sont les principaux responsables des apports en manganèse, cadmium, zinc et plomb. Ces deux derniers métaux ont déjà été mis en relief dans ce site lors de l'analyse factorielle discriminante portant sur la qualité des eaux. (paragraphe I).

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Hg	Cd
liane							
Dissous		8060	3200	200	49		16,5
Particulaire	111700	3860	1770	202	370	21	15,5*
Total	(111700)	11920	4970	402	419	(21)	32*
Darse							
23	3280	16200	11880	64	890	1,6	34
26	700	3780	1210	37	95	3	11
Total	3980	19980	13090	101	985	4,6	45
Port							
2	1700	83	260	14	25	0,5	6
2 b	1050	160	110	39	11	0,9	0,3
6	165	140	49	3,8	2,4	0,05	0,07
7	256	39	19	1,2	2,9	0,02	0,44
14	400	66	25	2,7	7,0	0,05	0,2
22	8,7	1,1	1,8	0,02	0,060	0,0016	0,002
Total	3580	489	465	61	48,4	1,5	7,0
Total Général	119260	32390	18500	564	1450	27	84
% Liane	94%	37%	27%	71%	29%	77%	38%
% Darse	3%	61%	71%	18%	68%	17%	54%
% Port	3%	2%	2%	11%	3%	6%	8%

TABLEAU II-19: Calcul des flux de métaux amenés dans le port de Boulogne par les émissaires et la Liane. En kg/an.

* concentrations déterminées par (II-23).

La Liane est la principale source de fer, de cuivre et de mercure. Les grandes quantités de matériel particulaire charriées par ce fleuve expliquent le flux important de fer, ce métal entrant dans la constitution des particules.

Les flux particuliers apportés par la Liane peuvent-être comparés à ceux trouvés par Salomons (II-20) pour différents fleuves se jetant dans la Mer du Nord (tableau (II-20)).

Fleuve	débit 10 ⁹ m ³ /s	Mes 10 ⁶ tonne /an	Cu (p) tonne /an	Zn (p) tonne /an	Pb (p) tonne /an	Références
Escaut	3,2	1	270	1430	400	Salomons (II-20)
Meuse	10,3	0,7	144	2821	466	
Rhin	69,4	3,4	884	4845	1547	
Ems	3,2	0,07	6	41	6	
Weser	11	0,37				
Elbe	22,5	0,80	288	2000	208	
Liane	0,11	0,0021	0,21	1,8	0,37	nos résultats

TABLEAU II-20 : Flux de métaux particuliers amenés à la mer du Nord par différents fleuves.

La Liane est tout à fait comparable à l'Ems quant à la qualité des eaux.

Les rejets 2 à 22 ne représentent en général qu'une faible part des apports métalliques. Leur contribution la plus importante concerne le cuivre (11%).

L'Institut Pasteur de Lille (II-23) a effectué le même type de calcul de flux métallique entrant dans le port de Calais. Il est intéressant de mettre en regard les résultats (tableau (II-21)) en données brutes.

	Fe	Mn	Cd	Zn	Cu	Pb
Calais	108400	19100	80	333300	2450	2210
Boulogne	119260	32290	84	18500	564	1450

TABLEAU II-21 : Flux de métaux totaux en kg/an entrant dans les ports de Boulogne sur Mer et de Calais

Si l'on se base sur le flux trouvé pour le fer (même ordre de grandeur), on peut en première approximation comparer directement les valeurs calculées. Les flux de zinc, de cuivre, et de plomb sont supérieurs dans le port de Calais. Par contre, le port de Boulogne se révèle, ici aussi, très riche en manganèse.

L'estimation des différents flux entrant dans le port, même si elle est par trop approximative, permet cependant de mettre en évidence trois points :

- Les émissaires n° 2 à 22 participent pour très peu à la pollution métallique du port. Il faut cependant signaler qu'ils contribuent à près de 60% à la contamination bactérienne (II-23).

- La Liane est la principale source de fer, de cuivre, et de mercure.
- Les rejets effectués dans la darse Sarraz-Bournet (n° 23 et 26) sont les principaux responsables des apports en zinc, en plomb, et en manganèse.

Comme nous l'avons déjà signalé, les rejets étudiés ne sont pas les seules sources de contamination des eaux portuaires. Il en existe bien d'autres, telles que les rejets directs non contrôlés, à partir des bateaux transitant par le port, ou assurant le transport de divers matières premières comme les minerais... etc. Il nous a paru judicieux d'étudier les sédiments portuaires afin de profiter pour l'étude de la contamination, de leur "effet de mémoire". Cette étude de la "qualité des sédiments" est également dictée par les risques de contamination du milieu marin proche encourus lors des clapages réguliers effectués au large du port après chaque campagne de dragage.

III) ETUDE DES SEDIMENTS

Ce paragraphe a pour but d'une part d'évaluer la qualité des sédiments du complexe portuaire de Boulogne sur Mer et d'autre part de chiffrer les quantités de métaux introduites dans l'environnement marin lors du rejet en mer des boues draguées dans le port.

1) Qualité des sédiments

a) Campagne de prélèvements - Métaux analysés

Les prélèvements ont été réalisés le 10/10/85 en collaboration avec l'Institut Pasteur de Lille. La figure (II-21) indique les différents sites échantillonnés. Les prélèvements ont été effectués soit à pied à l'aide d'une benne légère de type Eckman, soit à partir du zodiac des services Maritimes du port de Boulogne à l'aide d'une drague à main équipée d'un pot en polyéthylène. Dans tous les cas, c'est la couche superficielle qui a été prélevée (< 10 cm).

Le tableau (II-22) rassemble les conditions de prélèvements.

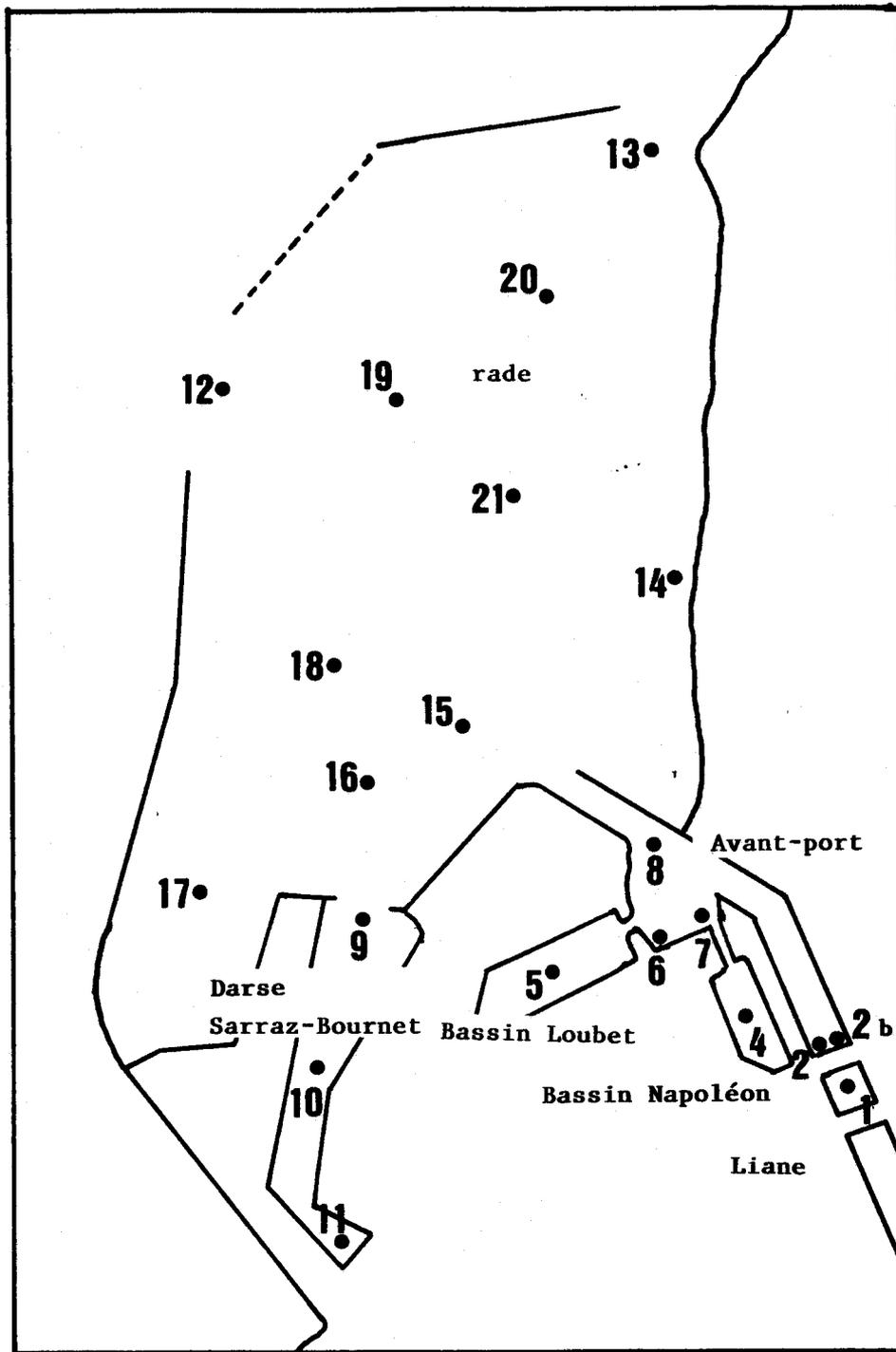


Figure II-21 : Emplacements des points de prélèvements des sédiments.

Point	Localisation	Observation
1	Liane	
2	Port de marée - zone de l'émissaire n° 172	
6	Avant port - zone de l'émissaire n° 200	
7	Avant port - zone de l'émissaire n° 199	1 "coup de benne"
11	Darse Sarraz bournet - zone des émissaires n° 275 et 276	
14	Port - zone de l'émissaire n° 162	
8	Avant port	
9	Sortie Darse Sarraz Bournet	
10	Darse Sarraz Bournet	
12	Chenal Darse Sarraz Bournet	
16	Chenal Darse Sarraz-Bournet	5 à 10 "coups de benne"
18	Chenal Darse Sarraz-Bournet	
15	Chenal extérieur	
13	Rade - zone de la brèche Nord	
19	Rade	
20	Rade	
21	Rade	
17	Rade	
4	Bassin Napoléon	échantillon moyen
5	Bassin Loubet	5 "coups de benne"

TABLEAU II-22 : Conditions de prélèvement des sédiments

Les sédiments recueillis ont été analysés par l'Institut Pasteur de Lille. Les concentrations en fer, manganèse, cuivre, cadmium, plomb, chrome, nickel et zinc ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme après minéralisation des échantillons par un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique de qualité suprapur. Le dosage du mercure a été réalisé par absorption atomique en vapeur froide après réduction par SnCl_2 , l'échantillon ayant été auparavant digéré à froid pendant quinze heures par un mélange à volumes égaux de HNO_3 (14 N) / H_2SO_4 (36 N) / KMnO_4 (6%).

Le potentiel d'oxydo-réduction a également été mesuré immédiatement après le prélèvement.

Une étude du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a été effectuée sur un échantillon provenant de la rade.

Les résultats analytiques sont rassemblés en annexe dans le tableau (A, 5).

Les méthodes d'analyses multidimensionnelles des données ont également été utilisées pour l'interprétation objective des résultats obtenus.

b) Analyses multidimensionnelles des données

Une première analyse en composantes principales a été menée sur les vingt et un prélèvements et les neuf métaux analysés. Nous n'avons pas intégré ici la variable "potentiel d'oxydo-réduction", celle-ci représentant plutôt un critère qualitatif en raison de la difficulté de la mesure d'un potentiel dans un tel milieu.

L'analyse en composantes principales a été effectuée en métrique normée et le nuage initial a été examiné sur les trois premières composantes principales.

La matrice des corrélations est reportée en annexe dans le tableau (A, 6).

Les 3 axes étudiés ont pour contribution à l'inertie totale du nuage :

- axe 1 : 65,1%
- axe 2 : 14,5%
- axe 3 : 11,1%

Les deux plans engendrés par les axes 1 et 2 et les axes 1 et 3 (79,6% et 76,7% respectivement) seront donc étudiés.

Le cercle de corrélation du plan 1, 2, figure (II-22), montre que toutes les variables sont bien représentées dans le plan. La première composante principale est fortement corrélée aux métaux nickel, cuivre, zinc, plomb et fer.

La deuxième composante principale résulte de l'opposition entre les variables chrome et mercure, mais représente une faible contribution à l'inertie du nuage (14,5%).

Les variables sont moins bien représentées sur le cercle de corrélation du plan 1, 3, figure (II-23).

La troisième composante principale résulte de l'opposition entre le mercure et les métaux cuivre, nickel et manganèse.

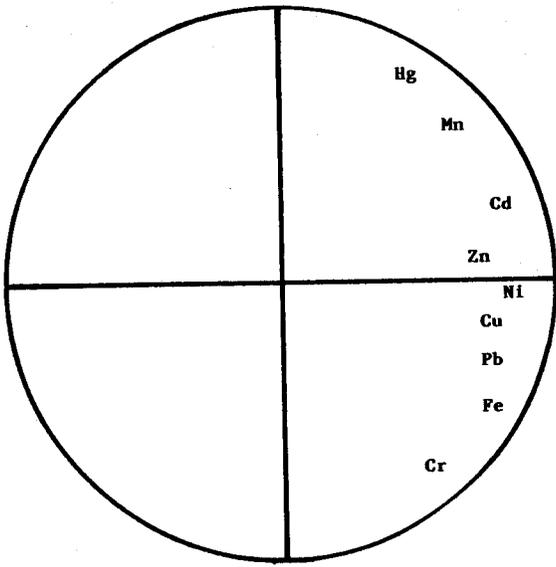


Figure 11-22 : Cercle de corrélation
1,2 de l'A.C.P.

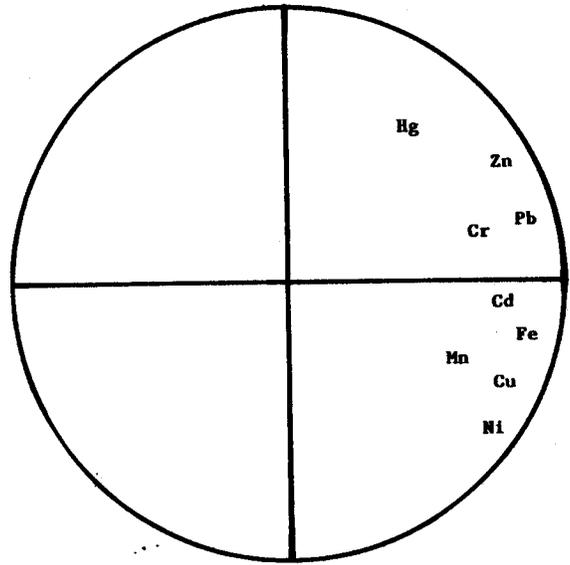


Figure 11-23 : Cercle de corrélation
1,3 de l'A.C.P.

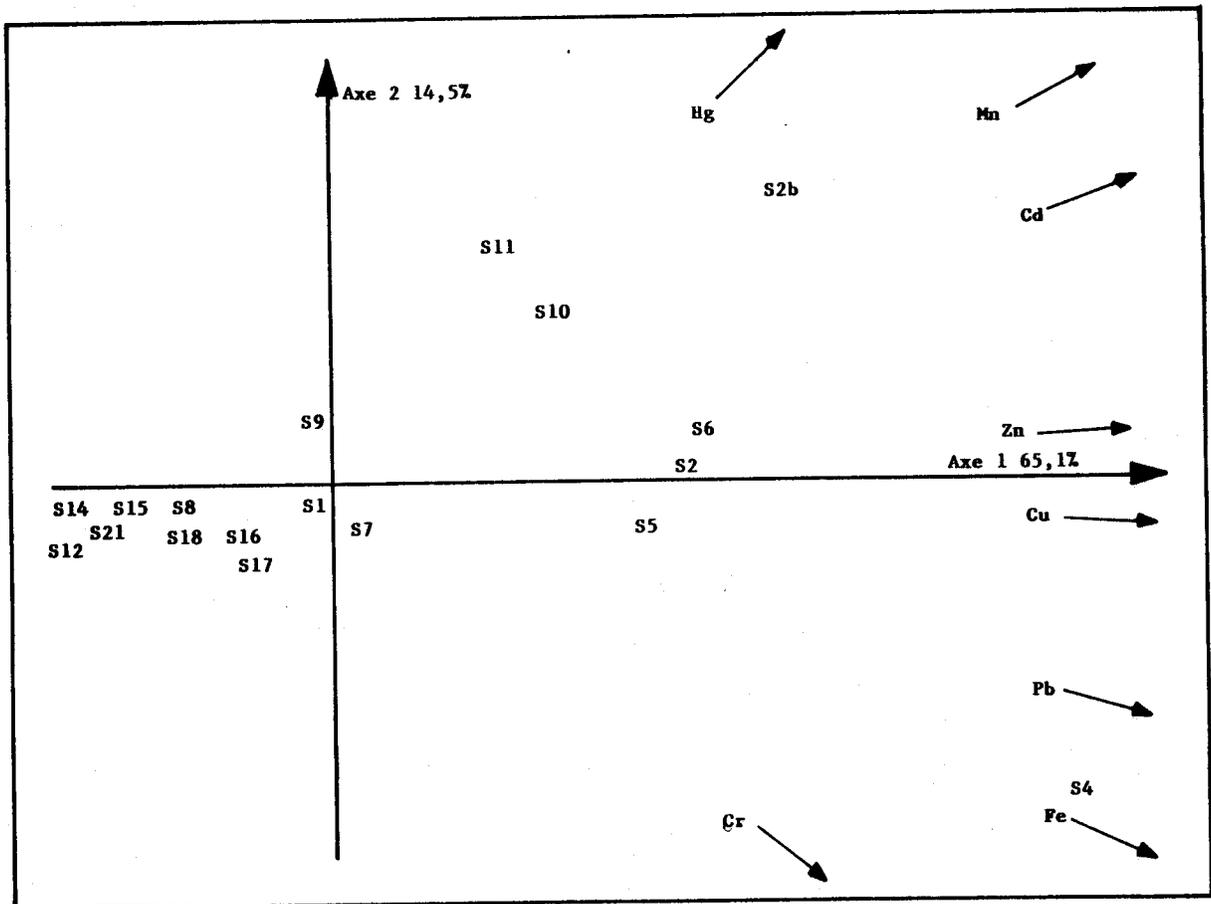


Figure 11-24 : Plan 1,2 de l'A.C.P. 9 variables, 22 individus.

L'examen de la représentation simultanée des projections des individus et des directions des variables sur le plan 1, 2, figure (II-24), fait apparaître un regroupement des points S8, S12 à S21 à l'opposé des directions des variables en raison de faibles teneurs métalliques.

Les individus S10 et S11 (prélèvements de la darse Sarraz-Bournet) se rapprochent de la direction de la variable mercure. Les sédiments S2 à S6 (avant port) sont les plus pollués. Les prélèvements S1, S7 et S9 sont mal représentés sur ce plan.

L'étude du plan 1, 3 apporte peu de renseignements supplémentaires. Il est représenté en annexe figure (A,1). Cette analyse en composantes principales permet donc de mettre en évidence une différence marquée dans les teneurs en métaux des différents échantillons de sédiments prélevés.

Nous avons effectué une analyse factorielle discriminante afin de mieux connaître les caractéristiques de ces sédiments. (Fig. (II-27)).

Quatre groupes ont été proposés :

- groupe 1 : individus relatifs aux sédiments prélevés dans l'avant port et dans la Liane (S1 à S7).
- groupe 2 : individus relatifs aux sédiments prélevés dans la darse Sarraz-Bournet (S9 à S11).
- groupe 3 : individus relatifs aux sédiments prélevés dans la partie Sud de la rade (S8 et S15 à S18).
- groupe 4 : individus relatifs aux sédiments prélevés dans la partie Nord de la rade (S12 à S14 et S19 à S21).

Les quatre groupes et les 9 variables déterminent trois composantes discriminantes. Les contributions à l'inertie des trois axes sont :

- axe 1 : 44,7%
- axe 2 : 41,9%
- axe 3 : 13,4%

Le choix des groupes (variable qualitative) est très bien expliqué par les neuf variables quantitatives puisque le pourcentage de bien classés est de 95,2%.

L'individu S1 (sédiment de la Liane), attribué par le calcul mathématique au groupe 3 (partie Sud de la rade), est le seul mal classé.

Toutes les variables sont bien représentées sur le cercle de corrélation du plan 1, 2. (figure (II-25)). La première composante discriminante est fortement corrélée au fer, nickel, plomb et zinc, et un

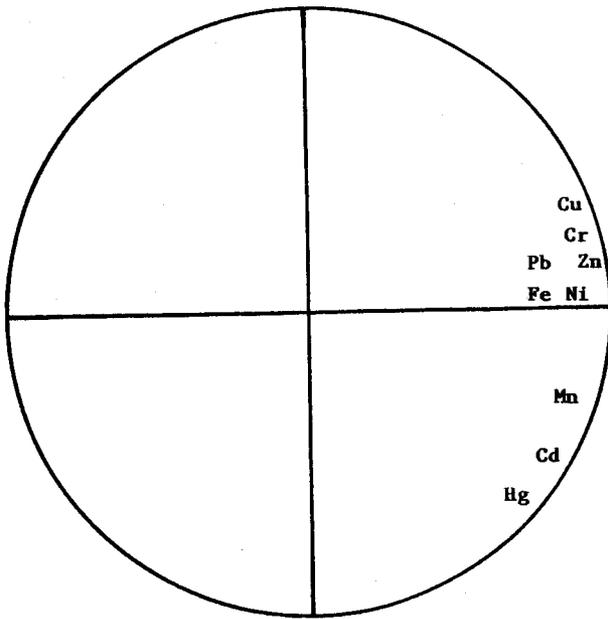


Figure II-25 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.F.D.

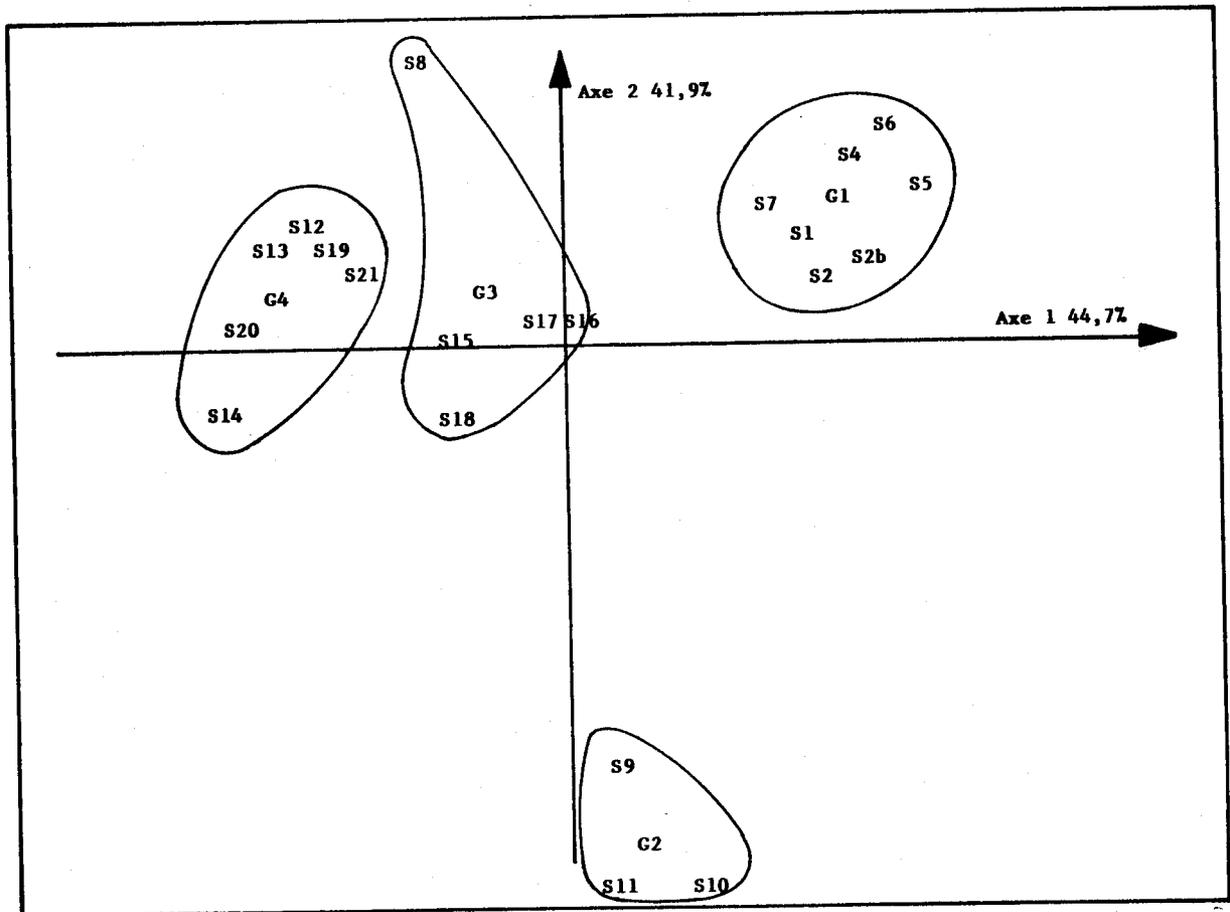


Figure II-27 : Plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 4 groupes, 9 variables, 22 individus.

peu moins au cuivre et au chrome.

Les variables les mieux corrélées à la deuxième composante discriminante sont le mercure et le cadmium. Le manganèse a un faible pouvoir discriminant.

Sur le cercle de corrélation 1, 3, figure (II-26), le Hg et le Cd sont mal représentés. La troisième composante discriminante ne représente en fait que 13,4% de l'inertie initiale, cette faible contribution rend l'étude du plan 1, 3 (figure II-28) peu intéressante si ce n'est pour mettre en évidence la situation particulière du sédiment S1 (Liane).

Dans le plan discriminant 1, 2, figure (II-27), les groupes 4, 3, 2, 1 s'échelonnent le long de l'axe 1. Les sédiments de l'avant port sont donc les plus riches en fer, en nickel, en zinc, en plomb, viennent ensuite les groupes 2, 3 et 4.

Le rôle de la deuxième composante discriminante est d'une interprétation plus délicate. En effet, les centres de gravités des groupes 3 et 4 sont très peu corrélés à l'axe 2 (leurs cosinus carrés sont égaux à 0,059 et 0,047 respectivement soit des angles de 76° et 77° avec l'axe 2). La projection de ces deux points sur ce plan n'est donc pas très bonne. La discussion de la position des groupes 3 et 4 par rapport à l'axe 2 ne peut pas avoir lieu de manière rigoureuse. La seule information valable donnée par cet axe est la séparation du groupe de l'avant port (Groupe 1) de celui de la darse Sarraz-Bournet (Groupe 2), ce dernier étant plus riche en mercure et en cadmium.

c) Discussion

L'analyse factorielle discriminante confirme donc la validité de la répartition des sédiments en quatre groupes et permet de plus d'en distinguer les caractéristiques. Ainsi :

- Les sédiments de l'avant port sont très riches en métaux avec une prédominance du cuivre, du plomb, du zinc, du chrome et du fer.
- Les sédiments de la darse Sarraz-Bournet ont des concentrations équivalentes à celles de l'avant port en ce qui concerne le manganèse, mais des concentrations en cadmium et en mercure plus importantes.

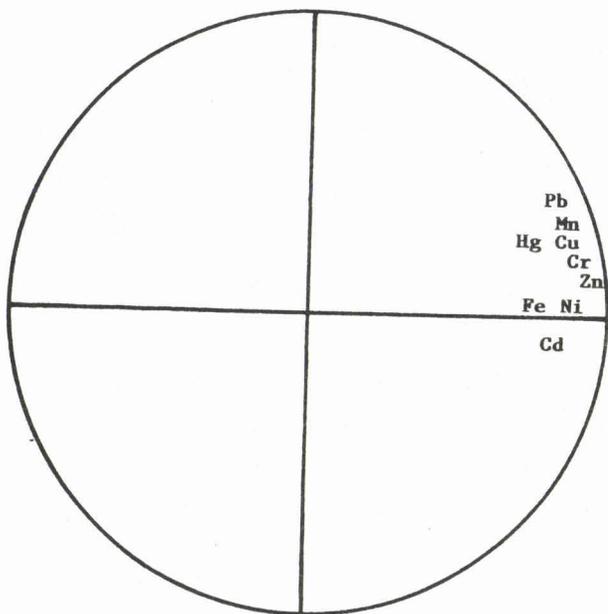


Figure II-26 : Cercle de corrélation 1,3 de l'A.F.D.

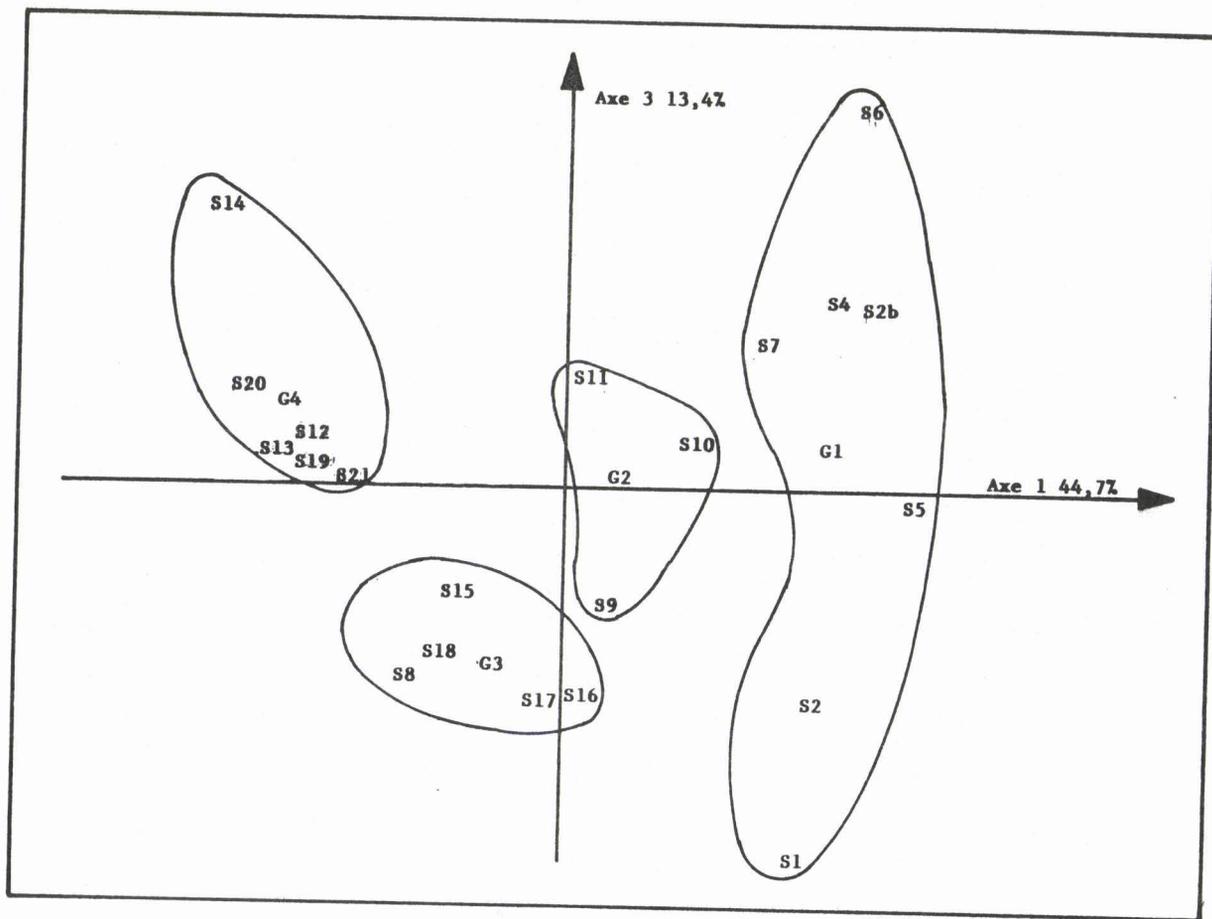


Figure II-28 : Plan discriminant 1,3 de l'A.F.D. 4 groupes, 9 variables, 22 individus.

- Les sédiments de la partie Sud de la rade ont des teneurs métalliques intermédiaires entre celles de l'avant port et de la partie Nord de la rade.
- Les sédiments de la partie Nord de la rade sont les moins contaminés.

Ces conclusions sont confirmées par des valeurs figurant dans le tableau (II-23), où l'on a reporté les moyennes par groupes ainsi que les valeurs moyennes des rapports Métal/Fer. Il apparaît, à la vue de ce tableau, que les concentrations métalliques des groupes 1 (avant port) et 2 (darse Sarraz-Bournet) sont de loin les plus élevées.

Un fort gradient décroissant est observé du fond du port à la partie Nord de la rade. Les influences de la darse Sarraz-Bournet et de l'avant port sont donc sensibles dans la partie Sud de la rade.

Les concentrations en fer varient beaucoup entre le groupe de l'avant port et le groupe de la partie Nord de la rade, ce qui démontre un changement important dans la nature des sédiments correspondants.

L'aspect des sédiments prélevés dans les différentes parties du port est d'ailleurs révélateur de ces variations de composition. En effet, les échantillons provenant de l'avant port se présentent sous forme de vases noires, dégageant une odeur nauséabonde caractéristique d'un milieu riche en sulfure, tandis que les sédiments prélevés à la sortie de la rade présentent une fraction sableuse importante. Une étude sédimentologique, menée par Dewez (II-33), sur les sédiments du port de Boulogne sur Mer a d'ailleurs montré que les pourcentages de fraction fine s'échelonnent de 95% dans l'avant port à 65% à la sortie de la rade. En revanche, les cortèges argileux (fraction $< 2 \mu\text{m}$) sont les mêmes dans tout le port, condition favorable à l'utilisation d'une normalisation.

Les résultats obtenus ont donc été normalisés en prenant le fer comme élément de référence (tableau (II-23)). Les sédiments les plus enrichis en métaux se trouvent dans l'avant port et dans la darse Sarraz-Bournet. Le gradient décroissant du port vers le large est toujours visible pour le zinc, le nickel et le cuivre. Il est moins marqué pour le plomb, le manganèse et le cadmium au niveau des groupes 3 et 4 (parties Sud et Nord de la rade). L'évolution des teneurs en chrome et en mercure est plus complexe.

Le comportement des métaux lourds dans les sédiments est expliqué, tout au moins en partie, par les propriétés oxydo-réductrices du milieu. Delabre (II-34), a en effet montré que dans un milieu réducteur,

	Groupe 1 Avant Port	Groupe 2 Darse	Groupe 3 Rade Sud	Groupe 4 Rade Nord
Fe	13600 (6000)	8116 (940)	5430 (2400)	1675 (80)
Mn	1950 (1200) <i>143</i>	1920 (1050) <i>237</i>	218 (88) <i>40</i>	62 (23) <i>37</i>
Zn	745 (560) <i>55</i>	316 (120) <i>39</i>	141 (150) <i>26</i>	12 (3) <i>7,2</i>
Cr	48 (51) <i>3,5</i>	19 (7) <i>2,3</i>	11,1 (5,7) <i>2,0</i>	4,3 (1,6) <i>2,6</i>
Ni	17,6 (6,0) <i>1,3</i>	8,9 (3,8) <i>1,1</i>	5,0 (1,8) <i>0,92</i>	0,27 (0,21) <i>0,16</i>
Cu	143 (63) <i>10</i>	39 (21) <i>4,8</i>	9,8 (3,2) <i>1,8</i>	0,48 (0,28) <i>0,29</i>
Cd	1,25 (0,26) <i>0,092</i>	1,67 (0,03) <i>0,21</i>	0,63 (0,22) <i>0,12</i>	0,15 (0,05) <i>0,090</i>
Pb	354 (293) <i>26</i>	158 (63) <i>19</i>	26,4 (13,6) <i>4,9</i>	7,5 (2,0) <i>4,5</i>
Hg	0,74 (0,74) <i>0,054</i>	1,24 (0,34) <i>0,15</i>	0,16 (0,06) <i>0,029</i>	0,08 (0,08) <i>0,048</i>

TABLEAU II-23: Moyennes par groupe des teneurs métalliques relevées dans les sédiments du port de Boulogne. Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Le rapport métal sur fer est indiqué en italique en ‰.

Le zinc et le cadmium, par exemple, sont prédominants dans la fraction dite "liée aux oxydes de fer et de manganèse", tandis que dans un milieu oxydant, c'est la fraction "carbonate + échangeable à pH 5" qui est prépondérante. Les changements de conditions oxydo-réductrices peuvent ainsi provoquer des variations importantes dans la répartition des métaux dans les différentes fractions du sédiment, allant même dans certains cas jusqu'à une remise en solution qui peut-être facilitée par la formation de complexes solubles (par exemple $(CdCl_4^{2-})$) ou par la modification des équilibres calcocarboniques (II-35).

Förstner, (II-36), souligne que le passage de conditions réductrices à des conditions oxydantes augmente la mobilité des éléments mercure, zinc, plomb, cuivre et cadmium tandis que les métaux fer et manganèse sont peu mobiles sous des conditions oxydantes.

Nos mesures de potentiel d'oxydo-réduction figurent dans le tableau (A, 5). Les plus faibles valeurs ont été mesurées dans l'avant port et dans la darse Sarraz-Bournet (à l'exception du point n° 11). Le caractère réducteur marqué de ces sédiments explique leur forte capacité de piégeage des métaux lourds, excepté fer et manganèse. De plus, les mesures de potentiel effectuées dans les sédiments prélevés dans la rade (points 12, 13, 19 et 20) révèlent une nette diminution du caractère réducteur, condition favorable au relargage des métaux. Nos mesures de potentiels sont donc en bon accord avec les résultats de la normalisation.

En effet, le fort gradient décroissant observé pour les métaux cuivre et zinc peut s'expliquer par leurs piégeages sous forme de sulfure ou par la matière organique dans les sédiments de la rade Sud, milieu réducteur. Les valeurs des rapports manganèse sur fer qui sont du même ordre de grandeur dans les groupes 3 et 4 (rade Sud et rade Nord) peut également s'expliquer par l'inertie de ce métal vis à vis des conditions oxydo-réductrices.

Le plomb, dont les valeurs normalisées sont également du même ordre de grandeur dans les deux derniers groupes, semble suivre un comportement identique au manganèse.

Il faut cependant noter que la dilution par des particules marines peut aussi influencer sur la composition des sédiments.

Afin de mieux évaluer la qualité des sédiments du port de Boulogne-sur-Mer, il nous a paru indispensable de les comparer à celles de sédiments considérés comme non pollués. Le tableau (II-24) regroupe quelques données bibliographiques ainsi que les rapports métal sur fer.

	Cd	Cu	Mn	Pb	Mn	Cr	Zn	Hg	Fe	Référence
Shale	0,20	45	68	20	850	90	95	0,4	47200	Turekian
Standard	<i>0,0042</i>	<i>0,95</i>	<i>1,4</i>	<i>0,42</i>	<i>18</i>	<i>1,9</i>	<i>2,0</i>	<i>0,0085</i>		(II- 50)
Sédiments calcaires	0,03	5,1	7	5,7	620	11	20	0,16	17000	Bowen
	<i>0,0018</i>	<i>0,30</i>	<i>0,41</i>	<i>0,33</i>	<i>36</i>	<i>0,85</i>	<i>1,2</i>	<i>0,0094</i>		(II- 51)
Sédiments Sableux	0,05	30	9	10	460	35	30	0,29	29000	
	<i>0,0017</i>	<i>1,0</i>	<i>0,31</i>	<i>0,34</i>	<i>16</i>	<i>1,2</i>	<i>1,0</i>	<i>0,010</i>		
Sédiments d'âge pré industriels	0,30	51	46	30					32300	Forstner
	<i>0,010</i>	<i>1,6</i>	<i>1,4</i>	<i>0,78</i>						(II- 24)
Sols	0,60	25	34	29					32000	" "
	<i>0,019</i>	<i>0,78</i>	<i>1,1</i>	<i>0,91</i>						
Groupe 1	1,25	143	17,6	354	1950	48	745	0,74	13600	
	<i>0,092</i>	<i>10</i>	<i>1,3</i>	<i>26</i>	<i>143</i>	<i>3,5</i>	<i>55</i>	<i>0,054</i>		
Groupe 2	1,67	39	8,9	158	1920	19	316	1,24	8116	
	<i>0,21</i>	<i>4,8</i>	<i>1,1</i>	<i>19,5</i>	<i>237</i>	<i>23</i>	<i>38</i>	<i>0,15</i>		nos résultats
Groupe 3	0,63	9,8	5,0	26,4	218	11,1	141	0,16	5430	
	<i>0,12</i>	<i>1,8</i>	<i>0,92</i>	<i>4,9</i>	<i>40</i>	<i>2,0</i>	<i>26</i>	<i>0,029</i>		
Groupe 4	0,15	0,48	0,27	7,5	62	4,3	12	0,08	1675	
	<i>0,090</i>	<i>0,29</i>	<i>0,16</i>	<i>4,5</i>	<i>37</i>	<i>2,6</i>	<i>7,2</i>	<i>0,048</i>		

TABLEAU II-24: Teneurs métalliques de sédiments extraites de la bibliographie et moyennes par groupes des résultats dans le port de Boulogne sur Mer en µg/g.

En italique, normalisation au fer exprimée en ‰.

Les concentrations en fer trouvées à Boulogne sont nettement inférieures à celles données par les différents auteurs cités. L'utilisation de la normalisation s'avère donc là aussi nécessaire.

Les sédiments des groupes 1 et 2 ont des rapports métal sur fer nettement supérieurs à ceux relevés dans la bibliographie, à l'exception du nickel. Les sédiments du groupe 4 (rade Nord) sont assez comparables en ce qui concerne les métaux cuivre, nickel. Par contre, les valeurs obtenues pour les métaux cadmium, plomb, mercure, zinc et dans une moindre mesure le chrome et le manganèse sont plus élevées que celles des sédiments choisis comme référence. Notons que dans une étude précédente, l'Institut Pasteur de Lille a également mis en évidence des concentrations élevées en plomb, cuivre, cadmium, et mercure dans des sédiments prélevés au large de Boulogne sur Mer. (II-22)

Afin de tenir compte des particularités locales dans la composition des sédiments, une comparaison avec des valeurs trouvées dans un sédiment marin prélevé au large de Boulogne nous a semblé judicieuse comme le recommande Boust (II-13). La discussion peut-être facilitée par l'emploi des facteurs de concentration définis de la manière suivante :

$$FC = \frac{\text{métal} / \text{élément de référence (zone étudiée)}}{\text{métal} / \text{élément de référence (zone de référence)}}$$

Un sédiment prélevé au large de Boulogne (II-37) a été choisi comme zone de référence et le fer comme élément de référence. Les facteurs de concentrations ainsi obtenus pour les 4 groupes définis et les concentrations initiales du sédiment de référence sont donnés dans le tableau (II-25).

Les facteurs de concentration des métaux sont très élevés dans les deux premiers groupes. L'influence de la darse Sarraz-Bournet se ressent fortement en ce qui concerne le cadmium sur les facteurs de concentration du groupe 4. Les sédiments de ce groupe sont également riches en plomb, en revanche le cuivre et le manganèse présentent des facteurs de concentration proches de 1.

Ces calculs reflètent donc la mauvaise qualité des sédiments à l'intérieur du port, mais également dans la partie Nord de la rade pour les métaux cadmium et plomb.

	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb
Groupe 1	<i>13600</i>	<i>1950</i>	<i>745</i>	<i>143</i>	<i>1,25</i>	<i>354</i>
Avant Port	1	4,9	20	38	13	58
Groupe 2	<i>8120</i>	<i>1920</i>	<i>316</i>	<i>39</i>	<i>1,67</i>	<i>158</i>
Darse	1	8,2	14	18	29	43
Groupe 3	<i>5340</i>	<i>218</i>	<i>141</i>	<i>9,8</i>	<i>0,63</i>	<i>26,4</i>
Rade Sud	1	1,4	9,4	6,9	17	11
Groupe 4	<i>1675</i>	<i>62</i>	<i>12</i>	<i>0,48</i>	<i>0,15</i>	<i>7,5</i>
Rade Nord	1	1,3	2,6	1,1	12,5	10
Sédiment de référence en µg/g	<i>4504</i>	<i>132</i>	<i>12,5</i>	<i>1,19</i>	<i>0,033</i>	<i>2,04</i>
Sédiment de référence Normalisation au fer x 10³	<i>1000</i>	<i>29</i>	<i>2,8</i>	<i>0,26</i>	<i>0,007</i>	<i>0,45</i>

TABLEAU II-25: Calcul des facteurs de concentration pour les 4 groupes. En italique, les concentrations moyennes en µg/g sont rappelées.

Le sédiment de référence est un sédiment prélevé au large de Boulogne (II-27). L'élément de référence est le fer.

Cette situation, sans être dramatique comme l'indiquent les valeurs relevées dans la bibliographie pour des sites soumis à des activités anthropiques importantes (tableau (II-26)), n'en demeure pas moins préoccupante, à cause de l'impact sur le milieu marin des rejets de dragage provenant des différentes parties du port, impact que nous allons tenter d'estimer par le calcul des flux de métaux dragués.

	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb	Hg
Carl Sound (II-38)	1900		4		<2	2	0,07	1	
Port Philips (II-39)	13200	74	71			28	2,2	46	
New York (II-40)			19	6	5,5	4		13	
Tacoma Bay (II-41)	28300			101					0,3
Solway Firth (II-42)	17000	341	64,6	35	34,9	10,9		39,8	
Camel Estuaire (II-43)	19000		142			71		43	
Elbe Estuaire (II-44)			383	154	85,6	74,2	2,2	112	1,4
Saguenay Fjörd (II-45)									3,0
Conway Estuaire (II-46)		1500	265	66	27	9		55	
Restronguet Creek (II-47)			2980				3,1		
Sörfjord N. (II-48)			20000			2420	121	11750	
Bellingham Bay (II-41)	51500			199					13,0
Escaut (II-20)			1080	380	66	165	26,4	230	

TABLEAU II-26: Références bibliographiques pour des sites soumis à des activités anthropiques. D'après (II-30). En µg/g.

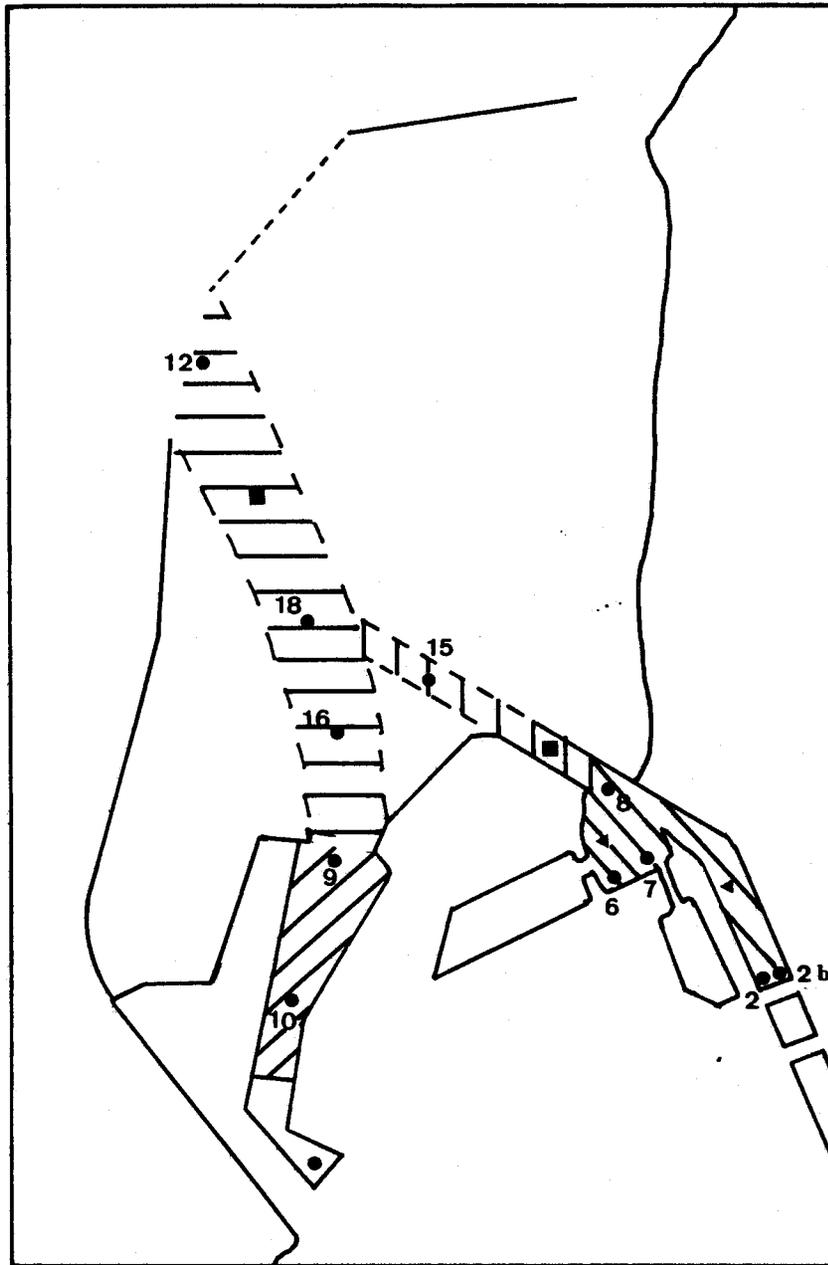
2) Flux de métaux dragués

Ces calculs ont été effectués par l'Institut Pasteur (II-23). La distinction des différentes zones de dragages du port ainsi que l'estimation des volumes dragués annuellement ont été faites à l'aide des documents communiqués par la subdivision des dragages du Service Maritime de Boulogne et Calais (SMBC) (figure II-29). Les concentrations moyennes par zones, figurant dans le tableau (II-27), ont été calculées à partir

	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Mn	Fe	Hg
chenal darse Sarraz-Bournet	19,7	6,7	48,4	10,4	3,1	0,6	154	4594	0,12
darse Sarraz-Bournet	150	24,7	319	23,5	9,2	1,7	1430	8475	1,1
chenal extérieur + chenal intérieur	12,3	5,9	128	4,9	3,2	0,5	111	2437	0,1
avant port + port de marée	118	51,2	376	29,2	14,3	0,8	1390	10070	0,54

TABLEAU II-27 : Moyennes des concentrations métalliques des sédiments par zones ayant servies au calcul des flux . Exprimées en $\mu\text{g/g}$. D'après (II-23).

des prélèvements de sédiments précédemment étudiés, mais également à partir des résultats acquis en 1984 par le SMBC sur des échantillons moyens représentatifs des zones de dragage. Pour la zone avant port - port de



	Chenal de la darse Sarraz-Bournet	: 200000 m ³ (41%)
	Chenal extérieur + chenal intérieur	: 200000 m ³ (41%)
	Darse Sarraz-Bournet	: 50000 m ³ (10%)
	Avant port + port de marée	: 40000 m ³ (8%)
	TOTAL	: 490000 m³ (100%)

- : concentration mesurée lors de cette étude
- : concentration calculée lors de cette étude
- ▶ : concentration moyenne mesurée en 1985

Figure II-29 : Estimation des volumes dragués annuellement par zone, d'après (II-23).

marée, si les sédiments recueillis au voisinage des quatre émissaires (n° 2, 2 b, 6 et 7) représentent des concentrations élevées, ces sites sont peu voire même non dragués. Par conséquent, afin de pondérer leur influence, seule la moyenne des quatre points a été utilisée.

Les estimations des flux de métaux dragués ont ensuite été calculées à partir de ces moyennes, en multipliant les concentrations par la masse de matière sèche draguée dans chacune des zones définies. La masse de matière sèche a été obtenue à partir des volumes dragués en prenant une densité moyenne des vases de $1,3 \text{ t/m}^3$ humide et un taux moyen de matière sèche de 40%. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (II-28).

Le dragage des zones de la darse Sarraz-Bournet et de son chenal d'accès représente les principaux apports au milieu marin en plomb (61%), chrome (60%), cadmium (62%), manganèse (57%), fer (60%) et mercure (66%). C'est au contraire la zone du port de marée - avant port qui constitue les plus importants apports en nickel (53%), zinc (61%) et en cuivre (56%). Ces flux, rassemblés dans le tableau (II-29), sont à rapprocher de ceux calculés à Calais et à Dunkerque (II-23). Les apports atmosphériques calculés par Flament (II-49) pour le littoral Nord Pas-de-Calais en considérant sur toute la longueur du littoral (125 km), une bande de 10 km de large, figurent également dans ce tableau.

Les ports de Boulogne et Calais sont assez comparables. Le flux de manganèse est cependant supérieur dans le port de Boulogne tandis que le flux de zinc est plus important dans le port de Calais. Dunkerque est de loin la plus importante source de métaux lourds pour le littoral Nord Pas-de-Calais.

La comparaison des flux de métaux apportés au milieu marin par les dépôts des rejets de dragage de l'ensemble des sites portuaires aux flux de métaux amenés par les retombées atmosphériques montre que les rejets de dragage ont une contribution notable à la pollution du milieu marin proche.

Les métaux amenés par les rejets de dragage sont liés aux sédiments et ainsi moins disponibles pour la colonne d'eau. Cependant, l'évolution des sédiments rejetés et notamment les variations des conditions oxydoréductrices peut permettre une remise en solution pour certains métaux. Il faut également noter que si les rejets s'effectuent

	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Mn	Fe	Hg
chenal darse Sarraz-Bournet	2050	695	5035	1080	320	60	16015	477775	12
darse Sarraz-Bournet	3900	640	8295	610	240	45	37180	220350	29
chenal extérieur + chenal intérieur	1280	615	13310	510	330	50	11545	253450	10
avant port + port de marée	2455	1065	7820	605	295	15	28910	209455	11
TOTAL	9685	3015	34460	2805	1185	170	93650	1161030	62

Estimation des flux annuels par zone (en kg/an).

	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Mn	Fe	Hg
chenal darse Sarraz-Bournet	21	23	15	38	27	35	17	41	19
darse Sarraz-Bournet	40	21	24	22	20	27	40	19	47
chenal extérieur + chenal intérieur	13	20	38	18	28	29	12	22	16
avant port + port de marée	26	36	23	22	25	9	31	18	18

Répartition des flux annuels par zone (en %).

TABLEAU II-28 : Flux annuels de métaux exportés par les rejets de dragage. D'après (II-23).

	Boulogne	Calais	Dunkerque	Total Dragage	Apports Atmosphériques
	kg/an	kg/an	kg/an	kg/an	kg/an
Pb	9685	14220	108102	132000	12000
Cu	3015	3230	35380	42000	14000
Zn	34460	91285	262270	388000	50000
Cr	2805	3685	88788	95000	
Ni	1185	1040	42686	45000	
Cd	170	205	1337	1700	750
Mn	93650	16840	664760	775000	65000
Fe	1161030	930500	26878500	29000000	385000
Hg	62	110	393	562	

TABEAU II-29 : Comparaison des flux de métaux dragués pour les différents sites portuaires du Nord Pas-de-Calais et des apports atmosphériques en kg/an sur le littoral Nord Pas-de-Calais.

dans des zones précises, leurs dispersions semblent rapides (Dewez (II-33)) sous l'effet des courants de marées.

Les flux métalliques entrant par les émissaires dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer, calculés dans le paragraphe précédent se révèlent nettement inférieurs à ceux des métaux dragués comme le souligne le tableau (II-30).

Malgré les difficultés rencontrées pour l'estimation des différents flux métalliques entrant dans le port ou dragués (représentativité des prélèvements, débits des différents émissaires, volumes de vases draguées etc...), les résultats calculés sont en faveur de l'existence de sources de contaminants non prises en compte en raison du très large déficit constaté.

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Hg
Flux dragués en kg/an	1161030	93650	34460	3015	9685	170	62
Flux entrant pour les émissaires en kg/an	119260	32390	18500	564	1450	84	27

TABLEAU II-30 : Flux de métaux entrant et flux dragués en kg/an

La comparaison entre les flux entrant et les flux sortant par l'intermédiaire des rejets de dragage reste très qualitative, essentiellement pour les raisons suivantes :

- les boues draguées sont un mélange de sédiments anciens, ayant eu un long temps de résidence dans le site et de sédiments plus jeunes, mélange à caractère aléatoire.
- la composition des sources subit de fortes variations temporelles, deux campagnes de prélèvements effectuées ne peuvent pas être considérées comme représentatives des phénomènes annuels.
- les eaux et les particules côtières, entrant dans la rade sous l'effet des courants de marées peuvent également être plus ou moins polluées.

Les apports atmosphériques sur le littoral Nord Pas-de-Calais sont faibles par rapport aux apports des rejets de dragages (voir tableau (II-29)).

Afin de préciser l'importance éventuelle de retombées atmosphériques sur le site portuaire l'étude des rapports isotopiques du plomb présent dans les sédiments de la rade a été entreprise.

En effet ce métal possède la particularité de présenter des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ différent suivant le gisement de minerai dont il est extrait.

Dans la mesure où le plomb utilisé comme additif dans les essences provient d'un gisement différent de celui utilisé dans l'industrie, il est possible par l'étude des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de déterminer la contribution la plus forte des deux origines anthropiques possibles pour ce métal, à savoir combustion des essences ou industrielle.

Aérosols	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Sédiments	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
	(II-49)		ce travail
Autoroute		Boulogne	1,159
20/03/84	1,093		
24/04/86	1,096		
Usinor Dunkerque			
08/06/84	1,141		
Wimereux			
15/11/83	1,090		
14/09/82	1,111		
Gravelines			
22/06/82	1,116		

TABLEAU II- 31 : Rapport isotopique du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans différents aérosols d'après (II-49) et dans un sédiment du port de Boulogne.

Les valeurs trouvées dans des aérosols prélevés le long de l'autoroute A 1 (croisement A 1 et A 27) sont caractéristiques du "plomb essence". (cf tableau (II-31)).

En revanche, la valeur plus élevée (1,141) trouvée sur le site d'Usinor Dunkerque reflète une forte contribution du plomb industriel. Le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ à Wimereux est de $1,100 \pm 0,008$, ce qui prouve que dans la région Boulonnaise, la majeure partie du plomb présent dans les aérosols provient de la combustion des essences (88% d'après Flament (II-49)).

La valeur de $1,159 \pm 0,001$ trouvée dans un sédiment du port de Boulogne-sur-Mer, démontre par contre que l'origine du plomb est essentiellement industrielle, ce qui permet d'affirmer que le plomb présent dans les sédiments de Boulogne-sur-Mer n'est pas dû à des retombées atmosphériques. Le déficit observé entre le flux de plomb entrant et le flux de plomb dragué ne peut donc pas être attribué aux apports atmosphériques.

Le mode de calcul des flux entrant ne permet pas de prendre en compte l'importance d'autres sources éventuels de polluants métalliques, telles que le stockage et la manipulation des minerais, les apports marins, le lessivage des quais, lors de fortes pluies, etc....

Les valeurs des flux entrant sont donc à considérer avec prudence.

IV) QUALITE DES EAUX ET DES SEDIMENTS - SYNTHESE DES RESULTATS

L'étude de la qualité des eaux et des sédiments du complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer a permis de distinguer:

- 5 zones ayant des qualités des eaux différentes
- 4 zones ayant des qualités des sédiments différentes

Ces zones sont rappelées dans le tableau (II-32) et la figure (II-30).

Les métaux "caractéristiques" de chaque groupe, mis en évidence par l'analyse factorielle discriminante, sont également indiqués dans le tableau. La comparaison entre les teneurs dans les sédiments et celles des eaux est délicate en raison du caractère "actif" des concentrations relevées dans les eaux, en opposition au caractère "passif" (à court terme) des concentrations relevées dans les sédiments.

On peut cependant remarquer que la qualité d'une eau n'impose pas systématiquement celle du sédiment sous-jacent. Les propriétés chimiques de chaque élément interviennent.

Ainsi, le plomb, métal dont la facilité d'adsorption sur les particules est connue, aura tendance à sédimenter très vite, ce qui est confirmé par les fortes teneurs relevées dans les sédiments des groupes GS₁ et GS₂ (avant-port et darse Sarraz-Bournet).

En revanche, un métal comme le cadmium sera plus influencé par exemple par la présence de sulfure liée au caractère réducteur du milieu. Il pourrait ainsi commencer à sédimenter dans la zone à caractère réducteur du complexe portuaire (avant-port et darse Sarraz-Bournet), puis rester en solution dans la zone oxydante (rade) et ainsi être exporté à l'extérieur de la rade sous forme soluble.

La connaissance du comportement des métaux traces (phénomènes de complexation, d'adsorption, etc...) est donc une étape indispensable pour arriver à proposer un bilan significatif en ce qui concerne les flux métalliques entrant ou sortant par la colonne d'eau.

Une étude approfondie du déplacement des masses d'eaux sous l'effet des courants de marée est également nécessaire.

C'est dans cette optique que la troisième partie de ce travail a été abordée.

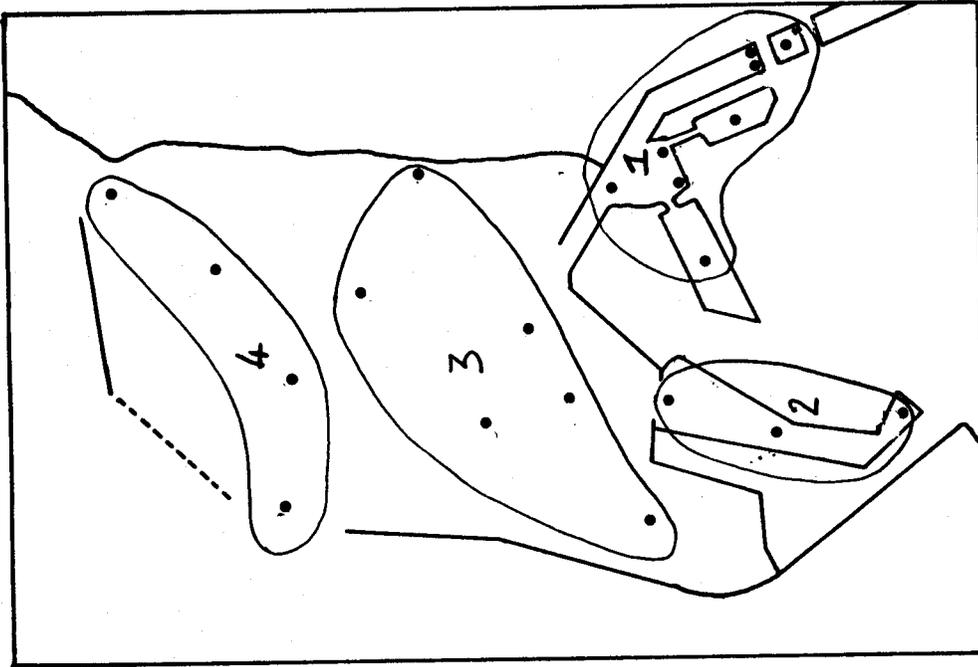


FIGURE II-30 b

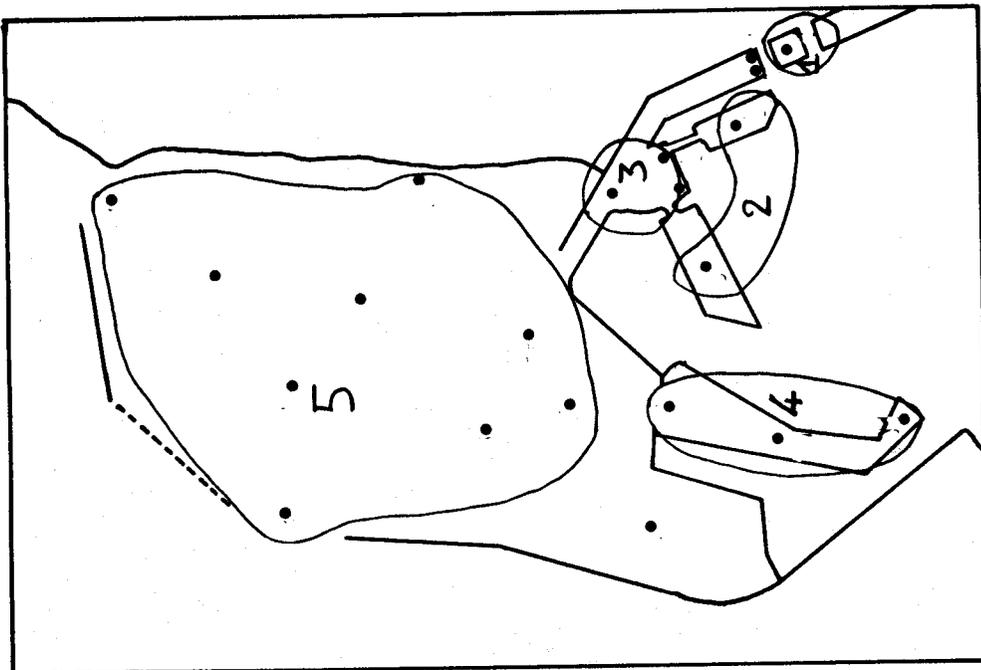


FIGURE II-30 a

FIGURE II-30 : Zonations obtenues dans le complexe portuaire

a) par la qualité des eaux

b) par la qualité des sédiments

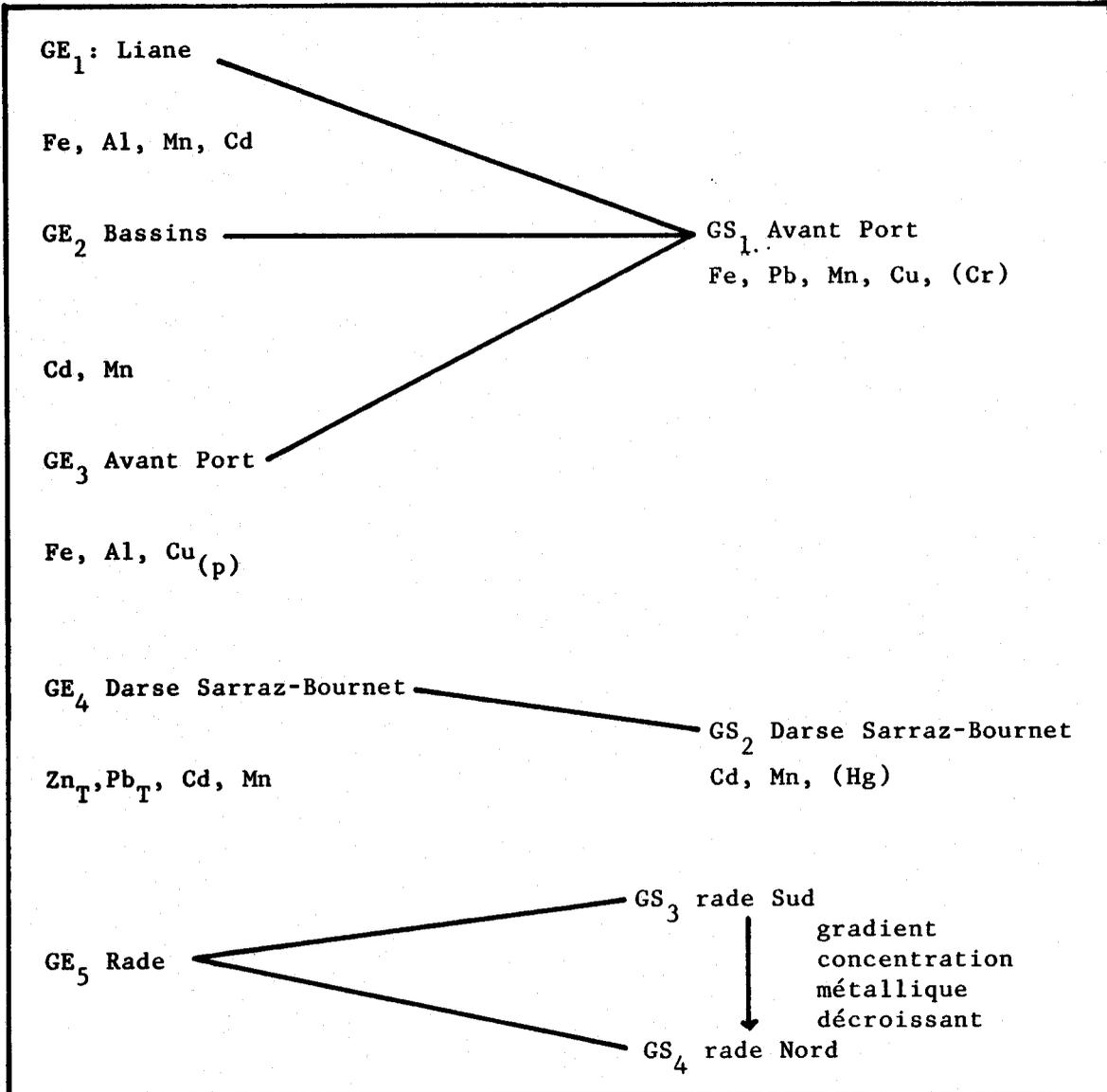


TABLEAU II-32 : Groupes obtenus en AFD pour les eaux (GE) et pour les sédiments (GS). Les métaux permettant la discrimination sont indiqués.

BIBLIOGRAPHIE

- II-1 BALLS P.W. : Copper, Lead and Cadmium in coastal waters of the western North Sea.
Marine Chemistry, 15 (1985) 363-378
- II-2 MART L., NÜRNBERG H.W. : Cd, Pb, Cu and Co distribution in the German Bight
Marine Chemistry, 18 (1986) 197-213
- II-3 VALENTA P., DUURSMA E.K., MERKS A.G.A., RÜTZEL H., NÜRNBERG H.W. :
Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt Estuary.
The Science of the Total Environment, 53 (1986) 41-76
- II-4 HOLMES C.W., SLADE E.A., Mc LERRANL J. : Trace metal seasonal variations in Texas marine sediments. Marine Chemistry, 20 (1986) 13-27
- II-5 BERNHARD M. : The relative importance of lead as a marine pollutant. in : Lead in the Marine environment. Ed. by Branica et Konsad Pergamon Press, 1977. 353 p.
- II-6 DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B., WESTERLUND S., ZHANG K. : Trace metals in the Göta river estuary.
Estuarine, Coastal and Shelf Science (1983) 17, 73-85
- II-7 MAGNUSSON B., WESTERLUND S. : Trace metal levels in seawater from the Skagerrak and the Kattegat.
in Trace Metals in Seawater. NATO Conference Series
Eds, Plenum Press, New York and London, 1983 p 467-474
- II-8 DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B., WESTERLUND S. : Cadmium, Copper, Iron, Nickel, and Zinc in the North East Atlantic Ocean.
Marine Chemistry, 17 (1985) 23-41
- II-9 BRÜGMANN L., DANIELSSON L.G., MAGNUSSON B., WESTERLUND S. :
Lead in the North Sea and the North East Atlantic Ocean
Marine Chemistry, 16 (1985) 47-60

- II-10 PATTERSON C., SETTLE D., GLOVER B. : Analysis of Lead in polluted coastal seawater
Marine Chemistry, 4 (1976) 305-319
- II-11 BOYDEN C.R., ASTON S.R., THORNTON T. : Tidal and seasonal variations of trace elements in Two Cornish Estuaries.
Estuarine and Coastal Marine Science (1979) 9, 303-317
- II-12 SKIKER : Communication personnelle (1988)
- II-13 BOUST D., JOUANNEAU J.M., LATOUCHE C. : Méthodologies d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariens et littoraux.
Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux. 1981, n° 30, p 71-86
- II-14 MARTIN J.M., MEYBECK M. : Elemental Mass - Balance of materiel carried by major world rivers
Marine Chemistry, 7 (1979) 173-206.
- II-15 FEELY R.A., MASSOTH G.J., BAKER E.T., GENDRON J.F., PAULSON A.J., CRECELIUS E.A. : Seasonal and vertical variations in the elemental composition of suspended and settling particulate matter in Puget Sound, Washington.
Estuarine Coastal and Shelf Science (1986) 22, 215-239
- II-16 DELFINO J.J., OTTO R.F. : Trace metal transport in two tributaries of the upper Cheseapeake Bay : The Susquehanna and Bush rivers.
Marine Chemistry, 20 (1986) 29-44
- II-17 Etude de l'impact des rejets des eaux usées et pluviales sur le milieu récepteur de l'aire Boulonnaise.
Direction Départementale de l'Equipement du Pas de Calais, Arrondissement Littoral, Avril 1983
- II-18 Mills et Quinn : Dissolved Copper and Copper - organic Complexes in the Narragansett Bay Estuary
Marine Chemistry, 15 (1984) 151-172

- II-19 NGANOU : Comportement du Cadmium, du Plomb et du Cuivre dans l'estuaire de la Seine.
Thèse de Doctorat, Lille 1987
- II-20 SALOMONS W., MOOK W.G., EYSINK W. : Biogeochemical and hydrodynamic processes affecting heavy metals in rivers, lakes and estuaries.
Publication n° 253, February 1981
- II-21 JOUANNEAU J.M., ETCHEBER H., LATOUCHE C. : Impoverishment and decrease of metallic elements associated with suspended matter in Gironde Estuary.
in : Trace Metals in seawater. Plenum Press. New York and London, 1983
- II-22 L'HOPITAUULT J.C., PHILIPPO A., THOMAS P., OUDART E., DELATTRE J.M. 1985
Hydrobios III : Pollution chimique du littoral Nord - Pas de Calais.
Etude spécifique de secteurs contaminées, Calais - Dunkerque et Boulogne.
Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux.
Contrat CNEXO 83/3047/B Juin : 85 p
- II-23 OUDART E., L'HOPITAUULT J.C., DELATTRE J.M., FRANCO A., PROIX N., FISCHER J.C., PUSKARIC E., DESCAMPS A., WARTEL M. 1986
Les Ports de Boulogne sur Mer et Calais. Etude Physico-chimique et bactériologique.
Service des eaux de l'Institut Pasteur. Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.
Contrat IFREMER/EPR 85/0347, Novembre 1986. 92 p
- II-24 SALOMONS et FÖRSTNER : Metals in the hydrocycle Springer - Verlag.
Berlin Heidelberg - New York - Tokyo 1984 349 p.
- II-25 TREFRY et PRESLEY, 1976 : Heavy metal transport from the Mississippi River to the Gulf of Mexico.
in : WINDON H.L., DUCE R.A. (eds) Marine Pollution transfer Heath and Co Lexington : 39-76
- II-26 HEINRICH H. : Die Untersuchung von Gesteinen Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb und Bi mit der flammenlosen Atomabsorption - Spektralphotométrie
Thesis Univ. Göttingen, 82 pp. 1975

- II-27 YEATS P.A., BEWERS J.M. : Discharge of metals from the St Lawrence River.
Can. J. Earth Sci. 19 (1982) p 982-992
- II-28 SCHELL W.R., NEVISSI A. : Heavy metals from waste disposal in central
Puget Sound.
Environ. Sci Technol. (1977) 11 : 887-893
- II-29 BOYLE E.A. : Trace element geochemistry of the Amazon and its tributaries.
EOS 59 : 276 (1978)
- II-30 FÖRSTNER U., WITTMANN G. : Metal pollution in the aquatic environment.
Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1979 486 pp.
- II-31 GIBBS R.J. : Transport phases of transition metals in the Amazon
and Yukon Rivers.
Geol. Soc. Am. Bull 88 : 829-843 1977
- II-32 KENNEDY V.C., SEBETICH M.J. : Trace elements in Northern California
Streams.
Geological Survey Research 1976, Washington DC : 208-209
- II-33 DEWEZ S. : Dynamique sédimentaire et rejets de dragages au large de
Boulogne sur Mer
DEA, Université de Lille, Juin 1985
- II-34 DELABRE D. : Les métaux lourds dans les sédiments du Littoral Nord de la
France et leur disponibilité lors des rejets de dragages.
Thèse 3^e Cycle, Université de Lille, Septembre 1985
- II-35 L'HOPITAULT J.C., THOMAS P., DELATTRE J.M. : Evolution des déblais
de dragages dans l'environnement marin. Etude in vitro.
Contrat EPR/IFREMER 86.31.10 Octobre 1987, 41 p.
- II-36 FÖRSTNER U., AHLF W., CALMANO W., KERSTEN M., SALOMONS W. : Mobility
of heavy metals in dredged harbor sediments
in : Sediments and Water interactions. Edited by Peter O. Sly Springer -
Verlag, New York Berlin - Heidelberg - London - Paris - Tokyo August 1984,
519 pp.

- II-37 Qualité des eaux portuaires. Rôle des particules en suspension dans le transport des contaminants.
Laboratoire Chimie Analytique et Marine. Université des Sciences et Techniques de Lille.
Contrat Région - IFREMER, 1985
- II-38 SEGAR D.A., PELLENBORG R.E. : Trace metals in carbonate and organic rich sediments.
Mar. Poll. Bull. 4, 138-152. (1973)
- II-39 TALBOT V., MAYEE R.J., and HUSSAIN M. : Distribution of heavy metals in Port Phillip Bay.
Mar. Poll. Bull. 7, 53-55 (1976)
- II-40 CARMODY D.J., PEARCE J.B., and YASSO W.E. : Trace metals in sediments of New York Bight.
Mar. Poll. Bull, 4, 132-135 (1973)
- II-41 CRECELIUS E.A., BOTHNER M.H., and CARPENTER R. : Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound.
Environ. Sci. Technol. 9, 325-333 (1975)
- II-42 PERKINS E.J. and al : Trace metals in solway Firth sediments.
Mar. Poll. Bull. 4, 59-61 (1973)
- II-43 BRYAN G., WANEL HUMMERSTONE L.G. : Brown seaweeds as an indicator of heavy metals in estuaries in south England
J. Mar. Biol. Ass. U.K. 53, 705-720 (1973)
- II-44 MÜLLER G., FORSTNER U. : Schwermetalle in den sedimente der Elbe bei stade : Veränderungen seit 1973, Naturwissenschaften 63, 242-243 (1976)
- II-45 LORING D.H. : Mercury in the sediments of the Gulf of St Laurence.
Can. J. Earth Sci. 12, 1219-1237 (1975)
- II-46 ELDERFIELD H., THORNTON L., and WEBB J.S. : Heavy metals and oyster culture in wales.
Mar. Poll. Bull. 2, 44-47 (1971)

- II-47 BRYAN G.W., and HUMMERSTONE L.G. : Adaption of the polychaete *Nereis diversicolor* to estuarine sediments containing high concentrations of zinc and cadmium.
J. Mar. biol. Ass. U.K. 53, 839-857 (1973)
- II-48 Shei, J.M. and al. : The distribution of heavy metals in sediments of Sörfjord, West Norway.
Water Air Soil Poll, 1, 452-461. (1972)
- II-49 FLAMENT P. : Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : Apports au milieu marin du littoral Nord - Pas de Calais.
Thèse 3^e Cycle, Université de Lille, Janvier 1985
- II-50 TUREKIAN K.K., WEDEPOHL K.H. : Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.
Bull. Géol. Soc. Am. 72 : 175-192 (1961)
- II-51 BOWEN H.J.M. : Environmental Chemistry of the elements.
Academic, London - New York - Toronto 333 p. (1979)

TROISIEME PARTIE

ECHANGES A L'INTERFACE PORT - MILIEU MARIN PROCHE

I) RÔLE DE L'EAU ET DES PARTICULES DANS LE TRANSPORT DES MÉTAUX

Dans les eaux marines, les métaux traces sont présents à la fois sous forme dissoute et particulaire. L'étude du devenir de ces éléments nécessite la prise en compte des propriétés respectives de ces deux phases. Les particules en suspension servant de substrat ou de support aux métaux traces sont principalement le siège de phénomènes d'adsorption, ou d'échanges d'ions, alors que dans la phase dissoute la migration des éléments trace est surtout gouvernée par des mécanismes de complexation. Nous avons choisi dans ce paragraphe d'aborder ces différents phénomènes par le biais de la pseudopolarographie et par l'étude de la capacité complexante des eaux filtrées et brutes.

1) Etude pseudopolarographique

La figure (III-1) représente les pseudopolarogrammes relatifs au plomb et au cuivre, contenus dans un échantillon d'eau filtrée provenant du point 12 (sortie de la rade).

Les courbes a et b concernent les pseudopolarogrammes obtenus au pH naturel ($\text{pH} \approx 8,16$). Les pseudopolarogrammes a' et b' ont été obtenus en milieu acide ($\text{pH} \approx 2$), après irradiation ultraviolette (III-I).

Ces derniers sont déplacés vers des potentiels plus positifs. Le glissement est très net dans le cas du cuivre. L'existence de complexes métalliques solubles est ainsi bien mise en évidence. De plus, la présence d'une seule vague polarographique au pH naturel prouve que ces complexes, s'ils sont en nombre important, constituent une famille dont les constantes de stabilité sont très proches. On retrouve en particulier pour le cuivre, des résultats en accord avec des données bibliographiques récentes, selon lesquelles plus de 90% du cuivre en solution est complexé par la matière organique (III-2 à III-4).

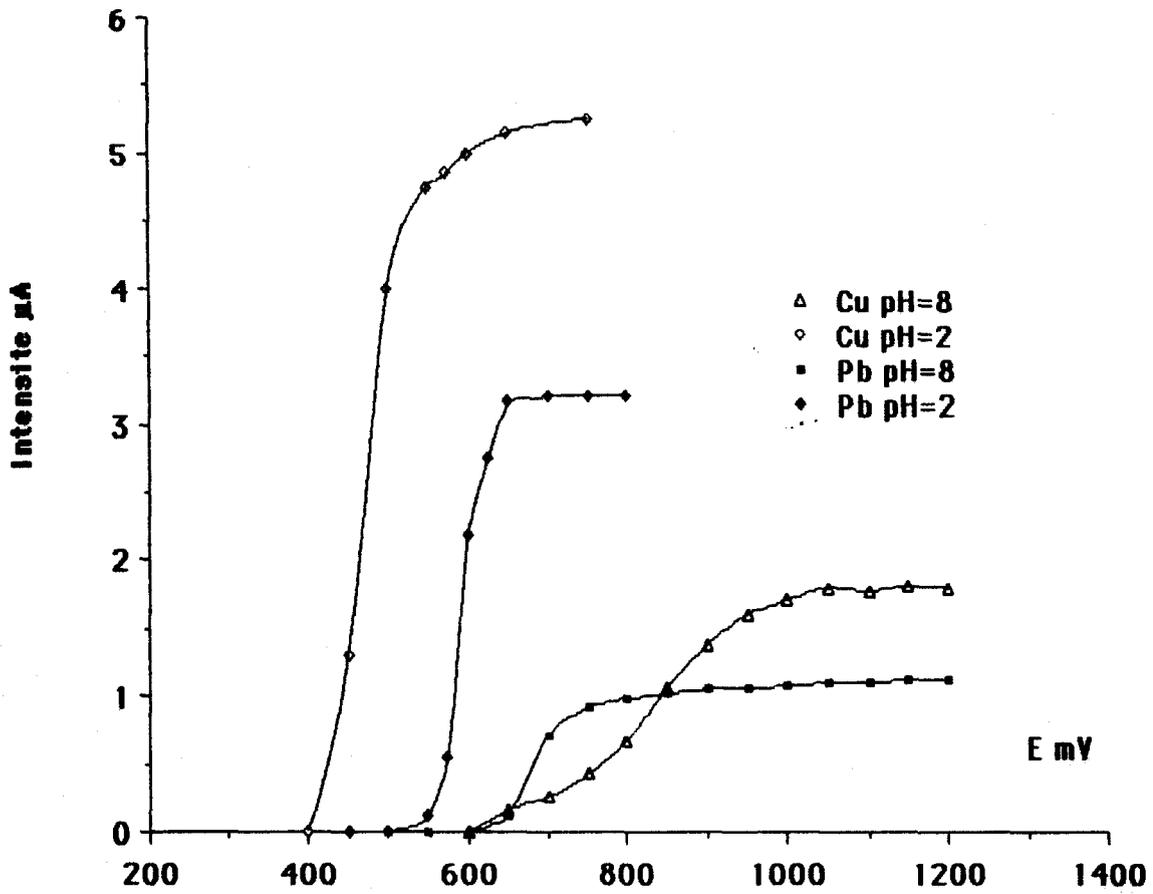
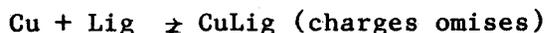


Figure III-1 : Pseudopolarogrammes expérimentaux du cuivre et du plomb obtenus dans une eau de mer provenant du point 12 dans différentes conditions de pH.

Des pseudopolarogrammes à vagues multiples ont déjà été mentionnés. Dans le cas du thallium, Seitz (III-5) signale l'apparition d'une deuxième vague qu'il attribue à une détérioration de l'état de surface de l'électrode.

Par contre, Menargues et coll (III-6), lors de l'étude d'une eau interstitielle, observent dans le cas du cuivre, un pseudopolarogramme présentant deux vagues, lors d'ajout de cuivre. Pour notre part, les différentes études pseudopolarographiques effectuées sur des échantillons prélevés dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer, n'ont mis en évidence qu'une seule famille de complexes stables, ce qui est en faveur d'une concentration en ligands organiques bien supérieure à celle du cuivre dissous. Ce résultat est confirmé par le tracé du pseudopolarogramme représenté sur la figure (III-2). Ce pseudopolarogramme a été obtenu après un ajout important de cuivre à un échantillon naturel. La deuxième vague, (potentiel de demi-vague $\approx - 650$ mV) est caractéristique d'une deuxième classe de complexes, le potentiel de demi-vague correspondant au cuivre "libre" étant voisin de $- 450$ mV (cf. figure (III-1)).

De tels pseudopolarogrammes, présentant deux vagues, peuvent être simulés. En effet, Brown et Kowalski (III-7) et plus récemment Nganou (III-2), ont montré que dans le cas de l'équilibre :



où Cu = concentration en cuivre "libre"

Lig = concentration en ligand

et où la constante de stabilité du complexe formé s'écrit :

$$\beta = \frac{(\text{CuLig})}{(\text{Cu})(\text{Lig})} = \frac{\gamma_{\text{CuLig}}}{\gamma_{\text{Cu}} \gamma_{\text{Lig}}} \quad \gamma = \text{coefficient d'activité}$$

le potentiel de dépôt peut s'écrire :

$$E_D = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \left| \frac{Q_{\text{lim}} - Q}{Q} - \frac{D_{\text{Ox}}}{k_f \delta_{\text{Ox}}} \frac{\beta(\text{Lig}) \gamma_{\text{Lig}}}{\gamma_{\text{CuLig}}} \exp\left(\frac{QnF}{RT}\right) (E_D - E_o) \right|$$

$$- \frac{RT}{nF} \text{Log} \left| \frac{\gamma_{\text{red}} D \left(\frac{t}{2l} + \frac{l}{3 D_{\text{red}}} \right)}{\delta_{\text{Ox}}} \right| - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left| \frac{\beta(\text{Lig}) \gamma_{\text{Lig}}}{\gamma_{\text{CuLig}}} \right|$$

où E_D = potentiel de dépôt

E_o = potentiel normal du système électrochimique étudié

$$Q = \int_0^t i(t) dt$$

D_{Ox} = coefficient de diffusion de l'espèce oxydée

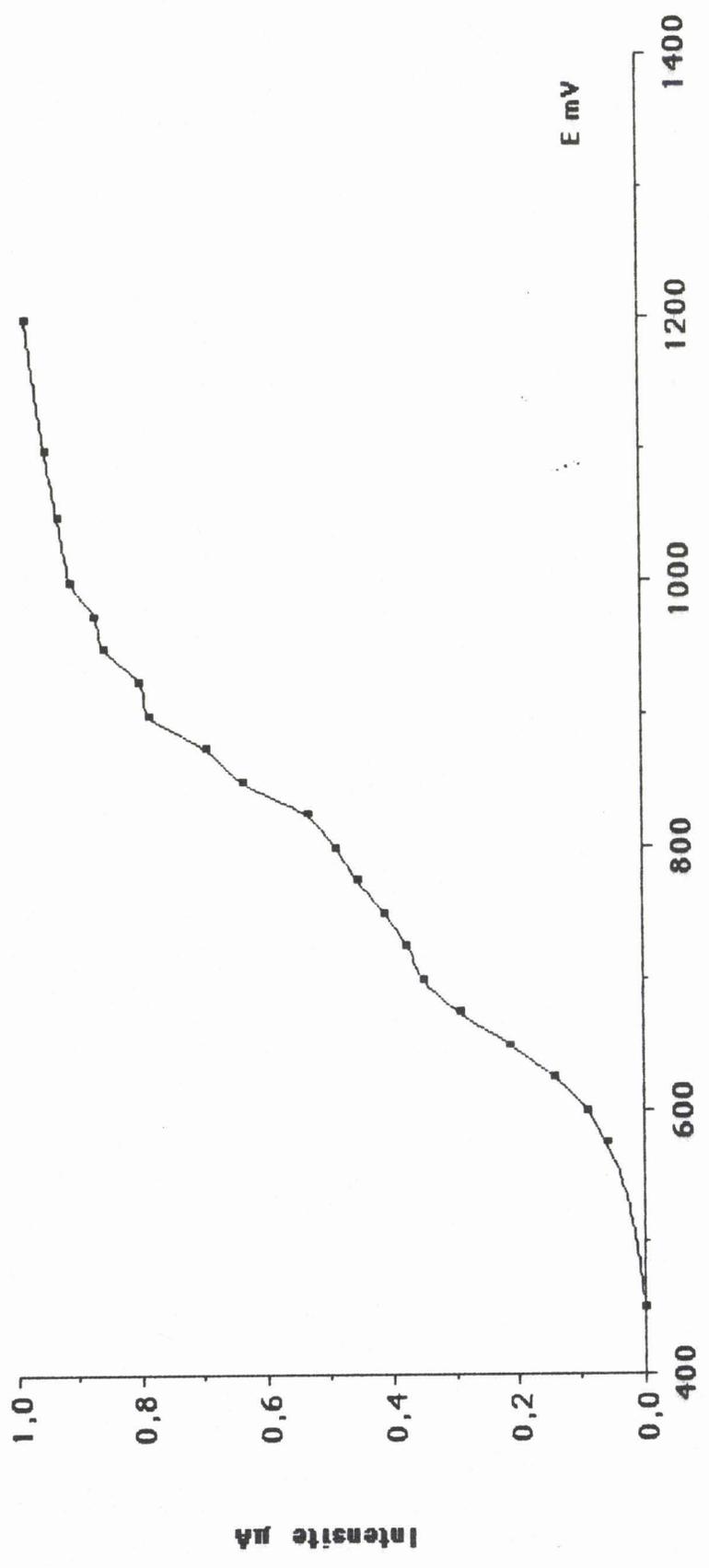


Figure III-2 : Pseudopolarogramme du cuivre obtenu dans une eau de mer "brute" provenant du point 12, après un ajout en cuivre de 4 $\mu\text{mole/l}$, à pH "in situ". (point 12, figure (II-1))

k_f^o = constante de vitesse pour $E_D = E_o$

δ_{ox} = épaisseur de la double couche

α = coefficient de transfert

γ_{red} = coefficient d'activité du réducteur

t = temps de dépôt

l = épaisseur du film de mercure

D_{red} = coefficient de diffusion de l'espèce réduite

De cette expression, il vient :

$$Q = Q_{lim} \left[\exp \left(E_D - E_o + \frac{RT}{nF} \log \left| \frac{\gamma_{red}}{\delta_{ox}} D \left(\frac{t}{2l} + \frac{l}{3 D_{red}} \right) \right| + \frac{RT}{nF} \log \left| \frac{\beta(Lig) \gamma_{Lig}}{\gamma_{CuLig}} \right| \frac{nF}{RT} + \frac{D}{k_f^o \delta_{ox}} \frac{\beta(Lig) \gamma_{Lig}}{\gamma_{CuLig}} \exp \left| \frac{\alpha nF}{RT} (E_D - E_o) \right| + 1 \right]^{-1}$$

La figure (III-3) représente le pseudopolarogramme simulé en supposant l'existence de deux complexes, de concentrations voisines, mais dont les constantes de stabilité thermodynamique diffèrent ($\beta_1 = 10^6$ et $\beta_2 = 10^{10}$). La courbe obtenue est très semblable au pseudopolarogramme de l'eau dopée par un ajout important de cuivre.

Ce résultat est donc en faveur de l'existence de plusieurs familles de complexes du cuivre dans l'eau filtrée au pH naturel. Cependant, une seule famille de complexe est prédominante pour des concentrations de cuivre dans la gamme des eaux naturelles, en raison de la valeur élevée de la constante de stabilité de celle-ci.

Une étude pseudopolarographique a été menée sur les eaux brutes. Aucun glissement notable vers des potentiels plus négatifs n'a été observé pour des teneurs en matériel particulaire de l'ordre de 10 mg/l.

La pseudopolarographie n'est donc pas bien adaptée à l'étude du rôle des particules (III-8). Par contre, cette technique, comme on a pu le montrer dans le cas des eaux filtrées, permet de mettre en évidence sans ambiguïté la présence de complexes stables influençant grandement le devenir du métal. De plus, le choix du potentiel de dépôt dans l'utilisation de la technique de redissolution anodique est facilité par le tracé préliminaire d'un pseudopolarogramme. On choisit en général un potentiel de dépôt situé au pied de la vague polarographique. Parmi les métaux étudiés, le cuivre s'est révélé être le mieux adapté à une étude de la capacité complexante, en raison de sa grande affinité pour les ligands organiques.

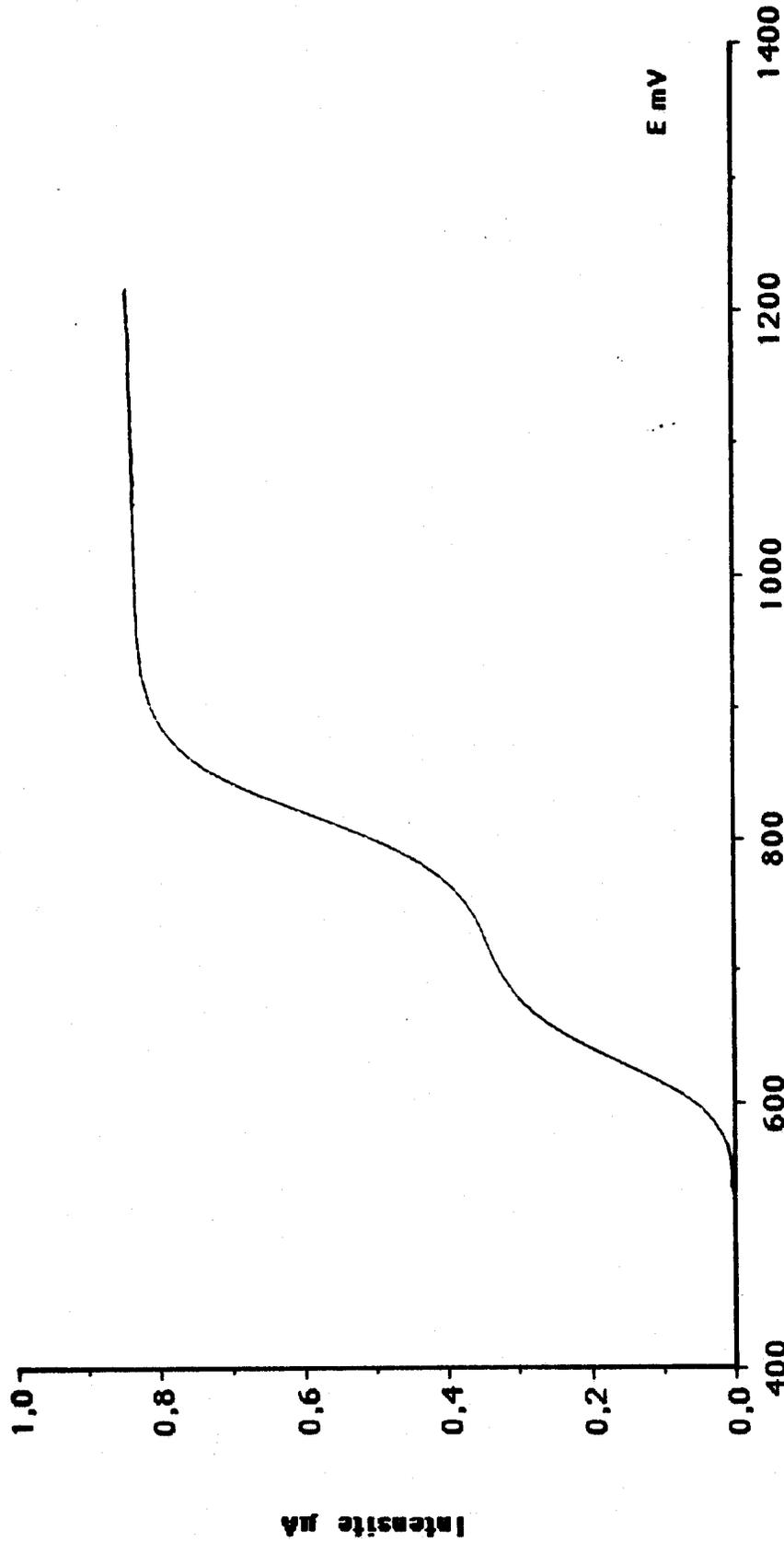


Figure III-3 : Pseudopolarogramme du cuivre simulé en supposant l'existence de deux complexes du cuivre de concentrations voisines mais dont les constantes diffèrent. ($\beta_1 = 10^{10}$ et $\beta_2 = 10^6$).

2) Capacité complexante

a) Méthode d'étude

L'étude de la capacité complexante des eaux naturelles a fait l'objet de nombreux travaux (III-9) à (III-12). Les auteurs se sont essentiellement limités à l'étude des eaux filtrées. Le rôle des particules n'est en général pas pris en compte. Il nous a paru nécessaire, dans ce travail, d'étendre la notion de capacité complexante aux eaux brutes. Nous avons été conduits à mettre au point un protocole expérimental approprié.

La méthode la plus couramment utilisée dans la littérature consiste à diviser l'échantillon en différentes fractions dopées par des ajouts croissants en métal et à analyser après un temps d'équilibre déterminé les concentrations de cet élément non engagé dans des complexes stables.

Ce mode opératoire se révèle mal adapté à l'étude des eaux brutes. En effet, il est difficile de répartir de façon équitable, lors de la préparation des différentes fractions, les particules en suspension.

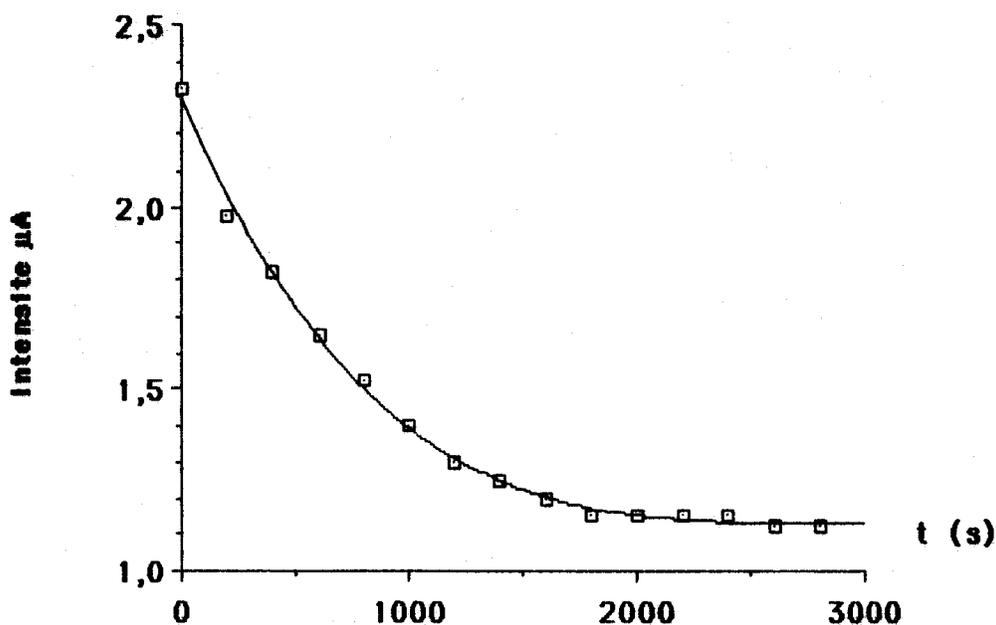


Figure III-4 : Variation de l'intensité du pic de redissolution du cuivre en fonction du temps après un ajout de 5 µg/l à une eau de mer, à pH "in situ".

Nous avons ainsi été conduits à employer une méthode plus simple inspirée des travaux de Kramer (III-13). Les ajouts sont effectués directement dans l'échantillon placé dans la cellule polarographique.

Après chaque ajout, celui-ci est abandonné à lui même sous agitation afin de permettre aux équilibres de s'établir. Une étude de l'évolution, après un ajout, de la hauteur du pic de redissolution anodique du cuivre en fonction du temps, figure (III-4), a montré qu'un temps d'équilibre de vingt minutes est un bon compromis entre les contraintes d'ordre cinétique et expérimental (durée de la manipulation, modification de l'état de surface de l'électrode, etc...).

La détermination du métal libre est donc effectuée vingt minutes après l'ajout. En fin de manipulation, un dernier enregistrement du pic de redissolution est effectué immédiatement après un ajout de cuivre afin de déterminer la relation liant les hauteurs de pic et les concentrations. La figure (III-5) résume les différentes étapes concernant cette méthode "directe".

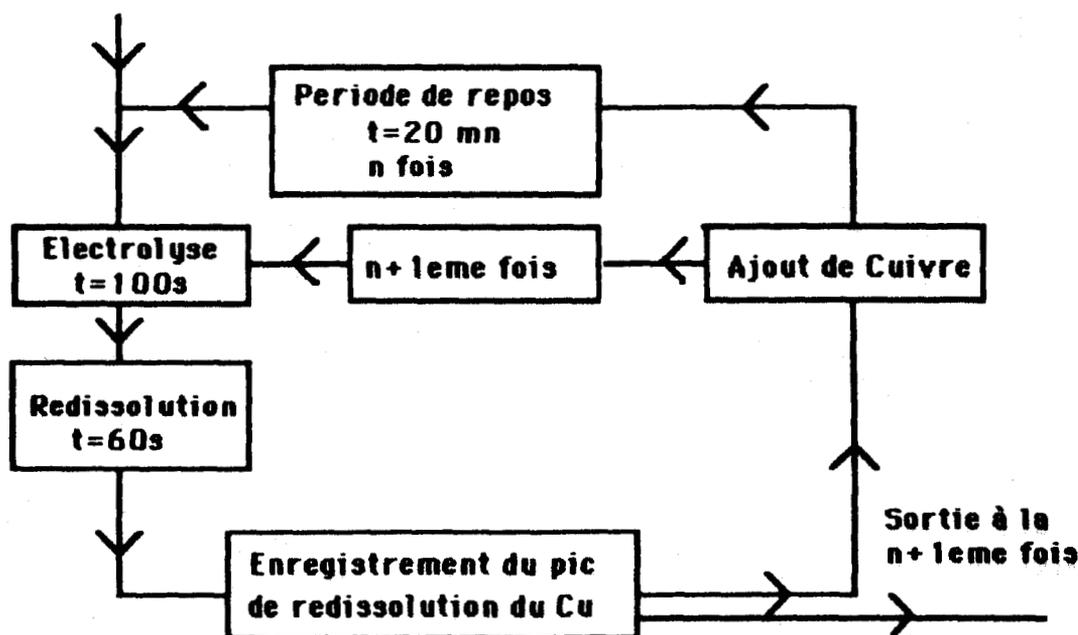


Figure III-5 : Principe de détermination de la capacité complexante par la méthode "directe".

Cette méthode a été appliquée sur un échantillon prélevé au point 12 (sortie de la rade), à la fois sur l'échantillon filtré et brut.

Nous avons cherché à mettre en évidence le comportement de deux métaux :

- le cuivre, connu comme étant très influencé par la matière organique
- le plomb, métal formant des complexes peu stables avec la matière organique.

b) Cas du cuivre

Les résultats obtenus dans le cas du cuivre apparaissent sur les figures (III-6) et (III-7) représentant respectivement les concentrations de cuivre "non électroactif" (cuivre "total" - cuivre "libre") en fonction des concentrations de cuivre "libre" (cuivre accessible par la méthode de dosage utilisée) et les rapports cuivre "libre" sur cuivre "non électroactif" en fonction des concentrations de cuivre "libre".

Dans le cas de l'eau filtrée, on peut montrer que cette dernière courbe est une droite quand l'équilibre étudié est du type (charges omises) :



K_1 = constante apparente de stabilité du complexe formé.

En effet on peut écrire :

$$\frac{(\text{Cu})_l}{(\text{Cu})_T - (\text{Cu})_l} = \frac{1}{\text{Lig}_T} (\text{Cu})_l + \frac{1}{K_1 \text{Lig}_T}$$

où Lig_T représente la concentration totale en ligand

Cu_T représente la concentration totale en cuivre

$(\text{Cu})_l$ représente la concentration en cuivre "libre"

Les valeurs des concentrations en ligand et des constantes apparentes de stabilité sont rassemblées dans le tableau (III-1) pour deux prélèvements et comparés aux résultats de la bibliographie.

La méthode directe donne en général des valeurs de constantes et de concentrations en ligand légèrement inférieures à celles obtenues par les méthodes classiques, remarque déjà signalée par Kramer (III-13).

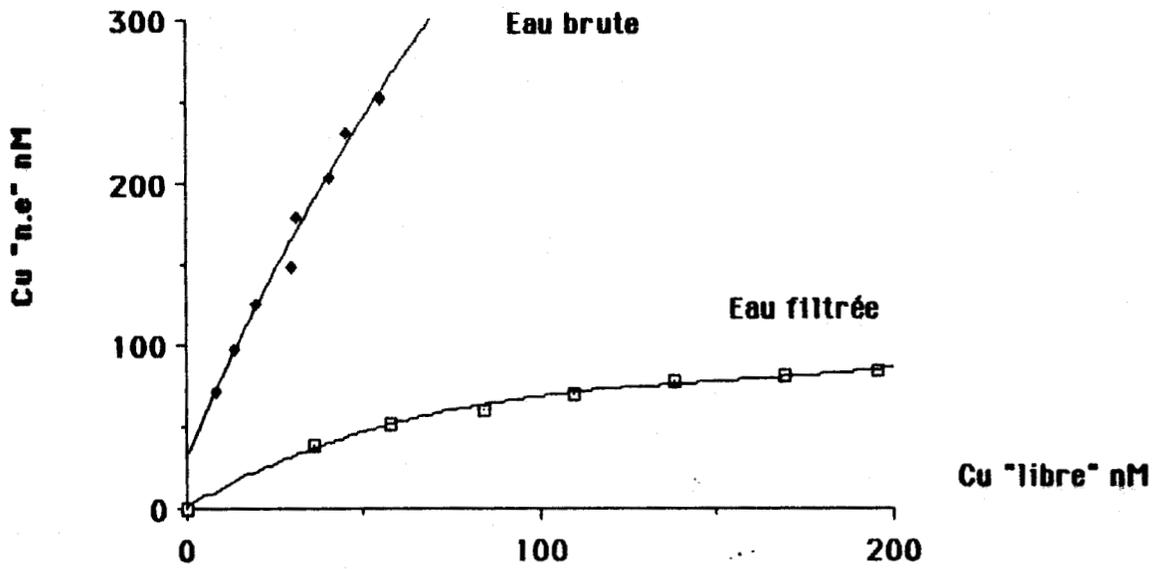


Figure III-6 : Variations des concentrations en cuivre "non électroactif" en fonction des concentrations en cuivre "libre", dans une eau provenant du point 12, à pH "in situ".

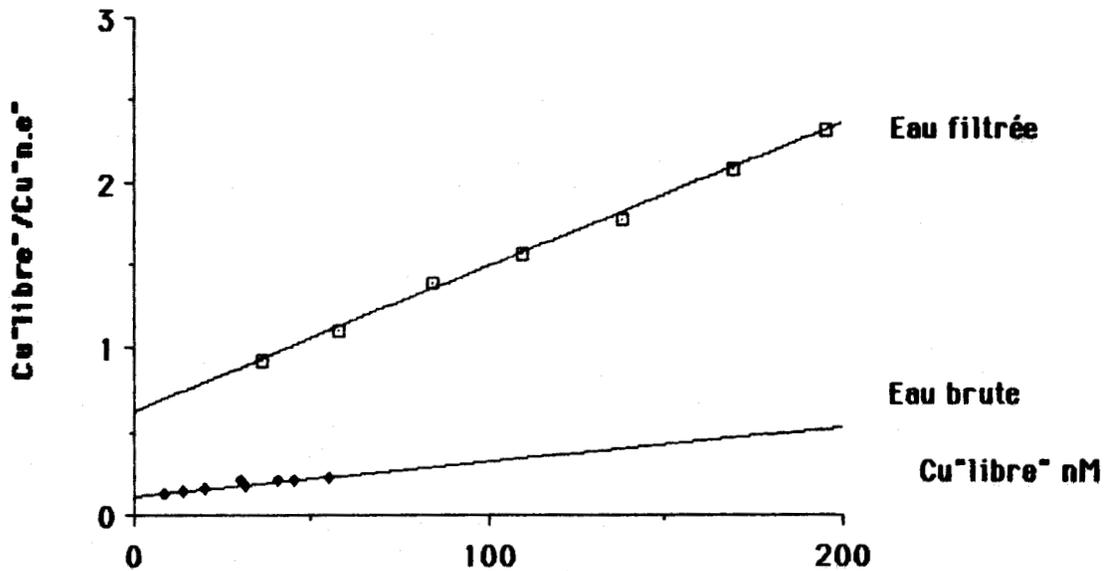


Figure III-7 : Variations du rapport cuivre "libre" sur cuivre "non électroactif" en fonction des concentrations en cuivre libre, dans une eau provenant du point 12, à pH "in situ".

	Méthode	Ligt mole/l	K l/mole	Référence
12/11/86	"Directe"	1,9.10 ⁻⁷ (0,1.10 ⁻⁷)	1,7.10 ⁷ (0,2.10 ⁷)	Ce
13/02/87	"Directe"	1,3.10 ⁻⁷ (0,1.10 ⁻⁷)	1,2.10 ⁷ (0,1.10 ⁷)	Travail
Manche Orientale Cap de la Hève	"Classique"	1,6.10 ⁻⁷	3,2.10 ⁷	Nganou (III-2)
	"Classique"	1,8.10 ⁻⁷ (0,2.10 ⁻⁷)	5,5.10 ⁷ (0,2.10 ⁷)	
Escaut Salinité 18,7	"Directe"	1,46.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁷	Kramer
	"Classique"	1,88.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁷	
Salinité 30,5	"Directe"	1,08.10 ⁻⁷	1,6.10 ⁷	(III-13)
	"Classique"	1,73.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁷	

TABLEAU III-1 : Résultats obtenus dans l'eau filtrée et résultats relevés dans la bibliographie. (Entre parenthèses les écarts types).

Cependant la rapidité et la grande reproductibilité de cette méthode en font une technique de choix pour l'étude de la capacité complexante d'une eau naturelle. Les valeurs trouvées dans ce travail sont tout à fait comparables à celles de la bibliographie.

Dans le cas de l'eau brute, la courbe $f(\text{Cu "libre"}) = \text{Cu "libre"}/\text{Cu "non électroactif"}$ est également une droite. Les valeurs des rapports cuivre "libre" / cuivre "non électroactif" sont cependant nettement plus faibles que dans le cas de l'eau filtrée, ce qui signifie que l'eau brute a une "capacité complexante" bien supérieure à celle de l'eau filtrée. Il faut faire intervenir les phénomènes d'adsorption sur les particules pour expliquer ce résultat.

Ces mécanismes mettant en jeu le métal adsorbé sur un substrat et le métal restant en solution, suivent en général deux lois :

- l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_{eq}}{(x/m)} = \frac{C_{eq}}{S} + \frac{1}{k_S}$$

- l'isotherme de Freundlich

$$(x/m) = k C_{eq}^n$$

avec :

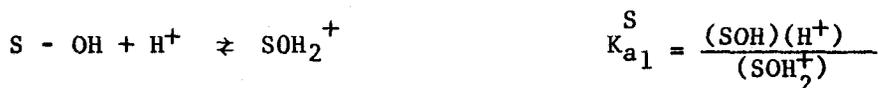
- C_{eq} = concentration à l'équilibre du métal restant en solution
- $\frac{x}{m}$ = quantité de métal adsorbé par unité de poids d'adsorbant.
- k_S , et n sont des constantes.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est du même type que celle relative à l'équilibre étudié dans les eaux filtrées. Il ne sera donc pas facile, dans le cas d'une eau brute, de distinguer les phénomènes de complexation des phénomènes d'adsorption par le tracé de ces fonctions (Plavsic, (III-14)).

L'adsorption d'une espèce positive ou négative est due à la présence d'une charge électrique de signe opposé à la surface des particules. L'origine de cette charge est attribuable à deux phénomènes principaux (III-15) :

- les défauts de réseaux cristallins
- la protonation ou la déprotonation des sites de surface

Dans ce dernier cas, fréquemment rencontré avec des matériaux tels que la silice, les hydroxydes de fer et de manganèse, etc...(III-16) à (III-22), un équilibre acide - base peut être écrit de la manière suivante :



où S représente un site de surface



L'adsorption d'une espèce interviendra ensuite sur le site approprié en fonction des charges électriques. Les équilibres mis en jeu dans ce modèle d'adsorption sont aisément assimilables à des réactions de complexation classique mais avec des coordinats de surface (III-23).

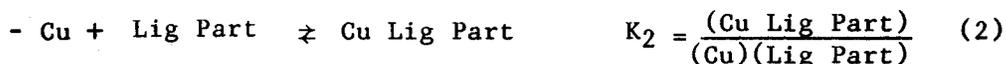
Dans notre cas, nous devons envisager l'existence d'un complexe ternaire impliquant le cuivre, le ligand et la matière en suspension.

Nous devons donc envisager un modèle constitué des réactions suivantes (le pH restant constant, son influence n'a pas été discutée par la suite).



Réaction de complexation du cuivre par le ligand

(K_1 peut être déterminée dans l'eau filtrée)



Réaction de complexation du cuivre par un ligand "adsorbé" sur le matériel particulaire.



Réaction d'adsorption d'un complexe cuivre - ligand sur le matériel particulaire.



Réaction d'adsorption d'une molécule de ligand sur les particules en suspension.



Réaction d'adsorption du cuivre sur les particules en suspension.

Nous avons réalisé une détermination de la capacité complexante d'un échantillon d'eau brute après exposition aux radiations ultra-violettes. Les résultats obtenus montrent que le rapport cuivre "libre" sur cuivre "non électroactif" en fonction du cuivre libre varie très peu au cours des ajouts, valeur moyenne de $1,3 \pm 0,1$. Cette valeur élevée par rapport à la gamme de variation de ce même rapport dans l'eau brute (≈ 6 fois plus faible), démontre donc la faible proportion de cuivre "adsorbé" directement sur les particules. C'est pourquoi, nous avons, dans la suite de cette étude, négligé la réaction (5), c'est à dire l'adsorption de cuivre "libre" sur les particules.

Le bilan des différentes espèces peut ainsi s'écrire :

$$\text{Cu}_T = \text{Cu "libre"} + \text{Cu Lig} + \text{Cu Lig Part}$$

$$\text{Lig}_T = \text{Lig "libre"} + \text{Cu Lig} + \text{Cu Lig Part} + \text{Lig Part}$$

$$\text{Part}_T = \text{Part "libre"} + \text{Cu Lig Part} + \text{Lig Part}$$

En tenant compte de ces trois équations et des expressions des constantes apparentes de stabilité des quatre réactions retenues, il vient :

$$\frac{\text{Cu "libre"}}{\text{Cu}_T - \text{Cu "libre"}} = \frac{\text{Cu "libre"}}{\text{Lig}_T} + \frac{1 + K_4 (\text{Part "libre"})}{K_1 \text{Lig}_T |1 + K_3(\text{Part "libre"})|}$$

Si le nombre de sites libres sur les particules, Part "libre", reste approximativement constant, ce qui est très probable dans les gammes de concentrations en cuivre étudiées, cette relation correspond à l'équation d'une droite dont la pente permet de déterminer la concentration totale en ligand et dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la quantité :

$$\frac{|1 + K_4 (\text{Part "libre"})|}{|1 + K_3 (\text{Part "libre"})|} \times \frac{1}{K_1}$$

Les résultats expérimentaux obtenus sur les eaux brutes sont en bon accord avec ces hypothèses puisque la courbe $\frac{\text{Cu "libre"}}{\text{Cu "total"} - \text{Cu "libre"}} = f(\text{Cu "libre"})$

est une droite. Le tableau (III-2) regroupe les grandeurs ainsi déterminées pour deux prélèvements dans les eaux brutes et dans les eaux filtrées.

	Eaux filtrées		Eaux brutes	
	Lig _T mole/l	K ₁ l/mole	Lig _T mole/l	K* l/mole
12/11/86	(1,9 ± 0,1) 10 ⁻⁷	(1,7 ± 0,2) 10 ⁷	(4,7 ± 0,1) 10 ⁻⁷	(1,1 ± 0,1) 10 ⁷
13/02/87	(1,3 ± 0,1) 10 ⁻⁷	(1,2 ± 0,1) 10 ⁷	(6,0 ± 0,8) 10 ⁻⁷	(1,3 ± 0,2) 10 ⁷

TABLEAU III-2 : Résultats des "capacités complexantes" du cuivre dans l'eau filtrée et dans l'eau brute.

$$K^* = K_1 \frac{|1 + K_3 (\text{Part "libre"})|}{|1 + K_4 (\text{Part "libre"})|}$$

Ces résultats montrent tout d'abord qu'une part importante des ligands organiques se trouve adsorbée sur les particules en suspension (60 à 78%).

Les faibles écarts constatés entre K_1 , constante de stabilité apparente du complexe Cu Lig et la quantité $K_1 \frac{|1 + K_3 \text{ (Part "libre")}|}{|1 + K_4 \text{ (Part "libre")}|}$ démontrent que le rapport des constantes K_3/K_4 est proche de 1 où légèrement inférieur (0,65 et 1).

Les constantes étant reliées par l'expression $K_1 K_3 = K_2 K_4$ on peut déduire du résultat précédent que

$$K_1 \leq K_2$$

La constante de stabilité du complexe ternaire est donc très proche de celle du complexe binaire. Cette remarque a déjà été signalée par Bourg (III-23).

Par contre, Tipping (III-24) à (III-26), indique que l'adsorption des acides humiques sur des oxydes de fer et de manganèse est exaltée par la présence de cations divalents.

Les phénomènes observés dans les eaux filtrées et brutes sont donc très semblables. Les ligands organiques en solution ou adsorbés sont les principaux responsables du comportement du cuivre dans le milieu naturel.

e) Cas du plomb

La méthode directe a été appliquée, dans les mêmes conditions que précédemment, à l'étude du comportement du plomb dans les eaux filtrées et brutes provenant du point 12.

Les résultats obtenus sont donnés dans les figures (III-8) et (III-9).

Contrairement au cas du cuivre, les rapports métal "libre" sur métal "non électroactif" ne varient pas de manière linéaire avec le métal libre, mais restent constants au cours de la manipulation.

Le comportement du plomb est donc différent. Il est assez proche de celui du cuivre observé dans une eau brute après irradiation aux rayons ultra-violet.

Le rôle de la matière organique ne doit pas être important dans le cas du plomb, métal qui forme des complexes organiques peu stables comme l'a montré l'étude pseudopolarographique précédente. Les phénomènes observés doivent donc être essentiellement des phénomènes d'adsorption.

Dans l'eau filtrée, l'adsorption du plomb a également lieu, tout en restant bien plus faible que dans l'eau brute. Une manipulation préliminaire effectuée sur une eau de mer synthétique à pH 8 a montré

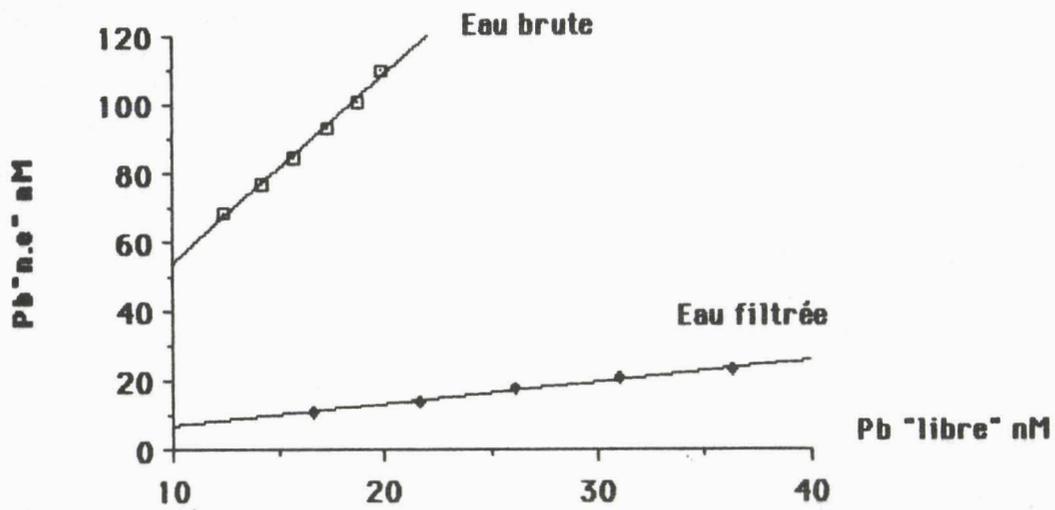


Figure III-8 : Variations des concentrations en plomb "non électroactif" en fonction des concentrations en plomb "libre", dans une eau provenant du point 12, à pH "in situ".

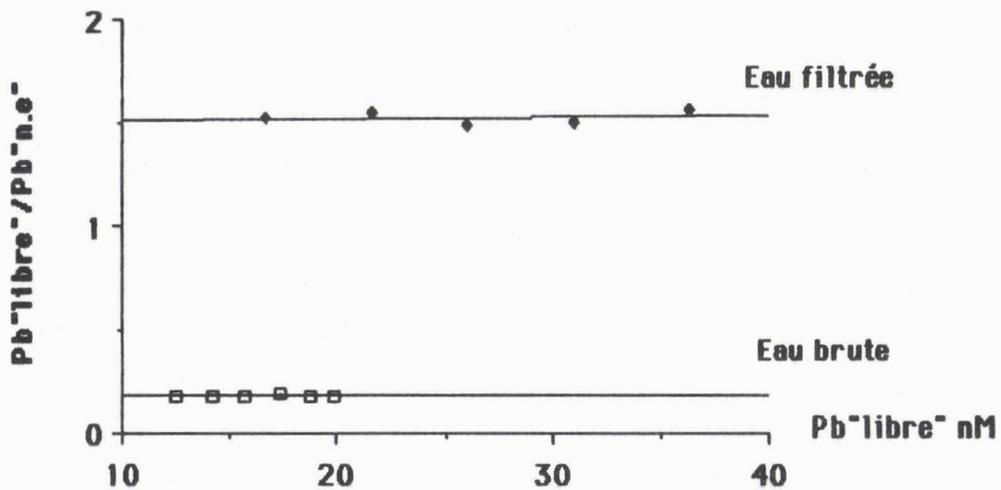


Figure III-9 : Variations du rapport plomb "libre" sur plomb "non électroactif", en fonction des concentrations en plomb "libre", dans une eau provenant du point 12, à pH "in situ".

que l'adsorption sur les parois de la cellule polarographique est négligeable. Les phénomènes observés dans l'eau filtrée pourraient ainsi être dus à la présence de particules de taille inférieure à 0,45 µm (porosité des filtres utilisés). Il faut également noter que les mécanismes d'adsorption mis en jeu dans les deux milieux sont très semblables (les rapports étudiés restent constants dans les deux cas). Un mécanisme pouvant expliquer nos résultats est la mise en oeuvre d'une réaction d'échange entre un élément majeur présent sur les particules et le plomb présent en solution. Valenta (III-27) a proposé une réaction du type :



$$\text{et } K = \frac{(\text{Pb "solide"}) (\text{Y "solution"})}{(\text{Pb "solution"}) (\text{Y "solide"})}$$

ou Y représente un élément majeur (calcium, aluminium,...)

Si le rapport $\frac{\text{Y "solution"}}{\text{Y "solide"}}$ est pratiquement constant, ce qui est le

cas, les concentrations de Y étant beaucoup plus grandes que celles du plomb, alors le rapport $\frac{\text{Pb "solution"}}{\text{Pb "solide"}}$ sera constant.

Il est aussi possible de définir un coefficient de partage :

$$K_D = \frac{\text{Pb "solide"}}{\text{Pb "libre"}}$$

où Pb "solide" est exprimé en g/g de matière en suspension et Pb "libre" est exprimé en g/g de solution. (III-28)

Le tableau (III-3) rassemble les valeurs de K_D calculées pour chaque ajout au cours d'une manipulation

n° Ajout	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pb "solution" g/g	2,6 10 ⁻⁹	2,9 10 ⁻⁹	3,25 10 ⁻⁹	3,58 10 ⁻⁹	3,88 10 ⁻⁹	4,12 10 ⁻⁹	4,40 10 ⁻⁹	4,80 10 ⁻⁹	4,92 10 ⁻⁹
Pb "solide" g/g	1,20 10 ⁻³	1,40 10 ⁻³	1,53 10 ⁻³	1,67 10 ⁻³	1,82 10 ⁻³	1,97 10 ⁻³	2,12 10 ⁻³	2,26 10 ⁻³	2,43 10 ⁻³
K_D	462000	483000	468000	466000	469000	478000	482000	471000	494000
			K_D moyen = 470 000						
			ΔK_D = 10 000						

TABLEAU III-3: Evolution des K_D du plomb au cours d'une manipulation comprenant 9 ajouts.

Les faibles variations du K_D au cours des ajouts de plomb ($\approx 2\%$) sont en faveur de l'intervention d'une réaction d'échange entre des éléments majeurs présents sur les particules et le plomb en solution.

D'autres auteurs, (III-29) et (III-30), ont proposé des mécanismes d'échanges d'ions entre la calcite présente à la surface des particules et le métal en solution en supposant un équilibre du type :



$$K = \frac{\text{Pb CO}_3 \text{ "solide"} \text{ Ca "solution"}}{\text{Ca CO}_3 \text{ "solide"} \text{ Pb "solution"}}$$

comme précédemment, le rapport $\frac{\text{Ca "solution"}}{\text{Ca CO}_3 \text{ "solide"}}$ est constant.

Le rapport $\frac{\text{Pb CO}_3 \text{ "solide"}}{\text{Pb "solution"}}$ sera donc également constant.

L'adsorption dans les eaux filtrées pourraient être ainsi due à la présence de très fines particules constituées de calcite. L'élément majeur essentiellement échangé dans la réaction proposée par Valenta, (III-27), serait donc le calcium.

L'étude du comportement des métaux met bien en évidence l'importance du rôle des particules, aussi bien dans le cas d'un métal formant des complexes stables avec la matière organique (exemple du cuivre) que dans le cas contraire (exemple du plomb).

Les "capacités d'adsorption" du cuivre sont limitées par la concentration en ligand (en solution ou adsorbé), tandis que pour le plomb, nous n'avons pas observé de limite dans les gammes de concentration étudiées (jusqu'à 130 nmole/l).

L'utilisation des K_D , dans le cas du plomb, s'avère être un moyen rapide d'estimer les échanges solution-particule. Dans le cas du cuivre, l'utilisation du K_D peut également être légitime à condition de se trouver sur la partie linéaire de la courbe $f(\text{Cu "libre"}) = \text{Cu "non électroactif"}$. Dans les gammes de concentration naturelle, cette condition est respectée. Le K_D peut donc également permettre d'estimer les échanges entre solution et particule dans le cas du cuivre.

Ces études, compte tenu de la quasi-constance de la composition moyenne des eaux circulant à la sortie de la rade, ne permettent cependant pas de mieux appréhender l'impact du port sur le milieu marin proche. Un suivi de la qualité des eaux et des particules au point 12 (sortie de la rade) s'est donc avéré nécessaire.

II) SUIVI MENSUEL AU POINT 12 (sortie de la rade)

1) Stratégie d'étude

Le but de ce paragraphe est de mieux cerner les caractéristiques des eaux et des particules circulant dans la zone d'échange entre la rade et la Manche. C'est en effet dans cette zone que l'impact direct du port sur le milieu marin proche sera le plus facilement accessible, par le biais d'un échantillonnage des eaux approprié.

Dans ce but, douze campagnes, à raison d'une par mois, ont été effectuées au point 12. Chacune de celles-ci a comporté deux prélèvements correspondant à des régimes de courants de marée différents :

- un prélèvement en courant de jusant environ 3 heures après la pleine mer (PM + 3)
- un prélèvement en courant de flot environ 3 heures avant la pleine mer (PM - 3)

afin de tenter d'échantillonner des eaux provenant de la vidange du port et des eaux participant au remplissage.

Les heures ont été choisies en fonction des résultats d'une étude entreprise par le Service Maritime des Ports de Boulogne sur Mer et Calais (III-31) et dont les résultats sont reportés dans la figure (III-10).

Les conditions de prélèvements, ainsi que les numéros identificateurs des échantillons utilisés par la suite sont rassemblés dans le tableau (III-4).

Les eaux prélevées ont subi le protocole de traitement habituel déjà décrit. Les paramètres recherchés systématiquement ont été :

- le pH, la salinité, la température, la matière en suspension et le carbone organique particulaire.
- le cuivre, le cadmium et le plomb dans les solutions filtrées.
- le fer, le calcium, le manganèse, le zinc, l'aluminium, le cuivre, le plomb et le mercure dans les particules retenues sur des membranes de porosité 0,45 µm.

2) Résultats - Analyse en composantes principales

L'ensemble des résultats analytiques obtenus est reporté dans les tableaux (A, 7) et (A, 8) en annexe.

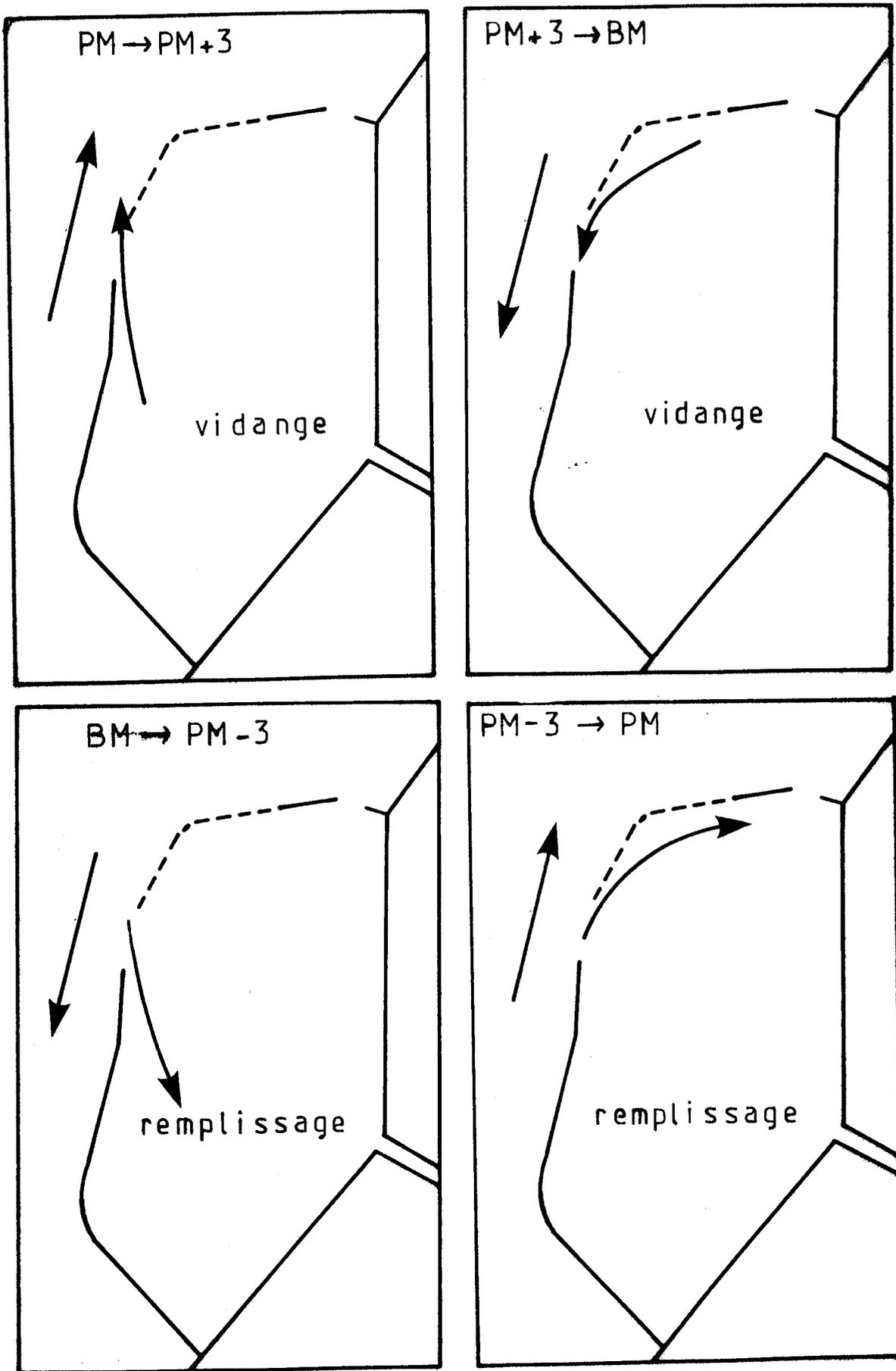


Figure III-10 : Orientation des courants à l'extérieur et à l'intérieur de la rade, en fonction de la marée. D'après (III-31).

Date	Point	n° id	Heure	Heure pleine Mer	Observations
30/05/84	12	1	10 ^h 30	12 ^h 51	PM - 2 ^h 20
30/05/84	12	2	16 ^h 00	12 ^h 51	PM + 3 ^h 10
20/06/84	12	3	15 ^h 45	17 ^h 41	PM - 2 ^h 00
20/06/84	12	4	18 ^h 30	17 ^h 41	PM + 0 ^h 50
11/07/84	12	5	9 ^h 45	11 ^h 42	PM - 2 ^h 00
11/07/84	12	6	14 ^h 45	11 ^h 42	PM + 3 ^h 00
09/08/84	12	7	8 ^h 40	11 ^h 36	PM - 3 ^h 00
09/08/84	12	8	14 ^h 40	11 ^h 36	PM + 3 ^h 00
26/09/84	12	9	10 ^h 45	13 ^h 46	PM - 3 ^h 00
26/09/84	12	10	16 ^h 45	13 ^h 46	PM + 3 ^h 00
25/10/84	12	11	9 ^h 30	12 ^h 21	PM - 2 ^h 51
25/10/84	12	12	15 ^h 31	12 ^h 21	PM + 3 ^h 10
07/11/84	12	13	8 ^h 45	11 ^h 22	PM - 2 ^h 30
07/11/84	12	14	15 ^h 25	11 ^h 22	PM + 4 ^h 03
07/12/84	12	15	8 ^h 25	11 ^h 21	PM - 2 ^h 56
07/12/84	12	16	14 ^h 15	11 ^h 21	PM + 2 ^h 54
23/01/85	12	17	10 ^h 50	13 ^h 44	PM - 2 ^h 54
23/01/85	12	18	16 ^h 35	13 ^h 44	PM + 2 ^h 51
19/02/85	12	19	9 ^h 40	12 ^h 17	PM - 2 ^h 37
19/02/85	12	20	15 ^h 10	12 ^h 17	PM + 2 ^h 53
20/03/85	12	21	8 ^h 55	11 ^h 58	PM - 3 ^h 00
20/03/85	12	22	15 ^h 00	11 ^h 58	PM + 3 ^h 00
24/04/85	12	23	12 ^h 20	15 ^h 22	PM - 3 ^h 02
24/04/85	12	24	17 ^h 50	15 ^h 22	PM + 2 ^h 30
16/05/84	12	25	10 ^h 45	13 ^h 44	PM - 2 ^h 59
16/05/84	12	26	16 ^h 34	13 ^h 44	PM + 2 ^h 50

Tempête

Bloom d'algues
phaéocystis

TABLEAU III-4 : Conditions de prélèvements des échantillons relatifs au suivi mensuel.

Dans un premier temps, une analyse en composantes principales a été menée afin d'obtenir un premier fil conducteur pouvant aider à l'interprétation des données recueillies.

La matrice obtenue, tableau (A, 9) en annexe, révèle de bonnes corrélations entre les variables fer, calcium, aluminium, manganèse et plomb. Le nombre élevé de variables étudiées (16) par rapport au nombre d'individus (26 prélèvements), nous a conduit à faire un choix parmi celles-ci. Nous n'avons gardé pour cette première analyse en composantes principales, qu'une seule variable pour représenter l'ensemble des variables fer, calcium, aluminium, manganèse et plomb corrélées de façon significative: le fer.

Le pH et la salinité n'ont pas été retenus en raison de leurs faibles variations au cours de ce suivi.

L'analyse en composantes principales a donc été menée sur les vingt six prélèvements et sur les dix variables suivantes :

- fer, zinc, cuivre et mercure particulaires en $\mu\text{g/l}$
- cuivre, cadmium, plomb en solution en $\mu\text{g/l}$
- matière en suspension en mg/l
- carbone organique particulaire en $\mu\text{g Ceq/l}$
- température

La métrique normée a été utilisée et les quatre premières composantes principales ont été étudiées. Leurs contributions respectives à l'inertie totale du nuage initial sont :

axe 1 :	33%
axe 2 :	27%
axe 3 :	12%
axe 4 :	10%

Les plans engendrés par les axes 1 et 2 (60%) et les axes 1 et 3 (45%) ont retenu notre attention.

Les variables fer particulaire, matière en suspension, et plomb en solution sont bien représentées sur le cercle de corrélation 1, 2 (figure (III-11)). Le cuivre et, le cadmium en solution et le zinc, le cuivre et le carbone organique particulaires ont des représentations de qualité moyenne.

Le mercure particulaire et la température sont mal représentés. Le zinc et le fer particulaires, la matière en suspension et le carbone organique particulaire sont bien corrélés à l'axe 1.

Les métaux en solution sont corrélés à la deuxième composante principale.

Dans le cercle de corrélation 1, 3 (figure (III-12)), les variables mercure particulaire et température sont mieux représentées mais les qualités des projections des variables métaux en solution sont moins bonnes. Deux groupes semblent donc se distinguer :

- les métaux particuliers, (à l'exception du mercure), la matière en suspension et le carbone organique particulaire, c'est à dire les paramètres concernant les particules en suspension
- les métaux en solution

L'examen du plan 1, 2, figure (III-13), démontre tout d'abord une forte individualisation des points 11 et 12 (Octobre 1984).

Ces deux prélèvements, réalisés dans des conditions de mer très agitée sont très proches des directions des variables corrélées à l'axe 1, ce qui s'explique par les fortes teneurs en matière en suspension relevées ce jour.

Le point 25 (16 Mai 1984) se distingue également. Il correspond à une journée durant laquelle un bloom d'algues phaeocystis a été observé, phénomène qui a eu pour conséquence une augmentation des teneurs en matériel particulaire.

De part et d'autre de l'axe 1, deux groupes de points s'opposent. Les prélèvements effectués du mois de Mai au mois de Septembre 1984 se placent dans la partie supérieure du plan, tandis que dans la partie inférieure, les points correspondant aux prélèvements de Novembre 1984 à Avril 1985 se regroupent.

Une tendance, apparemment en relation avec les périodes de prélèvement, se dégage. Les points 1 à 10 (Mai 1984 à Septembre 1984) sont plus proches des directions des variables métaux en solution.

La température, malgré sa mauvaise représentation dans ce plan, peut également être à l'origine de cette séparation. L'examen du plan 1, 3 (figure (III-14)), confirme la particularité des points 11, 12 et 25, et met en évidence le point 26 (16 Mai 1984), proche de la direction de la variable carbone organique particulaire.

L'analyse en composantes principales permet donc de mettre en évidence :

- un comportement particulier des points 11, 12, 25 et 26 correspondant à des conditions de mer très agitée ou à un bloom d'algues.

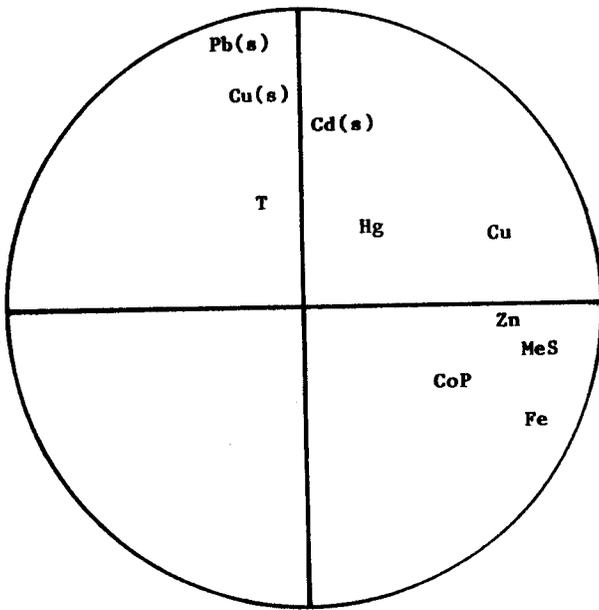


Figure III-11 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.C.P.

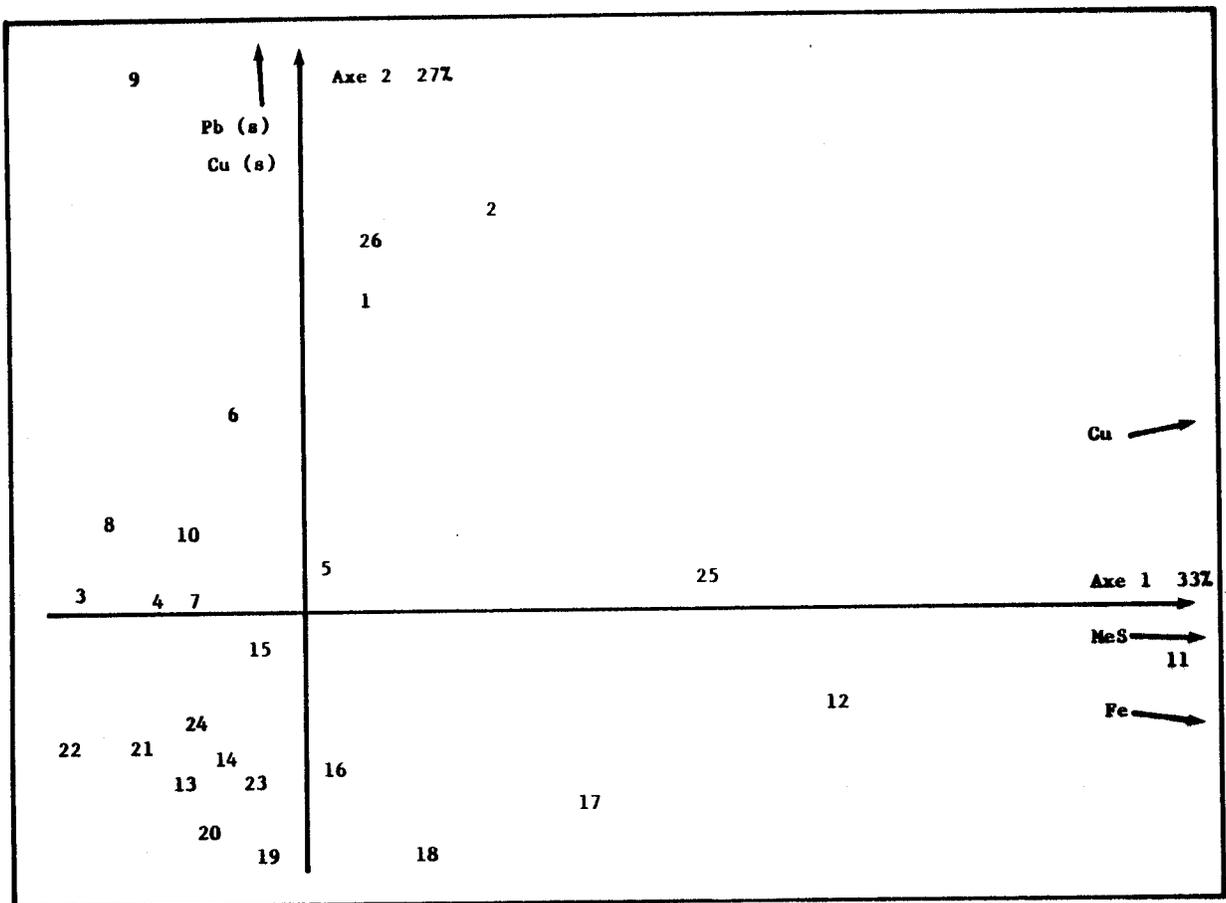


Figure III-13 : Plan 1,2 de l'A.C.P. 10 variables, 26 individus.

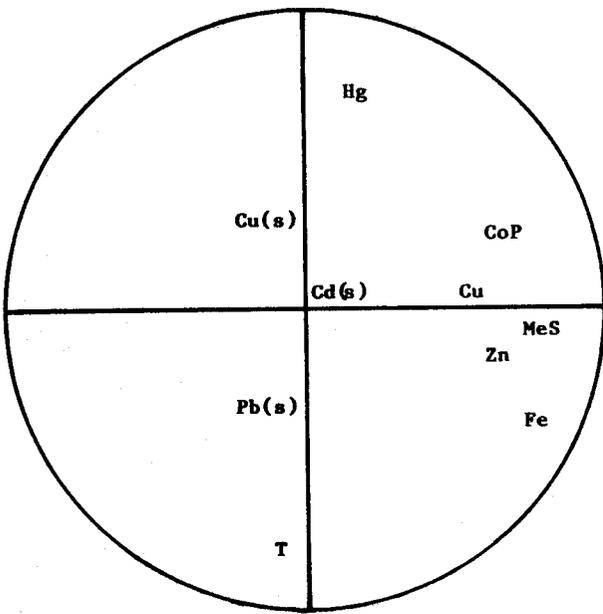


Figure III-12 : Cercle de corrélation 1,3 de l'A.C.P.

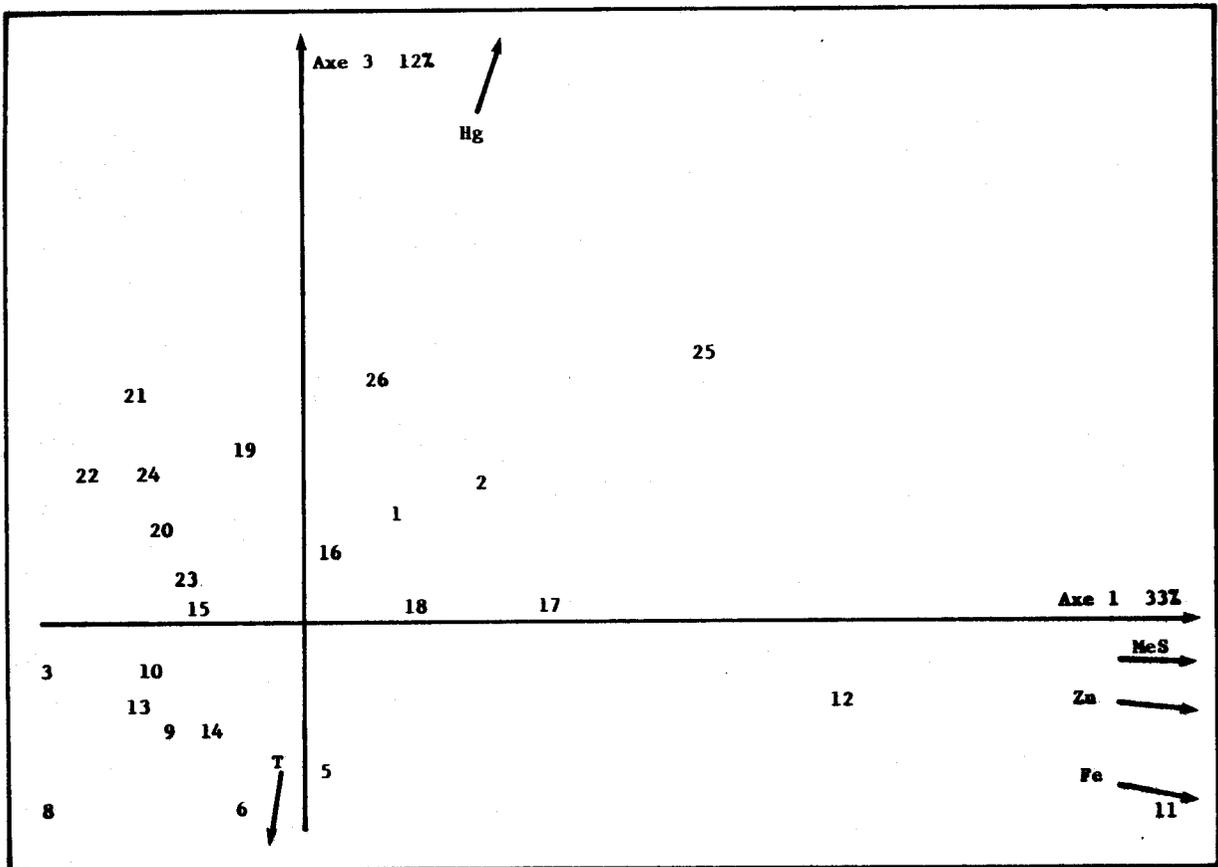


Figure III-14 : Plan 1,3 de l'A.C.P. 10 variables, 26 individus.

- deux ensembles de points correspondant à une période "estivale" de Mai 1984 à Septembre 1984 et à une période "hivernale" de Novembre 1984 à Avril 1985.

Les prélèvements correspondant au courant de flot ne se différencient pas d'une manière notable de ceux correspondant au courant de jusant. Ce point sera abordé plus en détail par la suite.

Les tendances ressortant de cette analyse en composantes principales vont être confirmées et affinées par l'utilisation de l'analyse factorielle discriminante.

3) Variations saisonnières

a) Analyse factorielle discriminante

Afin de mettre en évidence l'influence saisonnière sur la qualité des eaux prélevées au point douze, une analyse factorielle discriminante a été menée en proposant trois groupes directement inspirés de l'analyse en composantes principales précédente :

- groupe 1 : prélèvements effectués entre le 30/05/84 et le 26/09/84 : période "estivale"
- groupe 2 : prélèvements effectués entre le 07/11/84 et le 24/05/85 : période hivernale
- groupe 3 : prélèvements effectués au cours de conditions exceptionnelles : 25/10/84 mer très agitée
16/05/84 bloom d'algues phaeocystis

Les variables retenues sont au nombre de six :

- le cuivre, le plomb, le mercure sur les particules
- le cuivre, le plomb, le cadmium en solution

Les variables représentant les éléments majeurs ou des paramètres tels que la température ont été écartées afin de montrer que les variations saisonnières ne portent pas uniquement sur ces variables.

Les trois groupes et les six variables déterminent un plan discriminant dont les deux axes contribuent à l'inertie du nuage pour :

- axe 1 54%
- axe 2 46%

La variable qualitative, (choix des groupes) est très bien expliquée par les six variables quantitatives. En effet, le classement

proposé est confirmé à 92% par le calcul mathématique. Toutes les variables sont bien représentées sur le cercle de corrélation 1, 2 (figure III-15).

Les métaux particuliers cuivre, mercure et dans une moindre mesure le plomb sont bien corrélés à la première composante discriminante. Les métaux en solution, cadmium, plomb et dans une moindre mesure le cuivre sont bien corrélés à la deuxième composante discriminante. Deux critères de discrimination apparaissent donc :

- les concentrations en métaux particuliers (axe 1 = 54%)
- les concentrations en métaux en solution (axe 2 = 46%)

Les conclusions de l'analyse en composantes principales précédentes sont ici bien confirmées.

Dans le plan discriminant, figure (III-16), les trois centres de gravités s'échelonnent le long de l'axe 1 suivant G 3, G 1 et G 2. Cet axe, fortement corrélé aux métaux particuliers, permet donc de conclure que durant les conditions "exceptionnelles" les concentrations métalliques particulières sont beaucoup plus élevées. Suivant l'axe 2, le groupe 1 "période estivale" se distingue nettement des groupes 2 "période hivernale" et 3 "conditions exceptionnelles", en raison de plus fortes teneurs métalliques en solution.

L'examen des moyennes par groupe, tableau (III-5), permet de retrouver les conclusions de l'analyse factorielle discriminante. Les moyennes des variables non utilisées dans cette analyse figurent également dans ce tableau.

b) Discussions

L'examen du tableau (III-5) démontre que :

- les concentrations des métaux en solution et celles du cuivre et mercure particuliers sont plus élevées en période "estivale"
- les concentrations des éléments majeurs particuliers, les teneurs en matière en suspension et en carbone organique particulaire sont supérieures en période "hivernale" à celles de la période "estivale". Le plomb et le manganèse particulaire ont le même comportement

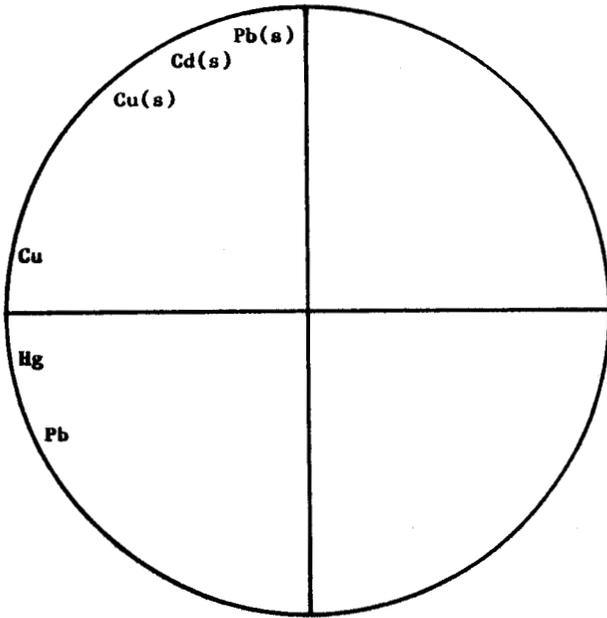


Figure III-15 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.F.D.

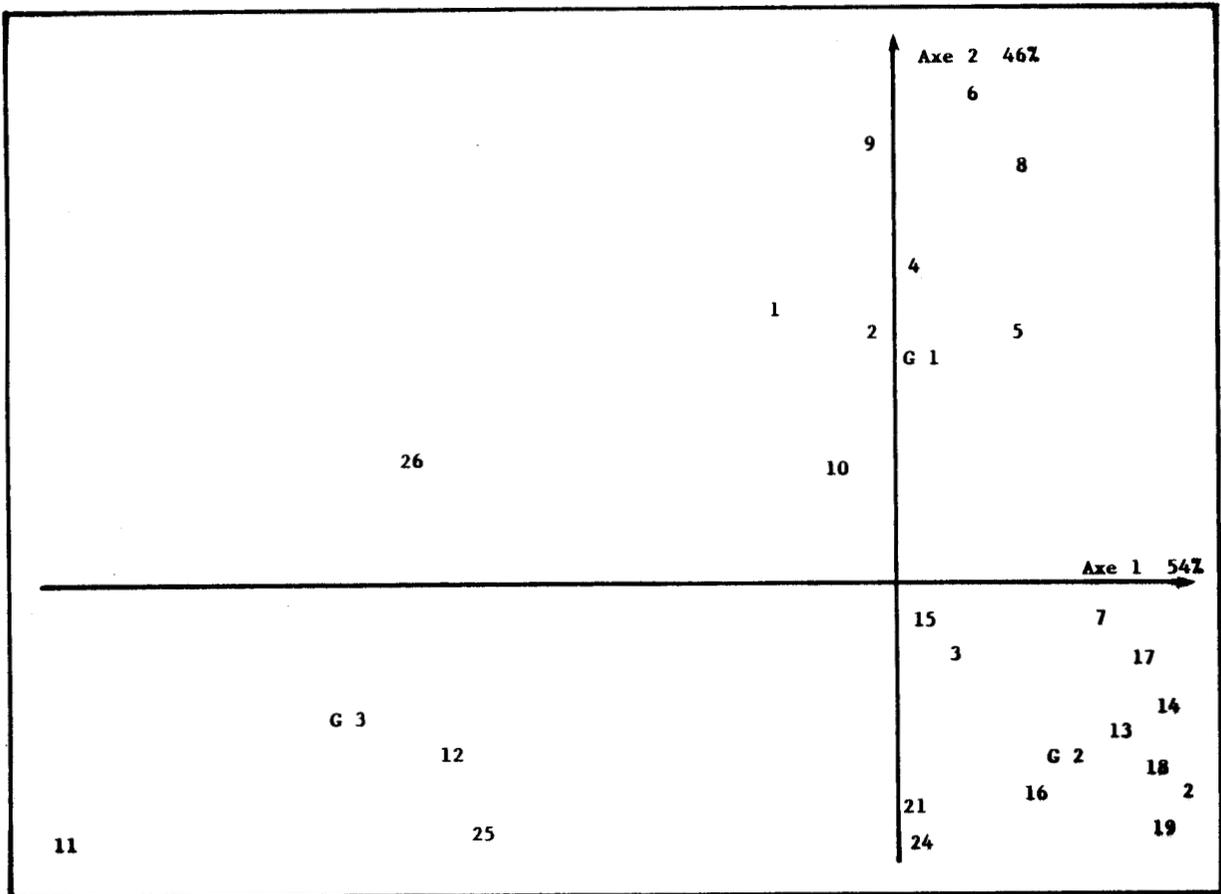


Figure III-16 : Plan discriminant 1,2 de l'A.F.D. 6 variables, 26 individus, 3 groupes.

	Groupe 1 "Eté"	Groupe 2 "Hiver"	Groupe 3 "Autre"
Ca (p)	1000 (460)	2840 (1960)	7060 (6700)
Fe (p)	144 (66)	221 (133)	728 (640)
Mn (p)	4,4 (2,1)	6,3 (2,4)	14 (11)
Zn (p)	4,2 (3,2)	4,3 (3,8)	8,3 (5,0)
Al (p)	173 (93)	520 (280)	980 (860)
Cu (p)	0,57 (0,66)	0,28 (0,11)	1,18 (0,60)
Pb (p)	0,35 (0,19)	0,46 (0,28)	2,6 (2,6)
Hg (p)	0,043 (0,033)	0,035 (0,025)	0,088 (0,052)
Cu (s)	0,77 (0,54)	0,28 (0,11)	0,75 (0,79)
Pb (s)	0,37 (0,10)	0,13 (0,05)	0,26 (0,10)
Cd (s)	0,15 (0,09)	0,078 (0,015)	0,12 (0,04)
C.O.P	700 (220)	917 (475)	1760 (300)
MeS	7,2 (3,7)	10,2 (4,4)	60 (39)

TABLEAU III- 5 : Moyennes par groupe des différents paramètres étudiés. Entre parenthèses, les écarts types

(p) = métal particulaire en µg/l

(s) = métal en solution en µg/l

C.O.P = Carbone Organique Particulaire en µg/l

MeS = Matière en Suspension en mg/l.

- les prélèvements effectués pendant des "circonstances exceptionnelles" se distinguent par des teneurs très élevées en matière en suspension ce qui entraîne de fortes teneurs en métaux associés à cette phase.

Les valeurs élevées des concentrations métalliques en solution et des teneurs totales en cuivre et en plomb observées pendant la période estivale peuvent être liées à la stagnation plus importante des eaux portuaires en cette période (III-32) en raison des conditions météorologiques. Les rejets peuvent également être soumis à des variations saisonnières.

Au cours de la période hivernale, l'augmentation des quantités de matière en suspension est due à l'importance des apports aluminodétritiques, supérieurs en période de hautes eaux (pluies, débit de la Liane plus élevé, érosion des berges, remise en suspension etc...) (III-33). L'augmentation de la matière en suspension s'accompagne d'une élévation de la teneur en métaux particuliers à l'exception du cuivre et du mercure. Il sera donc nécessaire d'examiner les rapports métal particulière sur matière en suspension afin de faire apparaître une variation éventuelle notable dans la composition intime du matériel particulaire.

Les eaux du 25/10/84 (point 11 et 12) se distinguent très nettement par des teneurs en matière en suspension et en métaux particuliers élevées. Les conditions de mer très agitée correspondant à ces prélèvements permettent d'attribuer ces fortes teneurs à une remise en suspension de particules fines, ayant déjà en partie sédimenté.

Les eaux du 16/05/84 (point 25 et 26), prélevées au cours d'un bloom d'algues sont fortement chargées en matière en suspension. Cependant, les teneurs en éléments particuliers restent "normales". L'utilisation des teneurs métalliques ramenées à la masse de matière en suspension ou encore de la normalisation s'avère ici aussi indispensable.

c) Le rôle des particules

Les teneurs métalliques précédemment déterminées ont été ramenées à la masse de matière en suspension afin de s'intéresser à la composition même des particules. Les résultats sont donnés dans le tableau (A-10) en annexe.

Une analyse en composantes principales a été menée sur ce tableau dans le but de montrer que les effets saisonniers ne sont pas uniquement dus à l'augmentation des quantités de matériel en suspension, mais également à une variation notable dans sa composition. Les variables utilisées ont été : le fer, l'aluminium, le manganèse, le zinc, le cuivre, le plomb et le mercure.

Les quatre premières composantes principales ont été examinées. Les contributions des trois axes ayant retenu notre attention sont :

- axe 1 46%
- axe 2 24%
- axe 3 16%

Sur le cercle de corrélation 1, 2, figure (III-17), les variables plomb et aluminium sont mal représentées. Toutes les autres variables se placent très près de la circonférence du cercle. Le manganèse, le zinc et le cuivre sont bien corrélés à l'axe 2. Sur le cercle de corrélation 1, 3, figure (III-18), les variables plomb, fer, calcium et mercure sont mal représentées. En revanche l'aluminium est bien placé. Il est corrélé à l'axe 3.

Dans le plan 1, 2, figure (III-19), les prélèvements correspondant à la période hivernale se regroupent vers les projections des directions des variables fer et calcium. Il convient de noter que les individus 11 et 12 (mer très agitée) ne se distinguent plus des autres points. Les teneurs en matériel particulaire de ces eaux sont élevées, mais les concentrations métalliques particulières restent normales. Il n'y a pas un enrichissement notable de ces particules.

Les points 1 et 2, (30/05/84), se placent près des directions des variables manganèse et zinc. Les points 25 et 26 (16/05/84, bloom d'algues) se situent en opposition par rapport aux directions des variables, ce qui reflète leurs faibles teneurs métalliques. Les algues sont donc faiblement chargées en métaux. La période estivale est caractérisée par des teneurs plus importantes en cuivre et en mercure. L'examen du plan 1, 3, de la figure (III-20) apporte peu de renseignements supplémentaires si ce n'est l'importance des concentrations d'aluminium en période "hivernale".

Nous avons rassemblé dans le tableau (III-6), les moyennes concernant les périodes "estivale" et hivernale". Les plus importantes variations entre les deux groupes proposés portent sur les teneurs en éléments majeurs : l'aluminium et le calcium. L'étude des corrélations de

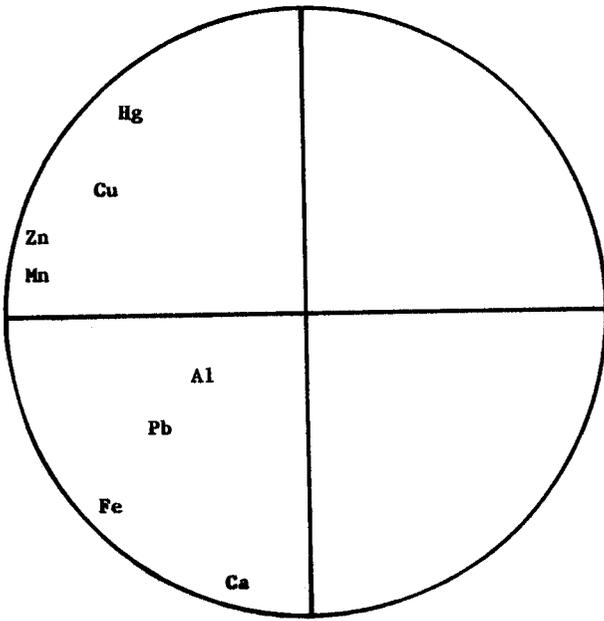


Figure III-17 : Cercle de corrélation 1,2 de l'A.C.P.

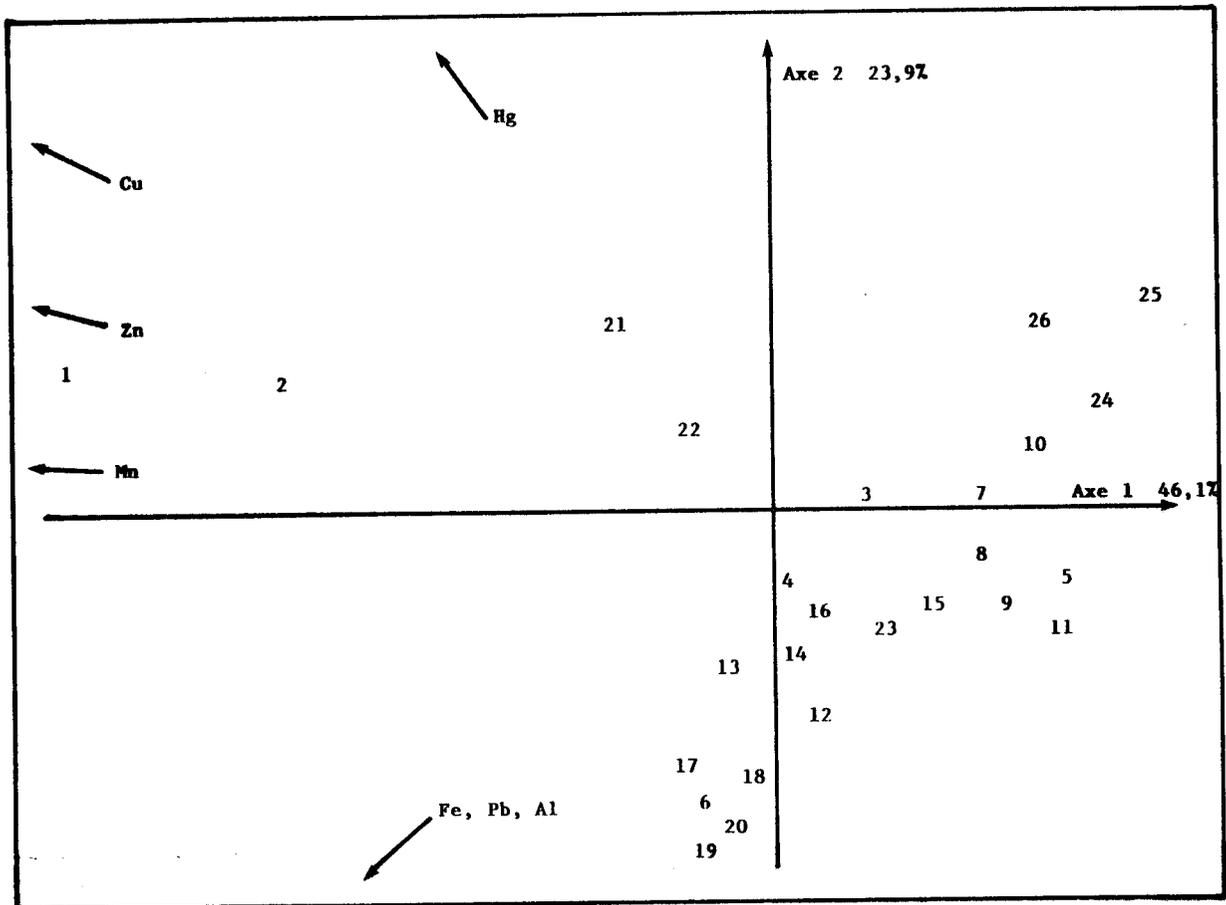


Figure III-19 : Plan 1,2 de l'A.C.P. 26 individus, 8 variables.

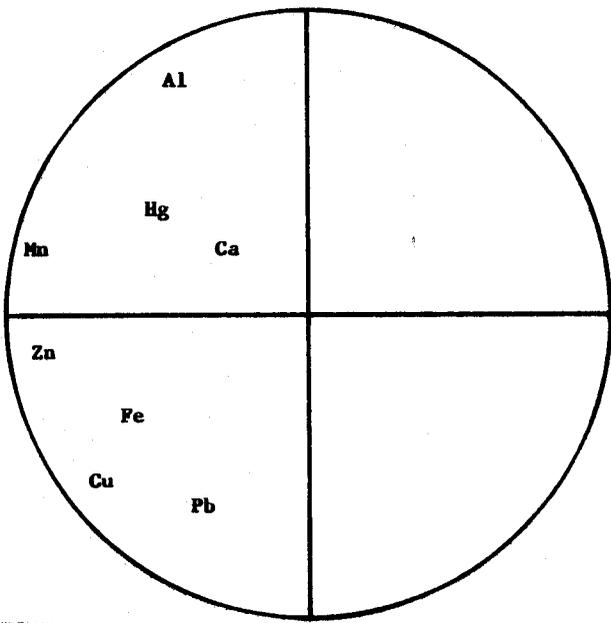


Figure III-18 : Cercle de corrélation 1,3 de l'A.C.P.

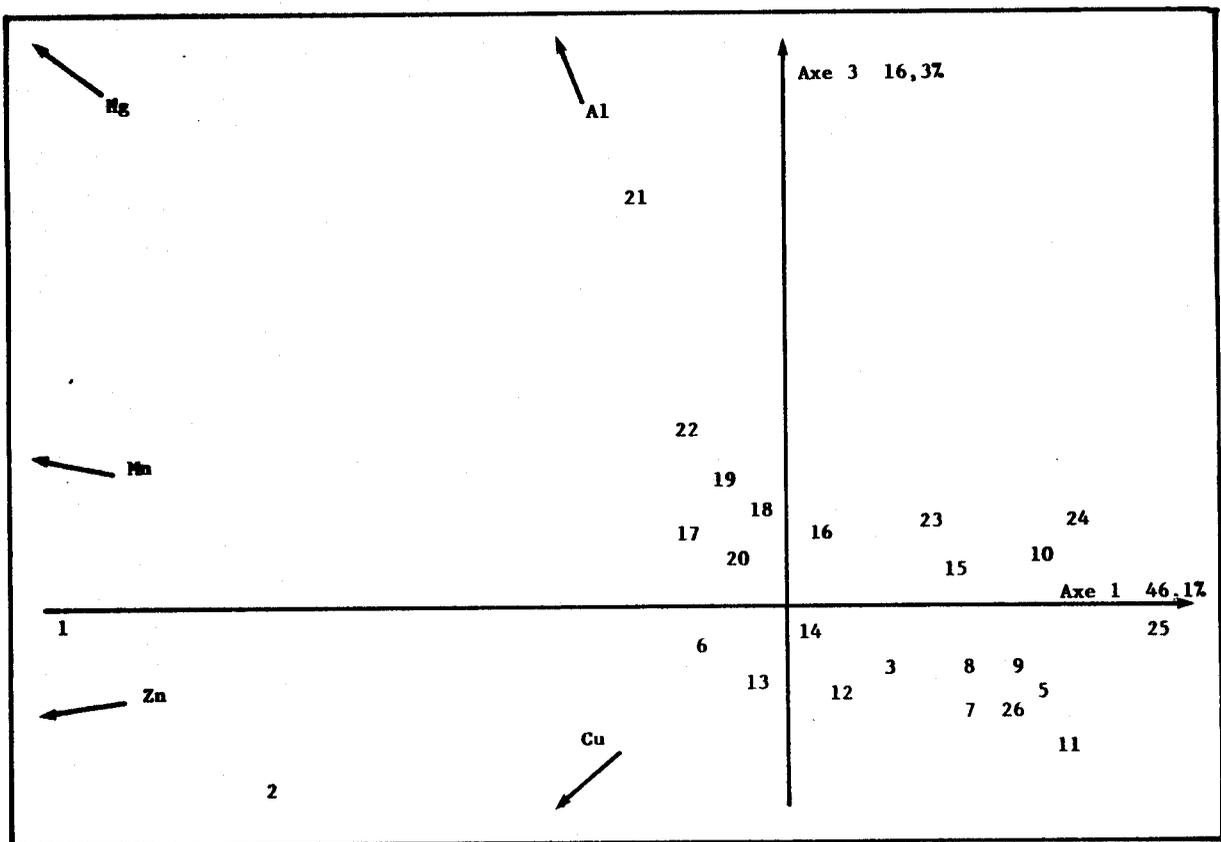


Figure III-20 : Plan 1,3 de l'A.C.P. 26 individus, 8 variables.

ces deux métaux avec le fer, variable pratiquement conservative dans les deux groupes est d'ailleurs révélatrice d'un changement important dans la composition des particules.

Les figures (III-21) et (III-22) représentent l'évolution des concentrations de l'aluminium et du calcium en fonction du fer. Un changement important intervient dans les pentes et les ordonnées à l'origine des droites correspondant aux périodes "hivernales" et "estivales". Un enrichissement important en aluminium et calcium est observé en période "hivernale". Ces plus grandes teneurs peuvent s'expliquer par l'importance des apports marins ou fluviaux durant l'hiver, essentiellement en raison des variations des conditions hydrologiques, du brassage plus intense des eaux, de l'érosion des berges, etc... (III-34). Les rapports Ca/Fe et Al/Fe calculés pour la période "hivernale" sont plus proches des rapports calculés à partir des teneurs déterminées dans un sédiment prélevé au large de Boulogne sur Mer (III-37). Les particules "hivernales" ont donc un caractère marin plus marqué que les particules "estivales" (tableau (III-7)). Les points 21 et 22 (Mars 1985) sont anormalement riches en aluminium. Ils n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la corrélation Fe, Al.

Les concentrations en cuivre, zinc et mercure dans les particules en suspensions (c.f tableau (III-6)) sont plus élevées en période estivale. Le comportement de ces métaux est fortement influencé par les activités biologiques (III-35), (III-36).

Le plomb, le fer et le manganèse, en revanche, ne suivent pas les mêmes tendances. Ils semblent plus sensibles aux facteurs abiotiques.

L'étude de la répartition d'un métal entre les phases "soluble" et "particulaire" permet de mieux appréhender les comportements des métaux. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'utilisation des K_D facilite (dans le cas du plomb et, dans le cas du cuivre pour la gamme des concentrations rencontrées dans le milieu marin) une approche rapide de ce problème. Le tableau (III-7) rassemble les K_D moyens obtenus pour les deux périodes déterminées ainsi que des valeurs relevées dans la bibliographie.

	Période estivale	Période hivernale	Total	Sédiment "large" n° 5 réf (III-37)
Fe	18440 (8500) <i>1</i>	19894 (6300) <i>1</i>	19224 (7100) <i>1</i>	2763 <i>1</i>
Ca	129000 (50000) <i>7,2</i>	243000 (120000) <i>12</i>	191000 (110000) <i>10</i>	39900 <i>14</i>
Mn	618 (490) <i>0,031</i>	631 (250) <i>0,036</i>	625 (367) <i>0,034</i>	196 <i>0,071</i>
Zn	619 (650) <i>0,029</i>	404 (240) <i>0,023</i>	503 (470) <i>0,026</i>	6,6 <i>0,0024</i>
Al	24600 (13400) <i>1,2</i>	50000 (22000) <i>2,9</i>	37000 (22000) <i>2,1</i>	12700 <i>4,6</i>
Cu	86 (106) <i>0,0041</i>	26 (7) <i>0,0015</i>	54 (78) <i>0,0027</i>	0,55 <i>0,0002</i>
Pb	48 (32) <i>0,0026</i>	48 (23) <i>0,0025</i>	48 (27) <i>0,0025</i>	0,87 <i>0,0003</i>
Hg	7,1 (6,7) <i>0,0004</i>	5,0 (7,2) <i>0,0004</i>	6,0 (6,8) <i>0,0004</i>	0,058 <i>0,000021</i>

TABLEAU III-6: Moyennes en µg/g des teneurs particulières relevées dans les deux groupes proposés et concentrations en µg/g relevées dans un sédiment prélevé au large de Boulogne sur Mer (réf (III-37)).

Entre parenthèses, les écarts types.

En Italique, la normalisation au fer.

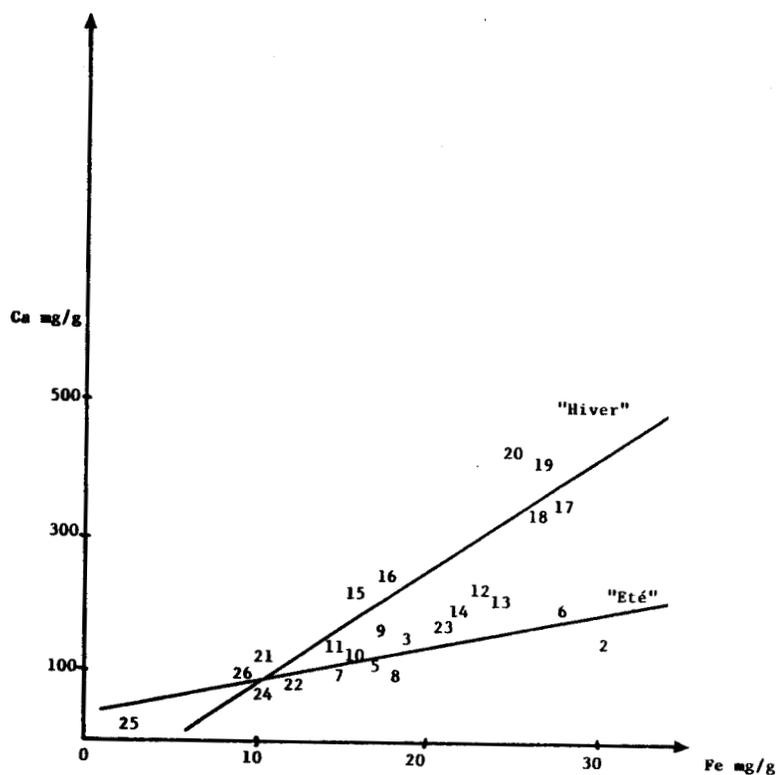


Figure III-21 : Corrélations entre le fer et le calcium particuliers.

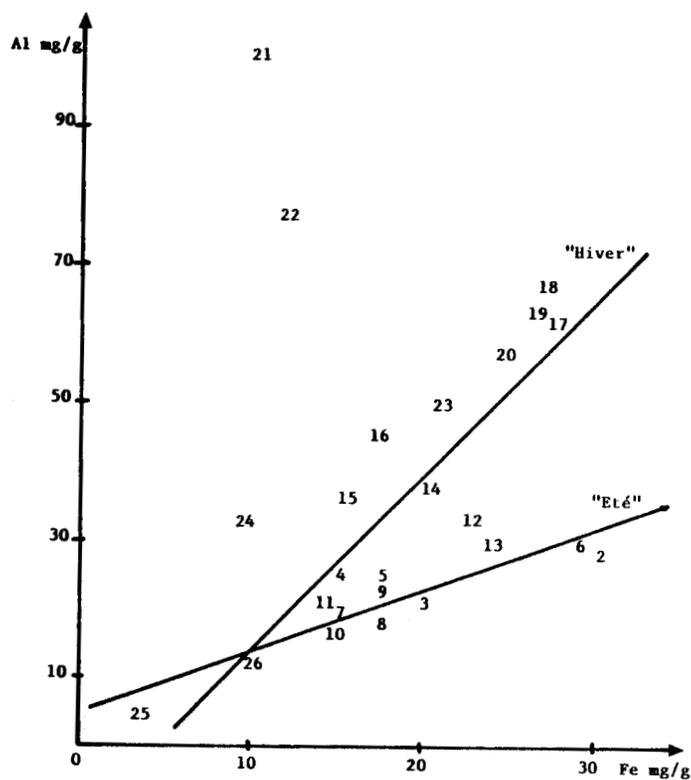


Figure III-22 : Corrélations entre le fer et l'aluminium particuliers.

	Eté	Hiver	Estuaire de l'Escaut (III-27)
K_D Cu	107 000 (90 000)	115 000 (66 000)	35 000 à 90 000
K_D Pb	140 000 (90 000)	380 000 (220 000)	1 300 000 à 3 200 000

TABLEAU III-7 : K_D moyen du cuivre et du plomb pour les deux périodes et valeurs relevées dans la bibliographie. Entre parenthèses les écarts types.

Les K_D du cuivre sont dans la gamme supérieure des valeurs calculées par Valenta (III-27) dans l'estuaire de l'Escaut. En revanche, les K_D du plomb calculés à Boulogne sur Mer s'avèrent bien inférieurs à ceux calculés par Valenta. Les variations du K_D du cuivre entre les périodes "hivernale" et "estivale" sont très faibles. Cette "constance" du K_D du cuivre peut s'expliquer par la grande stabilité de la matière organique tout au long de l'année. En effet le rapport MES/COP est de 0,010 en été et de 0,011 en hiver. L'appauvrissement des particules hivernales en cuivre est donc uniquement dû à la diminution des concentrations totales (particulaires + dissous) de cet élément. Ce résultat confirme la grande influence de la matière organique sur le comportement du cuivre qui est mise en évidence dans le premier paragraphe de cette partie.

Le comportement du plomb est différent. La valeur moyenne du K_D calculée en période hivernale est supérieure à celle de la période estivale, résultat à rapprocher des teneurs plus élevées en hiver pour les éléments majeurs tel le calcium dans les particules. Les mécanismes proposés au paragraphe précédent, mettant en jeu les éléments majeurs particulaires, peuvent expliquer ce résultat. En effet, la courbe K_D du plomb = f (concentration en calcium particulaire exprimée en $\mu\text{g/g}$ de matière en suspension), figure (III-23), révèle une corrélation assez significative entre ces deux grandeurs ($R = 0,87$).

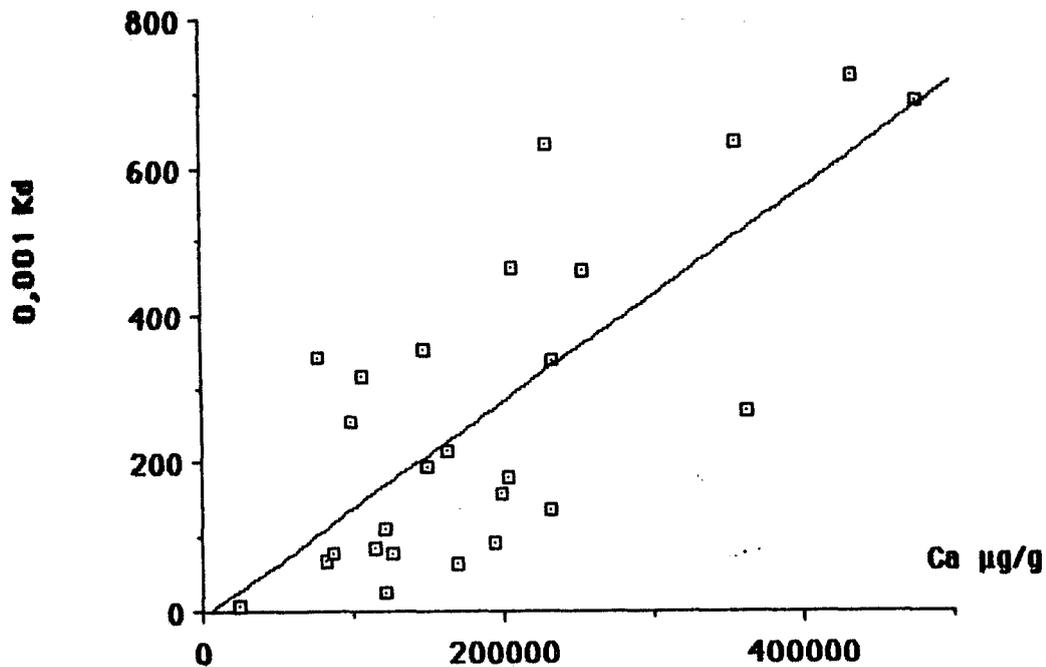


Figure III-23 : Corrélation entre les K_D du plomb et les concentrations en calcium particulaire exprimées en $\mu\text{g/g}$ de matière en suspension.

Le mécanisme impliquant la calcite, à savoir :



$$\text{avec } K = \frac{(\text{Pb CO}_3) \text{ "solide"} (\text{Ca}) \text{ "solution"}}{(\text{CaCO}_3) \text{ "solide"} \text{Pb "solution"}}$$

est donc envisageable. En effet, K peut s'écrire

$$K = K_D \frac{(\text{Ca}) \text{ "solution"}}{(\text{CaCO}_3) \text{ "solide"}}$$

$$\text{d'où } K_D = \frac{K}{(\text{Ca}) \text{ "solution"}} \cdot (\text{CaCO}_3) \text{ "solide"}$$

Le calcium en solution reste approximativement constant. L'augmentation du K_D du plomb peut ainsi être simplement due à des concentrations en calcium particulaire plus élevées. Le comportement du plomb sera donc, contrairement à celui du cuivre, fortement influencé par la composition "inorganique" de la matière en suspension. Les résultats obtenus dans ce paragraphe confirment les hypothèses émises lors de l'étude du comportement des métaux.

4) Caractérisation des masses d'eaux échantillonnées en courant de flot et de Jusant

L'utilisation des techniques d'analyses multidimensionnelles des données a permis de mettre en évidence une période estivale et une période hivernale. Toutefois, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence un comportement différent des masses d'eaux échantillonnées en courant de flot et en courant de jusant. Une analyse factorielle discriminante, menée sur quatre groupes, (hiver flot, hiver jusant, été flot, été jusant) et les variables particulières ne permet pas de conclure. Le pourcentage de bien classés ne dépasse pas les soixante-cinq pour cent. La discrimination entre les eaux de jusant et de flot n'est pas bonne, autrement dit les particules correspondant à ces deux périodes de courant sont peu différentes.

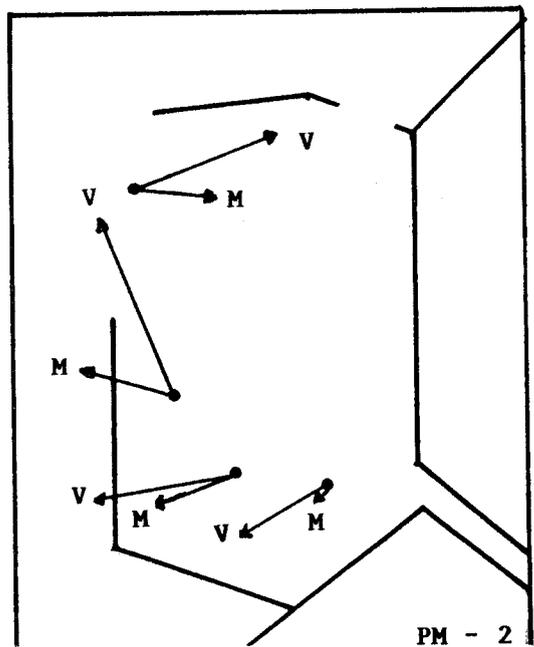
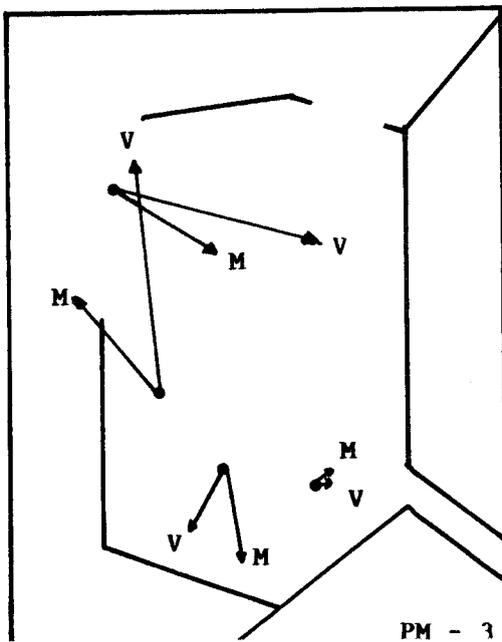
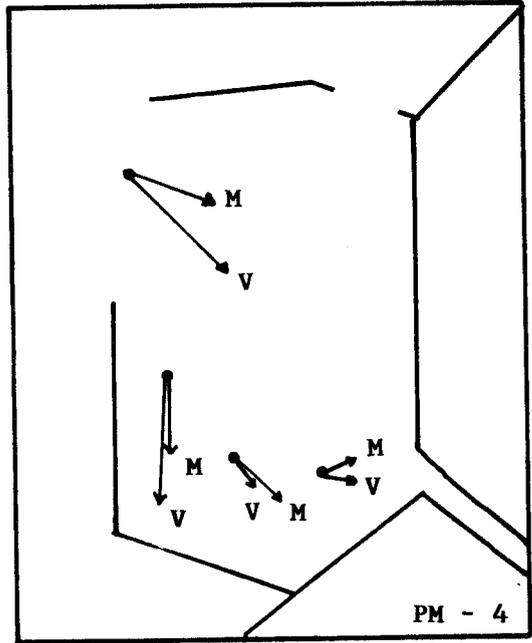
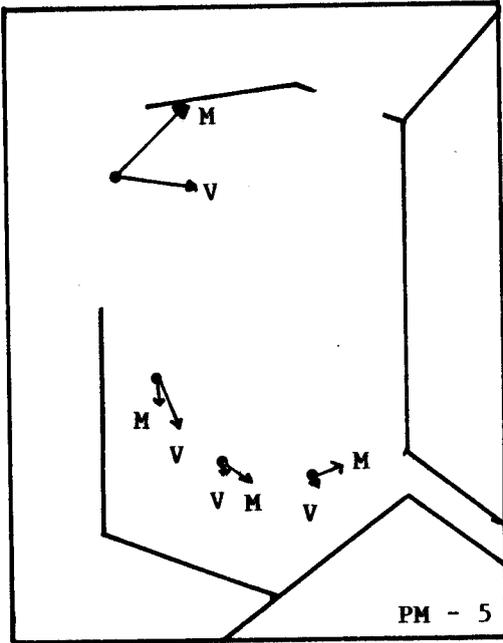
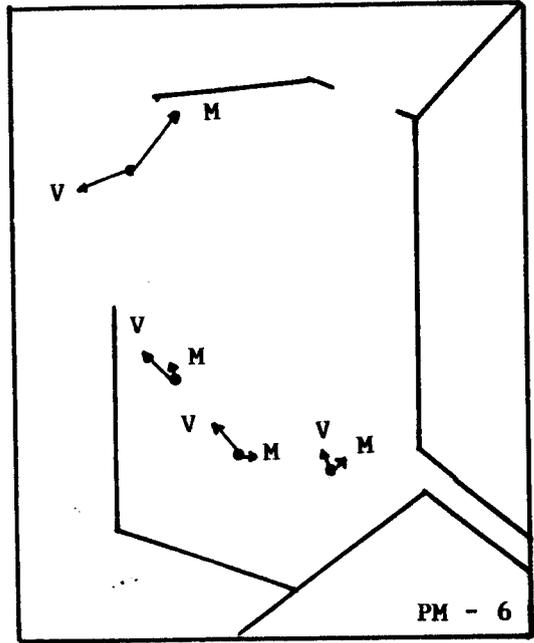
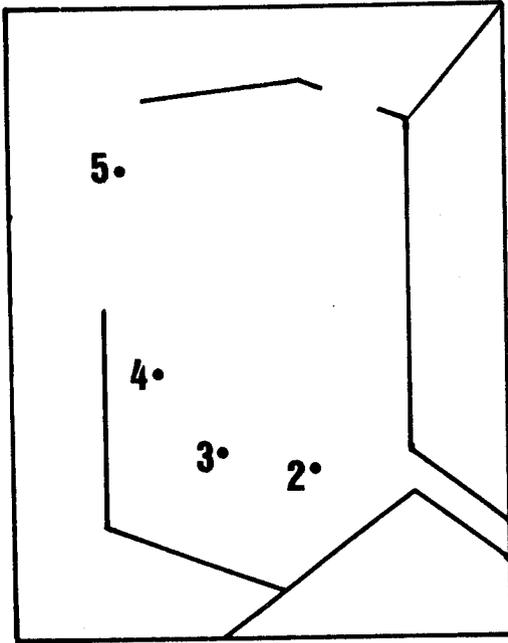
Le mécanisme de remplissage et de vidange du port ne semble pas simple à cerner. Nous avons donc décidé d'entreprendre un suivi de la qualité physico-chimique des masses d'eaux lors de cycles de marée.

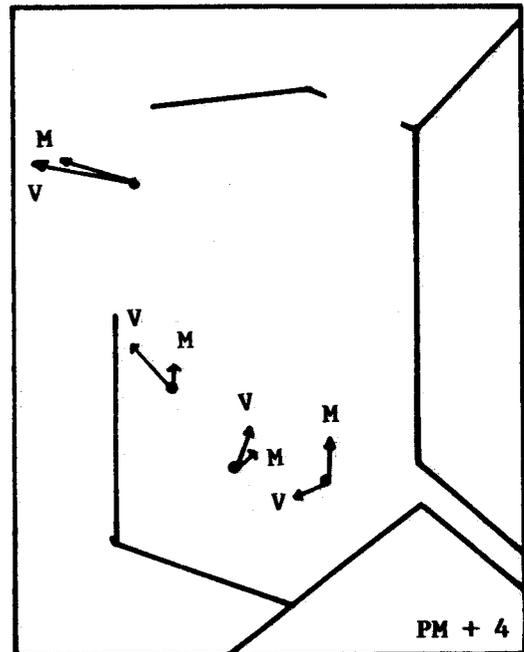
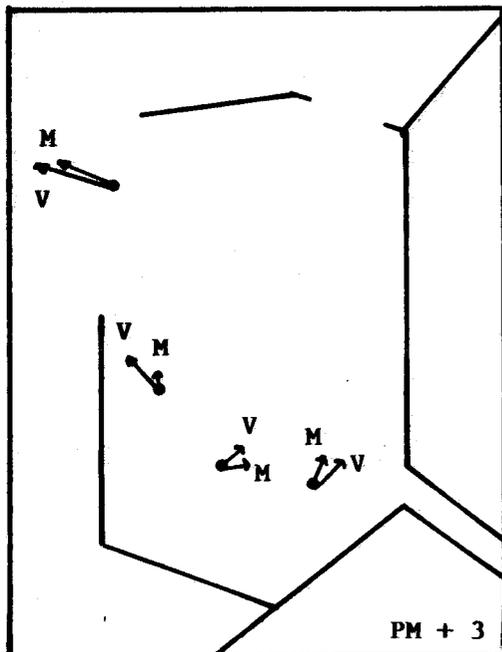
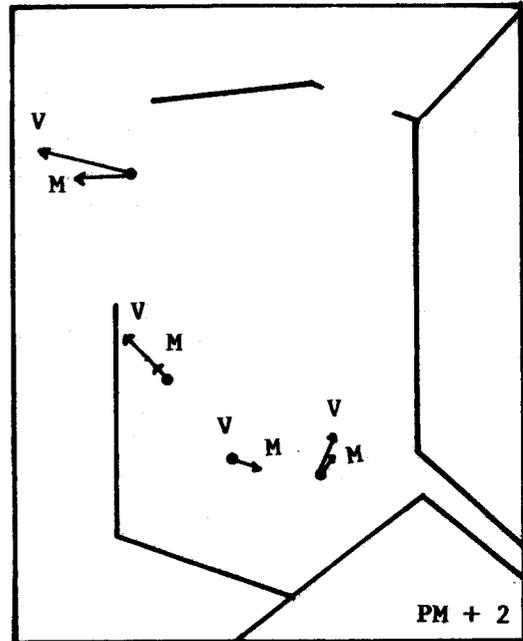
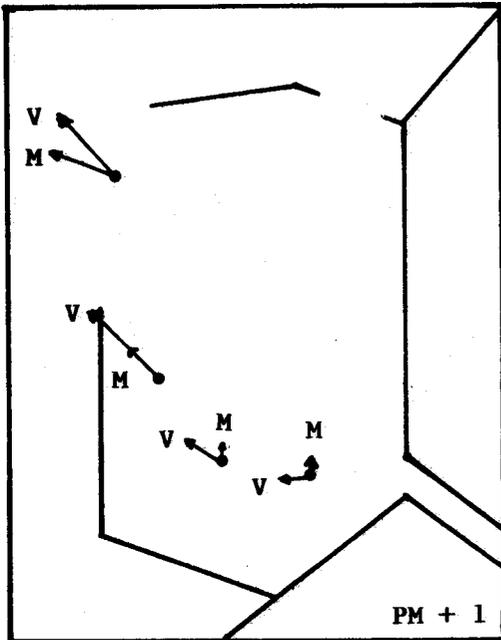
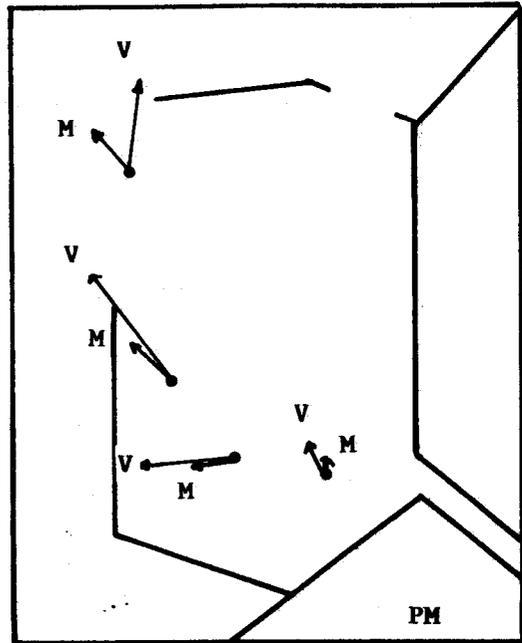
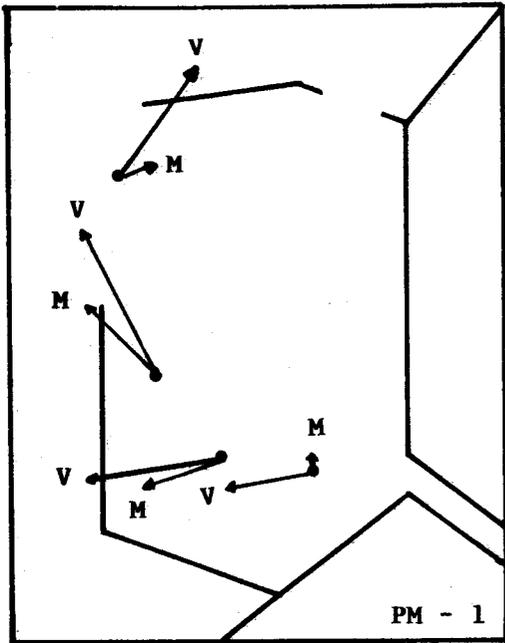
III "CYCLE DE MAREE"

1) Etude des courants

Les phénomènes de vidange et de remplissage du port sous l'action des courants de marée sont très complexes. Une étude courantométrique récente (III-38) a été effectuée par le Service Maritime des ports de Boulogne et Calais (SMBC). Quatre courantomètres ont été placés en divers points de la rade (c.f figure (III-24)). Les vitesses et les directions des courants ont été enregistrées au cours de différents cycle de marée correspondant à des conditions variées (vives eaux, mortes eaux, etc...). Il apparaît assez nettement qu'en période de vive eau, le port se remplit de PM - 5 à environ PM - 1 et qu'il se vide de PM à PM + 6. En morte eau, le remplissage s'effectue de PM - 6 à PM - 1 et la vidange de PM à PM + 6.

Durant la phase de remplissage, les vitesses sont en général plus élevées que lors de la vidange, mais cette dernière dure plus longtemps. En période de vive eau, figure (III-24), le remplissage du port





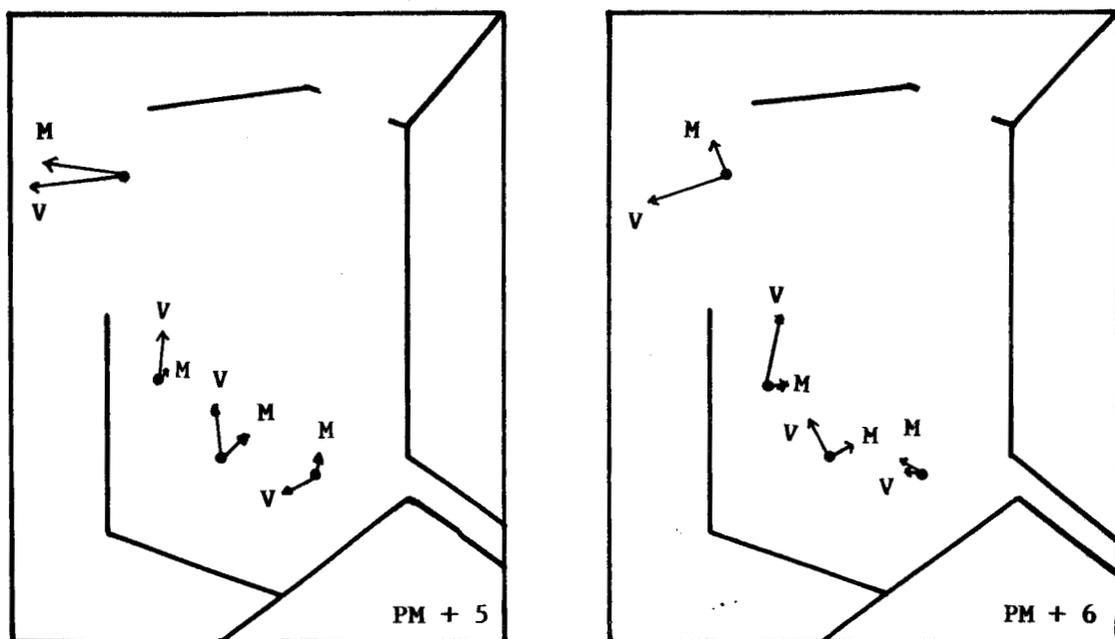


Figure III-24 : Evolutions des courants à l'intérieur de la rade en fonction du cycle de marée. D'après une étude réalisée par le SMBC (III-38).
V = mesures effectuées en vive eau
M = mesures effectuées en morte eau

s'effectue en deux temps :

- de PM - 5 à PM - 4 : l'eau pénètre dans l'axe du chenal. La circulation des eaux est cyclonique
- de PM - 2 à PM - 1 : après une phase transitoire vers PM - 3, l'eau entre dans la direction de la jetée Nord. La circulation des eaux devient anticyclonique. (Les courants au point 4 sont orientés vers le Nord - Nord Ouest, cf figure (III-24)).

La vidange est plus complexe. On peut distinguer trois périodes :

- de PM à PM + 2 : la branche anticyclonique persiste. Il y a accumulation d'eau dans la partie Sud de la rade.
- de PM + 2 à PM + 4 : l'eau accumulée dans la partie Sud de la rade s'écoule vers le Nord et la sortie, en suivant grossièrement les chenaux de navigation.
- de PM + 5 à PM + 6 : la circulation dans le sens horaire de la partie Sud se réinstalle.

En période de mortes eaux, ces tendances sont assez bien conservées, avec cependant un décalage dans le temps (environ 1 heure). Les seules différences sensibles sont observées au courantomètre n° 2. (c.f p 182)

Ces indications sur les mouvements des eaux de surface seront une aide précieuse pour l'interprétation des résultats obtenus lors des suivis de cycle de marée au point 12.

2) Campagnes - résultats

Afin de mieux cerner les variations physico-chimiques éventuelles accompagnant les phénomènes de remplissage et de vidange de la rade, deux campagnes ont été entreprises. Des prélèvements ont été effectués au point 12 en fonction du déroulement de la marée en surface et au voisinage du fond. Une première campagne, d'une durée de onze heures a permis de suivre les eaux de PM + 3,5 à PM + 1 (pleine mer suivante). Elle a été réalisée le 07 Avril 1987. Une deuxième campagne, le 07 Juillet 1987, a dû se limiter à l'étude des eaux de PM - 0,25 à PM - 3,5 (pleine mer suivante) en raison d'impératifs liés à l'utilisation du bateau. La campagne du 07 Avril 1987 s'est déroulée par mer calme à peu agitée. Le 07 Juillet 1987, la mer était très calme. Les conditions de prélèvements de ces deux campagnes sont données en annexe dans le tableau (A, 11).

Le traitement des eaux prélevées a été réalisé suivant le protocole habituel déjà décrit. Les éléments majeurs dissous : calcium, magnésium, strontium, potassium et le soufre (sulfate) ont été dosés par spectrophotométrie d'émission par plasma. Les métaux traces dissous cuivre, cadmium, plomb ont été analysés par redissolution anodique. Le manganèse dissous a été dosé par absorption atomique sans flamme (III-39). Dans la phase particulaire, les teneurs en éléments majeurs calcium, fer, aluminium, strontium et titane et les éléments traces cadmium, plomb, cuivre, manganèse et zinc ont été déterminés par les méthodes habituelles. La salinité, le pH et la matière en suspension ont également été mesurés. Les résultats analytiques sont rassemblés dans les tableaux (A,12) et (A,13) en annexe.

3) Discussions

a) Les paramètres : salinité, pH, matière en suspension

La salinité et le pH varient très peu au cours d'un suivi. Les moyennes et les écarts types sont reportés dans le tableau (III-8). L'influence des eaux douces de la Liane sur les eaux circulant aux alentours de la sortie de la rade est faible.

	Sa ‰	σ_{Sa}	pH	σ_{pH}	MeS mg/l	σ_{MeS}
07/04/87						
Surface	33,66	0,10	8,17	0,03	9,2	2,2
07/04/87						
Fond	33,77	0,03	8,18	0,02	15,9	8,8
07/04/87						
Total	33,71	0,09	8,17	0,03	12,6	7,2
07/07/87						
Surface	33,92	0,06	8,41	0,04	6,6	1,9
07/07/87						
Fond	33,98	0,03	8,41	0,05	7,4	1,7
07/07/87						
Total	33,95	0,05	8,41	0,05	7,0	1,8

TABLEAU III-8: Moyennes et écarts types des paramètres salinité, pH, et

Les concentrations en matière en suspension sont en général plus grandes en fond. Les figures (III-25) et (III-26) représentent l'évolution de ce paramètre en fonction des heures de prélèvements.

Les teneurs en matière en suspension observées le 07 Juillet 87 varient peu et sont inférieures environ d'un facteur deux à celles du 07/04/87. L'état de la mer le 07/07/87 (très calme) est sans doute responsable de ce résultat.

La figure (III-25), relative au suivi du 07/04/87 montre l'existence de deux minimums pour les eaux de surface :

- de PM - 3 à PM - 2

- de PM + 3,5 à PM + 5

D'après l'étude des courants (cf 1°), les minimums des teneurs en matière particulaire sont observés en surface au milieu de la vidange (PM + 3,5 à PM + 5) et au cours de la phase de remplissage, quand la circulation des eaux est anticyclonique. En dehors de ces deux périodes, les teneurs en matériel en suspension sont quasi constantes. Les eaux prélevées en fond à PM + 6 sont les plus chargées en matière en suspension. En l'absence de connaissance sur les courants de fond, il est difficile de commenter ce résultat.

b) Les éléments majeurs dissous :

Les éléments majeurs dissous, varient trop faiblement au cours d'un cycle de marée pour permettre la mise en évidence de masses d'eau d'origines variées.

Les concentrations des éléments majeurs des deux campagnes sont très proches. Aucune différence entre la surface et le fond n'est détectable compte tenu de la précision de nos mesures.

c) Les éléments traces dissous : cadmium, plomb, cuivre et manganèse

Les variations des concentrations de ces éléments sont significatives au cours d'un suivi de marée. Les figures (III-27) et (III-28) représentent l'évolution de ces concentrations en fonction du temps. Trois maximums en cuivre et en plomb apparaissent en surface, pour la campagne du 07/04/87 :

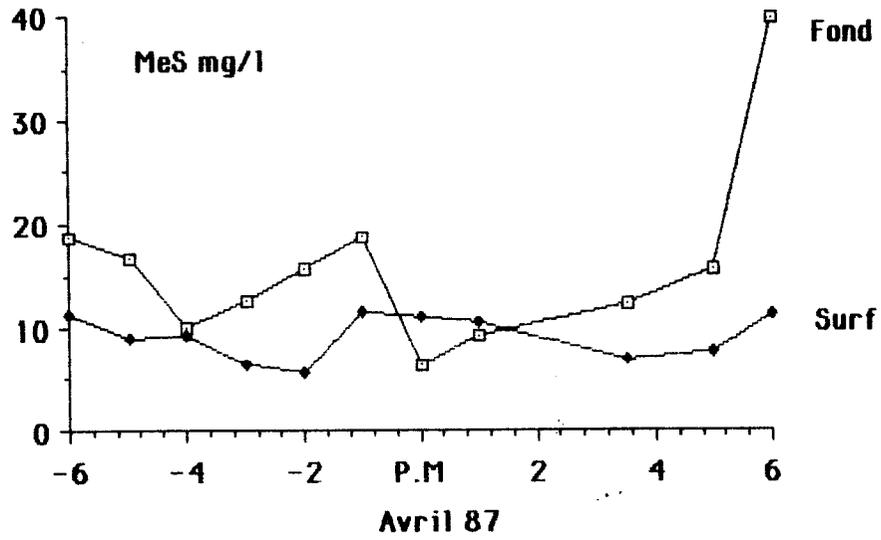


Figure III-25 : Evolution des teneurs en matière en suspension (mg/l) en fonction du cycle de marée, pour le suivi d'Avril 1987.

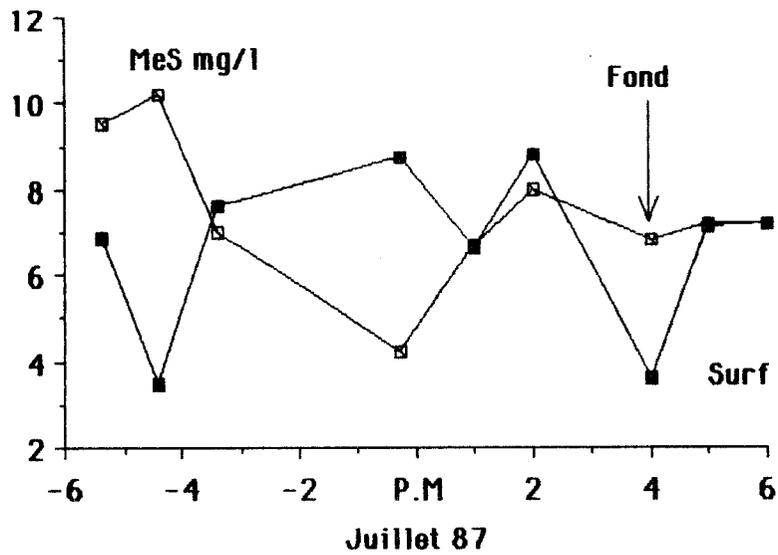


Figure III-26 : Evolution des teneurs en matière en suspension (mg/l) en fonction du cycle de marée, pour le suivi de Juillet 1987.

- PM - 3
- PM
- PM + 5

Le 07 Juillet 1987, un maximum en plomb et en cuivre est observé à PM + 2. Dans le cas du manganèse, un maximum très net est observé à PM + 3,5 le 07 Avril 1987 et une tendance à l'augmentation au cours de la période de vidange le 07 Juillet 1987. Le comportement de ce métal est nettement différent des autres.

L'existence d'une masse d'eaux plus polluée en manganèse au cours de la vidange est mise en évidence. En revanche, pour les autres métaux, la tendance n'est pas si nette.

d) Les éléments particuliers majeurs : aluminium, fer, calcium, titane et strontium.

Les variations des concentrations des éléments particuliers majeurs exprimées en $\mu\text{g/l}$ d'eau filtrée sont étroitement liées aux variations des teneurs en matières en suspension. Les corrélations entre ces éléments et cette variable sont d'ailleurs assez bonnes. De plus, les corrélations entre les éléments majeurs, pour un même cycle de marée, sont remarquables (cf figure (III-29)). Les bons coefficients de régression, tableau (III-10), calculés en tenant compte à la fois des échantillons de surface et de fond montrent que la composition de la fraction contenant ces métaux n'évolue pas de manière sensible au cours d'un suivi. De plus, les relations liant les différents métaux pour les deux campagnes sont très voisines (cf. tableau (III-10)). Le calcul des teneurs particulières, pour le suivi du 07/04/87, tableau (A, 14) en annexe, ramenées à la masse de matière sèche ($\mu\text{g/g}$) fait apparaître pour les particules prélevées en surface un appauvrissement en éléments majeurs de PM - 3 à PM - 1 et de PM + 3,5 à PM + 5.

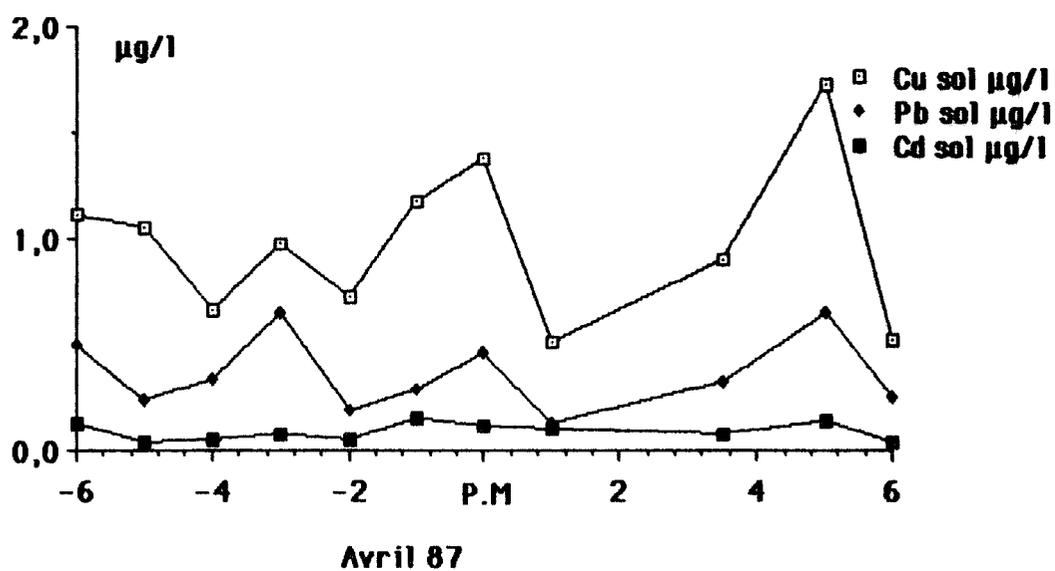
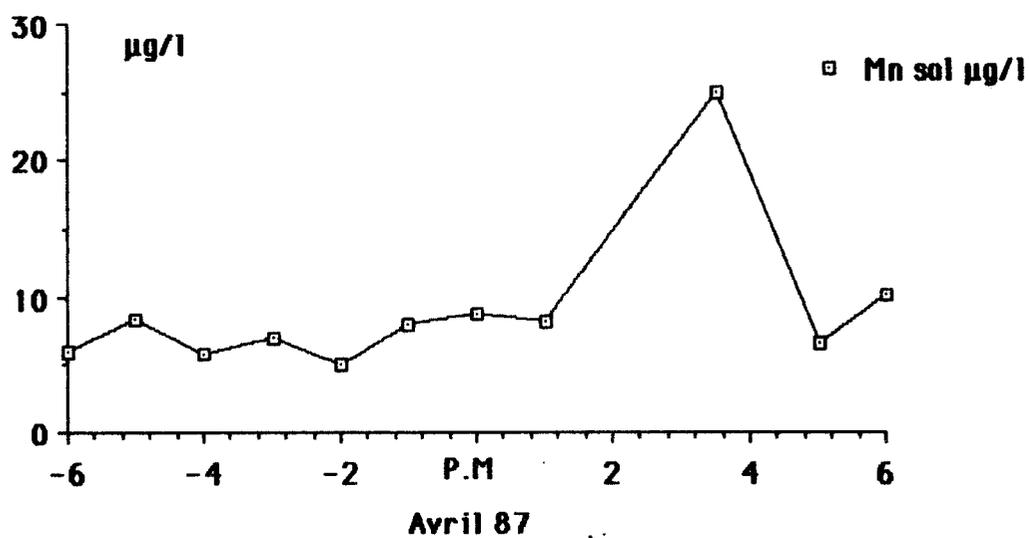


Figure III-27 : Evolution des concentrations en Mn, Cu, Cd et Pb en solution dans les eaux de surface du suivi d'Avril 1987.

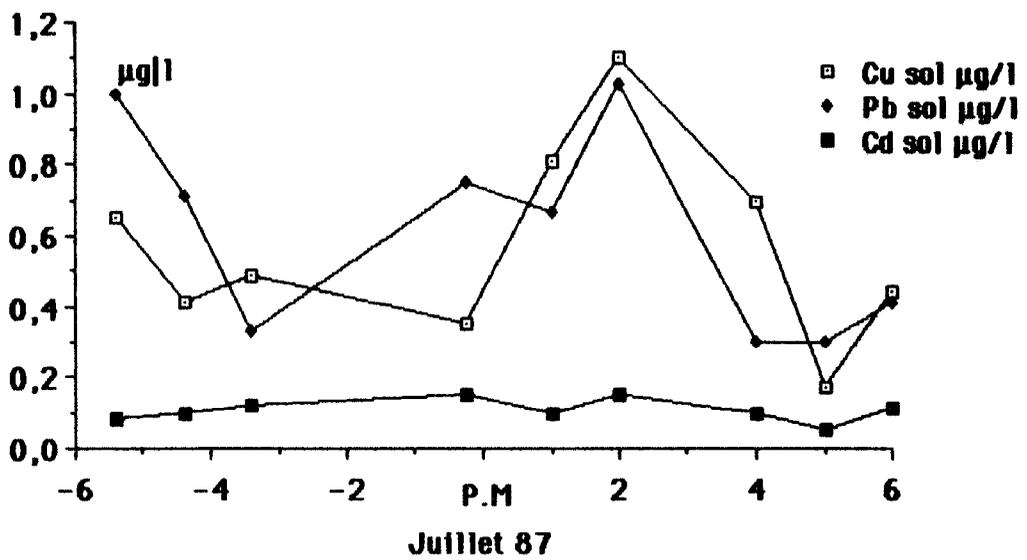
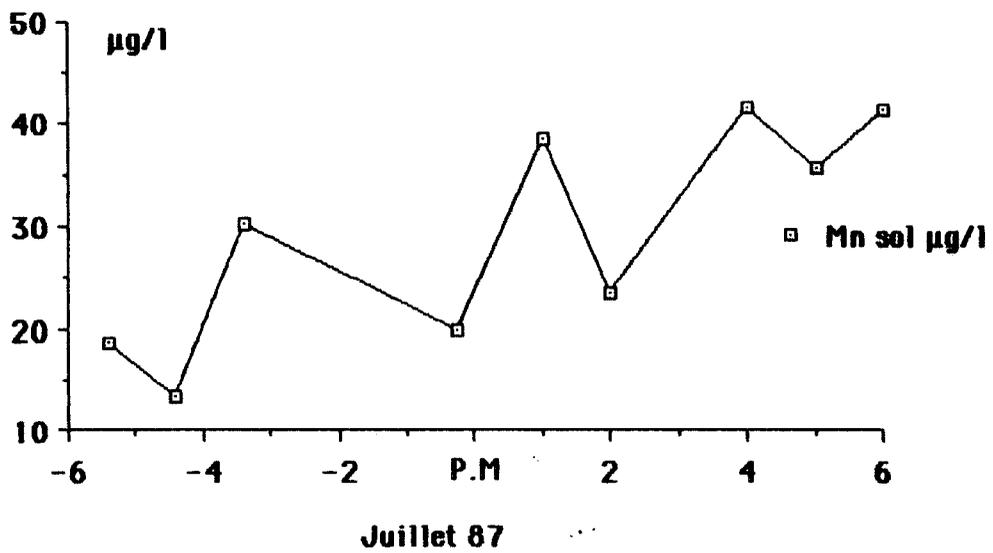


Figure III-28 : Evolution des concentrations en Mn, Cu, Cd, et Pb en solution dans les eaux de surface du suivi de Juillet 1987.

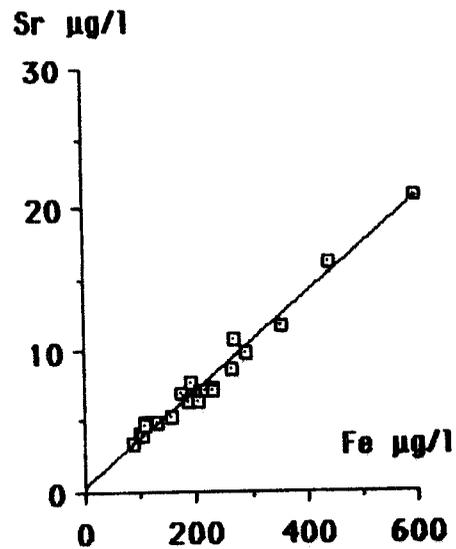
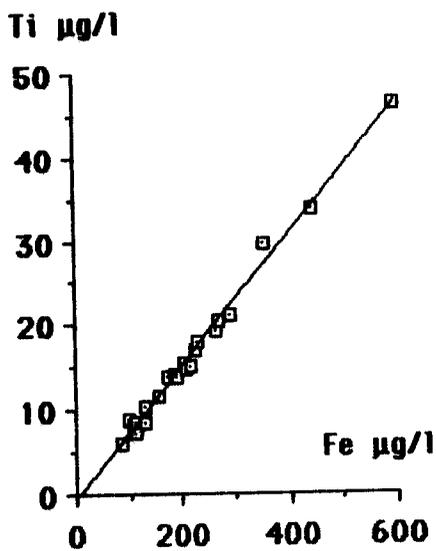
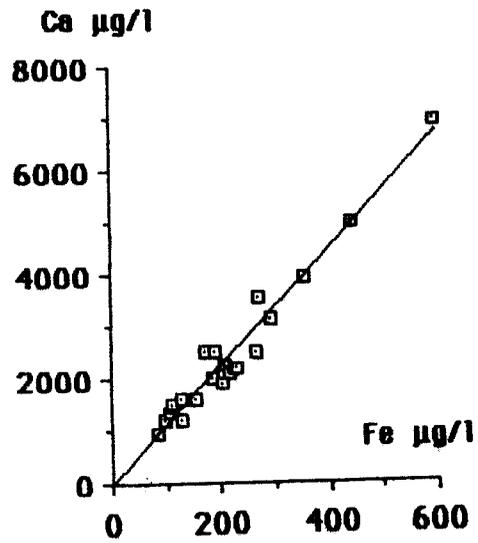
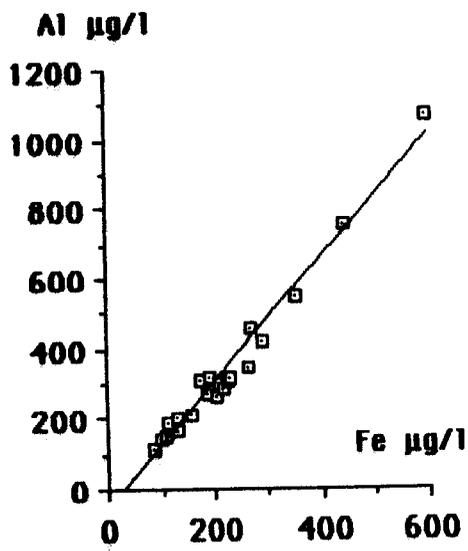


Figure III-29 : Corrélations entre les éléments majeurs particulaires pour le suivi d'Avril 1987.

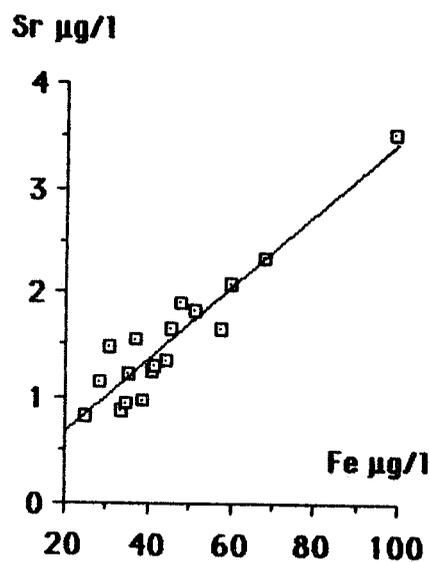
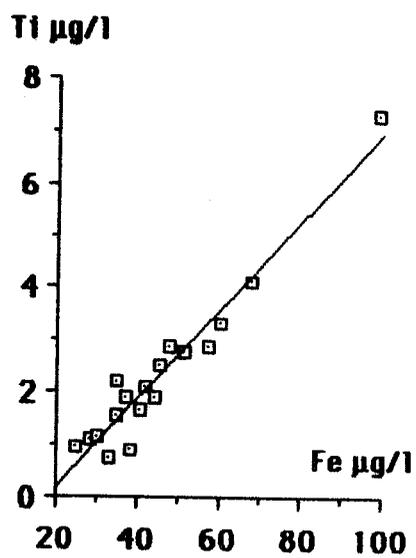
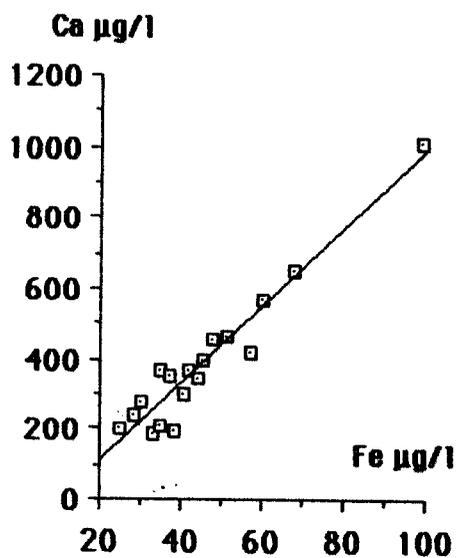
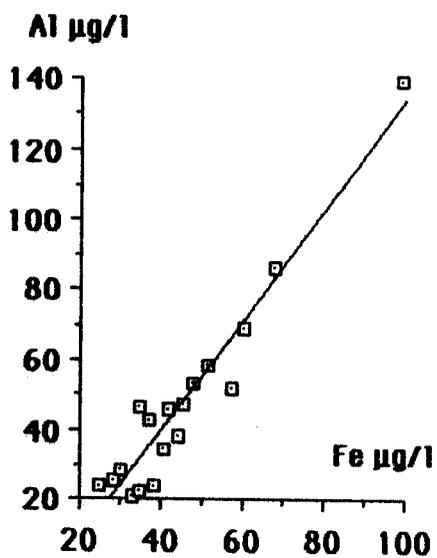


Figure III-29 bis : Corrélations entre les éléments majeurs particuliers pour le suivi de Juillet 1987.

07/04/87	07/07/87
<p>Ca = 11,3 Fe - 3,9 Δpente = 0,5 Δordonnée = 13 R = 0,99</p>	<p>Ca = 11,0 Fe - 110 Δpente = 0,8 Δordonnée = 40 R = 0,98</p>
<p>Al = 1,8 Fe - 54 Δpente = 0,1 Δordonnée = 17 R = 0,99</p>	<p>Al = 1,6 Fe - 23 Δpente = 0,1 Δordonnée = 5,4 R = 0,98</p>
<p>Ti = 0,079 Fe - 0,57 Δpente = 0,002 Δordonnée = 0,43 R = 0,99</p>	<p>Ti = 0,084 Fe - 1,5 Δpente = 0,006 Δordonnée = 0,27 R = 0,98</p>
<p>Sr = 0,034 Fe + 0,39 Δpente = 0,001 Δordonnée = 0,29 R = 0,99</p>	<p>Sr = 0,035 Fe - 0,01 Δpente = 0,003 Δordonnée = 0,15 R = 0,97</p>

TABLEAU III-10: Relation liant les éléments majeurs particuliers au cours des deux suivis.

Il faut donc admettre que la fraction contenant ces éléments diminue aux cours des périodes de vidange (de PM + 3,5 à PM + 5) et de remplissage en régime de circulation anticyclonique des eaux. Ce phénomène n'est pas observé d'une façon nette au cours du suivi du 07/07/87. Les faibles teneurs en matière en suspension relevées ce jour ne permettent pas de distinguer un changement significatif dans la composition des particules.

e) Les éléments traces particuliers : Cu, Cd, Pb, Zn, et Mn.

Les concentrations des métaux traces particuliers ont été reportées en fonction des éléments majeurs pour les deux suivis. Les éléments majeurs étant fortement corrélés entre-eux, seul le fer a été retenu pour mettre en évidence d'éventuelles corrélations (figure (III-30) et (III-31)).

Les résultats obtenus pour la journée du 07 Juillet 1987 ne font pas apparaître de corrélations nettes.

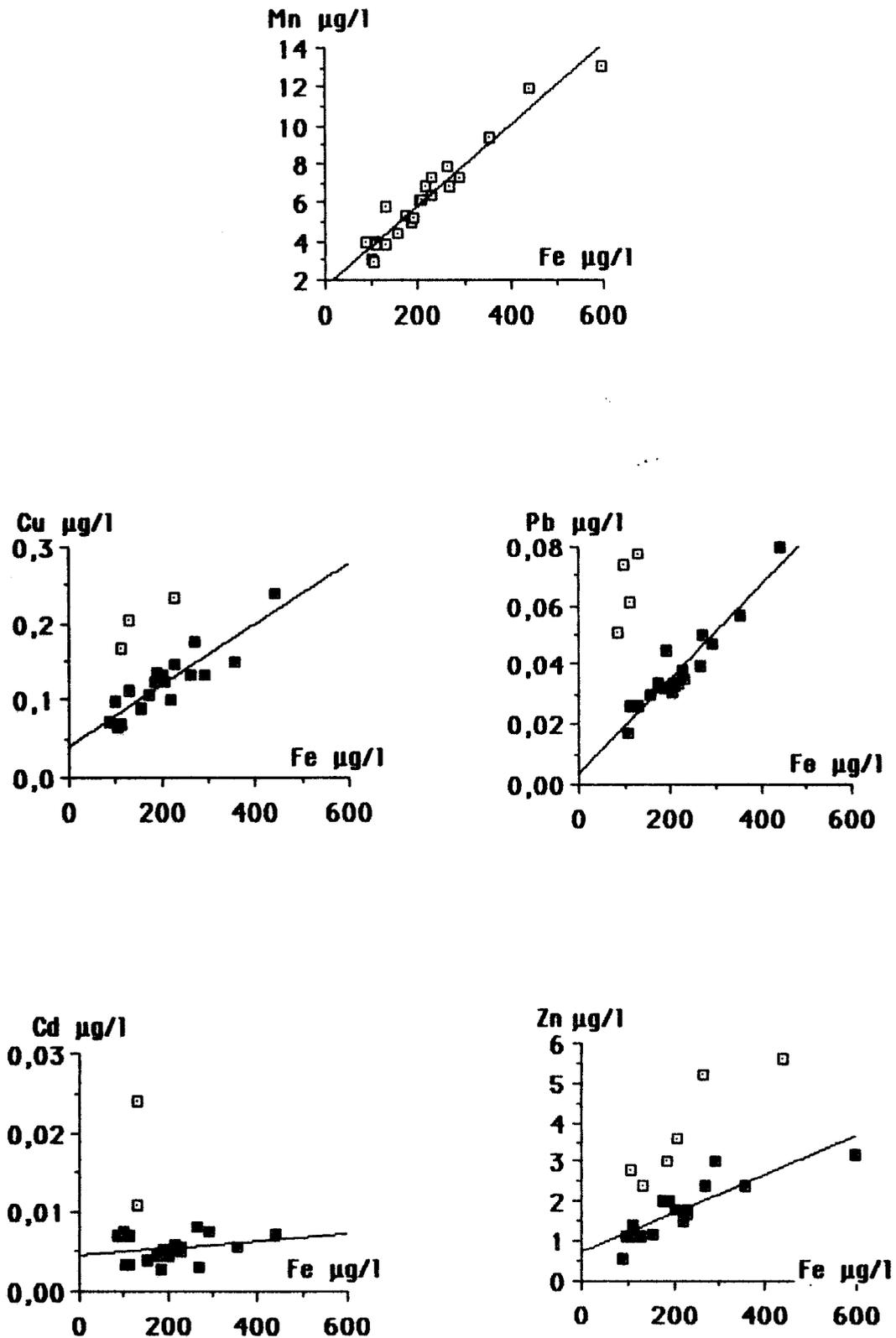


Figure III-30 : Variations des concentrations en éléments traces particulaires en fonction des concentrations en fer particulaire pour le suivi d'Avril 1987.

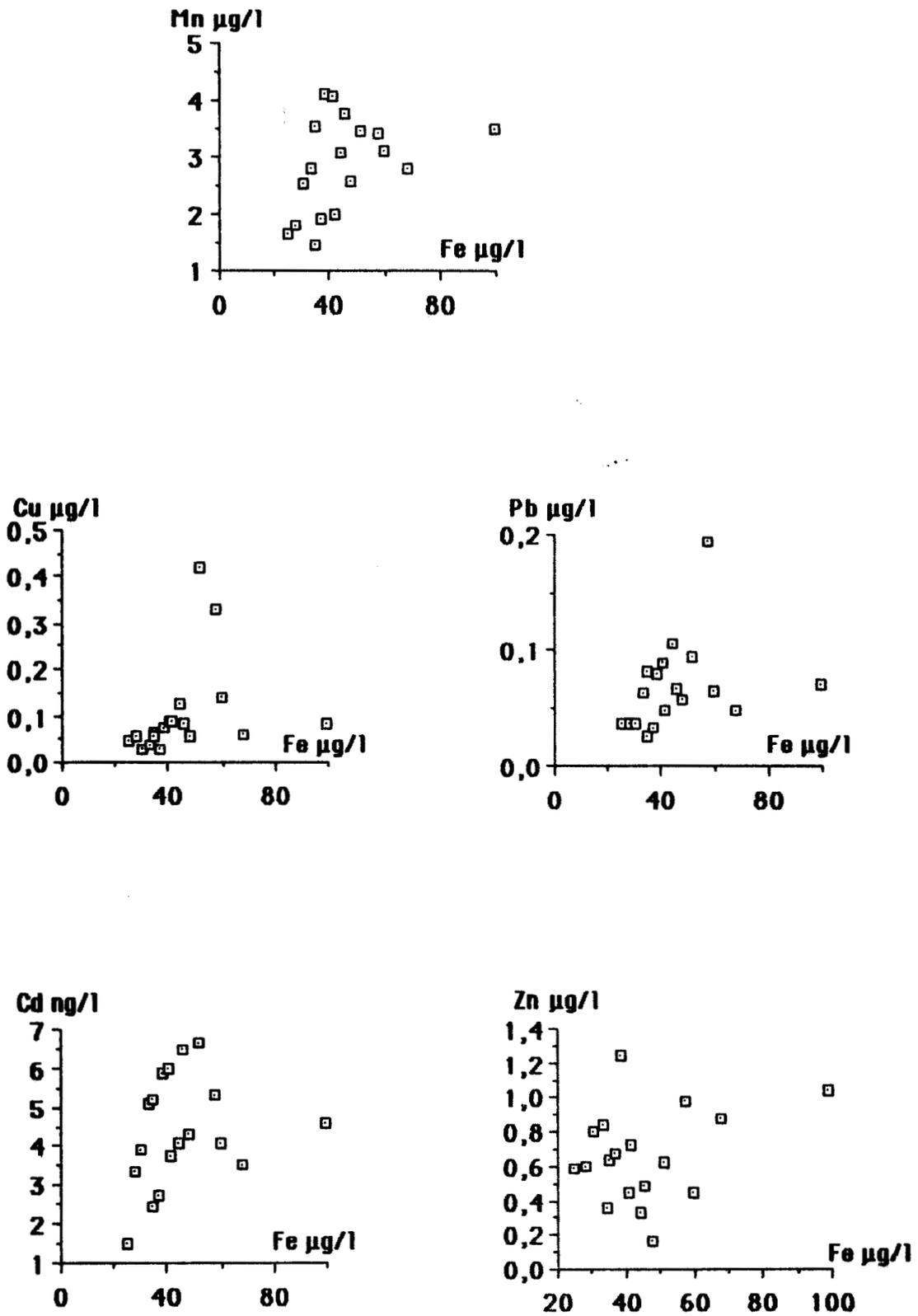


Figure III-31 : Variations des concentrations en éléments traces particulaires en fonction des concentrations en fer particulaire, pour le suivi de Juillet 1987.

Les tracés déduits des concentrations relevées le 07 Avril 1987 (figure (III-30)), en revanche montrent de bonnes corrélations.

- Cas du manganèse

Le manganèse est fortement lié aux éléments majeurs tout au long du suivi. Le Coefficient de régression entre le fer et le manganèse est $R^2 = 0,97$, la droite liant ces deux métaux s'écrit :

$$\text{Mn} = (0,021 \pm 0,001) \text{Fe} + (1,69 \pm 0,30)$$

Le rapport $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ semble donc indépendant de la nature des eaux échantillonnées (surface, fond, vidange, ou remplissage). Le manganèse a un comportement très proche de celui des éléments majeurs. En moyenne, la concentration du manganèse particulaire est de $6,1 \pm 2,6 \mu\text{g/l}$ et du manganèse en solution $9,3 \pm 4,4 \mu\text{g/l}$. La forme soluble est donc prédominante. La saturation des particules en manganèse (≈ 590 ppm en moyenne), ou tout du moins de la fraction contenant cet élément pourrait expliquer cette prédominance.

- Cas du cuivre

On observe une bonne corrélation entre le fer et le cuivre, excepté pour trois points :

- PM + 3,5 Surface
- PM + 5 Surface
- PM + 6 Surface

Le calcul de la droite de régression liant ces deux métaux donne la relation suivante (ces trois points exceptés) :

$$\text{Cu} = (0,00040 \pm 0,00005) \text{Fe} + (0,04 \pm 0,01)$$

avec $R^2 = 0,89$

Les trois points exclus se situent au dessus de la droite de corrélation. Un enrichissement notable des particules en cuivre est donc observé pendant les heures de vidange du port (PM + 3,5 à PM + 6). L'influence de la Liane et de l'avant port, principales sources de cuivre anthropique (c.f 2^é partie) pourrait être en partie responsable de ce résultat, d'autant plus que le phénomène n'est visible que pour les eaux de surface. Il faut également noter que cet enrichissement en cuivre correspond à une baisse de la teneur en fer dans la matière en suspension.(c.f tableau (A,14)).

- Cas du plomb

Le tracé des concentrations du plomb, en fonction des concentrations de fer, figure (III-30), met également en évidence un enrichissement pour quatre prélèvements :

- PM - 3 Surface
- PM - 2 Surface
- PM + 3,5 Surface
- PM + 5 Surface

Le calcul de la droite de régression liant le fer et le plomb après rejet de ces quatre points donne :

$$\text{Pb} = (0,000158 \pm 0,000014) \text{Fe} + (0,037 \pm 0,003 \text{ avec } R^2 = 0,94$$

Comme pour le cuivre, un enrichissement des particules de surface est observé au cours de la vidange du port mais sur une période plus courte (PM + 3,5 à PM + 5).

En revanche un deuxième enrichissement en plomb est enregistré durant la phase de remplissage, au moment où les eaux circulent de manière anticyclonique (de PM - 3 à PM - 2). Les eaux échantillonnées à cette période peuvent en partie provenir de l'extérieur de la rade mais également de la zone Nord-Ouest (c.f courantomètre n° 4). Les particules échantillonnées durant cette période (PM - 3 à PM - 2) seraient ainsi un mélange de particules d'origine marine et de particules provenant de la darse Sarraz-Bournet (principale source de plomb c.f 2^é partie). Le calcul des teneurs en $\mu\text{g/l}$ de matière sèche confirme l'enrichissement des particules (c.f tableau (A, 14)).

- Cas du zinc

Le comportement du zinc, figure (III-30), est apparemment différent de celui des deux métaux précédemment étudiés. En effet, si les particules prélevées à PM + 5 (vidange) sont légèrement plus chargées en zinc, l'enrichissement le plus notable est observé de PM - 6 à PM - 4 c'est à dire durant la phase de remplissage du port, phase pendant laquelle les eaux suivent une circulation cyclonique.

L'examen des concentrations en $\mu\text{g/g}$ de matière sèche (tableau (A, 14)) confirme cette observation. L'origine du zinc n'est pas clairement mise en évidence

- Cas du cadmium

Le comportement de ce métal est très voisin de celui du plomb. Le tracé des concentrations de cadmium en fonction de celle du fer, figure (III-30), montre également un enrichissement des particules prélevées de PM + 3,5 à PM + 5 et de PM - 3 à PM - 2. Ce résultat est en bon accord avec les conclusions de la deuxième partie qui démontrent que la source principale de Cd et de Pb est la darse Sarraz-Bournet.



4) Conclusion

Les deux suivis de cycle de marée au point douze montrent que :

- les variations des concentrations en éléments majeurs dissous sont trop faibles pour pouvoir mettre en évidence des masses d'eaux différentes.
- les concentrations en éléments traces dissous (Cu, Cd, et Pb) sont en général sensiblement supérieures durant la période de vidange (PM + 2 à PM + 6), dans les eaux de surface.
- les concentrations en manganèse dissous sont d'une manière générale très élevées. (en moyenne 10 $\mu\text{g/l}$). En période de vidange, ces concentrations peuvent atteindre 20 à 40 $\mu\text{g/l}$, alors qu'au large d'Hardelot, SKIKER (III-39) signale des concentrations en manganèse soluble de 0,6 à 1 $\mu\text{g/l}$.
- la composition de la fraction de la matière en suspension contenant les éléments majeurs, est quasi-constante au cours d'un suivi, aussi bien en surface qu'en fond (très bonnes corrélations entre les éléments majeurs particuliers). Il faut cependant noter que la vidange et le remplissage en régime de circulation anticyclonique (PM - 3 à PM - 1) s'accompagnent d'une diminution de l'importance de la fraction "éléments majeurs" dans la matière en suspension.
- une période d'enrichissement des particules en cuivre, en plomb et en cadmium, est observée, au cours de la vidange.
- une deuxième période d'enrichissement des particules en cadmium et en plomb au cours du remplissage en régime de circulation anticyclonique est également observée.

Ces deux périodes d'enrichissement observées sont à rapprocher des résultats obtenus par l'étude courantométrique effectuée dans la rade. La première période d'enrichissement peut être attribuée, sans ambiguïté, à la présence de particules provenant de l'avant port ou de la darse Sarraz Bournet. Les orientations des courants de PM + 3 à PM + 6 militent fortement en faveur de cette hypothèse.

La deuxième période, au cours de laquelle les particules sont plus riches en Pb et en Cd (mais pas en cuivre), peut s'expliquer par

la présence de matière particulaire provenant de la darse, venant se mélanger aux eaux du large pénétrant dans le port. Le régime de circulation anticyclonique des eaux de PM - 3 à PM - 1 est en très bon accord avec cette hypothèse. Les eaux échantillonnées durant cette période ne sont donc pas représentatives des eaux entrant dans la rade. Ce résultat peut également expliquer, dans le deuxième paragraphe de cette partie, qu'aucune différence nette n'est mise en évidence entre les eaux échantillonnées en courant de flot (vers PM - 3) et celles échantillonnées en courant de jusant (vers PM + 3).

Ainsi l'examen critique des données analytiques et des courants s'avère une étape indispensable avant d'entreprendre toute tentative d'estimation de l'impact d'un site sur le milieu marin.

L'estimation des quantités métalliques exportées est donc très délicate. Toutefois, afin d'établir une ébauche de l'impact du port sur le milieu marin extérieur, nous avons entrepris le calcul suivant:

la moyenne des concentrations correspondant à deux prélèvements, bornant un intervalle de marée, (en général 1 heure), a été multipliée par la valeur algébrique de la différence de hauteur d'eau relevée durant l'intervalle en question. (Cette différence est proportionnelle au volume d'eau entrant ou sortant de la rade pendant l'intervalle). La somme algébrique des grandeurs ainsi calculées, pour un suivi, permet d'apprécier le sens des échanges entre la rade et la Manche. (négative pour un échange rade-Manche, positive pour un échange Manche-rade).

Le rapport de la somme algébrique et de la somme des valeurs absolues, pour un suivi, permet d'apprécier l'importance relative de l'échange.

Ce principe de calcul sous entend toutefois deux hypothèses:

- les phénomènes d'échange d'eau entre la rade et la Manche ont lieu uniquement en surface (hypothèse confortée par l'absence de période d'enrichissement en métaux particuliers dans les eaux de fond).
- les concentrations varient linéairement entre deux relevés.

Les concentrations des eaux échantillonnées de PM - 3 à PM - 1 ont été remplacées par les moyennes des concentrations obtenues de PM - 6 à PM - 4, afin de s'affranchir de la présence d'eau provenant de l'intérieur de la rade. (due au régime de circulation anticyclonique des eaux).

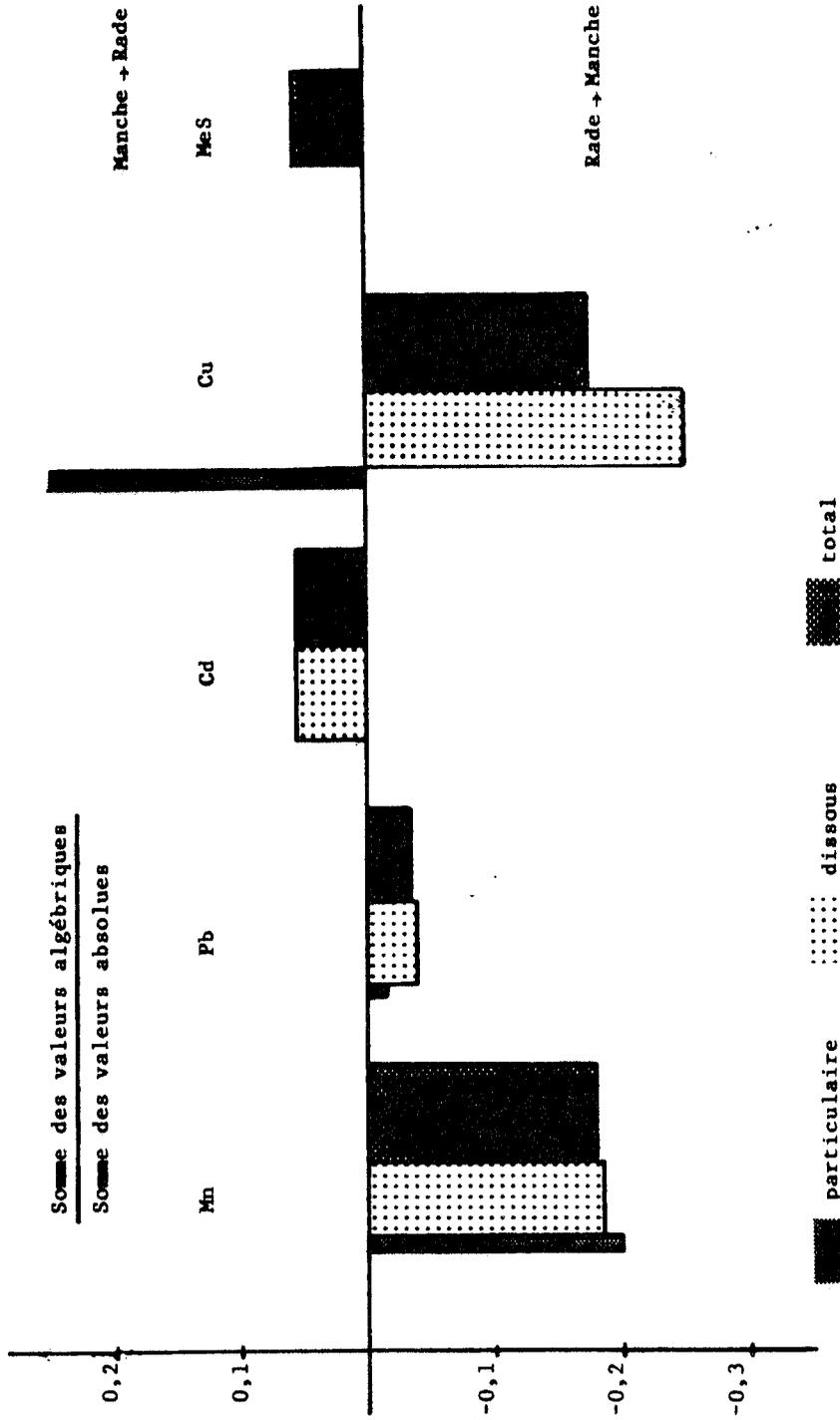


FIGURE III-32 : Rapports des sommes des valeurs algébriques et des sommes des valeurs absolues des grandeurs calculées, permettant d'apprécier l'importance relative des échanges entre la rade et la Manche pour le suivi du 07/04/87. (signe - : échange dans le sens rade-Manche ; signe + : échange dans le sens Manche-rade)

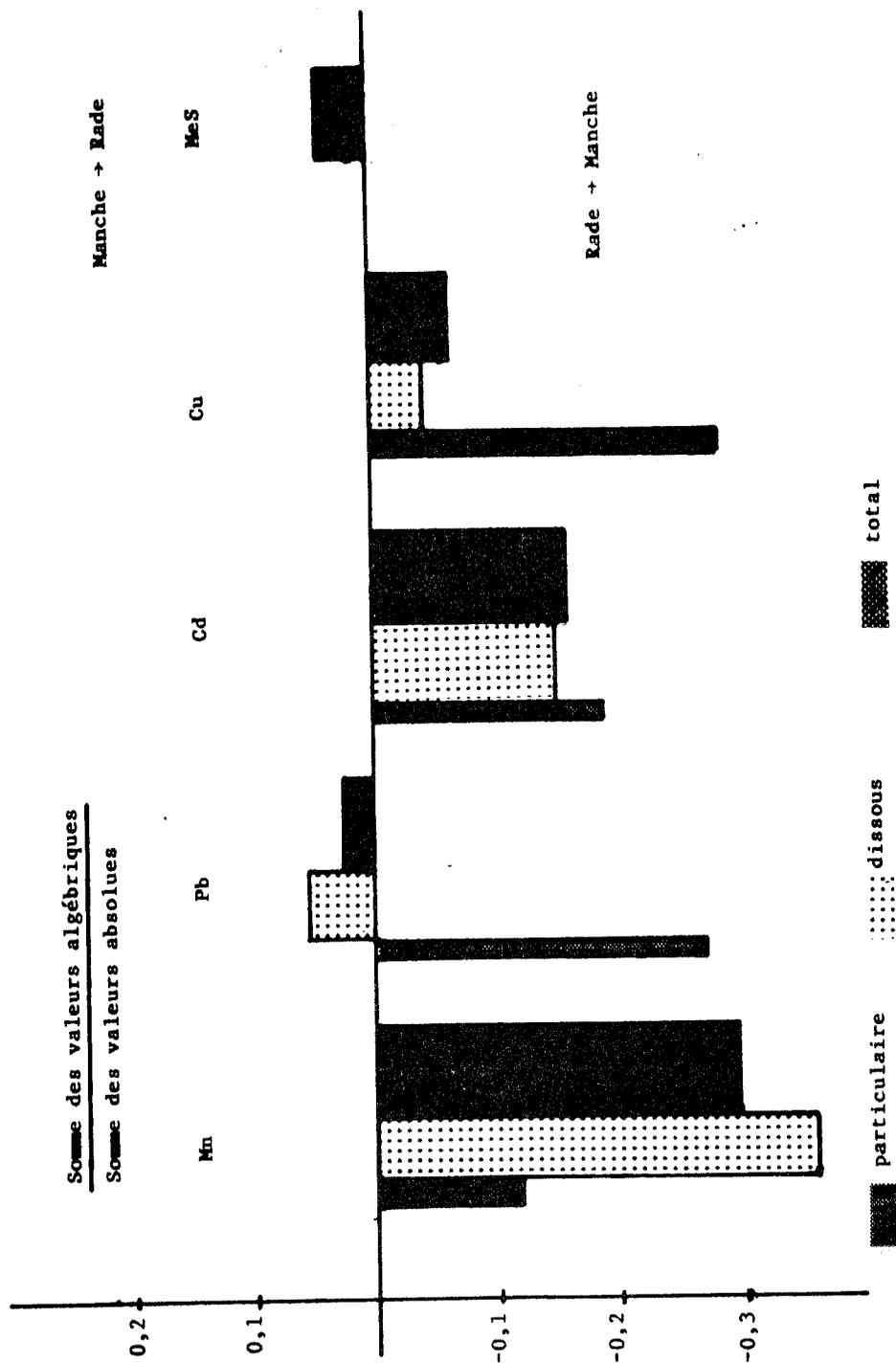


FIGURE III-33 : Rapports des sommes des valeurs algébriques et des sommes des valeurs absolues des grandeurs calculées, permettant d'apprécier l'importance relative des échanges entre la rade et la Manche pour le suivi du 07/07/87. (signe - : échange dans le sens radeManche ; signe + : échange dans le sens Manche-rade)

Les calculs sont reportés en annexe dans le tableau (A, 15). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III-32) et (III-33).

Durant les deux suivis, les échanges en matière en suspension sont excédentaires dans le sens Manche-rade (rapport positif). L'envasement du port peut donc être en partie dû à l'importation de particules provenant de la Manche.

En ce qui concerne les métaux lourds, il apparaît nettement que le port de Boulogne-sur-Mer exporte du manganèse et du cuivre.

Les comportements du plomb et du cadmium semblent plus complexes. Le bilan en plomb (importé en avril 87 et exporté en juillet 87) reste de toute façon très faible.

Les concentrations en plomb dans les eaux côtières, essentiellement en plomb dissous, peuvent expliquer la faible différence entre les eaux sortantes ou entrantes, le plomb provenant du fond du port ayant déjà en grande partie sédimenté dans cette zone.

L'évaluation des quantités de métaux lourds, exportés par le port de Boulogne par la colonne d'eau reste très délicate. Nous avons mis en évidence l'existence d'un apport au milieu marin en manganèse et en cuivre. Ces apports ne doivent pas être négligeables même par rapport au flux de métaux exportés par les rejets de dragage calculés dans la 2^{ème} partie, surtout lors de circonstances exceptionnelles, par exemple au cours de tempêtes.

Afin d'obtenir des résultats plus "sûrs", et une meilleure évaluation de l'impact du port, il faudrait multiplier les campagnes de suivi de marée lors de circonstances différentes (marées de vives eaux, tempête, été, hiver, etc...) et intégrer les résultats obtenus dans un programme de modélisation du déplacement des masses d'eaux à l'intérieur et à l'extérieur de la rade.

BIBLIOGRAPHIE

- III-1 GILLAIN G.: Contribution au dosage des métaux dans les milieux marins.
Thèse de Doctorat, Université de Liège Belgique, 1980
- III-2 NGANOU R.: Comportement du Cadmium, du Plomb et du Cuivre dans l'Estuaire
de la Seine.
Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1987
- III-3 VAN DEN BERG C.M.G.: Organic and inorganic speciation of the Copper
in the Irish Sea.
Marine Chemistry, 14, 201-212, 1984
- III-4 HIROSE K., DOKIYAY., SUGIMURAY.: Determination of condition stability
constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater
using ligand exchange method with EDTA.
Marine chemistry, 11, 343-354, 1982
- III-5 SEITZ W.R., JONES R., KLATT L., MASON W.D.: Anodic stripping voltammetry
at a tubular mercury covered graphite electrode.
Analytical chemistry, Vol 45, N° 6, May 1973
- III-6 MENARGUES L., BENAÏM J.: Capacités complexantes par rapport au cuivre.
Partie II: Etude pseudopolarographique.
J. Rech. Océanogr., 1985, Vol 10, N° 3, p. 85-87
- III-7 BROWN S.D., KOWALSKI B.R.: Pseudopolarographie détermination of metal
complex stability constants in dilute solution by rapid scan anodic
stripping voltammetry.
Analytical chemistry, Vol 51, N° 13, November 1979. 2133-2138
- III-8 SIMOES GONCALVES M.L., SIGG L. and STUMM W.: Voltammetric methods for
distinguishing between dissolved and particulate metal ion concentrations
in the presence of hydrous Oxides. A case study on Lead (II).
Environ. Sci Technol. 1985, 19, 141-146

- III-9 FISCHER J.C., NGANOU R., WARTEL M.: Etude de la capacité complexante des eaux de l'Estuaire de la Baie de Seine.
Talanta, 31, N° 12, 1057-1061, 1984
- III-10 PLASVIC M., KRZNNARIC D., BRANICA M.: Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry
Marine chemistry Vol 11, 17-31, 1982
- III-11 VAN DEN BERG C.M.G., KRAMER J.R.: Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and conditionnal stability constants of the copper complexes by means of manganèse dioxyde.
- III-12 COMPLEXATION OF TRACE METALS IN NATURAL WATERS. Developments in Biogeochemistry
KRAMER C.J.M., DUINKER J.C., Eds Nijhoff M., Junk W. Publishers the Hague, Netherlands, 1984
- III-13 KRAMER C.J.M.: On the copper complexing capacity in the marine environment.
Thèse de Doctorat, Université de Gröningue, Pays Bas, 1985
- III-14 PLAVSIC M., BILINSKI H., and BRANICA M.: Voltammetrie study of adsorption of Cu (II) species on solid particles added to seawater.
Marine chemistry Vol 21, N°. 2, July 1987 151-160
- III-15 BOURG A.C.M.: Un modèle d'adsorption des métaux traces par les matières en suspension et les sédiments des systèmes aquatiques naturels.
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 294 (10 Mai 1982)
- III-16 BALES R.C., MORGAN J.J.: Surface charge and adsorption properties of chrysotile asbestos in natural waters
Environ. Sci Technol. 1985, Vol 19 N° 12, 1213-1219
- III-17 DAVIS J.A., LECKIE J.O.: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxydes.
Environ Sci. Technol. 1978, Vol 12, N° 12, 1309-1315

- III-18 FULLER C.C., DAVIS J.A.: Processes and Kinetics of Cd^{2+} sorption by calcareous aquifer sand.
Geochimica et Cosmochimica Acta Vol 51, pp 1491-1502, 1987
- III-19 YUAN - HUI LI: Ultimate removal mechanisms of elements from the Ocean.
Geochimica et Cosmochimica Acta Vol 45 pp 1659 to 1664, 1981
- III-20 HUNTER K.A., LISS P. S.: The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters
Nature, Vol 282 pp 823-825, 1979
- III-21 TESSIER A., RAPIN F., CARIGNAN R.: Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxydes.
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol 49 pp 183-194, 1985
- III-22 HOHL H., STUMM W.: Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Journal of Colloid and Interface Science, Vol 55, N° 2, May 1976
- III-23 BOURG A.C.M.: Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide - liquide dans les systèmes aquatiques. Documents du B.R.G.M, n° 62 - 1983
- III-24 TIPPING E.: Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances.
Marine Chemistry, 18 (1986) 161-169
- III-25 TIPPING E.: The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 45: 191-199 - 1981
- III-26 TIPPING E., HEATON M.J.: The adsorption of aquatic humic substances by two oxides of manganese.
Géochimica et Cosmochimica Acta, 47: 1383-1397, 1983
- III-27 VALENTA P., DUURSMA E.K., MERKSA G.A., RÜTZEL H. and NÜRNBERG H.W.:
Distribution of Cd, Pb, and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt Estuary.
The science of total environment, 53 (1986) 41-76, 1986

- III-28 DUURSMA E.K., BEWERS J.M.: Application of K_d S in marine geochemistry and environmental assessment.
preprint of: Scientific Seminar on the application of distribution coefficients to radiological assessment models. Louvain La Neuve, Octobre 1985
- III-29 PRINCIPLES OF AQUATIC CHEMISTRY: F.M.M. MOREL
Wiley Interscience Publication 1983
- III-30 DAVIS J.A., FULLER C.C., and COOK A.D.: A model for trace metals sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation.
Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol 51, pp 1477-1490, 1987
- III-31 Mesures de courant en rade à l'extérieur de Boulogne sur Mer.
Service Maritime des ports de Boulogne sur Mer et Calais. 2^{ème} arrondissement - B.E du littoral, 1984
- III-32 HOLMES C.W., SCAPE E.A., and Mc LERRAIN: Trace metals seasonal variations in Texas marine sediments.
Marine Chemistry, 20 (1986) 13-27.
- III-33 BOYDEN C.R. ASTON S.R. and THORNTON I.: Tidal and seasonal variations of trace elements in two Cornish Estuaries
- III-34 DESPEYROUX.: Thèse 3^{ème} Cycle 1985 Lille
- III-35 FEELY R.A., MASSOTH G.J., BAKER E.T., GENDRON J.F., PAULSON A.J., CRECELIUS E.A.: Seasonal and vertical variation in the elemental composition of suspended and settling particulate matter in Puget sound, Washington Estuarine.
Coastal and Shelf Science 1986, 22. 215-219
- III-36 FABIONO M., BAFFI F. and FRACHE R.: Seasonal and depth variations of copper, iron and nickel in Ligurian coastal waters
Marine chemistry, 17 (1985), 165-175

- III-37 Qualité des eaux portuaires - Rôle des particules en suspension
le transport des contaminants
Laboratoire de Chimie Marine et Analytique. Université des Sciences
et techniques de Lille
Contrat Région - IFREMER 1985
- III-38 Mesures de courants du 16 Septembre au 16 Octobre 1986 dans la rade
du port de Boulogne sur Mer. Service Maritime des ports de Boulogne
sur Mer et de Calais. 1986
- III-39 SKIKER M. :
Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Lille 1989.

CONCLUSIONS



Ce travail est une contribution à l'étude des apports métalliques de la Manche à la Mer du Nord.

Cette étude a essentiellement porté sur le comportement des métaux dans divers compartiments du site portuaire de Boulogne-sur-Mer (colonne d'eau, sédiments...), compartiments considérés comme lieux de transit de contaminants métalliques.

Un suivi mensuel, étalé sur plus d'une année, de la qualité des eaux de la Liane, ainsi que deux campagnes lourdes de prélèvements dans les principaux émissaires portuaires, ont permis, malgré une grande variabilité temporelle des apports (variation de débit, condition météorologique, activité biologique ...etc.), de cerner les sources majeures de la contamination portuaire. Ainsi, les émissaires de la darse Sarraz-Bournet sont les principaux responsables des apports en manganèse, cadmium, zinc et plomb. La Liane est la source la plus importante de cuivre et de mercure. Les contributions des émissaires situés dans l'avant-port sont faibles (inférieur à 10%).

L'étude des rapports isotopiques du plomb présent dans les sédiments de la rade démontre que l'apport atmosphérique n'est pas une source de pollution métallique importante pour le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer.

Les métaux introduits dans le port possèdent deux types principaux de devenir:

- sédimentation dans le site puis exportation par l'intermédiaire des rejets de dragage.
- introduction dans le milieu marin proche par l'intermédiaire de la colonne d'eau.

L'étude de la qualité des eaux effectuée grâce à l'utilisation conjointe de techniques analytiques (absorption et émission atomique, redissolution anodique en mode impulsif différentiel etc...) et de méthodes

mathématiques d'analyses multidimensionnelles des données (analyse en composantes principales, analyse factorielle discriminante...) conduit à la partition géographique du complexe portuaire suivant:

- la Liane, caractérisée par les teneurs en fer, manganèse, et cuivre total
- les bassins, caractérisés par les teneurs en cadmium et en manganèse
- l'avant port, caractérisé par les teneurs en fer, en aluminium et en cuivre particulière
- la darse Sarraz-Bournet, caractérisée par les teneurs en zinc, en plomb, en cadmium et en manganèse
- enfin la rade caractérisée par de faibles teneurs en micropolluants métalliques.

La qualité des sédiments, analysés par le Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille, conduit à la partition du site suivante:

- la Liane, les bassins et l'avant-port, caractérisés par les teneurs en fer, en plomb, en manganèse et en cuivre
- la darse Sarraz-Bournet, caractérisée par les teneurs en cadmium et en manganèse
- la rade, caractérisée par des concentrations en éléments traces faibles, la partie Sud étant toutefois plus contaminée que la partie Nord

La qualité d'une eau n'impose pas systématiquement celle du sédiment. Les propriétés chimiques de chaque élément interviennent.

Les fortes teneurs en plomb, relevées dans les sédiments du complexe portuaire et les rapports concentrations particulières sur concentrations totales sont en faveur d'une sédimentation rapide de ce métal.

En revanche, le comportement d'un métal comme le cadmium semble influencé par les conditions oxydo-réductrices. Une part importante de ce métal reste en solution et peut être exportée par la colonne d'eau.

Ainsi le devenir de chaque métal dépend avant tout des caractéristiques chimiques de celui-ci (adsorption, complexation, rapidité des phénomènes, etc...) et dans certains cas des conditions oxydo-réductrices des milieux.

Les métaux ayant sédimenté , peuvent être exportés vers le milieu marin par l'intermédiaire des rejets de dragage. Les flux métalliques ainsi exportés ont été estimés par l'Institut Pasteur de Lille. Ils sont en général bien supérieurs aux estimations des quantités métalliques entrant dans le port.

Cela est sans doute attribuable au manque de représentativité des prélèvements, notamment à cause de la grande variabilité temporelle des sources.

Ces calculs permettent toutefois de mettre en évidence la faible part de Boulogne-sur-Mer à la pollution de la mer du Nord, en comparaison aux autres sites industriels littoraux (Dunkerque et Calais).

Le devenir des métaux ne sédimentant pas dans le port a été abordé en fin de ce travail. Un suivi mensuel de la qualité des eaux et des particules à l'interface port - milieu marin proche pendant un an montre :

- une variation importante de la composition de la matière en suspension suivant la saison (particulièrement les rapports fer/aluminium et fer/calcium)
- l'importance des facteurs biotiques sur le comportement du cuivre
- l'importance des facteurs abiotiques sur le comportement du plomb.
- l'importance des conditions exceptionnelles (tempête, bloom d'algues etc...) sur les échanges entre la rade et la Manche.

Les comportements du plomb et du cuivre ont été plus particulièrement étudiés par l'intermédiaire d'une méthode originale de détermination du pouvoir complexant des eaux tenant compte du rôle des particules en suspension. Les résultats obtenus sont en faveur d'un mécanisme d'adsorption du cuivre sur les particules faisant intervenir les ligands organiques, tandis que dans le cas du plomb, les phénomènes d'adsorption sont essentiellement contrôlés par des processus abiotiques. Ces résultats confirment les conclusions du suivi mensuel.

Deux suivis de "cycle de marée", à l'interface port-milieu marin proche, combinés à une étude courantométrique à l'intérieur de la rade permettent de préciser :

- l'importance des concentrations en manganèse soluble dans les eaux circulant à la sortie de la rade
- la complexité d'un échantillonnage correct des masses d'eaux représentatives des périodes de vidange et de remplissage du site portuaire, difficulté mise en avant par une étude critique des courants et des corrélations entre éléments majeurs et mineurs
- l'envasement du port, dû en partie à des particules d'origine marine
- une tendance marquée à l'exportation vers le milieu proche de cuivre et de manganèse, métaux qui sous certaines conditions pourraient être utilisés comme traceurs des eaux du port de Boulogne-sur-Mer

L'estimation de l'impact d'un site portuaire sur le milieu marin est donc très délicate.

Ce travail met en évidence les facteurs les plus importants contrôlant les échanges Manche-rade:

- 1) l'importance des rejets de dragage
- 2) la rapidité des échanges d'où la difficulté à accéder à une bonne représentativité temporelle des prélèvements, surtout en solution
- 3) les variations saisonnières (débits, pluies, activités biologiques,...)
- 4) le comportement physico-chimique des métaux (adsorption, complexation, conditions oxydo-réductrices, etc...).

ANNEXE

I) PROTOCOLE DE MINERALISATION DES PARTICULES

Le dosage des métaux contenus dans les particules en suspension, par spectrophotométrie d'émission ou d'adsorption, nécessite une solubilisation parfaite des filtres. Les solutions obtenues doivent posséder des propriétés physico-chimiques identiques (viscosité, pH,...) afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

La minéralisation s'effectue sur la moitié des filtres (l'autre moitié est conservée pour d'éventuelles vérifications). Tous les réactifs utilisés sont de qualité "SUPRAPUR" et toutes les manipulations sont effectuées sous hotte à flux laminaire.

L'échantillon, placé dans un bécher en téflon de 100 cm³ est minéralisé par digestion acide à chaud (150°C) durant 2 heures environ. Un mélange des trois acides HNO₃, HF et HClO₄, dans les proportions respectives 10: 3: 1, est utilisé.

Après évaporation totale des acides, le résidu est repris par quelques cm³ d'eau MILLI-Q vers 100-110°C pendant une heure. La solution obtenue est, après refroidissement, ajusté à 50 cm³ dans une fiole jaugée en polyéthylène et additionnée de 100 µl d'acide nitrique afin de disposer d'un échantillon à 0,2% en HNO₃. L'analyse peut alors être effectuée en spectrométrie.

II) LA REDISSOLUTION ANODIQUE

Cette technique a été utilisée pour déterminer les concentrations en métaux lourds (Cu, Pb, Cd et éventuellement Zn) dans les eaux filtrées.

1) Appareillage

Nous disposons au laboratoire d'un ensemble polarographique Tacussel comportant:

- unité polarographique impulsionnelle UAP 4
- potentiostat PRT 20, 2X
- pilote Polaromax 78
- enregistreur potentiométrique EPL 2

La cellule de mesure est en quartz et comporte 5 ouvertures (2 pour le gaz, 3 pour les électrodes).

Les électrodes utilisées sont les suivantes:

- électrode de référence au calomel isolée de la cellule par un pont muni d'un verre fritté
- électrode tournante EDI CVJ à disque de carbone vitreux associée à un amplificateur d'asservissement de vitesse type CONTROVIT.
- électrode à goutte pendante de mercure Taccussel.

2) Conditions opératoires

Le cuivre, le plomb et le cadmium présents dans les solutions filtrées, à pH = 2, sont dosés à l'aide de l'électrode tournante. Le film de mercure est formé "in situ" par addition de nitrate mercurique ($\approx 10^{-5}$ mole l^{-1}) préparé par attaque de mercure métallique ou par pesée de $Hg(NO_3)_2$, H_2O . Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau (A, II-1). De plus, après divers tests, nous avons retenu les paramètres suivant:

- période d'impulsion (20 ms) de 0,5 s
- amplitude des impulsions: 20 mV
- durée d'échantillonnage du courant: 4 ms
- vitesse de rotations de l'électrode indicatrice: 3000 t. mn^{-1}

Le dosage du zinc est effectué à l'aide de l'électrode à goutte de mercure. Le pH est tamponné à 3,7. Le potentiel de dépôt est de -1200 mV et le balayage est effectué de -1100 à -800 mV. Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour le dosage du Pb, du Cu et du Cd.

Dans chacun des cas, les teneurs métalliques sont déterminées par la méthode des ajouts dosés (2 à 3 ajouts).

III) METHODES SPECTROPHOTOMETRIQUES

1) Spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre utilisé est un modèle 2380 de Perkin Elmer muni:

- d'une alimentation pour four graphite HGA 500
- d'un passeur automatique d'échantillons AS 40
- d'une imprimante PRS 10

Etapes	Temps (s)	Potentiel (mV)
Dégazage initial	300	
Conditionnement de l'électrode à film de Hg	60	- 150
Dégazage	300	
Phase de dépôt	300	- 1200 pour Cd et Pb - 800 pour Cu
Repos	60	- 950 pour Cd et Pb - 650 pour Cu
Redissolution:	180	- 950 à - 50 pour Cd et Pb
vitesse de balayage de potentiel: 5 mV/s	120	- 650 à - 50 pour Cu

TABLEAU A, II-1 : Paramètres utilisés lors du dosage des métaux Cu, Cd, et Pb par redissolution anodique.

En général, le Pb, le Cd, et éventuellement le Cu, particuliers ont été analysés par cette technique à l'aide du four graphite.

Le correcteur d'absorption non spécifique (ou correcteur de bruit de fond) est constitué d'un arc au deutérium.

La programmation thermique du four comporte une étape de deshydratation, une étape de décomposition et une étape d'atomisation. Une 4^{ème} étape de post atomisation est destinée à s'affranchir de tout résidu éventuel dans la cellule. Le four est alors porté à 2700°C durant 3s. Il s'est d'autre part avéré judicieux, pour certains éléments, en particulier le plomb, d'interrompre le débit d'argon (mode "stop flow") au moment de l'atomisation afin de provoquer une excitation du signal entraînant un gain de sensibilité. De même, le four est programmé pour atteindre le plus rapidement possible la température d'atomisation (mode "Max Power"). En limitant ainsi la durée d'atomisation et en maintenant un palier court (5s) à la température choisie, on accroît la sensibilité du dosage.

2) Spectrométrie d'émission par plasma

Le spectromètre utilisé est le modèle 3510 d'ARL. Le dosage des éléments majeurs et des métaux traces dans les particules a été effectué à l'aide de cette technique, lorsque la sensibilité le permettait. Les concentrations des éléments majeurs dissous (Ca, Mg, K, Sr) et des sulfates ont également pu être déterminées par cette technique présentant l'avantage de ne pas nécessiter de dilution des échantillons.

IV) PRECISION DES DOSAGES DES METAUX TRACES

Les causes d'erreur peuvent être classées en trois catégories:

- instrumentales (sensibilité, limite de détection, interférences...)
- par défaut (non quantitativité des minéralisations, pertes par adsorption, volatilisation,...)
- par excès (contamination de toute nature)

Nous n'avons retenu, en raison de son importance, que cette dernière catégorie d'erreurs. Les analyses des éléments traces, pour un même échantillon, ont été effectuées plusieurs fois. Nous avons considéré arbitrairement, qu'une précision relative voisine de 10% est acceptable.

V) AUTRES PARAMETRES

1) 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_x (échantillon / référence). Cette relation, donnée en écriture simplifiée est la suivante:

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

R_t dépend de la température et de la pression

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

avec:

$a_0 = 0,0080$	$b_0 = 0,0005$	
$a_1 = -0,1692$	$b_1 = -0,0056$	$\Sigma a_i = 35,0000$
$a_2 = 25,3854$	$b_2 = -0,0066$	
$a_3 = 14,0941$	$b_3 = -0,0375$	$\Sigma b_i = 0,0000$
$a_4 = -7,0261$	$b_4 = 0,0636$	
$a_5 = 2,7081$	$b_5 = -0,0144$	$k = 0,0162$

ces calculs ont été effectués par ordinateur.

2) Matières en suspension, carbone organique particulaire

Ces paramètres ont été déterminés suivant les directives préconisées par le CNEXO dans le "Manuel des analyses chimiques en milieu marin" (1983).



TABLEAUX ANNEXES

	Fe (p)	Mn (p)	Zn (p)	Al (p)	Cu (p)	Pb (p)	Zn (p)	Cu (s)	Cd (s)	Pb (s)
Pb (s)	-0,17	0,34	0,76	-0,15	0,05	0,51	0,78	0,44	0,34	1,00
Cd (s)	-0,06	0,50	0,07	0,03	0,05	-0,16	0,24	0,38	1,00	
Cu (s)	0,13	0,44	0,36	0,14	0,20	0,32	0,53	1,00		
Zn (s)	-0,21	0,50	0,88	-0,16	-0,25	0,41	1,00			
Pb (p)	-0,07	-0,06	0,56	0,11	0,19	1,00				
Cu (p)	0,26	-0,07	0,02	0,17	1,00					
Al (p)	0,89	-0,11	-0,14	1,00						
Zn (p)	-0,21	0,35	1,00							
Mn (p)	-0,4	1,00								
Fe (p)	1,00									

TABLEAU A,1 : Matrice de corrélation

(p) = particulière

(s) = solution

	Fe (p)	Ca (p)	Mn (p)	Zn (p)	Al (p)	Cu (p)	Pb (p)	Hg (p)	MeS
Fe (p)	1	0,77	0,47	0,83	0,99	0,55	0,58	0,48	0,78
Ca (p)		1	0,33	0,81	0,72	0,72	0,58	0,15	0,54
Mn (p)			1	0,49	0,43	0,28	0,16	0,35	0,29
Zn (p)				1	0,76	0,85	0,80	0,23	0,57
Al (p)					1	0,48	0,49	0,52	0,83
Cu (p)						1	0,85	-0,02	0,31
Pb (p)							1	0,10	0,29
Hg (p)								1	
MeS									1

TABLEAU A, 2 : Matrice de corrélation des eaux prélevées dans la Liane.

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Hg	Cd
particulaire	1012	35	16	1,8	3,3	0,19	0,14
dissous		73	29	1,8	0,44		0,15

TABLEAU A, 3 : Moyennes des concentrations relevées dans la Liane, ayant servi au calcul des flux métalliques entrant. (exprimées en µg/l).

PRELEVEMENTS	Fe	Ca	Mg	Mn	Zn	K	Al	Cu	Cd	Pb	Hg	Sa	pH
PT 2 10.10.85	370	315600	761600	22.1	41.1	292800	78.0	9.70	2.27	3.66	0.45	21.4	8.52
PT2b 10.10.85	534	91800	31500	196	52.2	32200	550	18.3	0.39	4.79	1.48	1.20	7.51
PT 6 10.10.85	1237	168700	23400	880	310	33500	531	44.4	0.74	8.00	0.11	2.06	—
PT 7 10.10.85	2696	197800	176000	502	147	283000	2380	6.80	5.00	13.7	0.19	16.5	—
PT14 10.10.85	554	171000	12700	20.7	25.3	11093	445	7.41	0.58	18.7	0.12	0.70	8.17
PT 2 30.04.86	1610	304000	53710	72.4	261	477000	2244	6.13	4.40	24.6	0.17	29.6	8.09
PT2b 30.04.86	825	111000	25300	114	165	34350	3058	60.0	0.18	16.8	0.26	1.09	7.64
PT 6 30.04.86	852	180200	11240	936	315	63270	1774	3.63	0.13	22.7	1.58	1.33	7.59
PT 7 30.04.86	3114	210000	15100	388	303	198000	2740	21.2	4.70	52.1	0.19	7.63	6.78
PT14 30.04.86	965	166500	6010	230	71.4	11615	2110	2.77	0.04	9.38	0.08	0.69	7.90
PT24 30.04.86	1510	226400	344800	248	164	214000	2814	23.7	12.2	71.2	0.55	15.2	7.50
PT24 06.05.86	2464	132600	54350	263	650	34100	2990	46.1	6.03	138	0.17	0.80	—
PT22 16.07.86	553	—	—	352	278	—	263	17.2	0.62	27.9	0.16	26.9	8.15
PT23 16.07.86	222	—	—	30.2	57.5	—	124	8.40	—	4.30	0.10	28.6	7.95

TABLEAU A,4 Concentrations totales en métaux relevées dans les émissaires, exprimées en µg/l.

	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Cd	Mn	Fe	Hg	Kh
S1	100	30,5	177,5	17,1	10,5	1,05	980	10600	0,38	-478
S2	300	116,5	768	50	25,5	1,35	2750	13100	0,47	-475
S2b	500	125,5	1700	17,1	12,8	1,35	2650	5100	2,52	-390
S4	1000	168	1433	170	18,2	1,4	980	26200	0,79	-500
S5	150	215	620	31,4	19,5	1,7	1240	16500	0,38	-447
S6	300	229	273,5	31,5	26	0,95	4300	13000	0,31	
S7	125	115,5	244	19,4	11	0,95	720	10700	0,32	
S8	19,5	7,35	436	2,8	6,8	0,19	175	3300	0,23	
S9	75	18,5	172	19,7	4,6	1,65	460	7500	0,76	-450
S10	225	31	467	27,3	13,8	1,7	2400	9450	1,44	-450
S11	175	67,5	307,5	10	8,3	1,65	2900	7400	1,51	200
S12	5	0,3	7,5	2,8	0,1	0,1	22,5	1600	0,04	29
S13	5	1,1	14,5	4,2	0,1	0,15	62	1700	0,04	-175
S14	7,5	0,35	9,5	4,1	0,1	0,1	96	1550	0,25	-240
S15	10	5,5	26	5,7	1,95	0,65	90	2150	0,06	
S16	45	12	85,5	15,3	6	0,8	290	6900	0,16	-440
S17	40	14,5	92,5	17,1	6,5	0,7	340	8750	0,2	
S18	17,5	9,5	64,5	14,7	4,0	0,8	195	6050	0,17	-400
S19	7,5	0,35	17,5	4,1	0,3	0,15	49	1700	0,04	-20
S20	10	0,35	11	7,6	0,3	0,15	68	1800	0,05	-110
S21	10	0,45	10	2,9	0,7	0,25	74	1700	0,08	-253

TABEAU A,5 : Concentrations métalliques des sédiments exprimées en µg/g et valeurs des potentiels d'oxydo-réduction exprimées en mV.

	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Cd	Pb	Hg
Fe	1	0,45	0,59	0,86	0,80	0,77	0,69	0,79	0,22
Mn		1	0,49	0,23	0,80	0,70	0,63	0,48	0,60
Zn			1	0,64	0,61	0,62	0,55	0,86	0,73
Cr				1	0,55	0,55	0,44	0,90	0,19
Ni					1	0,88	0,68	0,64	0,35
Cu						1	0,59	0,66	0,33
Cd							1	0,53	0,66
Pb								1	0,53
Hg									1

TABLEAU A, 6 : Matrice de corrélation des teneurs métalliques relevées dans les sédiments.

INDIVIDUS	Fe µg/l	Ca µg/l	Mn µg/l	Zn µg/l	Al µg/l	Cu µg/l	Pb µg/l	Hg µg/l
1	147	910	8,50	10,6	224	1,14	0,35	0,11
2	195	1028	7,27	8,88	182	2,35	0,51	0,10
3	60	470	1,15	1,81	65	0,14	0,13	0,03
4	82	579	3,32	2,78	134	0,24	0,65	0,02
5	293	2035	3,72	5,01	404	0,50	0,66	0,03
6	179	1240	4,75	5,29	185	0,39	0,28	0,030
7	106	692	3,84	1,62	129	0,36	0,36	0,03
8	112	714	4,43	1,68	103	0,13	0,22	0,008
9	145	1378	2,78	2,00	168	0,36	0,28	0,02
10	122	1000	4,65	2,64	135	0,069	0,07	0,07
11	1440	14450	24,30	13,5	1880	2,10	6,60	0,03
12	1092	10940	23,7	11,6	1540	1,08	3,18	0,06
13	199	1885	6,96	3,58	237	0,27	0,62	0,03
14	226	2135	7,46	3,06	389	0,40	0,58	0,02
15	211	3020	7,00	3,33	462	0,33	0,41	0,05
16	220	3130	9,25	3,55	556	0,39	0,62	0,04
17	434	5683	8,14	16,0	938	0,40	0,64	0,01
18	468	6169	9,59	5,27	1147	0,35	0,99	0,001
19	209	3717	5,22	2,59	487	0,14	0,43	0,02
20	271	4670	6,95	3,97	608	0,31	0,70	0,005
21	27	328	3,20	1,76	260	0,03	0,03	0,07
22	42	259	2,91	2,38	260	0,12	0,24	0,05
23	251	2330	5,89	4,27	582	0,31	0,18	0,04
24	95	787	2,45	2,28	305	0,29	0,07	0,08
25	278	1940	7,30	4,20	376	0,42	0,14	0,16
26	100	906	2,05	3,71	125	1,13	0,37	0,11

TABLEAU A,7 : Concentration particulaires relevées au cours du suivi mensuel, exprimées en µg/l.

INDIVIDUS	MeS mg/l	CoP µg/l	pH	Sa ‰	T	CuS µg/l	CdS µg/l	PbS µg/l
1	4,5	500	8,11	33,35	10,7	0,84	0,21	0,43
2	6,4	705	8,17	32,51	11,0	1,81	0,15	0,37
3	3,1	337	8,27	34,16	14,7	1,17	0,06	0,22
4	5,4	786	8,31	33,50	15,2	0,27	0,07	0,38
5	16,8	1097	8,06	33,67	16,8	0,23	0,11	0,35
6	6,4	743	8,11	33,64	17,8	0,33	0,17	0,47
7	7,0	628	8,23	34,43	17,5	0,51	0,09	0,20
8	6,2	517	8,30	34,43	18,0	0,46	0,10	0,42
9	8,2	930	8,16	33,57	16,0	1,58	0,37	0,52
10	8,2	764	8,16	33,03	16,0	0,45	0,12	0,34
11	98,6	1660	8,14	32,25	13,4	0,41	0,09	0,19
12	47,0	1775	8,20	32,43	13,4	0,24	0,09	0,20
13	8,2	467	8,10	33,36	13,0	0,13	0,04	0,12
14	10,4	623	8,02	32,39	13,0	0,18	0,07	0,12
15	13,0	733	7,98	30,88	11,0	0,45	0,09	0,23
16	12,3	1540	7,92	32,55	11,0	0,16	0,07	0,11
17	15,7	1600	8,03	32,36	5,5	0,35	0,07	0,15
18	17,3	1530	8,04	31,36	5,0	0,18	0,07	0,09
19	7,8	1460	8,01	34,82	1,5	0,37	0,09	0,08
20	10,8	500	8,04	33,15	2,2	0,31	0,10	0,09
21	2,6	915	8,19	33,91	4,0	0,46	0,09	0,15
22	3,4	369	8,26	34,50	4,5	0,21	0,09	0,21
23	11,8	626	8,17	33,60	8,0	0,18	0,08	0,098
24	9,6	639	8,37	33,41	9,0	0,34	0,07	0,11
25	83,2	2160	8,31	33,00	10,6	0,24	0,18	0,21
26	10,6	1444	8,31	32,96	10,8	2,11	0,11	0,44

TABLEAU A, 8 : Résultats analytiques du suivi mensuel

MeS = matière en suspension

CuS = cuivre en solution

CdS = cadmium en solution

PbS = plomb en solution

	Fe (p)	Ca (p)	Mn (p)	Zn (p)	Al (p)	Cu (p)	Pb (p)	MeS	CoP	pR	Sa	T	Cu (s)	Cd (s)	Pb (s)	Hg (s)
Hg (s)	-0,14	-0,24	-0,05	0,06	-0,22	0,32	-0,16	0,27	0,25	0,41	-0,09	-0,03	0,35	0,25	0,22	1,00
Pb (s)	-0,21	-0,33	-0,24	-0,01	-0,42	0,23	-0,13	-0,16	-0,16	0,31	0,15	0,62	0,58	0,66	1,00	
Cd (s)	-0,10	-0,16	-0,11	0,01	-0,21	0,17	-0,12	0,05	0,05	0,06	0,07	0,25	0,48	1,00		
Cu (s)	-0,20	-0,25	-0,25	0,00	-0,33	0,47	-0,12	-0,18	-0,08	0,29	0,03	0,15	1,00			
T	0,03	-0,13	0,00	-0,09	-0,23	0,11	0,09	0,06	-0,17	0,25	0,07	1,00				
Sa	-0,44	-0,48	-0,50	-0,45	-0,52	-0,37	-0,34	-0,33	-0,38	0,43	1,00					
pR	-0,17	-0,30	-0,25	-0,24	-0,30	0,02	-0,09	0,09	-0,14	1,00						
CoP	0,56	0,58	0,52	0,44	0,60	0,26	0,43	0,69	1,00							
MeS	0,78	0,72	0,72	0,47	0,68	0,45	0,75	1,00								
Pb (p)	0,95	0,91	0,88	0,60	0,85	0,61	1,00									
Cu (p)	0,56	0,47	0,57	0,64	0,41	1,00										
Al (p)	0,94	0,98	0,90	0,68	1,00											
Zn (p)	0,70	0,68	0,71	1,00												
Mn (p)	0,95	0,92	1,00													
Ca (p)	0,97	1,00														
Fe (p)	1,00															

TABLEAU A, 9 : Matrice de corrélation relative aux résultats obtenus pour le suivi mensuel.

INDIVIDUS	Fe ppm	Ca ppm	Mn ppm	Zn ppm	Al ppm	Cu ppm	Pb ppm	Hg ppm
1	32670	202200	1889	2356	49780	253	77,8	23,6
2	30470	160600	1135	1388	28440	367	79,7	15,3
3	19050	149200	365	575	20630	44,4	42,9	7,9
4	15190	107200	615	515	24820	44,4	120	3,9
5	17440	121100	221	298	24050	30,0	39,3	1,7
6	27970	193750	742	827	28900	60,9	43,7	4,7
7	15140	98900	549	231	18430	51,4	51,4	3,9
8	18070	115200	715	271	16610	21,8	36,3	1,3
9	17680	168000	339	244	20490	43,9	34,3	2,7
10	14880	122000	567	322	16460	8,4	8,5	8,4
11	14600	146600	246	137	19070	21,3	66,9	0,25
12	23230	232800	504	247	32770	23,0	67,7	1,2
13	24270	229900	849	437	28900	32,9	75,6	3,2
14	21730	205300	717	294	37400	38,5	55,8	1,8
15	16230	232300	538	256	35540	25,4	31,5	3,9
16	17890	254500	752	289	45200	31,9	50,6	3,6
17	27640	362000	518	1019	59750	25,5	40,8	0,95
18	27050	356600	554	305	66300	20,2	57,2	0,06
19	26800	476500	669	332	62440	17,6	55,1	2,2
20	25090	432400	643	368	56300	28,5	65,2	0,46
21	10500	126200	1231	677	100000	11,5	11,9	25,8
22	12260	76100	856	700	76320	35,3	71,8	15,3
23	21270	197500	499	362	49320	26,4	15,4	3,0
24	9940	82000	255	237	31770	30,4	7,5	8,7
25	3340	23300	87,74	50,48	4510	5,1	1,7	1,9
26	9430	85500	193	350	11790	107	34,9	10,5

TABLEAU A,10 : Teneurs exprimées en $\mu\text{g/g}$ des particules étudiées au cours du suivi mensuel.

07/04/87**07/07/87**

heure	PM + H	Nature	identif.	heure	PM + H	Nature	identif.
9 h 45	PM + 3,5	Surface	1s	8 h 45	PM - 0,25	Surface	1's
9 h 45	PM + 3,5	Fond	1f	8 h 45	PM - 0,25	Fond	1'f
11 h 15	PM + 5	Surface	2s	10 h 15	PM + 1	Surface	2's
11 h 15	PM + 5	Fond	2f	10 h 15	PM + 1	Fond	2'f
12 h 15	PM + 6	Surface	3s	11 h 20	PM + 2	Surface	3's
12 h 15	PM + 6	Fond	3f	11 h 20	PM + 2	Fond	3'f
13 h 30	PM - 6	Surface	4s	13 h 05	PM + 4	Surface	4's
13 h 30	PM - 6	Fond	4f	13 h 05	PM + 4	Fond	4'f
14 h 30	PM - 5	Surface	5s	14 h 05	PM + 5	Surface	5's
14 h 30	PM - 5	Fond	5f	14 h 05	PM + 5	Fond	5'f
15 h 30	PM - 4	Surface	6s	15 h 15	PM + 6	Surface	6's
15 h 30	PM - 4	Fond	6f	15 h 15	PM + 6	Fond	6'f
16 h 30	PM - 3	Surface	7s	16 h 10	PM - 5,4	Surface	7's
16 h 30	PM - 3	Fond	7f	16 h 10	PM - 5,4	Fond	7'f
17 h 30	PM - 2	Surface	8s	17 h 05	PM - 4,4	Surface	8's
17 h 30	PM - 2	Fond	8f	17 h 05	PM - 4,4	Fond	8'f
18 h 30	PM - 1	Surface	9s	18 h 05	PM - 3,4	Surface	9's
18 h 30	PM - 1	Fond	9f	18 h 05	PM - 3,4	Fond	9'f
19 h 30	PM	Surface	10s				
19 h 30	PM	Fond	10f				
20 h 30	PM + 1	Surface	11s				
20 h 30	PM + 1	Fond	11f				

TABLEAU A, 11 : Conditions de prélèvements des suivis
du 07/04/87 et 07/07/87.

identif.	CO ₃ mg/l	SO ₄ g/l	Cd µg/l	Pb µg/l	Cu µg/l	Mn µg/l
1s	3,34	2,66	0,07	0,32	0,90	25
1f	3,32	2,56	0,23	0,60	1,80	11,1
2s	3,38	2,43	0,14	0,65	1,72	6,7
2f	3,25	2,49	0,08	0,42	0,92	14,6
3s	3,34	2,58	0,04	0,25	0,52	10,1
3f	3,15	2,68	0,07	0,27	0,71	13,9
4s	3,34	2,48	0,12	0,50	1,11	6,1
4f	3,25	2,42	0,08	0,23	0,27	12,3
5s	3,42	2,49	0,04	0,24	1,05	8,4
5f	3,27	2,56	0,10	0,31	0,99	6,5
6s	3,34	2,63	0,05	0,34	0,66	5,9
6f	3,35	2,58	0,16	0,52	1,24	6,3
7s	3,51	2,59	0,07	0,65	0,98	7,1
7f	3,36	2,48	0,04	0,16	0,47	7,6
8s	3,48	2,55	0,05	0,19	0,73	5,1
8f	3,32	2,61	0,10	0,71	3,44	5,3
9s	3,36	2,60	0,15	0,29	1,17	7,9
9f	3,29	2,50	0,30	0,14	0,28	9,0
10s	3,42	2,59	0,11	0,46	1,38	8,7
10f	3,40	2,48	0,08	0,26	0,54	10,1
11s	3,34	2,58	0,10	0,13	0,51	8,1
11f	3,45	2,48	0,09	0,31	0,80	8,5

TABLEAU A, 12 : Résultats analytiques de la campagne du 07/04/87.
Eléments en solution.

identif.	Sr mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Sa ‰
1s	8,06	358	286	1208	33,45
1f	7,39	331	269	1180	33,84
2s	7,91	339	265	1200	33,55
2f	7,54	327	264	1177	33,79
3s	7,81	337	276	1200	33,76
3f	7,86	333	272	1187	33,79
4s	7,76	353	278	1193	33,67
4f	7,55	344	276	1177	33,75
5s	7,43	338	269	1197	33,74
5f	7,82	333	267	1142	33,76
6s	7,42	336	306	1156	33,72
6f	7,91	354	276	1148	33,78
7s	7,64	345	278	1161	33,75
7f	7,86	350	271	1139	33,77
8s	7,46	340	284	1174	33,71
8f	7,47	335	265	1186	33,73
9s	7,64	334	283	1182	33,72
9f	7,58	340	280	1172	33,73
10s	7,75	355	291	1196	33,56
10f	7,82	355	286	1143	33,72
11s	7,49	336	285	1171	33,65
11f	7,37	349	285	1155	33,76

TABLEAU A, 12 : Résultats analytiques de la campagne du 07/04/87.
Eléments en solution (suite).

identif.	Ca µg/l	Fe µg/l	Al µg/l	Mn µg/l	Zn µg/l
1s	1430	110	180	4,0	1,4
1f	2500	189	317	5,2	2,0
2s	1190	130	168	5,8	2,4
2f	3570	269	455	6,8	2,4
3s	2210	227	310	6,4	1,7
3f	6960	594	1070	13,1	3,2
4s	2510	263	342	7,9	5,2
4f	4990	440	758	11,9	5,6
5s	1990	185	269	5,0	3,0
5f	3150	291	420	7,3	3,0
6s	2270	206	298	6,2	3,6
6f	1330	105	150	2,9	2,8
7s	1210	98,00	144	3,0	1,1
7f	1600	128	200	3,9	1,1
8s	940	86,00	116	4,0	0,57
8f	2220	228	317	7,3	1,8
9s	1620	154	212	4,4	1,2
9f	3950	354	549	9,4	2,4
10s	2090	217	283	6,8	1,5
10f	1520	110	184	3,9	1,1
11s	1920	202	262	6,1	1,8
11f	2500	173	309	5,4	2,0

TABLEAU A, 12 : Résultats analytiques de la campagne du 07/04/87.
Métaux particuliers.

identif.	Ti µg/l	Sr µg/l	MeS mg/l	Cd µg/l	Pb µg/l	Cu µg/l
1s	8,6	4,8	6,9	0,0071	0,061	0,168
1f	13,7	7,7	12,4	0,0053	0,045	0,137
2s	8,5	4,8	7,8	0,011	0,078	0,206
2f	20,3	10,6	15,7	0,0030	0,050	0,176
3s	17,0	7,4	11,4	0,0051	0,038	0,233
3f	46,2	20,8	39,8			
4s	19,2	8,6	11,3	0,0081	0,040	0,134
4f	33,7	16,2	18,6	0,0072	0,080	0,238
5s	14,3	6,3	9,1	0,0029	0,032	0,124
5f	21,1	9,75	16,6	0,0077	0,047	0,134
6s	14,7	7,1	9,3	0,0054	0,033	0,123
6f	7,9	4,0	9,9	0,0033	0,017	0,065
7s	8,9	4,1	6,4	0,0077	0,074	0,097
7f	10,3	4,8	12,6	0,024	0,026	0,112
8s	5,9	3,3	5,6	0,0070	0,051	0,073
8f	17,8	7,2	15,7	0,0056	0,035	0,147
9s	11,6	5,3	11,5	0,0040	0,030	0,090
9f	29,7	11,7	18,6	0,0057	0,057	0,151
10s	15,2	7,1	11,1	0,0059	0,034	0,101
10f	7,2	4,6	6,3	0,0033	0,026	0,070
11s	15,4	6,4	10,4	0,0044	0,031	0,134
11f	13,9	7,0	9,2	0,0046	0,034	0,106

TABLEAU A, 12 : Résultats analytiques de la campagne du 07/04/87.
Métaux particuliers (suite).

identif.	Mg mg/l	Sr mg/l	Ca mg/l	K mg/l
1's	1043	6,10	352	324
1'f	1045	6,05	349	334
2's	1056	6,15	354	336
2'f	1078	6,14	355	336
3's	1052	6,13	350	330
3'f	1033	6,29	354	333
4's	1068	6,00	354	328
4'f	1046	6,02	348	316
5's	1052	6,17	354	328
5'f	1037	5,98	353	329
6's	1063	6,03	350	326
6'f	1049	6,24	361	336
7's	1071	6,14	362	332
7'f	1051	6,22	355	340
8's	1047	6,00	353	330
8'f	1042	6,04	352	340
9's	1054	6,06	355	327
9'f	1080	6,07	345	327

TABLEAU A, 13 : Résultats analytiques de la campagne du 07/07/87.
Eléments en solution en mg/l.

identif.	Cu µg/l	Pb µg/l	Cd µg/l	Mn µg/l	Sa ‰	MeS mg/l
1's	0,35	0,75	0,15	19,8	33,97	8,7
1'f	0,15	0,30	0,13	29,0	34,02	4,2
2's	0,81	0,67	0,10	38,7	33,97	6,6
2'f	0,20	0,25	0,16	26,8	33,97	6,7
3's	1,10	1,03	0,15	23,6	33,92	8,8
3'f	0,34	0,50	0,09	17,6	33,95	8,0
4's	0,70	0,302	0,10	41,6	33,91	3,6
4'f	0,77	0,71	0,14	13,3	33,99	6,8
5's	0,17	0,30	0,056	35,8	33,81	7,1
5'f	0,43	0,31	0,072	20,2	33,93	7,2
6's	0,44	0,41	0,11	41,5	33,85	7,2
6'f	2,30	0,82	0,17	13,6	33,98	7,2
7's	0,65	1,00	0,080	18,7	33,94	6,9
7'f	0,43	0,36	0,056	13,9	34,01	9,5
8's	0,41	0,71	0,100	13,4	33,95	3,5
8'f	0,58	0,58	0,079	10,7	33,97	10,2
9's	0,49	0,33	0,12	30,2	33,97	7,6
9'f	1,70	0,51	0,14	8,1	33,98	7,0

TABEAU A, 13 : Résultats analytiques de la campagne du 07/07/87.

Métaux en solution en µg/l et salinité et matière en suspension.

identif.	Ca	Fe	Al	Mn	Zn
1's	420	57,20	52,00	3,44	0,980
1'f	467	51,30	58,30	3,47	0,630
2's	301	40,80	34,70	4,06	0,450
2'f	398	45,30	46,80	3,77	0,480
3's	345	44,20	38,30	3,07	0,330
3'f	567	59,80	69,10	3,10	0,440
4's	209	34,60	22,30	3,54	0,360
4'f	458	47,70	53,30	2,56	0,165
5's	196	38,30	23,80	4,12	1,25
5'f	274	30,20	28,00	2,52	0,800
6's	184	33,00	21,00	2,82	0,840
6'f	366	41,50	45,90	2,00	0,730
7's	240	28,00	25,30	1,82	0,600
7'f	652	67,80	86,40	2,80	0,880
8's	354	36,90	42,50	1,91	0,670
8'f	1016	99,10	139	3,49	1,05
9's	200	24,70	23,60	1,64	0,580
9'f	367	34,90	46,60	1,47	0,640

identif.	Ti	Sr	Cu	Cd	Pb
1's	2,87	1,65	0,330	5,31	0,194
1'f	2,75	1,84	0,420	6,64	0,096
2's	1,65	1,25	0,091	5,98	0,089
2'f	2,50	1,66	0,086	6,47	0,067
3's	1,90	1,36	0,126	4,08	0,106
3'f	3,33	2,08	0,140	4,08	0,065
4's	1,55	0,950	0,066	5,18	0,082
4'f	2,85	1,91	0,058	4,33	0,058
5's	0,890	0,990	0,074	5,88	0,081
5'f	1,16	1,48	0,026	3,93	0,037
6's	0,765	0,880	0,039	5,10	0,063
6'f	2,11	1,31	0,090	3,72	0,049
7's	1,12	1,16	0,054	3,36	0,037
7'f	4,11	2,35	0,060	3,53	0,049
8's	1,91	1,56	0,029	2,75	0,034
8'f	7,29	3,53	0,086	4,59	0,071
9's	0,940	0,840	0,047	1,49	0,037
9'f	2,21	1,24	0,056	2,44	0,027

TABLEAU A, 13 : Résultats analytiques de la campagne du 07/07/87.
Métaux particuliers exprimés en $\mu\text{g}/\text{l}$.

identificat.	Ca µg/g	Fe µg/g	Al µg/g	Mn µg/g	Zn µg/g	Ti µg/g	Sr µg/g	Cd µg/g	Pb µg/g	Cu µg/g
1s	207200	15900	26100	580	204	1250	703	1.03	8.78	24.3
1f	201600	15200	25600	419	163	1100	623	0.43	3.65	11.0
2s	152600	16700	21500	741	305	1090	621	1.38	9.94	26.4
2f	227400	17100	29000	434	153	1290	675	0.19	3.16	11.2
3s	193900	19900	27200	565	150	1490	649	0.45	3.30	20.4
3f	174900	14900	26900	329	80	1160	523	0.13	0.95	5.85
4s	222100	23300	30300	702	459	1700	761	0.72	3.54	11.9
4f	268300	23700	40700	640	303	1810	871	0.39	4.28	12.8
5s	218700	20300	29600	549	330	1570	688	0.32	3.52	13.6
5f	189800	17500	25300	440	181	1270	587	0.46	2.81	8.07
6s	244000	22100	32000	666	390	1580	761	0.58	3.57	13.2
6f	134300	10600	15200	292	280	800	405	0.33	1.75	6.57
7s	189000	15300	22500	467	170	1390	647	1.20	11.5	15.2
7f	127000	10200	15900	309	84	820	379	1.87	2.09	8.89
8s	167900	15400	20700	710	102	1060	593	1.25	9.02	13.0
8f	141400	14500	20200	463	117	1140	459	0.36	2.25	9.36
9s	140900	13400	18400	380	103	1010	458	0.35	2.58	7.83
9f	212400	19000	29500	503	131	1600	629	0.31	3.09	8.12
10s	188300	19500	25600	615	138	1370	641	0.53	3.06	9.10
10f	241300	17500	29200	617	168	1140	727	0.52	4.17	11.1
11s	184600	19400	25200	584	172	1480	613	0.42	2.97	12.9
11f	271700	18800	33500	583	213	1520	759	0.50	3.70	11.5

TABLEAU A, 14 : Teneurs particulières exprimées en µg/g de la campagne du 07/04/87.

identif.	Ca	Fe	Al	Mn	Zn
1's	48300	6570	5970	395	113
1'f	111200	12200	13900	826	150
2's	45600	6180	5260	615	68,2
2'f	59400	6760	6990	563	71,6
3's	39200	5020	4350	349	37,5
3'f	70900	7470	8640	388	55,0
4's	58100	9610	6190	983	100
4'f	67300	7010	7840	376	24,3
5's	27600	5390	3350	580	176
5'f	38050	4190	3890	350	111
6's	25550	4580	2920	392	117
6'f	50800	5760	6370	278	101
7's	34800	4060	3670	264	87,0
7'f	68600	7140	9100	295	92,6
8's	101100	10500	12100	546	191
8'f	99600	9720	13600	342	103
9's	26300	3250	3100	216	76,3
9'f	52400	4990	6660	210	91,4

identif.	Ti	Sr	Cu	Cd	Pb
1's	330	190	37,9	0,61	22,3
1'f	655	438	100	1,58	22,9
2's	250	189	13,8	0,91	13,5
2'f	373	248	12,8	0,97	10,0
3's	216	155	14,3	0,46	12,0
3'f	416	260	17,5	0,51	8,1
4's	431	264	18,3	1,44	22,8
4'f	419	281	8,5	0,64	8,5
5's	125	139	10,4	0,83	11,4
5'f	161	206	3,6	0,55	5,1
6's	106	122	5,4	0,71	8,7
6'f	293	182	12,5	0,52	6,8
7's	162	168	7,8	0,49	5,4
7'f	433	247	6,3	0,37	5,2
8's	546	446	8,3	0,79	9,7
8'f	715	346	8,4	0,45	7,0
9's	124	111	6,2	0,20	4,9
9'f	316	177	8,00	0,35	3,9

TABLEAU A,14 : Teneurs particulières, exprimées en $\mu\text{g/g}$
de la campagne du 07/07/87.

Intervalle d'heure	Mn(p)	Mn(s)	Mn(T)	Cd(p)	Cd(s)	Cd(T)	Pb(p)	Pb(s)	Pb(T)	Cu(p)	Cu(s)	Cu(T)	MeS
PM + 3,5 à + 5	3,13	10,1	13,3	0,0057	0,067	0,073	0,044	0,310	0,355	0,120	0,838	0,958	4,70
PM + 5 à + 6	2,99	4,12	7,1	0,0039	0,045	0,049	0,028	0,221	0,249	0,108	0,549	0,656	4,70
PM + 6 à - 6	1,65	1,86	3,52	0,0015	0,019	0,020	0,0089	0,086	0,095	0,042	0,187	0,230	2,61
PM - 6 à - 5	0,19	0,22	0,41	0,0002	0,0024	0,0026	0,0011	0,011	0,012	0,0039	0,032	0,036	0,306
PM - 5 à - 4	2,41	3,07	5,48	0,0018	0,020	0,022	0,014	0,125	0,139	0,053	0,368	0,421	3,96
PM - 4 à - 3	3,72	5,27	8,98	0,0042	0,049	0,053	0,026	0,401	0,427	0,089	0,664	0,753	7,82
PM - 3 à - 2	3,13	5,49	8,62	0,0045	0,054	0,058	0,027	0,378	0,405	0,77	0,770	0,846	9,00
PM - 2 à - 1	1,42	2,21	3,63	0,0015	0,034	0,035	0,010	0,082	0,092	0,028	0,323	0,351	3,66
PM - 1 à PM	1,29	1,91	3,20	0,0011	0,030	0,031	0,0073	0,086	0,094	0,022	0,293	0,315	2,60
PM à PM + 1	0,77	1,01	1,78	0,0006	0,012	0,013	0,0039	0,036	0,040	0,014	0,114	0,128	1,29
PM + 1 à PM + 3,5	6,85	22,5	29,4	0,0078	0,114	0,121	0,062	0,309	0,372	0,205	0,962	1,17	11,8
Total en valeur algébrique	-3,24	-21,5	-24,7	-0,0063	-0,069	-0,075	-0,062	-0,120	-0,058	-0,217	-0,200	-0,416	2,26

TABLEAU A, 15 : Calcul des moyennes correspondant aux deux prélèvements bornant
l'intervalle de matée multipliées par la différence de hauteur
d'eau en valeur algébrique, pour le suivi du 07/04/87.

Intervalle d'heure	Mn(p)	Mn(s)	Mn(T)	Cd(p)	Cd(s)	Cd(T)	Pb(p)	Pb(s)	Pb(T)	Cu(p)	Cu(s)	Cu(T)	MeS
PM-0,25 à + 1	1,50	11,7	13,2	0,0023	0,050	0,052	0,057	0,284	0,341	0,084	0,232	0,316	3,06
PM + 1 à + 2	3,21	28,0	31,2	0,0045	0,113	0,117	0,088	0,765	0,853	0,098	0,860	0,957	6,93
PM + 2 à + 4	6,78	66,8	73,6	0,0095	0,259	0,269	0,193	1,37	1,56	0,197	1,85	2,04	12,7
PM + 4 à + 5	4,33	43,7	48,1	0,0062	0,090	0,096	0,092	0,34	0,432	0,079	0,492	0,571	6,05
PM + 5 à + 6,4	1,39	15,5	16,8	0,0022	0,033	0,035	0,029	0,14	0,171	0,023	0,122	0,145	2,86
PM + 6,0 à -5,4	0,49	6,32	6,81	0,0009	0,020	0,021	0,011	0,15	0,159	0,0098	0,114	0,124	1,48
PM - 5,4 à -4,4	0,58	4,98	5,55	0,0009	0,147	0,029	0,011	0,265	0,276	0,013	0,164	0,177	1,61
PM - 4 à -3,4	2,38	29,2	31,6	0,0028	0,466	0,150	0,048	0,697	0,744	0,650	1,45	2,10	28,1
PM - 3,4 à													
PM - 0,25	8,76	86,3	95,0	0,012	0,076	0,477	0,398	1,86	2,26	0,650	1,45	2,10	28,1
Total en valeur algébrique	-5,97	-51,6	-57,6	-0,010	1,21	0,066	-0,011	-0,22	-0,231	0,224	-1,45	-1,22	4,08

TABLEAU A, 16 : Calcul des moyennes correspondant aux deux prélèvements bornant l'intervalle de marée multipliées par la différence de hauteur d'eau en valeur algébrique, pour le suivi du 07/07/87.

FIGURE ANNEXE

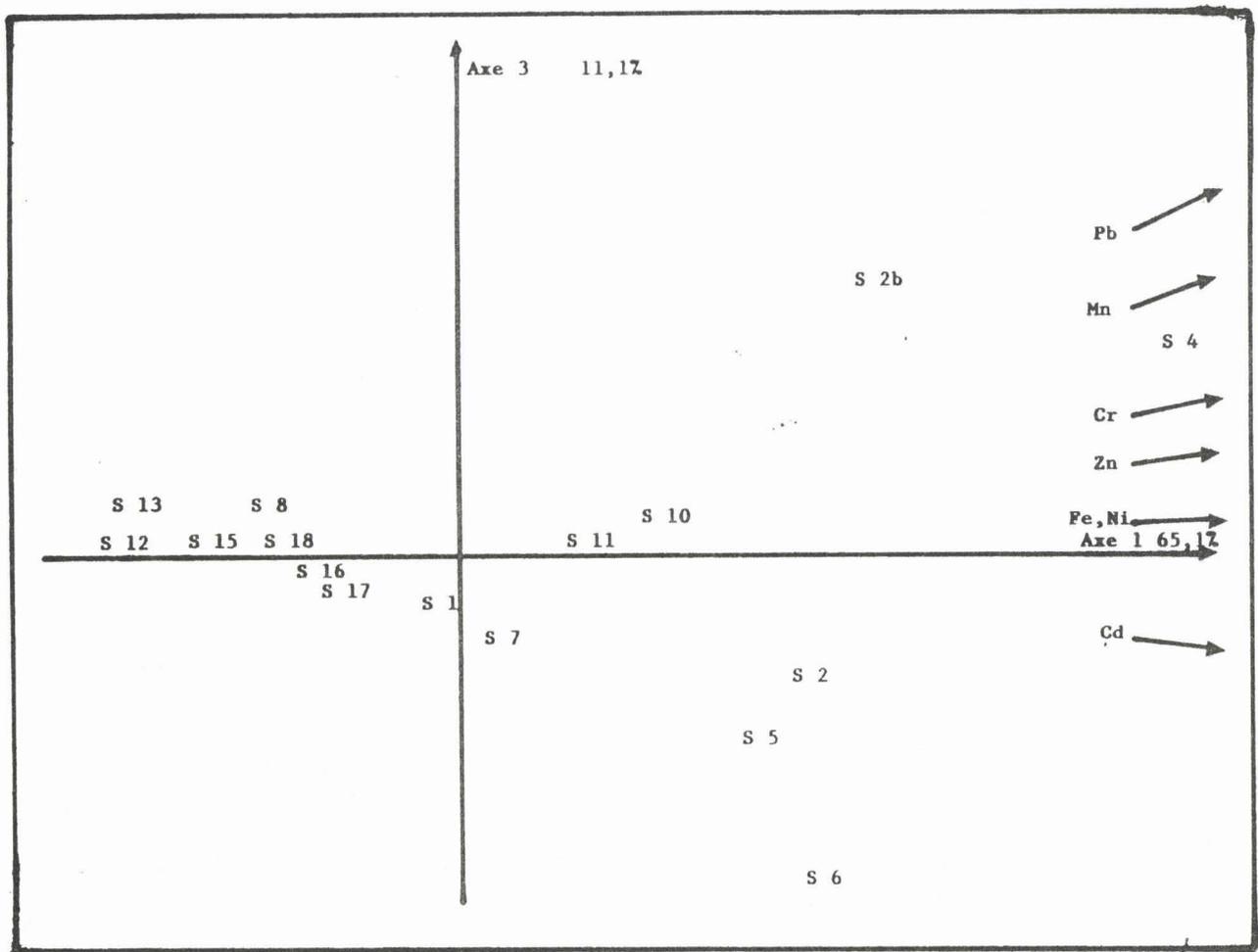


FIGURE A, 1: Plan 1,3 de l'analyse en composantes principales effectuée sur les sédiments et les neuf métaux analysés.

