

50376
1993
117

50376
1993
117

THESE

Présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN CHIMIE
Mention Spectrochimie

Par

DOUEZ Christophe

**Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme du littoral
Nord - Pas-de-Calais: Recherche de traceurs et modélisation.**



Soutenue le 23 Février 1993 devant la commission d'examen:

- Monsieur P.GUEGUENIAT : Directeur du Laboratoire de Radioécologie Marine CEA-La Hague
Monsieur J.C.SALOMON : Directeur de Laboratoire d'Hydrodynamisme et Sédimentologie de l'IFREMER-Brest
Monsieur F.WALLART : Délégué régional à la Recherche et à la Technologie Nord - Pas-de-Calais
Monsieur G.LEFRANC : Directeur de Recherches et Directeur du centre IFREMER de Boulogne-sur-Mer
Monsieur Y.BARON : Responsable Scientifique du Groupe d'Etudes Atomiques de la Marine Nationale
Monsieur M.WARTEL : Professeur à l'Université de Lille I
Monsieur J.C.FISCHER : Professeur à l'Université de Lille I

AVANT - PROPOS

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dirigé par le professeur WARTEL. Je suis heureux de pouvoir lui témoigner ici ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier mon directeur de Thèse, le professeur Jean Claude FISCHER. Sa très haute compétence, sa rigueur scientifique et ses encouragements constants ont permis de mener à bien ce travail.

Monsieur SALOMON, Directeur du Laboratoire d'Hydrodynamisme et de Sédimentologie de l'IFREMER - Brest, a accepté d'examiner et de juger ce travail; qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance. Je le remercie très vivement pour les critiques et les discussions enrichissantes dans le domaine de l'hydrodynamisme côtier.

Je remercie Monsieur GUEGUENIAT, Directeur du Laboratoire de Radioécologie Marine du centre C.E.A. - La Hague, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire pendant mon Service National et de l'intérêt qu'il me témoigne en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

Messieurs WALLART, Délégué Régional à la Recherche et à la Technologie Nord - Pas-de-Calais, et LEFRANC, Directeur de Recherches et Directeur du centre IFREMER de Boulogne-sur-mer, ont accepté de participer au Jury. Je suis honoré de l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie Monsieur BARON, Responsable Scientifique du Groupe d'Etudes Atomiques de la Marine Nationale, de m'avoir accueilli dans son Unité lors de mon Service National et d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

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

- Y.Auger et E.Puskaric, professeurs, pour leur soutien scientifique et amical pendant ces trois années passées au Laboratoire

- M.Breton, ingénieur de recherche (Ifremer-Brest), pour ses multiples explications sur l'utilisation des données courantologiques et pour sa grande expérience en techniques de programmation.

- A.Boughriet, maître de conférence, pour sa très haute compétence en Spectrométrie de Résonance Paramagnétique appliquée au milieu marin

- B.Ouddane, maître de conférence, qui m'a fait profiter de sa grande expérience en Spectrométries d'absorption atomique et d'émission atomique

- G.Thoumelin, maître de conférence, pour sa collaboration efficace pendant les campagnes de prélèvements et ses conseils avisés dans l'étude de la matière organique, plus particulièrement les acides gras

- Mesdames C.Grare, F.David et Monsieur A.Descamps pour leur compétences techniques

- l'équipage du Navire Océanographique le SEPIA II.

J'associe à ces remerciements tous mes collègues chercheurs, enseignants et membres du Laboratoire dont j'ai pu apprécier l'amicale sympathie: Mlles P.Choisy, L.Deram, C.Rodzinka, MM P.Devraine, S.Noel, B.Belsot, G.Delesalle, B.Papillon, L.Bodineau, D.Courcot, J.L.Labyt, E.Martin.

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 grâce à l'appui financier de l'IFREMER et la Région Nord - Pas-de-Calais (Contrat d'aide à la formation, convention N 89 50 00 49).

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	2
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I: PRESENTATION DU SITE D'ETUDE	11
A) Le littoral	12
1) Etudes chimiques, biologiques et sédimentologiques	16
2) Etudes Hydrodynamiques	17
B) Le site portuaire de Boulogne-sur-Mer	24
1) Présentation du site	24
2) Activités industrielles	29
3) Implantations industrielles	30
Bibliographie	33
 CHAPITRE II: METHODES ANALYTIQUES	 35
A) Prélèvements-Stockage	36
B) Techniques analytiques	36
1) Détermination de la salinité et de l'alcalinité	36
2) Analyse des métaux en solution	37
a) Analyse par spectrométrie d'absorption atomique	38
<i>α) Analyse du cuivre</i>	41
<i>β) Analyse du manganèse</i>	43
<i>γ) Spéciation du manganèse en solution</i>	45
3) Analyse des métaux dans les particules	47
a) Extractions séquentielles	47
b) Etude par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)	49
<i>α) Théorie</i>	49
<i>β) Mise en oeuvre de la technique de R.P.E.</i>	52

4) Analyse de la matière organique	53
a) La matière organique dissoute	53
b) La matière organique particulaire	55
Bibliographie	58
CHAPITRE III: MODELISATION DE LA DISPERSION	63
A) Modélisation des courants marins	64
B) Utilisation de la base de données	66
1) Représentation des vecteurs de la base de données	66
2) Comparaison de la base de données avec des enregistrements de courantomètres	70
3) Calculs de trajectoires	72
4) Calcul des résiduels	72
5) Etude de la puissance dissipée	77
C) Modélisation de la dispersion	78
1) Théorie	78
a) Couplage concept d'Elder- distribution normale	79
b) Couplage concept de largeur de bande- distribution uniforme	81
2) Matériel informatique	84
3) Application à l'étude du suivi des masses d'eaux sur le littoral Nord - Pas-de-Calais	84
a) Vérification de la validité de la méthode	84
b) Application au port de Boulogne-sur-Mer et au littoral du Nord - Pas-de-Calais	90
Bibliographie	94
CHAPITRE IV: RECHERCHE DE TRACEURS	97
A) Détermination des stations de prélèvement	98

B) Etude chimique de traceurs potentiels	102
1) Le cuivre	103
2) La matière organique	105
3) Le manganèse	108
a) Le manganèse en solution	108
<i>α) Analyse du manganèse dans le port</i>	108
<i>β) Spéciation des formes solubles du manganèse</i>	110
b) Manganèse particulaire	113
<i>α) Etude du système $Mn^{2+}/Ca^{2+}/CaCO_3$ par R.P.E.</i>	113
<i>β) Spéciation du manganèse particulaire</i>	121
Bibliographie	123
CHAPITRE V: IMPACT DE REJETS ANTHROPIQUES	126
A) Le port de Boulogne-sur-Mer	127
1) Etudes hydrodynamiques	127
a) Etude de la vidange du port	127
b) Etude du remplissage	130
c) Etude de la traction au fond	130
d) Etude de trajectoires dans le site portuaire	132
2) Comportement du manganèse dans le site portuaire	133
a) Campagne du 16/03/92	138
b) Campagne du 27/06/92	139
B) Impact régional	143
1) Campagne FLUXMANCHE	143
2) Etude de l'impact du port de Calais	161
Bibliographie	164
CONCLUSION	166

INTRODUCTION

Les pays industrialisés, ayant une importante façade maritime, ont, après de longues années d'ignorance, pris conscience de l'intérêt que présentaient, pour le présent et surtout pour l'avenir, la sauvegarde et la préservation de l'environnement en général et du milieu marin en particulier. Cette prise de conscience est visible tant au niveau des préoccupations des responsables politiques que des responsables scientifiques. L'augmentation effrénée des activités anthropogéniques dans ces régions maritimes induit inévitablement, si l'on n'y prend garde, une dégradation de l'environnement. Le littoral Nord Pas-de-Calais, bordé sur plus de 140 kilomètres par la Manche et la Mer-du-Nord, mers à régime macrotidal, en est un très bon exemple. Un cinquième de l'économie régionale s'y trouve concentré, 60 millions de tonnes de marchandises et 15 millions de passagers sillonnent chaque année le détroit le plus fréquenté au monde. L'ouverture du tunnel sous la Manche devrait, d'une part, provoquer une récession de certains secteurs, liaisons "Transmanche" notamment, mais d'autre part, favoriser le développement d'autres activités telles que la restructuration de tissus urbains, le réexamen des implantations touristiques, portuaires, industrielles, etc. L'étude de l'impact, sur l'environnement marin, des activités humaines actuelles et surtout futures nécessite l'utilisation de nombreuses

techniques, mais aussi d'outils permettant de comprendre non seulement les situations actuelles mais aussi capables d'effectuer des projections sur l'avenir. La modélisation en est un très bon exemple. L'étude du devenir de rejets (rejets industriels, urbains, etc.) dans le milieu naturel est un très bon type d'application de tels modèles.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le thème général de recherche du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine: "Origine et devenir des métaux lourds dans l'environnement marin", thème qui est également fédérateur au sein de l'Unité Associée 1363 "Ecologie des systèmes littoraux perturbés du Nord Pas-de-Calais", dont le Laboratoire est une des composantes.

Ce travail, intitulé: "Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme du littoral Nord Pas-de-Calais: recherche de traceurs et modélisation", s'intègre dans les programmes:

- Dynamique du Système Côtier du Pas-de-Calais (DYSCOP), programme régional dont le but principal est de mieux connaître le régime hydrodynamique du littoral Nord Pas-de-Calais

- FLUXMANCHE qui fait partie intégrante du programme européen pluridisciplinaire MAST (Marine Science and Technology) dont l'un des objectifs est de déterminer les flux de matière (métaux lourds, matière organique, etc.) transitant de la Manche à la Mer-du-Nord .

Il concerne, en particulier la recherche d'un élément pouvant caractériser, c'est à dire marquer des masses d'eau dont on connaît l'origine. Un traceur idéal doit: soit être conservatif, c'est à dire ne subir que les lois physiques de dilution (advection, diffusion, etc.), soit posséder un comportement, dans le milieu naturel, le mieux connu possible. En l'absence d'élément parfaitement conservatif, nous nous sommes attachés à rechercher un élément caractéristique des eaux étudiées et à

compléter les connaissances déjà acquises sur sa chimie. C'est ce dernier point qui constitue le volet chimique de notre contribution. L'exploitation de bases de données, issues de modèles numériques de déplacement des masses d'eau, sur micro-ordinateur a également été l'objet de notre attention.

La zone géographique concernée est le littoral de la région Nord Pas-de-Calais. Elle est centrée sur le site portuaire de Boulogne-sur-Mer.

Le premier chapitre du mémoire est consacré à la présentation générale du littoral et du complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer. Les travaux récents concernant: les études sur l'hydrodynamisme régional (thermographies aériennes, études de flotteurs, etc.), la qualité des eaux, des sédiments, etc., figurent également dans cette partie.

Les techniques chimiques et physico-chimiques d'analyse, utilisées dans cette étude (spectroscopie d'absorption atomique, chromatographies en phase liquide et en phase gazeuse, spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, etc.), sont présentées dans le deuxième chapitre. Elles concernent principalement l'étude des métaux dissous et/ou présents dans le matériel en suspension.

La présentation de la modélisation de la dispersion (implantable sur micro-ordinateur), utilisée dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer et sur le littoral Nord Pas-de-Calais, figure dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la recherche d'un traceur des masses d'eau. Les études antérieures, réalisées dans le port de Boulogne-sur-Mer, ont révélé que les eaux et les particules en suspension présentes dans ce site sont chargées en métaux lourds et en matière organique. L'utilisation potentielle, de certains de ces contaminants, comme traceurs des masses d'eau est discutée.

Enfin, l'impact des activités anthropiques du port de Boulogne-sur-Mer sur le site lui-même et sur le littoral proche, est exposé dans le dernier chapitre. Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'utilisation conjuguée d'un traceur chimique, en l'occurrence le manganèse et d'un modèle mathématique de dispersion d'un contaminant.

CHAPITRE I
PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

Notre travail a principalement porté sur l'impact du port de Boulogne-sur-Mer sur le littoral Nord - Pas-de-Calais. Il nous a semblé judicieux, avant de présenter le site principal d'étude, de donner quelques informations d'ensemble sur les particularités régionales et sur les principaux travaux (généraux) les concernant.

A) Le littoral

La région du Nord - Pas-de-Calais possède une importante façade maritime qui s'étend de la baie de la Somme à la frontière belge, sur une distance d'environ 145 kilomètres, façade qui présente des aspects différents: falaises ou dunes. A partir de l'estuaire de la Somme, la côte a une direction Nord jusqu'au cap Gris-Nez. Entre ce cap et le cap Blanc-Nez, sa direction tourne au Nord-Est. Dès le cap franchi, la côte se dirige vers l'Est - Nord-Est.

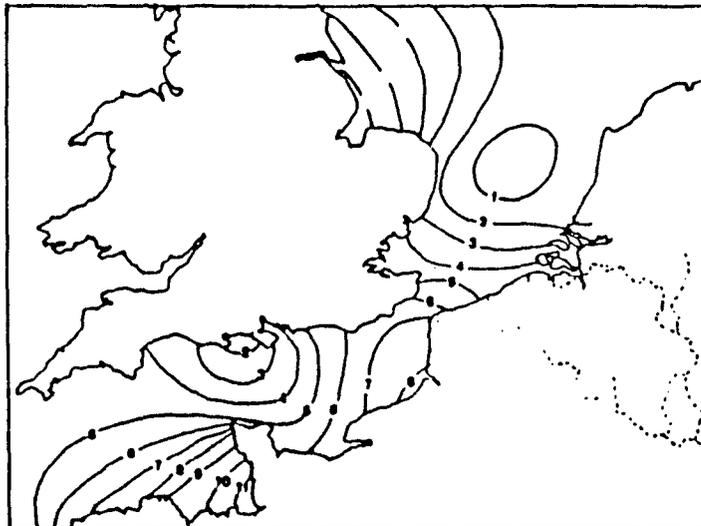


Figure I. 1: Marnage moyen en mètres en Manche et Mer du Nord Méridionale (d'après Clabaut, 1988).

Toute la partie occidentale de la région est donc perpendiculaire à la progression de l'onde de marée venant de l'Atlantique, ce qui génère un marnage important sur cette partie de la côte (Fig. I, 1).

Ainsi, de Cherbourg, le marnage augmente rapidement pour atteindre un maximum à Dieppe (8,4 m en vive eau) pour décroître, ensuite, très lentement jusque Dunkerque (5,4 m pour la même condition de marée) (Clabaut, 1988). La figure (1, 2) indique les hauteurs d'eau en fonction du coefficient de marée à Boulogne-sur-Mer.

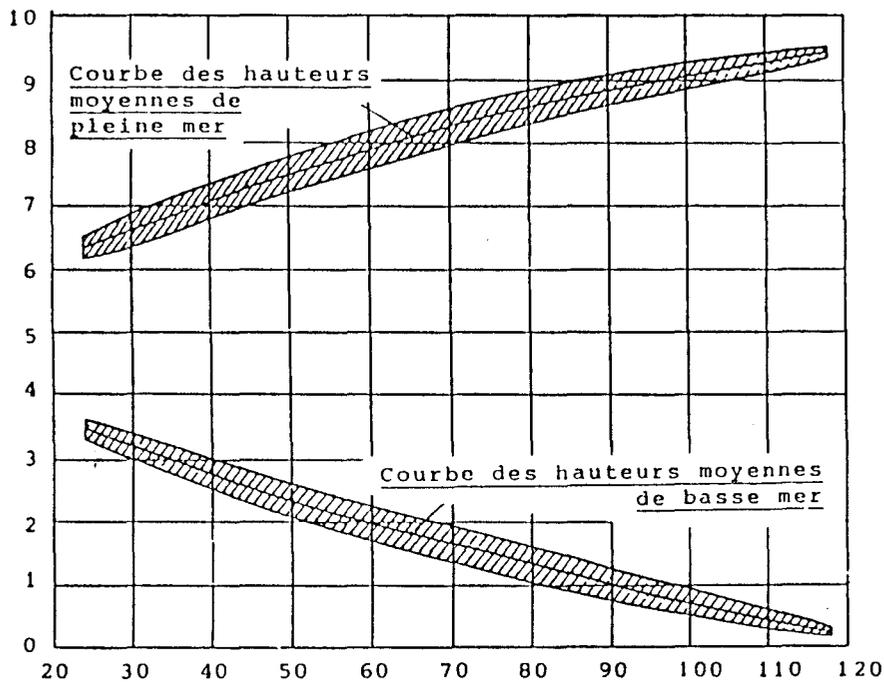


Figure I, 2: Hauteur moyenne de la marée à Boulogne-sur-Mer en mètres (d'après Bouvier, 1968).

Dans les conditions extrêmes, ce marnage peut atteindre la valeur de 9 m. De plus, la région est située de part et d'autre d'un détroit, séparant la France de l'Angleterre par un bras de mer de 34 kilomètres de large, qui délimite la Manche et la Mer du Nord: le détroit du Pas-de-Calais. Ce goulot induit des phénomènes particuliers dont le plus significatif est l'augmentation de la vitesse des courants marins générés par le vent et la marée. Dans cette partie du plateau continental, la profondeur est en général faible (l'existence de nombreux bancs de sable - Colbart, bassure de Baas, banc du Sandetié, etc...en témoigne) et le régime marégraphique en

Manche orientale et Pas-de-Calais est de type mégatidal. La présence de plusieurs caps (Gris-Nez, Blanc-Nez et Alprech) va avoir une incidence sur le comportement hydrodynamique des masses d'eau côtières. Les apports fluviaux sont nombreux (la Somme, la Canche, l'Authie, la Liane, le Wimereux, la Slack et l'Aa) mais les fleuves ont de faibles débits moyens (de 2 à 40 m³/s) (Mouldi, 1988), sauf en période de crue.

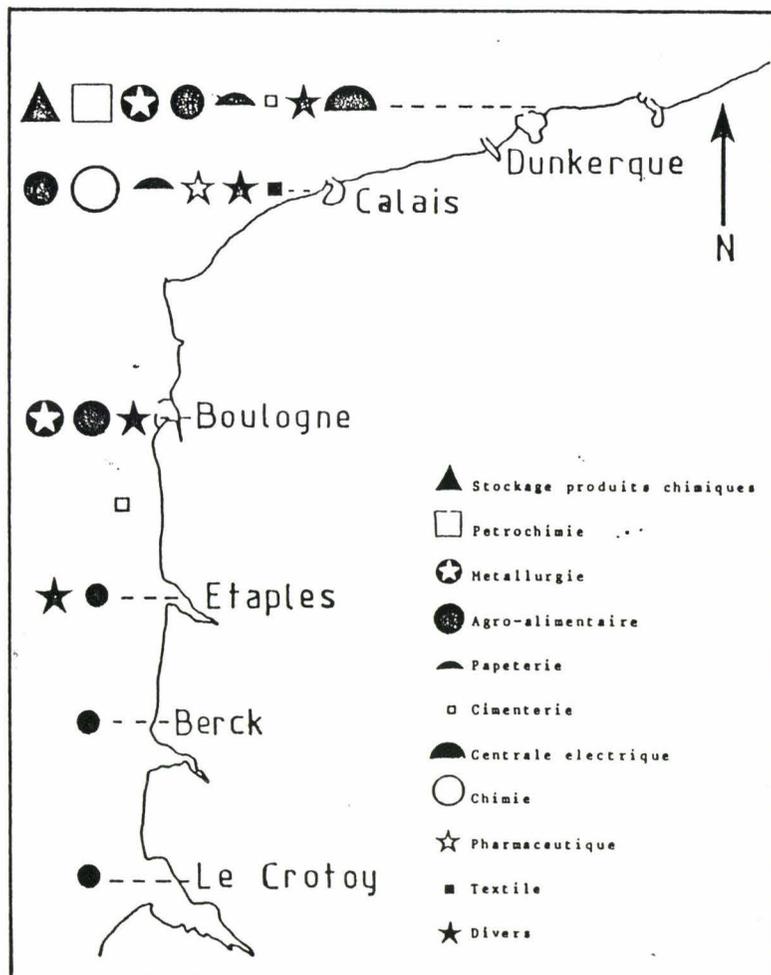


Figure 1. 3: Tissu industriel du littoral de la région Nord - Pas-de-Calais (d'après Ifremer, 1986).

De par sa situation géographique, le littoral de la région Nord - Pas-de-Calais est une zone d'échanges commerciaux importants (60 millions de tonnes) qui induisent une forte urbanisation et une forte activité industrielle. Ce tissu industriel est localisé principalement autour des trois pôles régionaux: les ports de Dunkerque,

métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, manganèse, etc...) analysés dans le sédiment en zones portuaire et côtière.

Ces sédiments pourront être facteurs de pollution lors des dragages des chenaux de navigation dans les différents ports et lors de leur rejet en mer.

La prise de conscience, des pays limitrophes de la Manche et de la Mer-du-Nord en particulier, sur l'intérêt de préserver l'environnement et de ne plus considérer la mer comme un puits sans fond, a suscité, ces dernières années, la mise en chantier de plusieurs études sur le littoral du Nord - Pas-de-Calais, soit pour estimer le flux de polluants en provenance des activités anthropiques, soit pour connaître le déplacement des masses d'eau contaminées. Des programmes de plus grande emprise (pluridisciplinaires et européens) sont actuellement, soit en cours, soit en projet.

1) Etudes chimiques, biologiques et sédimentologiques.

En 1986 (Contrat EPR, 1986), une étude menée conjointement par le service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille et le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université de Lille a eu pour but:

- de préciser la répartition des polluants dans les sédiments portuaires susceptibles d'être dragués
- d'étudier la qualité des eaux, et l'importance des diverses sources de pollution dans les ports de Calais et Boulogne.

L'estimation des flux annuels en métaux lourds, pour le port de Boulogne, en kg/an sont de 9700 pour le plomb, 2800 pour le chrome, et 94 000 pour le manganèse. En ce qui concerne le complexe portuaire de Calais, les flux de métaux sont de 14200 pour le plomb, 3700 pour le chrome et 17000 kg/an pour le

manganèse. Le flux annuel d'*Eschérichia Coli* atteint la valeur de $3,6 \cdot 10^{13}$ pour la zone concernée.

Cette étude a été poursuivie par Proix (1989) sur le port de Boulogne-sur-Mer dans le but de tenter d'apprécier l'impact du site portuaire sur l'environnement marin proche.

Le comportement chimique du manganèse a été étudié dans les eaux du détroit du Pas-de-Calais (Skiker, 1989). L'auteur montre l'existence d'un équilibre entre le manganèse dissous et la calcite. Le produit de solubilité du carbonate de manganèse (rhodochrosite) dans le milieu marin a été calculé. La cinétique de substitution de Mn^{2+} dans la calcite est plus rapide que la précipitation de la rhodochrosite. L'auteur a également pu montrer, par le suivi du manganèse dissous, que les eaux littorales restent plaquées contre la côte, résultat corroboré par l'existence d'un "fleuve côtier" signalée par Brilinski (Brilinski et al., 1988, 1991).

L'étude du vanadium en Manche et Mer-du-Nord (Dupont, 1990) a montré que cet élément pouvait sous certaines conditions être utilisé comme traceur des masses d'eau. Son origine régionale principale se situe au large de Calais.

Le Congrès sur " l'Environnement des mers épicontinentales" (Chamley, 1991) fait le point, en grande partie, des recherches actuelles sur la problématique posée par des sites comparables.

2) Etudes hydrodynamiques

En 1985 (Arnal et Burkhalter, 1985), l'Ifremer et la région Nord - Pas-de-Calais se sont intéressés au déplacement des masses d'eau sur le littoral. Le sujet d'étude était "Suivi de l'évolution et de la dispersion des rejets en mer sur le littoral

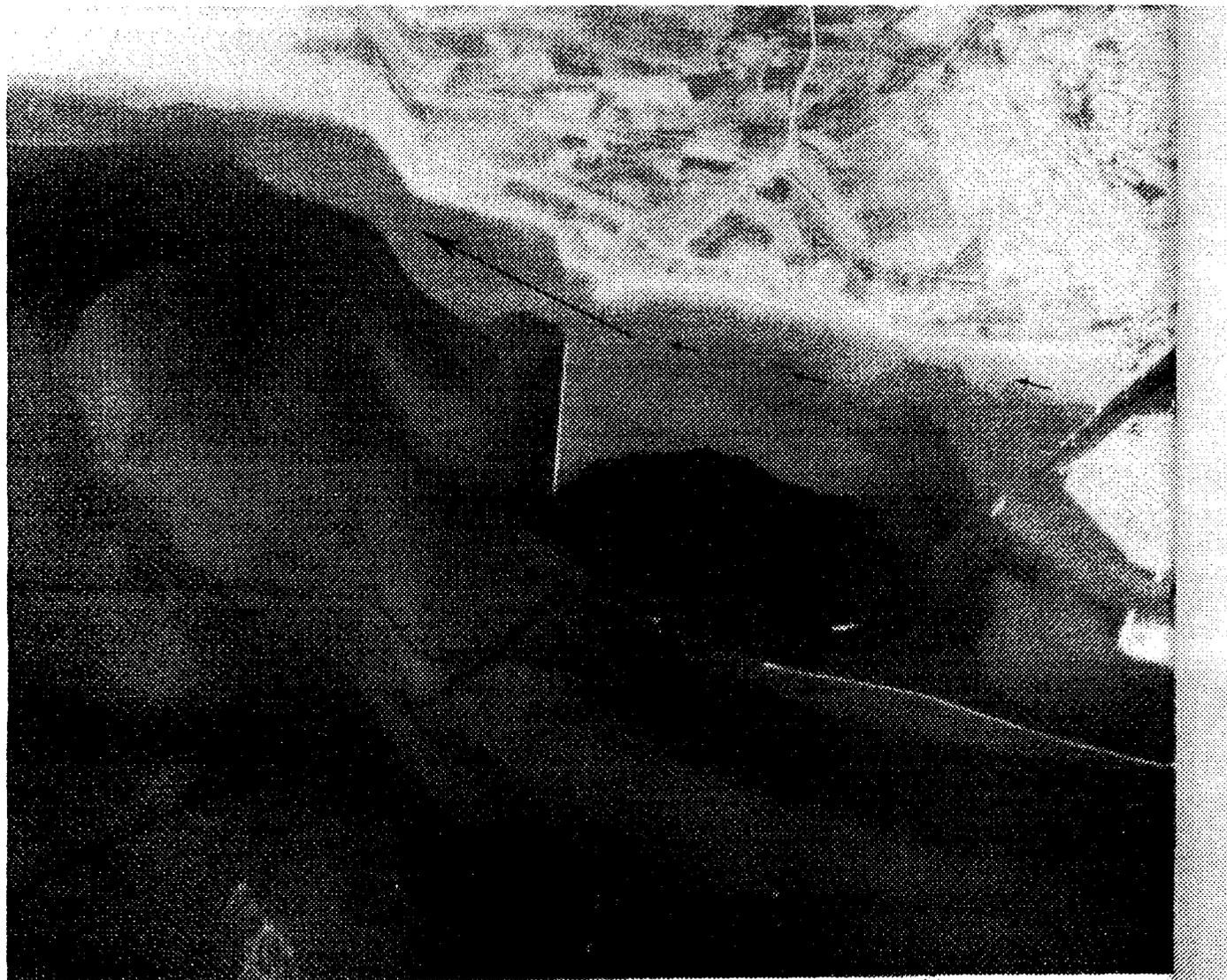


Figure 1, 5: Thermographie aérienne de la zone portuaire de Boulogne-sur-Mer le 10/07/85
à Pleine Mer + 1 heure (d'après Arnal et Burkhalter, 1985)

Nord - Pas-de-Calais, par thermographie aérienne". L'objectif consistait, sur une bande côtière allant de la Baie de la Somme à la frontière belge:

- à visualiser la présence des panaches issus de rejets débouchant en mer
- à localiser leur extension
- à analyser leur dispersion.

La thermographie aérienne est une technique qui consiste à analyser par l'intermédiaire d'un système de détection (scanner), l'énergie émise (sous forme radiative) par les objets survolés en fonction de leur température. Ainsi, les objets ayant une température voisine de 20°C émettent dans les 8 à 12 μm (infrarouge), qui est la bande spectrale analysée par l'appareil. Il est ainsi possible de différencier les eaux chaudes (côtières ou telluriques) des eaux froides (large) (Fig. I, 5). Deux campagnes ont été réalisées pour différents coefficients de marée (101 le 27/10/84 et 45 le 10/07/85) pendant un cycle de marée. Les panaches observés correspondent aux estuaires, aux ports, et à la centrale nucléaire de Gravelines. D'une manière générale, Arnal et Burkhalter (1985) constatent que les panaches issus des rejets apparaissent plaqués à la côte, dès leurs débouchés et ne semblent pas aller au-delà de 500 m vers le large. Ils se déplacent alternativement vers le Nord en flot, et vers le Sud en jusant. Il y a aussi l'existence d'un gradient côte-large séparant une zone fortement influencée par les apports continentaux et une zone du large, plus homogène, à caractère plus océanique.

Pour parfaire cette étude, un suivi des masses d'eau côtières par flotteurs Argos (Arnal, 1988) a été entrepris par l'Ifremer en collaboration avec la région Nord - Pas-de-Calais. Le but était d'évaluer le devenir des produits de dragages après immersion. Les quatre ports rejettent près de 2,2 millions de tonnes de sédiments par an. Ils sont constitués en majorité de vases fines de granulométrie inférieure à 63 μm , susceptibles de se remettre facilement en suspension. Dans ce

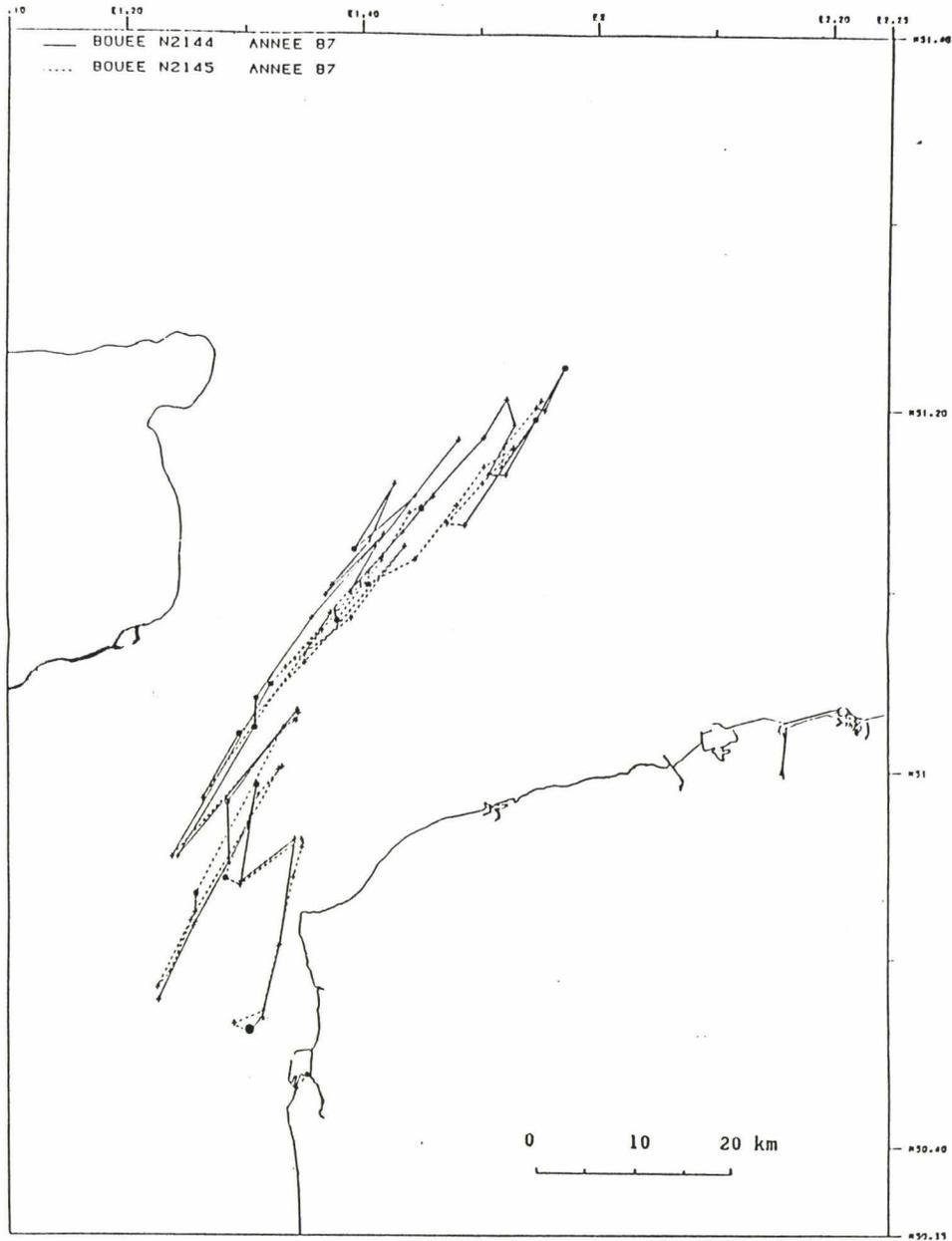


Figure I, 6: Trajectoires des flotteurs ARGOS lâchés au large de Boulogne-sur-Mer en début de flot pendant la période du 15/06/87 au 22/06/87 (d'après Arnal (1988)).

contexte deux ports, ainsi que leurs zones de clapage (d'immersion), ont été étudiés: Boulogne et Calais. Chaque bouée, composée d'une ancre flottante suspendue à l'anneau d'ancrage et constituée d'une bache déroulée entre deux vergues métalliques, possède un émetteur UHF qui rend possible la localisation de la bouée (par système ARGOS) à 500 m près (données constructeur CEIS ESPACE). Les points de lâchers sont rassemblés ci-dessous:

Site étudié	Points	Positions géographiques	Distance au port (en km)	Sonde (en m)
Boulogne	A	50°46'00" N, 1°30'07" E	4,7	22
Boulogne	B	50°45'03" N, 1°32'04" E	2,4	15
Calais	A	50°59'00" N, 1°49'07" E	1,7	10
Calais	B	50°59'09" N, 1°49'02" E	3,5	10

Tableau I. 1: Positions géographiques des lâchers de flotteurs ARGOS

Les conditions de marée étaient les suivantes:

Dates	sites	coefficient de marée	nombre de bouées lâchées
07/07/ au 11/07/86	Boulogne	70	8
15/06 au 22/06/87	Boulogne	70	8
22/06 au 25/06/87	Calais	62	4

Tableau I, 2: Conditions de marée suivant les campagnes.

Les flotteurs sont lâchés en période de début de flot et en début de jusant aux points A et B. D'après les observations, Arnal (1988) remarque que les trajectoires des masses d'eau sont parallèles à la côte aussi bien devant Boulogne que devant Calais (fig. I, 6). Le déplacement transversal a surtout lieu lors des renverses de courant. Il a pu constater l'incidence du cap Gris-Nez puisqu'aucune bouée n'a pénétré dans la baie de Wissant qui semble donc protégée. Les conditions optimales de rejet pour Boulogne sont en début de flot. Il n'en est pas de même pour Calais où on ne peut exclure la contamination des zones conchyliques (à l'Est de Calais).

Bien que ces deux études aient fourni de précieux renseignements sur le comportement hydrodynamique des eaux côtières de la région Nord - Pas-de-Calais, il faut souligner que les déductions émises par ses auteurs n'intéressent que les eaux superficielles. En effet, pour la thermographie infrarouge, le coefficient d'absorption de ces longueurs d'onde est très important et la profondeur optique de l'ordre de 0,01 mm. En ce qui concerne les bouées, le tirant d'eau étant de l'ordre de 4 m, les trajectoires vont subir une dérive due au vent (spirale d'Ekman).

Pour connaître plus précisément les comportements des masses d'eau dans le détroit, une modélisation mathématique des courants marins a donc été envisagée par l'Ifremer en collaboration avec la région Nord - Pas-de-Calais (IFREMER-Région Nord - Pas-de-Calais, 1989).

Conformément au contrat, trois modèles mathématiques bidimensionnels ont été construits pour décrire les courants de marée, avec ou sans vent, à différentes échelles spatiales.

Le logiciel développé par J.C. Salomon d'Ifremer Brest a généré des champs de courants instantanés intégrés sur la hauteur d'eau, pour un pas de temps de 12 minutes en temps réel pendant un cycle de marée, suivant le cahier des charges proposé par la région. Trois discrétisations spatiales ont été retenues pour les trois zones définies:

- Manche orientale (maille carrée de 1856 m),
- littoral du Nord - Pas-de-Calais (maille carrée de 500 m),
- port de Boulogne-sur-Mer (maille carrée de 50,3 m).

Les conditions de marée choisies furent celles de vive et morte eaux moyennes, soit respectivement pour des coefficients de 95 et de 45. Les conditions de vent furent déterminées suivant les relevés météorologiques de la station de

Boulogne-sur-Mer. Le tableau (I, 3) représente la répartition des vents suivant la direction et la vitesse. On constate une nette prédominance des vents de secteur Sud-Ouest avec des vitesses élevées (plus de 10 m/s). Le deuxième vent dominant, avec des vitesses moins marquées, est le vent de Nord-Est.

Direction \ vitesse	2-4 m/s (en %)	5-9 m/s (en %)	> 10 m/s (en m/s)
020	2,21	2,92	0,41
040	2,93	3,32	0,32
060	2,3	2,52	0,21
080	2,36	1,41	0,06
100	1,98	0,99	0,06
120	1,66	0,96	0,06
140	2,01	1,5	0,16
160	1,95	1,97	0,37
180	1,86	2,77	1,04
200	1,39	2,84	1,57
220	2,04	4,70	2,82
240	1,82	4,65	3,00
260	1,71	3,49	2,31
280	1,38	2,09	1,44
300	0,99	1,47	0,75
320	1,15	1,54	0,79
340	1,18	1,65	0,66
360	1,63	2,34	0,52
Vents inférieurs à 2 m/s :	7,75 %		

Tableau I. 3: Répartition des vents à Boulogne-sur-Mer selon la direction et la vitesse (d'après la station météorologique de Boulogne-sur-Mer)

On peut aussi transposer ce tableau sous forme de rose des vents (Fig I, 7).

Ainsi, trois conditions de vent ont été déterminées : Vent de Sud-Ouest 25 noeuds, Vent de Nord-Est 25 noeuds et Vent nul (ce qui correspond aux courants marins générés uniquement par l'onde de marée).

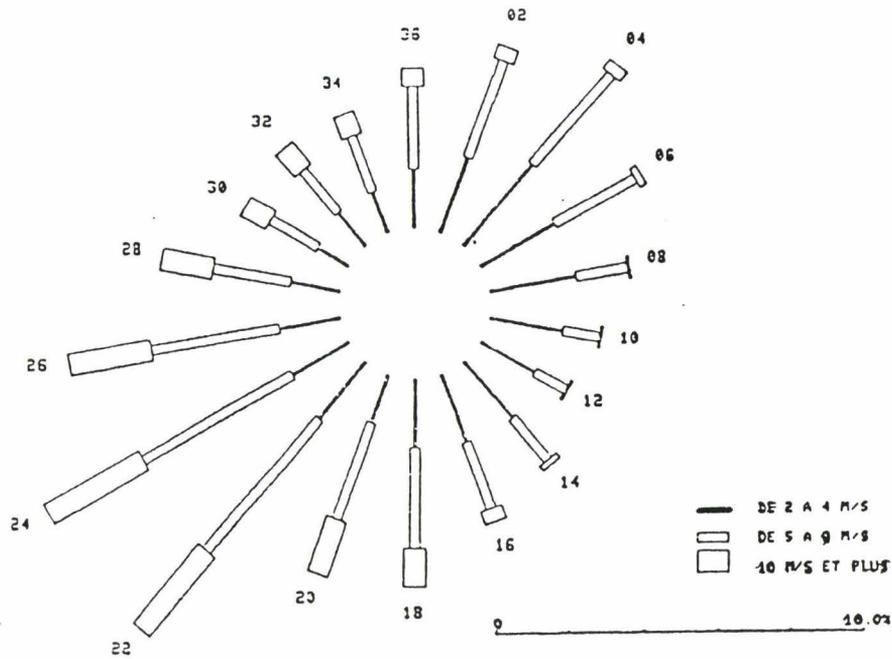


Figure 1, 7: Rose des vents à Boulogne-sur-Mer pour la période 1949-1976.

Le logiciel va produire des champs de courants en fichiers ASCII enregistrés sur des bandes magnétiques. La taille-mémoire de ces enregistrements, au regard de la masse d'informations fournies sur chaque noeud de maille, peut atteindre 30 Méga-octets pour le modèle à maille carrée de 500 m (matrice 213 x 224 noeuds de maille). Les composantes Nord et Est du vecteur vitesse instantanée sont données à chaque noeud de la discrétisation spatiale.

B) Le site portuaire de Boulogne-sur-Mer

1) Présentation du site

Le port de Boulogne-sur-Mer est situé en Manche orientale à l'embouchure d'une rivière, la Liane. Le port est localisé juste avant le détroit du Pas-de-Calais et entouré par le cap Gris-Nez et le cap d'Alprech ce qui confère à la zone un

hydrodynamisme très marqué (Fig. I, 8). En effet, aux turbulences créées par les deux caps s'ajoute une augmentation des courants marins due au détroit.

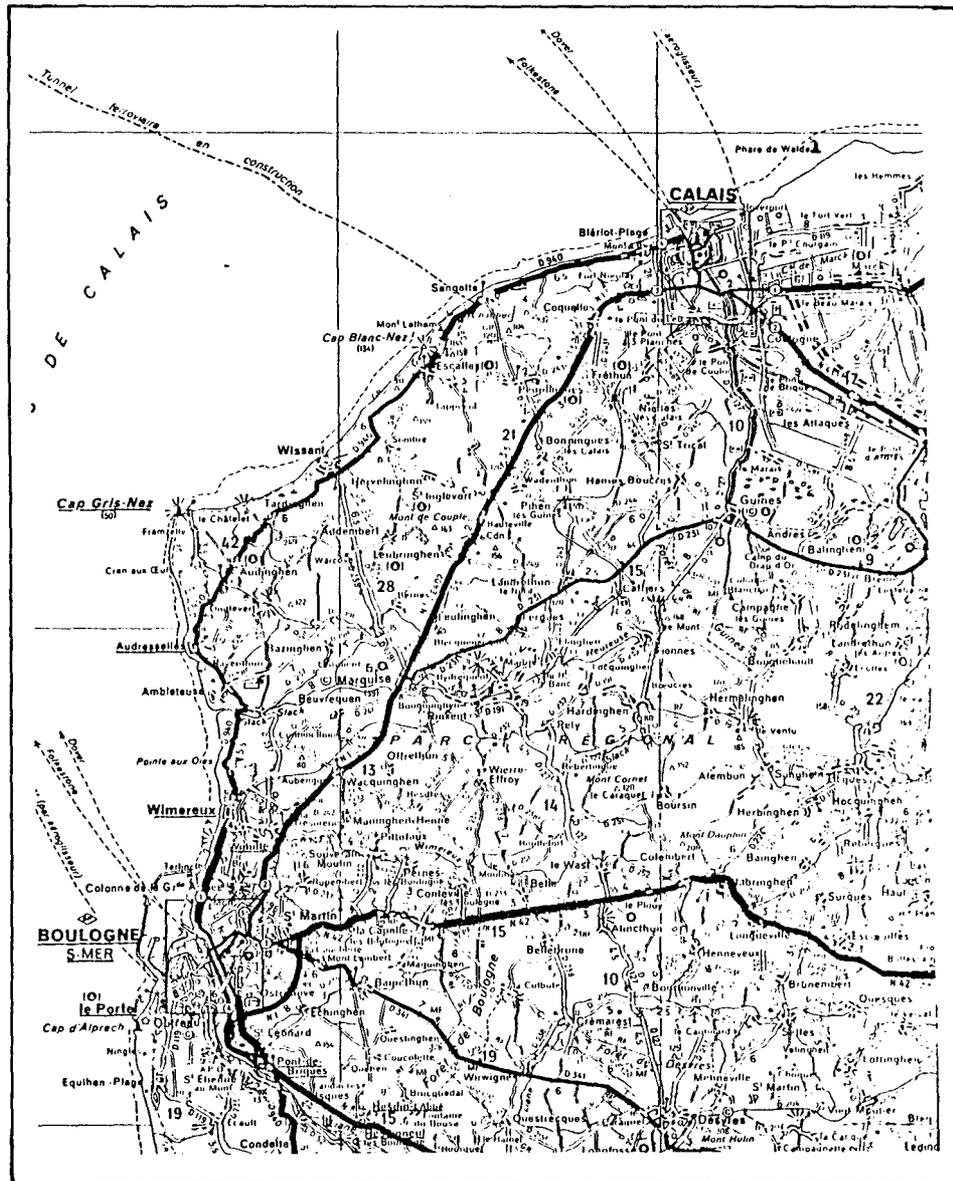


Figure I, 8: Situation géographique du port de Boulogne-sur-Mer.

Le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer s'étend sur une surface de 4,6 km². Il est protégé du large par un ensemble d'ouvrages (Fig. I, 9 et Tab. I, 4):

- à l'ouest et sud par la digue Carnot

- au nord par une digue qui reste inachevée et qui permet la libre circulation des eaux le long de la côte

- d'une construction carrée de 10 m x 10 m située au milieu d'une ligne joignant la pointe de la digue Carnot et l'Ouest de la digue Nord: cette construction est appelée communément caisson.

Le site portuaire est essentiellement constitué de:

- une rade de plaisance
- un quai de déchargement pour les navires de commerce (darse Sarraz-Bournet)
- un terminal ferries pour les liaisons "Transmanche"
- un port de marée avec quai pour les chalutiers (pêche artisanale) appelé quai Gambetta
- deux bassins (Napoléon et Loubet).

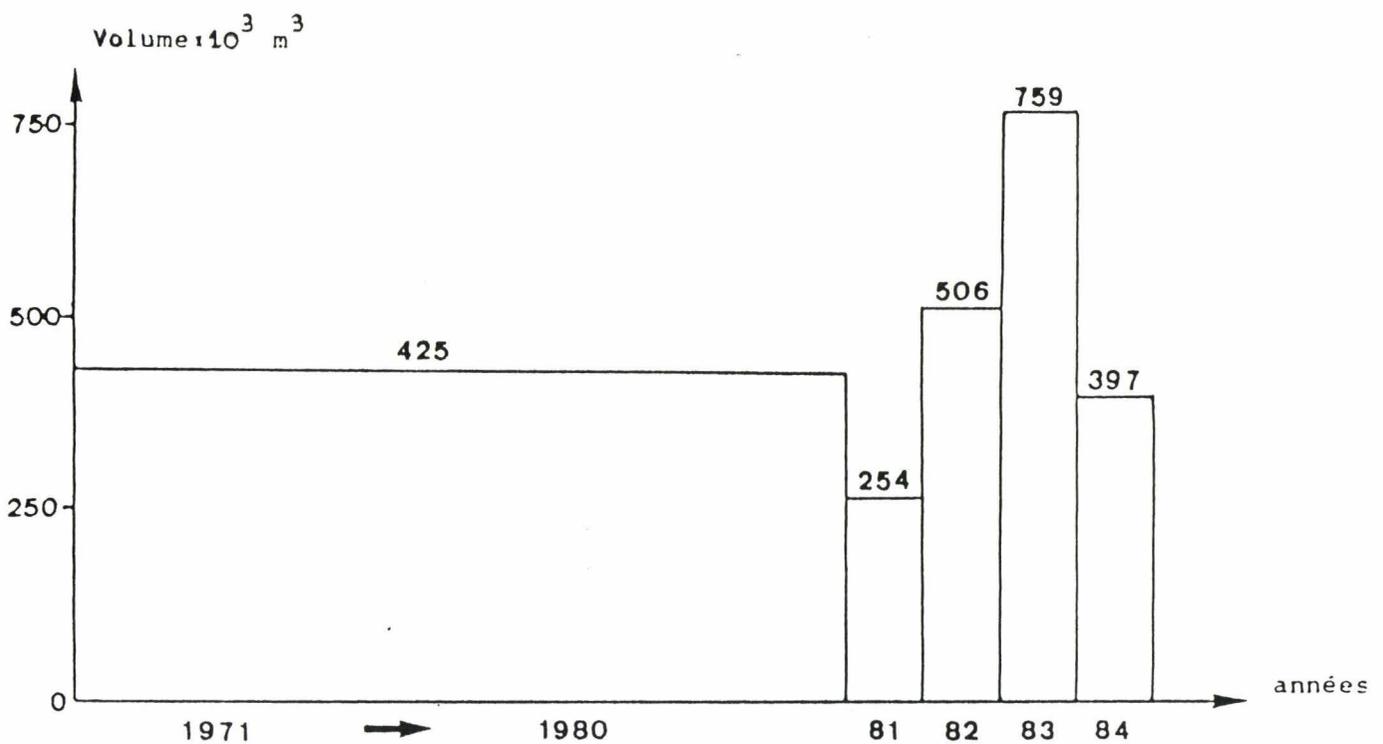


Figure I, 10: Volume des rejets de dragage pour la période 1971-1984.

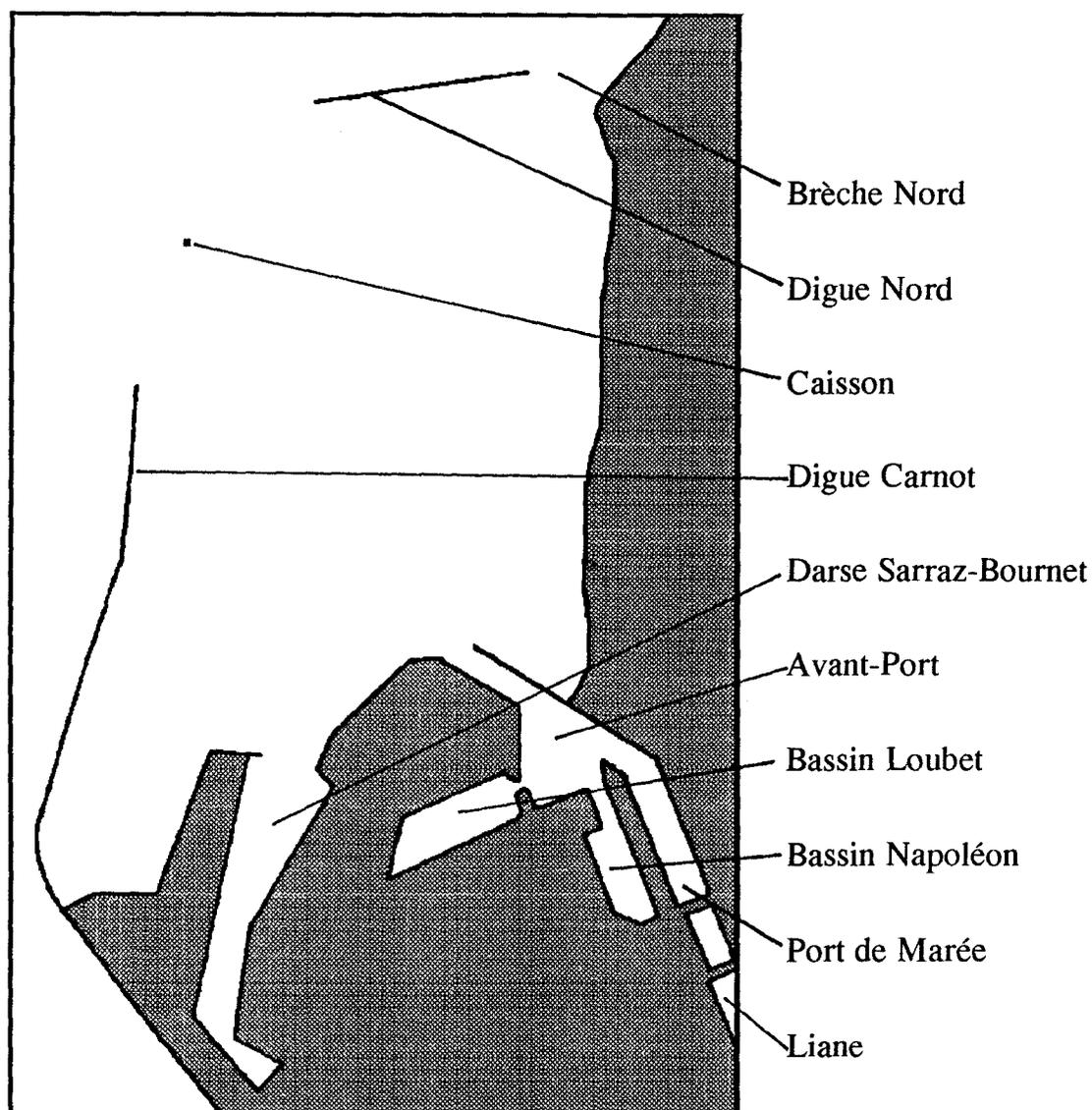


Figure I, 9: Représentation des aménagements de la zone portuaire de Boulogne-sur-Mer. Les bassins Loubet et Napoléon sont équipés d'un système d'écluses. Le niveau de la Liane est régulé par une série d'écluses ouvertes pendant la période PM à PM+6. L'entrée des navires dans la rade de Boulogne-sur-Mer se fait entre la digue Carnot et le caisson.

EQUIPEMENTS PORTUAIRES

Bassins	Désignation des Quais	Longueur des Quais	Affectation des Quais	Equipements Nombre et Force des Grues	SURFACES	
					Hangars et Halles	Terre-Plains
PECHIE						
Bassin de Marée	Quai Gambetta	434 m	Pêche Artisanale			12.200 m ²
Bassin Napoléon	Quai Thurot	305 m	Pêche Industrielle et Artisanale		2.120 m ²	
	Quai Crouy	52 m	Pêche Industrielle et Artisanale		4.120 m ²	
	Quai Masset	155 m	Pêche Industrielle et Artisanale	3 automotrices de 0,8 tonnes	3.840 m ²	2.500 m ²
Bassin Loubet	Quai Delmotte	227 m	Pêche Industrielle et Artisanale			1.400 m ²
	Môle sud	73 m	Pêche Industrielle	6 de 0,8 t		
	Quai Voisin	700 m	Pêche Industrielle			
			Halles de déchargement réfrigérées		12.150 m ² dont 5.000 m ² réfrigérés	3.500 m ²
	Quai Huguet	100 m	Zone frigorifique Pêche	3 de 8 t		
TRANSMANCHE						
Bassin de Marée	Gare Maritime	531 m	Navires transbordeurs	<ul style="list-style-type: none"> . 3 passerelles inclinables dont 1 à double pont . 1 grue de 6 tonnes . 2 engins de débarquement des passagers 		28.000 m ²
COMMERCE						
Avant-Port	Quai du Pilotage	80 m	Poste d'attente			
	Appontement d'avitaillement	270 m	Avitaillement des chalutiers en combustibles liquides			
Bassin Loubet	Quai Huguet	220 m	Poste roll-on/roll-off	2 à 6 tonnes	3.220 m ²	15.000 m ²
	Traverse nord	50 m	Engins de servitude			
Darse Sarraz-Bourne	Appontement minéralier	240 m	Déchargement de minerais en vrac	2 portiques de 10 à 13 t	22.565 m ²	40.900 m ²
	Quai de l'Europe	702 m	Trafics divers	4 de 3 t + 3 de 8 t + 3 de 12,5/20 t		
			Silo à clinker (42.500 t maxi.)	1 portique tous temps de 35 t		
	A l'Ouest du môle de la Darse		Poste roll-on/roll-off	Transporteurs	15.000 m ²	55.500 m ²
				1 ensemble inclinable		
PLAISANCE						
Bassin de Marée	Quai Chenzy	140 m	Plaisance			
Bassin F. Sauvage	Quai de la Crique	150 m	Plaisance			

Tableau I, 4: Equipements portuaires de Boulogne-sur-Mer (d'après la C.C.I. de Boulogne-sur-Mer et de Montreuil, 1991).

Les niveaux de la Liane et du port de plaisance sont gérés par un système d'écluses situées au fond du port de marée. Ces écluses s'ouvrent, en partie, en période de reflux, c'est à dire de pleine mer à basse mer, pour diminuer le niveau du bassin de retenue de la Liane (exutoire des eaux traitées de la station d'épuration de la ville), afin d'éviter des inondations en amont de l'estuaire de la Liane. Le port et surtout l'avant-port, souffrent d'un envasement chronique important. En effet, les enceintes portuaires et les avant-ports sont des zones où l'hydrodynamisme et les échanges avec le milieu naturel sont réduits. La sédimentation y est plus prononcée qu'ailleurs. Le volume des rejets de dragage a été porté sur la figure (I, 10).

2) Activités industrielles

L'activité du port peut être découpée en trois secteurs :

- secteur lié à la pêche
- secteur de l'industrie et du commerce
- liaisons maritimes

Boulogne-sur-Mer est le premier port de pêche français. En 1991, le tonnage s'élevait à 64 031 tonnes, pour une valeur marchande de 618 307 368 Francs en hausse de 3,73% par rapport à 1990. Ce secteur est renforcé, en aval, par une industrie de transformation des produits de la pêche: conserveries, salaisons, surgélations, etc.... Ce secteur est localisé dans la zone de la Capécure.

En ce qui concerne le trafic commercial, le volume d'échange, pour la même année, était de 4 304 519 tonnes de marchandises (2 211 898 tonnes d'importations et 2 092 621 tonnes d'exportations). Dans les importations, une place non négligeable est réservée au minerai de manganèse (631 889 tonnes, soit 28% en volume). Ce minerai est utilisé essentiellement pour l'industrie sidérurgique dans la fabrication de ferro-manganèse (usine de la Société des Ferro-manganèse de Paris Outreau - S.F.P.O.-).

Enfin, les diverses liaisons "Transmanche" ont transporté 2 732 141 passagers et 415 654 véhicules, en chute de 12 % par rapport à l'année 1990.

En résumé, les activités industrielles permettent de faire vivre une agglomération de l'ordre de 160 000 habitants. Cependant, l'ouverture du tunnel sous la Manche, va induire une chute du trafic transmanche, préjudiciable pour la ville de Boulogne. Néanmoins, les élus locaux espèrent une compensation par l'attrait touristique du Boulonnais. L'implantation du Centre National de la Mer (NAUSICAA) en est son meilleur exemple.

3) Implantations Industrielles

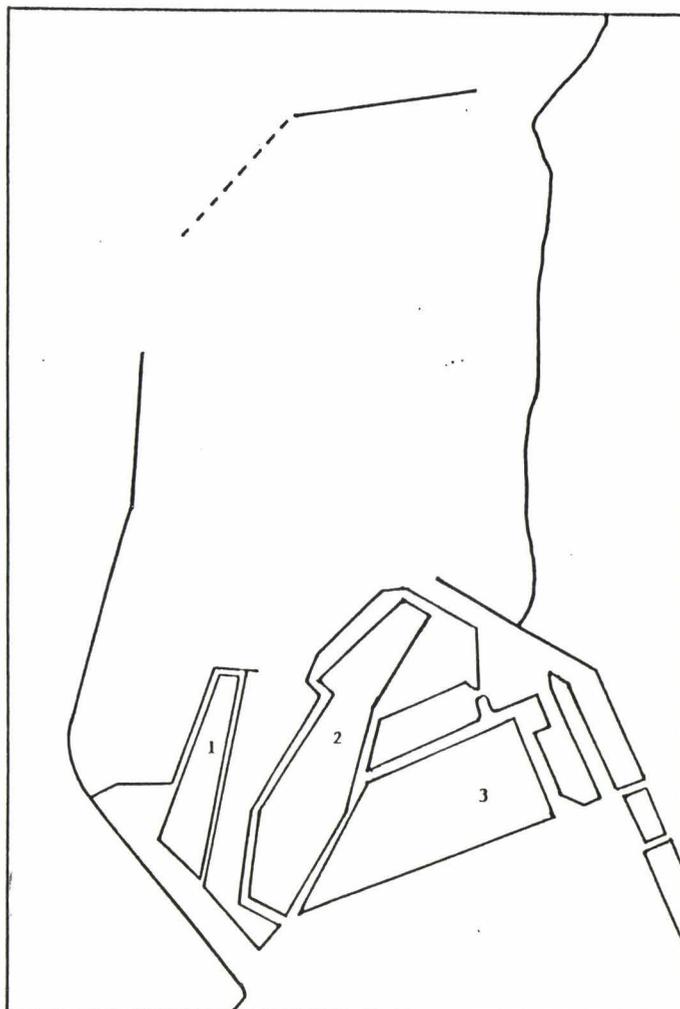
La zone de débarquement des produits de la pêche se trouve au bassin Loubet. Les entreprises de transformations jouxtent ce même bassin et s'étendent jusqu'au bassin Napoléon. Ce parc d'activités spécifiques a pour nom la Capécure.

L'autre implantation industrielle se trouve non loin de là entre le bassin Loubet et la darse Sarraz-bournet. Il s'agit d'un complexe sidérurgique fabriquant un alliage de ferro-manganèse. En 1986, la société des ferro-manganèse de Paris Outreau (S.F.P.O.) avait un volume de production égal à 10% de la production mondiale en ferro-manganèse. Elle est composée de trois haut-fourneaux qui ont produit 229 842 tonnes de ferro-manganèse. L'importation de minerai est d'ailleurs l'une des principales activités du port de commerce (C.C.I. de Boulogne, 1991).

L'ensemble des implantations industrielles est représenté sur la figure (I, 11).

Si ces activités industrielles contribuent à la prospérité économique de la ville de Boulogne-sur-Mer, elle génèrent, en revanche, un effet néfaste sur le milieu marin. En effet, aux rejets urbains et aux eaux de ruissellement, s'ajoutent des

émissaires industriels qui nuisent à la qualité bactériologique et chimique des eaux du port et de ses environs.



- 1: Manipulations de clinkers et de ciments
- 2: Complexe sidérurgique du manganèse (SFP0)
- 3: Industrie alimentaire de transformation des produits de la pêche

Figure I, 11: Implantations industrielles sur le site portuaire.

Les nombreuses études (Campagnes HYDROBIOS, L'hopitault (1983), Cathelain et al (1991)) ont montré la présence, en surnombre, de bactéries fécales (E.coli et streptocoques) associées à une teneur élevée en matière organique. De plus, les teneurs atteintes par certains métaux lourds sont très nettement supérieures à celles

trouvées normalement en milieu océanique. Ces teneurs en métaux lourds ont une incidence directe sur le milieu marin puisque, par exemple, les poissons chalutés au large de Calais sont plus contaminés que ceux pêchés à Hardelot (Sud de Boulogne) (C.Delval, 1984).

La qualité des eaux du port est ainsi fortement dépendante:

- des activités anthropiques du port
- des dragages des chenaux qui remettent en suspension du matériel contaminé au point de vue chimique et bactériologique
- des crues de la Liane.

Si ces activités anthropiques génèrent un effet néfaste sur l'environnement marin, elles permettent cependant de différencier les différentes masses d'eau pour peu que ces activités anthropiques rejettent des composés en quantité importante: c'est le cas de la zone portuaire de Boulogne. En effet, les différents sites industriels implantés dans le port rejettent des composés organiques ou minéraux à des teneurs largement plus élevées que celles du milieu naturel (eaux du large). Ainsi Proix (1989) a remarqué que:

- les eaux de la darse Sarraz-Bournet contiennent du manganèse à des teneurs 1000 fois supérieures aux teneurs des eaux océaniques proches de $0,2 \mu\text{g/l}$ (Martin et Meybeck, 1979; Tappin, 1988)
- l'avant-port présente des concentrations importantes en cuivre et en matière organique.

Le suivi des teneurs de ces contaminants devrait apporter de précieux renseignements quant à l'hydrodynamisme régional.

Bibliographie

Arnal O., 1988. Suivi des masses d'eaux côtières en Manche-Mer du Nord par flotteurs ARGOS (Campagnes FLOTANOR). IFREMER, DERO-88.11-EL, 52 p.

Arnal O. et Burkhalter R., 1985. Suivi de l'évolution et de la dispersion des rejets en mer sur le littoral Nord - Pas-de-Calais, par thermographie aérienne. Etude régionale intégrée de l'environnement marin Nord - Pas-de-Calais , IFREMER, 43p.

Bouvier J.A., 1968. Le port en eau profonde de Boulogne-sur-Mer. *Ann. Inst. Techn. Bâtiment et Travaux Publics*, Sér. Trav. Publ. (119), 710-764.

Brylinski J.M., Cabioch L., Charbert d'Hières, Dupont J.P., Frontier S., Guéguéniat P., Lafite R., Lagadeuc Y., Puskaric E., Skiker M. et Wartel M., 1988. La notion de "fleuve côtier" dans les études océanographiques en Manche orientale", XIV colloque de l'U.O.F., Wimereux, 2-3 mars 1988.

Brylinski J.M., Lagadeuc Y., Gentilhomme V., Dupont J.P., Lafite R., Dupeuble P.A., Huault M.F., Auger Y., Puskaric E., Wartel M. et Cabioch L., 1991. Le fleuve côtier: un phénomène hydrologique important en Manche orientale. Exemple du Pas-de-Calais. *Oceanologica Acta*, vol. sp.11, 197-203.

C.C.I de Boulogne (1991), "Données statistiques sur le port de Boulogne-sur-Mer", Chambre de Commerce et de l'Industrie de Boulogne-sur-Mer et de Montreuil.

Cathelain M., Caillat J.M., Grange D. et Briancon A., 1991. Identification des processus de dispersion des polluants des rejets et priorités d'action en découlant, *T.M.S - l'eau*, 6, 283-290.

Chamley H., 1991. Environnement des mers épicontinentales. *Oceanologica Acta*, vol. sp. 11, 355 p.

Clabaut P., 1988. Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas-de-Calais (large des côtes françaises). Thèse de Doctorat de L'Université de Lille, 251 p.

Contrat E.P.R., 1986. Les ports de Boulogne-sur-Mer et de Calais: étude physico-chimique et bactériologique. Contrat E.P.R./ IFREMER 85.0347.

Delval C., 1984. 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 l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 172 p.

Dupont V., 1990. Le vanadium en Mer du Nord: analyse, apports et répartition. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 186 p.

Hydrobios 80, 1980. Institut Pasteur de Lille, Microbiologie des eaux, micropolluants des sédiments, Cartes et Commentaires, Monographies, Contrat CNEXO, 70 p.

Hydrobios II, 1983. Institut Pasteur de Lille, Pollution chimique des sédiments du littoral Nord de la France, Cartes et Commentaires, contrat CNEXO 81/6633.

Hydrobios III, 1985. Institut Pasteur de Lille, Pollution chimique du littoral Nord - Pas-de-Calais, Etude spécifique de secteurs contaminés: Calais, Boulogne et Dunkerque, contrat CNEXO 83/3047/B.

IFREMER, 1986. Le littoral de la région Nord - Pas-de-Calais: qualité du milieu marin, *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, vol. 3.

L'hopitault J.C. et Delattre J.M., 1983. Pollution chimique des sédiments du littoral Nord de la France. Institut Pasteur de Lille, 15 p.

Martin J.M. et Meybeck M., 1979. Elemental mass balance of mineral carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7, p 173-206.

Mouldi B.B., 1988. Le transport et la sédimentation de la matière en suspension dans l'Atlantique Nord-Est et dans l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 173 p.

Proix N., 1989. Les métaux lourds dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 255 p.

Tappin A.D., 1988. Studies of trace metals in shelf waters of the British Isles. Ph. D. Thesis, Southampton University.

Skiker M., 1989. Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de l'Université des Sciences et technologies de Lille, 181 p.

CHAPITRE II
METHODES ANALYTIQUES

A) Prélèvements - Stockage

Les prélèvements d'eau de mer sont faits à partir du navire océanographique le SEPIA II affrété par le CNRS et l'INSU. Les échantillons sont prélevés, au moyen d'une pompe à corps Téflon (pompe ASTI) et d'un tube de prélèvement en polypropylène (lesté d'une masse recouverte de polyéthylène et relié par un câble en kevlar), en général à -3 m et stockés dans des flacons de polyéthylène haute densité préalablement décontaminés par une solution acide. Les prélèvements destinés à la détermination de la teneur métallique totale sont acidifiés à bord (HNO_3 , $\text{pH}=1,5$) afin d'éviter, ou de minimiser, l'adsorption sur les parois du contenant et d'inhiber la prolifération bactérienne. Les échantillons réservés à l'étude de la répartition des éléments en leurs différentes formes solubles ou insolubles sont exempts de tout traitement à bord du navire. Dès leur retour sur terre, ils sont soit maintenus au froid pour une utilisation ultérieure, soit filtrés (filtre Sartorius en acétate de cellulose de porosité $0,45 \mu\text{m}$: "frontière" arbitraire entre espèces dissoutes et particulaires), par un système de filtration en matériau synthétique "Nalgène", sous hotte à flux laminaire. Les échantillons en vue de la détermination de la salinité, du pH et de la teneur en carbonates sont recueillis dans des flacons en polyéthylène haute densité fermés hermétiquement. L'analyse a lieu au laboratoire dès leur arrivée.

Les prélèvements de particules en grande quantité sont réalisés par filtration en ligne sur membrane Sartorius de diamètre 293 mm et de porosité $0,45\mu\text{m}$. Les membranes, essorées par dépression, sont conservées dans des sachets en polyéthylène.

B) Techniques analytiques

1) Détermination de la salinité et de l'alcalinité

La salinité est mesurée par conductimétrie selon les normes préconisées par l'UNESCO (1981) et l'alcalinité est déterminée par acidimétrie (HCl 0,1 M et titrateur automatique Tacussel modèle TT processeur 2). La technique utilisée est celle décrite par Ouddane et al. (1988).

2) Analyse des métaux en solution

Deux méthodes sont proposées pour l'analyse des métaux à l'état de trace dans une matrice complexe: l'eau de mer:

- préconcentration de l'élément à analyser,
- dosage direct dans l'eau de mer.

Dans le domaine de la préconcentration, on retrouve, en fin de protocole, l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission atomique (Sturgeon, 1980; Statham, 1985). La diversité des articles relevés dans la littérature réside dans le protocole de préconcentration. Celui-ci peut s'effectuer par:

- co-précipitation (Toyota, 1982; Akagi et al, 1985; Akagi et al, 1989).

L'élément est coprécipité, puis les flocculats sont filtrés pour être, ensuite, dissous et analysés par des techniques classiques.

- extraction par solvant (Danielsson et al, 1978). Le passage d'un élément de l'état ionique dans l'eau de mer à un état non chargé, par chélation à l'aide de ligands organiques, favorise son transfert dans un solvant organique. Kinrade (1982) utilise l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate pour son pouvoir chélatant. Rasmussen (1981) préconise le Fréon (1,1,2, trichloro,1,2,2, trifluoroéthane) comme extractant. Ce protocole a été développé par Skiker (1989) au sein du laboratoire.

- séparation chromatographique sur résine. L'utilisation d'une résine à squelette comportant des groupes aminodiacétates qui permettent de retenir, par

échange d'ions, les espèces métalliques ioniques, est très répandue dans la littérature (Riley et Taylor, 1968; Kingston et al, 1978; Rasmussen, 1981; Dupont, 1990).

Cependant, ces protocoles sont difficiles à mettre en oeuvre et, en ce qui concerne le manganèse, les résultats ne sont pas probants. Ainsi, Skiker (1989) obtient un rendement de 80%, avec l'extraction par solvant, pour des eaux côtières (observations déjà remarquées par Statham (1985)) et un blanc analytique important. Par séparation chromatographique, il trouve un rendement beaucoup plus satisfaisant (proche de 100%), mais avec une durée de protocole supérieure à 48 heures, ce qui est totalement inadapté, si l'on veut analyser un grand nombre d'échantillons.

Le dosage direct de l'élément dans la matrice saline par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique convient parfaitement à l'analyse de nombreux échantillons, et ce avec un minimum de contamination.

a) Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Un atome soumis, dans son état fondamental, à un rayonnement de longueur d'onde spécifique est susceptible d'absorber une partie de cette lumière incidente et de passer ainsi à un état excité. Cette quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes soumis à cette excitation lumineuse. La mesure de l'absorbance, à une longueur d'onde caractéristique de l'élément considéré, permet d'effectuer une analyse quantitative. La formation du nuage d'atomes est assurée par élévation de température de l'échantillon, en général liquide, placé dans un four de graphite chauffé par induction. Le volume d'échantillon nécessaire pour l'analyse est très petit : quelques dizaines de μl .

Le programme de contrôle de la température du four, en cours d'analyse, est en général propre à chaque élément et à l'échantillon lui-même (effets de matrice).

Ce programme de chauffe peut se décomposer en plusieurs étapes en fonction de l'augmentation de la température:

- évaporation du solvant
- pyrolyse
- atomisation
- nettoyage du four

Cette liste n'est pas exhaustive, un programme peut comporter un bien plus grand nombre d'étapes. Les deux étapes prédominantes sont la pyrolyse et l'atomisation. Si les températures de ces deux étapes sont relativement faciles à déterminer avec une matrice simple (eau Milli-Q, par exemple), il n'en est pas de même pour une matrice complexe. En effet, celle-ci peut être à l'origine d'interférences spectrales et/ou chimiques. Dans les interférences spectrales, on peut distinguer les phénomènes de:

- synthèse de molécules qui absorbent la lumière
- diffusion de la lumière incidente (fumées principalement)
- superposition de raies d'analytes

alors que dans les interférences chimiques, on peut y voir figurer la création de composés volatiles, comprenant l'élément à analyser, qui disparaîtront avant l'étape d'atomisation (réaction entre le manganèse et les chlorures, par exemple) (Caroll et al, 1992).

Plusieurs techniques permettent de minimiser fortement ces interférences et les absorptions non spécifiques qui peuvent en découler. Les "interférences" peuvent être classées, pour simplifier la présentation des méthodes qui permettent de diminuer leur influence, en deux catégories:

- le bruit de fond
- les effets de matrice

Pour corriger le bruit de fond (essentiellement les absorptions non spécifiques de l'élément considéré), il est courant d'utiliser une lampe deutérium (domaine spectral 190 à 380 nm) à large bande passante (Hoenig, 1989). Ces dernières années, un autre type de correction a vu le jour et a commencé à se vulgariser: la correction par effet Zeeman. Celle-ci permet de corriger les interférences à des longueurs d'ondes plus élevées que la lampe deutérium. De plus, alors que la correction par lampe deutérium s'effectue sur une valeur moyennée, celle par effet Zeeman est réalisée à la longueur d'onde de l'élément à analyser.

Les interférences chimiques peuvent être inhibées par utilisation de modificateurs de matrice (Hoenig et al, 1988). Ceux-ci ont pour objectif:

- soit de volatiliser l'élément interférent: ajout de magnésium dans des matrices à forte chlorinité d'où formation de $MgCl_2$ (composé à bas point d'ébullition, $900^{\circ}C$) (Cabon et Le Bihan, 1987)

- soit de former un concomitant avec l'analyte pour élever la température de pyrolyse et éliminer ainsi les effets de matrice (Hoenig, 1991). Dans ce cas, deux modificateurs ont montré leur efficacité, particulièrement pour des matrices fortement chargées en chlorure de sodium, comme l'eau de mer: l'acide hexachloro-platinique (Platine à l'état de valence IV) (Weibust et al, 1981; Ying Fang et al, 1985; Cabon et al, 1986) et le nitrate de palladium (Yang Peng-yuan et al, 1992; Weltz et al, 1992).

Lors de la mise au point du protocole analytique, il est intéressant d'essayer la plate-forme de L'vov (1978) pour diminuer l'effet de la matrice saline. En effet, lors de l'étape d'atomisation, il se forme des vapeurs d'halogénures qui ont tendance à se recondenser et à absorber la lumière. La plate-forme de L'vov, en graphite, est placée au milieu du four et recueille l'échantillon liquide. Ce dernier est amené à la température d'atomisation par chaleur radiative. Ainsi, dans le four, nous sommes en présence d'un système isotherme, ce qui exclut la recondensation.

α) Analyse du cuivre

Proix (1989) a montré que l'avant-port de Boulogne-sur-Mer est une source importante de cuivre. L'estimation du flux annuel est de l'ordre de 402 kg/an soit 71% du flux total. Le dosage du cuivre est réalisé directement sur les échantillons d'eau de mer par spectrométrie d'absorption atomique à effet Zeeman (VARIAN modèle SpectrAA-300). Ce type de correction a été utilisé car la longueur d'onde d'absorption (324.8 nm) est trop élevée pour que la correction par lampe deutérium soit pleinement efficace.

Cette correction repose sur le fait que tout faisceau monochromatique placé dans un champ magnétique subit une décomposition spectrale. La figure (II, 1) montre qu'en l'absence de champ magnétique, une radiation spectrale résulte de la transition d'un niveau d'énergie supérieur E_1 à un niveau d'énergie inférieur E_0 par la relation:

$$h\nu = E_1 - E_0$$

avec: h constante de Planck et ν fréquence de la radiation

Lorsqu'on applique un champ magnétique au système, on observe, dans ce cas, la présence de multiplets répartis symétriquement par rapport à la longueur d'onde initiale, c'est à dire quand le champ magnétique est nul. Dans le cadre d'un effet Zeeman normal, la raie spectrale est décomposée en trois raies (σ^- , π , σ^+) séparées par une distance proportionnelle à la force du champ magnétique. De plus, ces raies sont polarisées:

- la raie π est polarisée parallèlement au champ magnétique
- les raies σ sont, quant à elles, polarisées perpendiculairement.

Concrètement, en absence de champ magnétique, le détecteur enregistre les absorptions spécifique et non spécifique (respectivement dues à l'analyte et aux interférences) tandis qu'en présence de champ magnétique, le détecteur n'est sensible qu'aux interférences. Par soustraction de l'absorbance non spécifique à l'absorbance totale, on détermine l'absorption induite par l'élément considéré. Théoriquement, par cette méthode, la correction est très efficace car on corrige sur un intervalle spectral encadrant la longueur d'onde de travail.

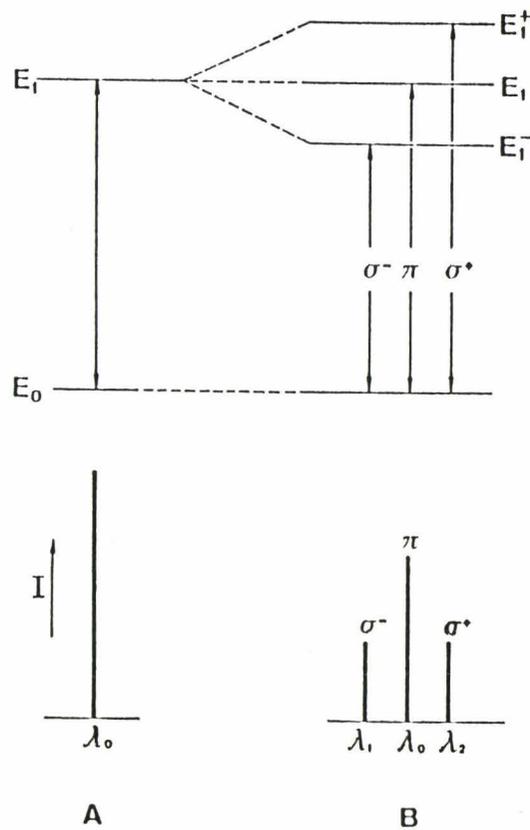


Figure II, 1: Décomposition de la longueur d'onde λ_0 (correspondant à une transition E_1 à E_0) en triplet lors de l'application d'un champ magnétique (effet Zeeman normal).

Le dosage direct du cuivre en milieu marin est en cours de mise au point. Ce travail est réalisé en collaboration avec le Ministère Belge de l'Agriculture (M. Hoenig). Actuellement, nous utilisons comme modificateur de matrice le nitrate de palladium. Le programme de chauffe suivant est en cours de test:

Etape	Température (°C)	Temps (s)
Séchage 1	85	5
Séchage 2	95	60
Séchage 3	175	60
Pyrolyse	1200	60
Atomisation	2600	1,2
Nettoyage	2700	3

Tableau II, 1: Programme thermique utilisé dans le dosage direct du cuivre dans l'eau de mer par absorption atomique à correction Zeeman.

Les figures (II, 2) et (II, 3) donnent un exemple d'application de ce programme de température.

L'ajout de modificateur de matrice permet la pyrolyse à 1200 °C sans perte de l'analyte. Le signal d'absorbance est déduit de la hauteur de pic. La limite de détection actuellement atteinte est de 2 µg/l. Elle est encore trop élevée pour permettre le dosage du cuivre contenu dans une grande partie des échantillons prélevés dans le port de Boulogne-sur-Mer.

β) Analyse du manganèse

Etape	Température (°C)	Temps (s)
Séchage	120	19
Calcination	600	20
Pyrolyse	1500	40
Atomisation	2600	5
Nettoyage	2700	6

Tableau II, 2: Programme thermique du dosage du manganèse par absorption atomique.

PROGRAM 45 Cu
 NO. 1 ADDN. 3 REPLICATE 2
 ABSORBANCE STANDARD ADDN'S SAMPLER AUTOMIX
 PEAK HEIGHT MAX.ABS. 1.68 BC ON

ZEEMAN

1.168

NTING

SIGNAL GRAPHICS

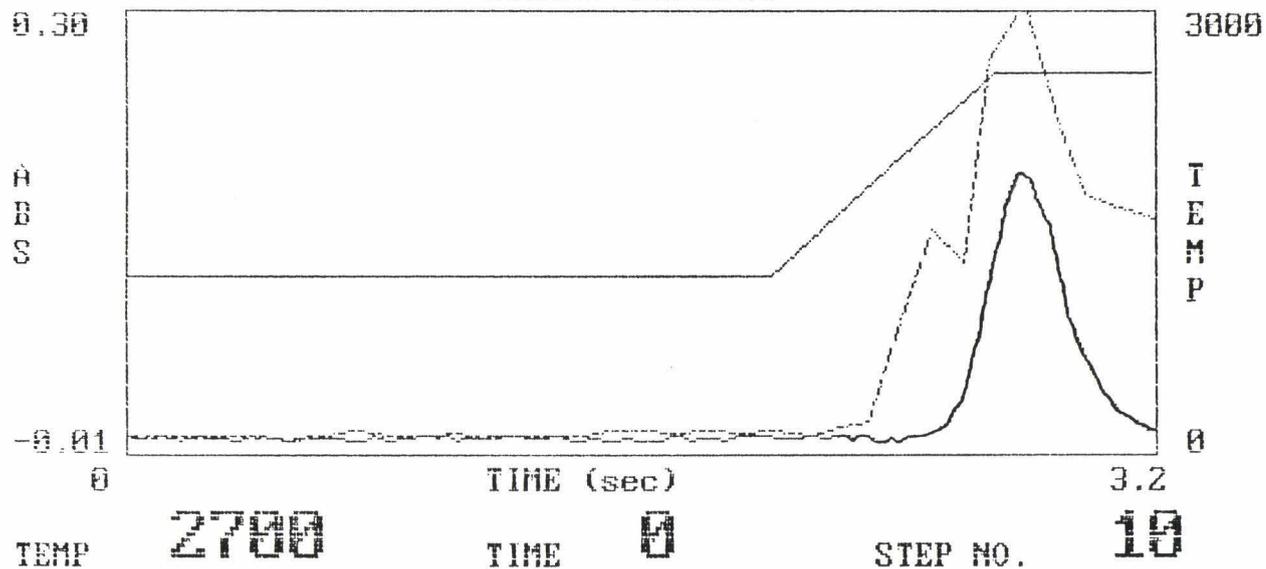


Figure II, 2: Pic d'absorption du cuivre (courbe gaussienne sur la figure), suivant le protocole analytique mis au point au laboratoire (spectrométrie d'absorption atomique à correction Zeeman avec modificateur de matrice (nitrate de palladium)).

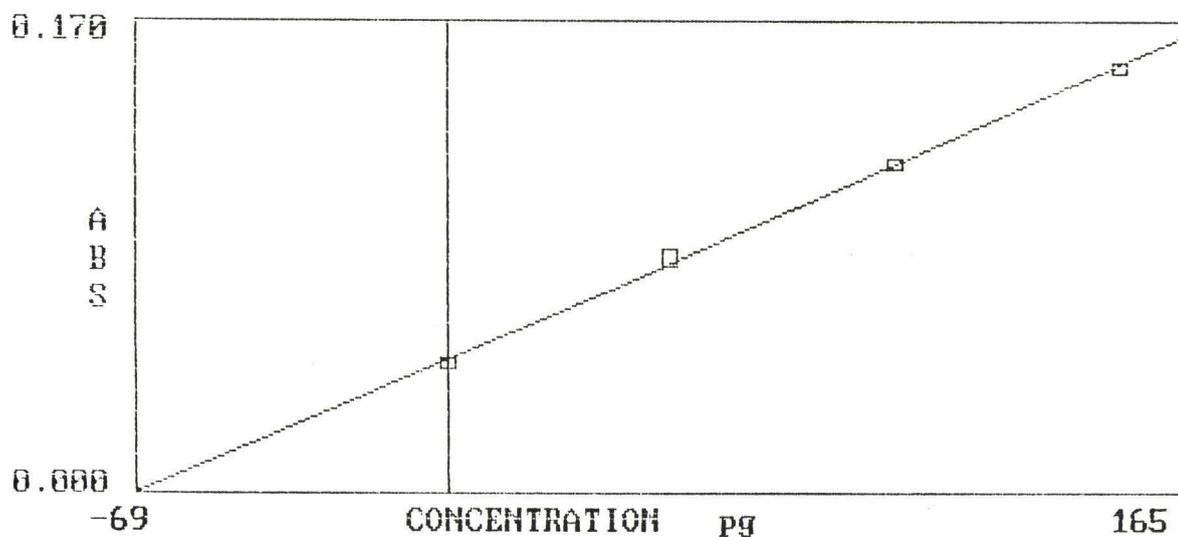


Figure II, 3: Masse de cuivre trouvée dans 20 µl d'un échantillon d'eau de mer de l'avant-port par la méthode des ajouts dosés.

Le dosage, mis au point au laboratoire, permet l'analyse directe du manganèse dissous dans les eaux de mer (appareillage: spectrophotomètre PERKIN ELMER modèle 2380 et four graphite type HGA 400).

Nous travaillons avec la plate-forme de L'vov en présence d'un modificateur de matrice (acide hexachloro-platinique) et en "hauteur de pic" (de préférence à la surface de pic). La longueur d'onde de travail est de 279.5 nm. La correction des absorbances non spécifiques s'effectue par lampe deutérium. Les concentrations sont déterminées par standardisation dans l'eau Milli-Q. Dans ces conditions opératoires, le seuil de détection est de l'ordre de 0,2 µg/l avec une très bonne reproductibilité des résultats (Skiker, 1989). Le dosage peut être appliqué en routine (environ 6 échantillons à l'heure en comptant les standardisations).

γ) Spéciation du manganèse en solution

La méthode choisie est une méthode mathématique (Fischer et al, 1990). Elle relève toutefois, comme toutes les autres techniques, d'un certain empirisme.

Le milieu aquatique naturel constitue un système chimique de m complexes mettant en jeu les métaux et les complexants (n constituants). Ce système peut être décrit mathématiquement par les équations suivantes:

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

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

avec:

CC_i : concentration du complexe i.

β_i : constante globale de stabilité du complexe i.

C_{ϕ_j} : concentration libre du constituant j.

$a(i,j)$: coefficient stoechiométrique de C_{ϕ_j} dans le complexe i.

AT_j : concentration totale du constituant j.

B_j : écart entre la concentration totale calculée et la concentration totale analytique du constituant j.

Le problème revient à déterminer l'ensemble des valeurs de C_{0j} qui annulent (ou minimisent) tous les B_j . Un développement en série de Taylor, réduit au premier degré, au voisinage de AT_j permet d'exprimer l'écart B_j :

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

avec:

$\Delta C_{\phi k}$: correction apportée à la grandeur C_{0k} après chaque itération.

Le problème peut s'écrire sous la forme matricielle:

$$|B| = \frac{|\partial B|}{|\partial C_{\phi}|} \cdot |\Delta|$$

avec:

$|B|$: matrice des écarts et $\frac{|\partial B|}{|\partial C_{\phi}|}$ le Jacobien.

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

Les corrections apportées sont de la forme:

$$(C_{\phi j})_{\text{nouvelle}} = (C_{\phi j})_{\text{précédente}} + \Delta C_{\phi j}$$

Afin d'éviter l'obtention, lors de l'itération, de concentrations négatives, on peut utiliser un artifice proposé par Nowogrocki et al (1976), c'est à dire:

$$\begin{aligned} (C_{\phi j})_{\text{nouvelle}} &= (C_{\phi j})_{\text{précédente}} \cdot (1 + \Delta C_{\phi j} / C_{\phi j}) \\ &\approx (C_{\phi j})_{\text{précédente}} \cdot \exp(\Delta C_{\phi j} / C_{\phi j}) \end{aligned}$$

$\Delta C_{\phi j} / C_{\phi j}$ tendant vers zéro lorsqu'on tend vers la solution du problème.

Cette technique d'étude, de la répartition d'un métal en ses différentes formes solubles, ne nécessite donc que la connaissance des concentrations totales des constituants et des constantes globales de stabilité des complexes choisis. La représentativité de la répartition obtenue est très dépendante du choix des complexes

et des valeurs des constantes globales de stabilité correspondantes, ces dernières pouvant varier de plusieurs ordres de grandeurs selon les divers auteurs.

3) analyse des métaux dans les particules

a) Extractions séquentielles

Dans la phase particulaire, les métaux sont adsorbés ou complexés sur la matière en suspension. Cette dernière peut être de deux types:

- biologique (algues, zoo-plancton, bactéries, etc.)
- minéral (calcaire, argile, silice, etc.).

La spéciation permet de connaître les formes lithologiques des particules marines où sont adsorbés les métaux. De nombreux protocoles de mise en oeuvre existent dans la littérature (Tessier et al, 1979; Meguellati, 1982; Jouanneau et al, 1983; Kersten et Forstener, 1985). Ils se distinguent essentiellement par la nature des réactifs et par le nombre de "classes" (fractions ou phases du matériel particulaire contenant une partie du métal généralement exprimée en pourcentage). La finalité de ces techniques est d'extraire les métaux d'une phase par un réactif approprié sans les désorber des autres phases. La méthode proposée par Tessier est un bon compromis entre le nombre de fractions, la durée du protocole et les techniques d'analyse des métaux. Cette méthode distribue les métaux en 5 fractions:

- fraction "échangeable"
- fraction "carbonatée"
- fraction "oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse"
- fraction "organique"
- fraction "résiduelle".

Dans la fraction dite "échangeable", les métaux sont facilement libérés par addition d'un réactif qui va entrer en compétition avec ceux-ci pour l'occupation des sites d'adsorption.

Pour extraire les métaux de la fraction "carbonatée", il est recommandé (Gupta et Chen, 1975; Stover et al, 1976; Salomons et Mook, 1977) d'utiliser un réactif qui conduit à un pH égal à 5. Cette valeur de pH permet la solubilisation des carbonates et donc le passage des métaux adsorbés en solution.

La fraction "oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse" constitue un excellent support pour le piégeage des métaux lourds (Millward et Moore, 1982; Johnson, 1986).

On classe dans la fraction "organique" les métaux liés avec la matière organique qu'elle soit d'origine vivante (micro-organismes, algues, bactéries, etc.), ou anthropique (rejet industriel, urbain, etc.). Plusieurs auteurs (Morris et al, 1982; Byrne, 1983; Calvert, 1983) ont remarqué les propriétés chélatantes de certaines molécules organiques du type acides humiques et acides fulviques.

Enfin, la fraction "résiduelle" englobe tous les métaux qui n'ont pas été extraits par les réactifs employés précédemment. Les métaux qui y sont contenus sont extraits lors de la dernière étape de la méthode: attaque totale du résidu par des acides forts (acides perchlorique, fluorhydrique, etc.).

Les métaux libérés par chaque fraction sont analysés:

- par spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma ARL modèle 3510) pour les éléments : Al, Cu, Zn, Fe, Ca, Mn, Sr, etc.

- par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique pour les éléments: Pb, Cd.

Le tableau (II, 3) donne les différents réactifs utilisés suivant la fraction et le mode opératoire choisi. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé des réactifs de qualité "Suprapur" (quand cela était possible). Les attaques des particules se font dans des béchers en "Téflon" sous hotte à flux laminaire. Le surnageant est obtenu par centrifugation dans des godets en "Téflon". Tous les récipients ont été, au préalable, décontaminés par une solution acide et rincés plusieurs fois à l'eau ultrapure (procédé "Milli-Q").

Fraction	Réactifs
Carbonatée	NaOAc/HOAc
Oxydes et Hydroxydes de fer et de manganèse	NH ₂ OH.HCl/HOAc
Organique	H ₂ O ₂ /HNO ₃
Résiduelle	HF/HClO ₄

Tableau II, 3: Réactifs, spécifiques à chaque fraction, utilisés dans le protocole des extractions séquentielles.

b) Etude par résonance paramagnétique électronique

Afin de confirmer les résultats obtenus par cette méthode d'extraction séquentielle et de tenter de lever, tout au moins en partie, le caractère empirique de telles techniques, nous avons exploité la voie physico-chimique en utilisant la spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) bien indiquée dans le cas d'un métal paramagnétique comme le manganèse.

α) Théorie

Si, à un champ magnétique statique H_0 , on additionne un autre champ magnétique oscillant, les électrons présents dans l'échantillon peuvent capter l'énergie fournie par le champ surimposé. Cette excitation permet le transfert d'un électron vers un état électronique supérieur, généré par effet Zeeman, de différence d'énergie ΔE donnée par:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H \quad (\text{Carrington et Mc Lachlan, 1967})$$

avec:

- h: constante de Planck
- ν : fréquence de la radiation électromagnétique
- g: facteur de Landé
- β : magnéton de Bohr
- H: champ magnétique appliqué

Les transitions permises sont celles dont la valeur absolue de l'écart entre les moments magnétiques de spin est égale à 1. S'il existe en plus un couplage électron-noyau, alors des transitions dites hyperfines sont possibles. Elles obéissent à la règle suivante: l'écart entre les moments de spin nucléaire est nul.

Le spin nucléaire peut prendre, en fonction de l'élément paramagnétique étudié, des valeurs entières, multiples de 1/2 ou nulles (ces valeurs dépendent de la masse et du numéro atomiques):

- si la masse atomique est impaire, I (le spin nucléaire), est un multiple de 1/2. Le manganèse de masse atomique 55, par exemple, a un spin nucléaire de 5/2
- si la masse atomique est paire, I est un entier. Le bore (${}^{10}_5\text{B}$) a un spin de 3
- si la masse et le nombre atomiques sont pairs, alors, I = 0 (${}^{12}_6\text{C}$, par exemple).

La détermination du spin nucléaire est primordiale dans la composition de la structure hyperfine. En effet, le nombre de transitions équivaut à 2I+1 pour un élément possédant un électron célibataire. Le manganèse a donc six raies dans la structure hyperfine.

L'élargissement des raies de résonance est dû à deux phénomènes:

- le premier concerne les processus de relaxation collisionnels ion-solvant (Rubinstein et al, 1971)

- le second est provoqué par l'interaction dipolaire entre deux ions voisins. La valeur de l'élargissement est proportionnelle à $1/r^3$, où r est la distance moyenne entre les 2 ions (Hinckley et Morgan, 1966).

En phase solide, le premier phénomène est négligeable face à l'interaction dipôle-dipôle. Mc Bride (1975) l'a observé dans le cas du manganèse et du fer présents dans les smectites et vermiculites.

Un autre type d'interaction existe: l'interaction spin-spin. Si on applique un champ magnétique H à deux électrons A et B, séparés d'une distance r , ayant chacun un moment magnétique μ_a et μ_b , on remarque un champ magnétique induit au niveau de chaque électron, H_a (pour l'électron A). La valeur de ce champ est obtenue à partir de la relation:

$$H_a = \mu_a \cdot (1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3$$

avec:

θ : angle formé entre r et H

S'il y a plusieurs électrons qui entourent l'électron A on a:

$$H_{\text{local}} = \sum H_i$$

Ainsi, puisque chaque électron possède un environnement spécifique, le champ magnétique local sera lui aussi spécifique de l'électron considéré. Ayscough (1967) montre que ces deux types d'interactions influent directement sur l'écart entre les raies de résonance.

En conclusion, les spectres de résonance paramagnétique électronique fournissent de précieux renseignements quant à l'environnement immédiat de l'atome paramagnétique étudié et en particulier sur son état d'oxydation.

β) Mise en oeuvre de la technique de résonance paramagnétique électronique

Après filtration sur le bateau, les filtres sont conservés dans des sachets en polyéthylène. Le séchage du filtre ainsi que la récupération des particules a lieu sous hotte à flux laminaire afin d'éviter une contamination atmosphérique. Une masse de 100 mg de particules est mise dans un tube en quartz en vue d'une analyse par R.P.E. (modèle Varian E-109). Si la quantité de particules prélevées est insuffisante, le filtre (ou une partie) est roulé et introduit tel quel, après séchage, dans le tube de quartz. Les analyses sont réalisées à température ambiante dans les conditions suivantes:

- spectres à 9,54 GHz avec une étendue de balayage de 40 à 4000 Gauss centrée sur 3400 Gauss
- temps de balayage de 8 à 16 mn
- modulation d'amplitude de 0,63 à 1,25 dans un champ de 100 kHz
- la calibration est effectuée à partir du composé 1, 1-diphényl - 2 - picryl - hydrazyl (DPPH).

Cette technique a plusieurs avantages. Elle est:

- non destructive
- rapide
- reproductible (1%, Burgess et al, 1975)
- sensible (1 ppm en phase solide, Janzen, 1972)

Cependant, il faut signaler que le nombre d'éléments paramagnétiques est peu élevé et qu'il faut parfois travailler à des températures très basses (en dessous de 100°K) pour obtenir les spectres. La présence de plusieurs éléments paramagnétiques dans l'échantillon peut entraîner des interférences difficiles à interpréter.

4) Analyse de la matière organique

a) *La matière organique dissoute*

La première technique d'analyse de la matière organique dissoute que nous avons testée est l'oxydation par le persulfate à chaud en milieu acide (OIC modèle 700) selon le protocole défini par Menzel et Vaccaro (1964). Malgré de nombreuses tentatives d'adaptation du protocole analytique au milieu marin, les résultats ne se sont pas révélés satisfaisants en raison, tout au moins en partie, de l'oxydation des chlorures (le chlore produit détériore, en outre, lentement le système d'analyse). Le principe de l'oxydation par voie humide étant sujet à discussion (Sugimura et Suzuki, 1988; Aminot et Kerouel, 1990), nous avons préféré nous orienter vers une autre voie.

Nous nous sommes intéressés aux acides gras. En effet, ces composés sont des indicateurs de l'activité biologique du milieu (Thoumelin, 1988; Thoumelin et al, 1990) et donc, par extension, de la présence de matière organique pouvant influencer le devenir des métaux lourds.

Les acides gras dans l'eau de mer non polluée, proviennent des organismes vivants et principalement des micro-organismes (bactéries, plancton, etc.). Dans l'eau polluée, ils peuvent avoir pour origine les effluents urbains ou certains types d'effluents industriels (industries agro-alimentaires, par exemple). Dans l'eau de mer, les acides gras sont de différents types:

- saturés à chaîne alkyle linéaire possédant entre 12 et 24 atomes de carbone
- saturés à chaîne alkyle branchée
- monoinsaturés
- polyinsaturés.

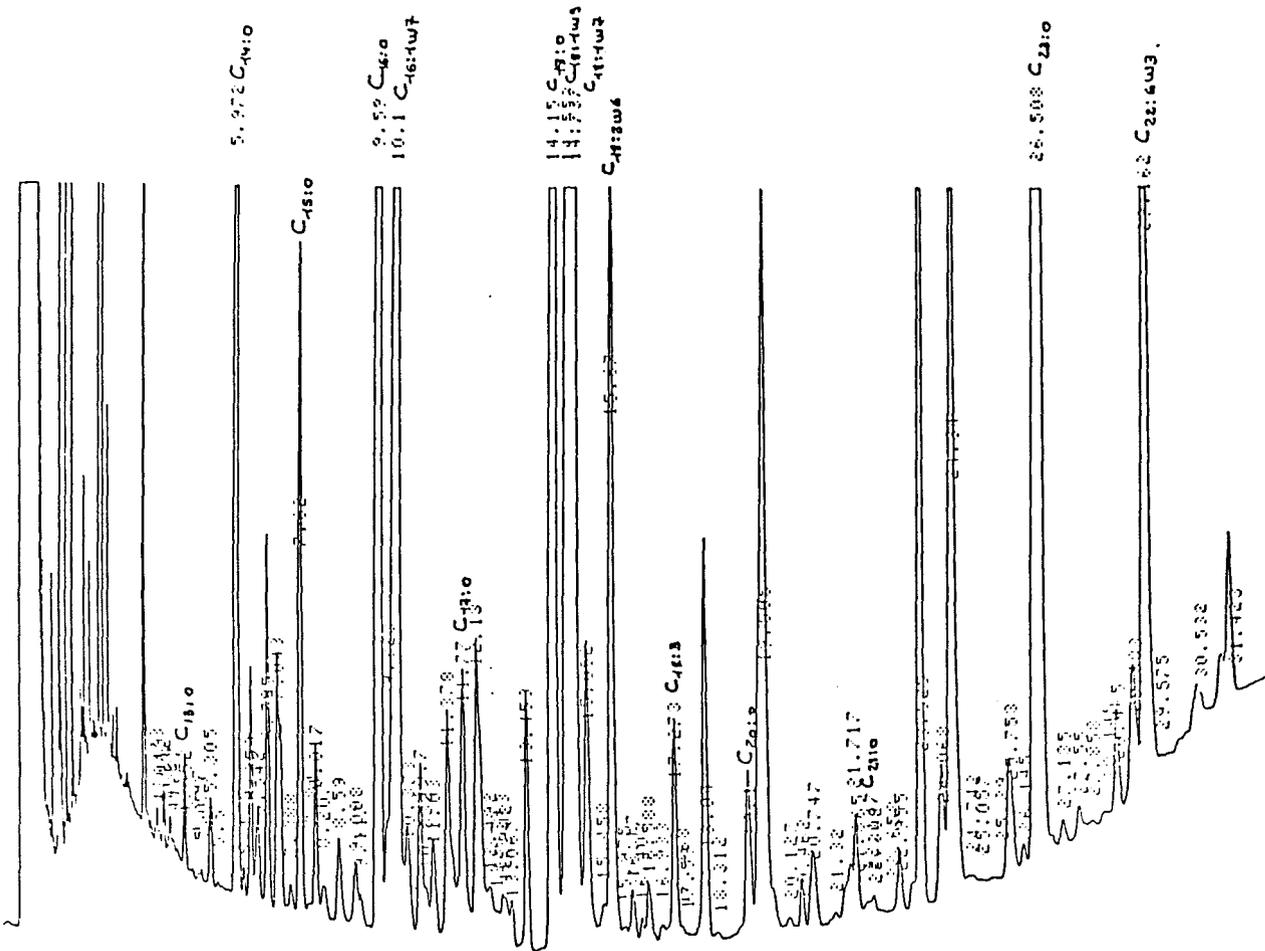


Figure II, 4: Chromatogramme d'acides gras obtenu par chromatographie phase gaz après pré-séparation par HPLC. Les acides gras analysés vont d'une chaîne carbonée à 13 atomes de carbone à une chaîne carbonée à 23 atomes de carbone.

Si quelques acides gras sont communément rencontrés chez tous les organismes vivants, comme par exemple l'acide palmitique $C_{16:0}$, d'autres sont spécifiques soit des bactéries soit de certaines algues planctoniques. C'est ainsi que l'acide vaccénique $C_{18:1w7}$ et certains composés possédant 15 à 17 atomes de carbone (composés iso et antéiso) sont synthétisés par les bactéries. Les acides gras, polyinsaturés à 18 atomes de carbone, sont plus particulièrement synthétisés par les algues planctoniques telles que les chlorophycées et les cyanophycées, tandis que ceux à 20 atomes de carbone le sont par les diatomées. La figure (II, 4) représente un chromatogramme des acides gras analysés par le protocole mis au point au laboratoire.

Il apparaît ainsi que l'identification des acides gras est primordiale pour évaluer l'importance relative des différentes sources de matière organique dans le milieu naturel. Un protocole d'analyse des acides gras a été mis au point au laboratoire de Chimie Analytique et Marine. Il repose sur une extraction de ces acides par le chloroforme, suivie d'une préséparation par chromatographie liquide haute pression (Varian modèle 9010) et d'une analyse par chromatographie phase gaz (Hewlett-Packard modèle 5890 série II) (Labyt, 1992). Les acides gras identifiés vont du $C_{13:0}$ (13 atomes de carbone) au $C_{24:0}$ (24 atomes de carbone). Les quatre composés principaux sont:

- 2 espèces saturées ($C_{16:0}$ et $C_{18:0}$)
- 2 espèces monoinsaturées ($C_{16:1w7}$ et $C_{18:1w9}$).

b) La matière organique particulière

L'installation récente d'un analyseur élémentaire de type CHN (LECO modèle CHNS- 932) a permis de s'attaquer au problème de la matière organique particulière.

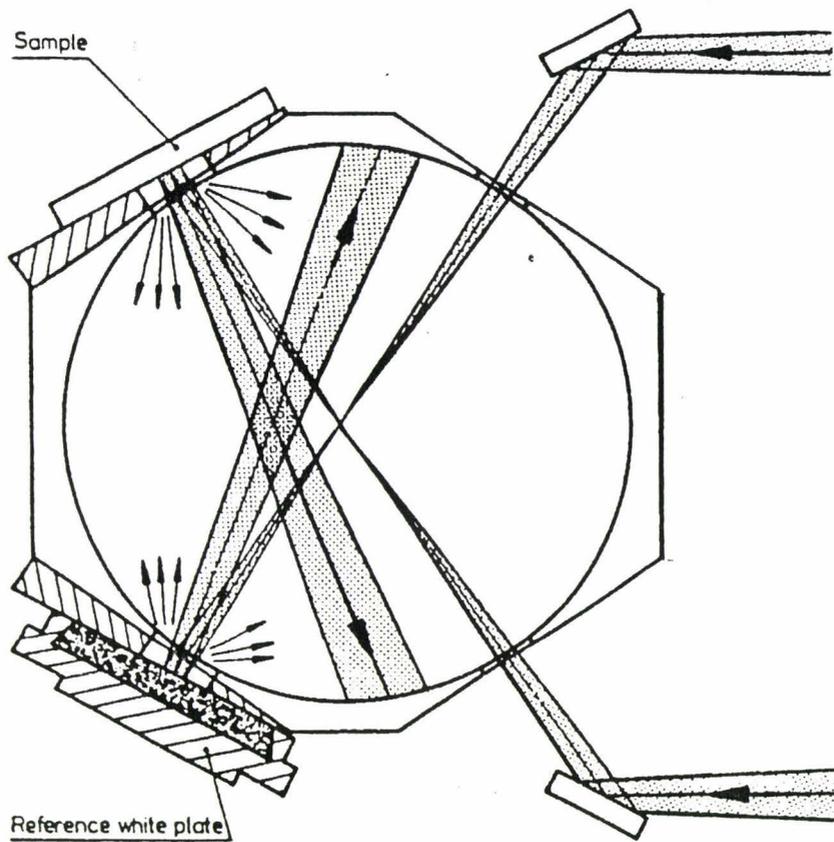


Figure II, 5: Schématisation du principe de réflexion diffuse utilisée dans une sphère d'intégration en spectrométrie UV-visible.

Une autre approche, par spectrométrie UV-visible, a été également effectuée. Il s'agit d'étudier les particules par réflexion diffuse (Spectromètre KONTRON 830 équipé d'une sphère d'intégration). Le principe de la sphère d'intégration est représenté figure (II, 5). Il est d'usage d'utiliser le sulfate de baryum comme référence.

Ces appareils ont été récemment acquis par le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille par un financement provenant du projet DYSCOP. Le programme DYSCOP (DYnamique du Système COtier de Pas-de-Calais) est un programme régional dont le but principal est de mieux connaître le régime hydrodynamique du littoral Nord - Pas-de-Calais.

Bibliographie

Akagi T., Fuwa K. et Haraguchi H., 1985. Simultaneous multi-element determination of trace metals in seawater by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation with gallium. *Analytica Chimica Acta*, **177**, 139 - 151.

Akagi T., Fuwa K. et Haraguchi H., 1989. Gallium coprecipitation associated with magnesium for preconcentration of trace metals in seawater. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3823 - 3827.

Aminot A. et Kerouel R., 1990. Improvement of a commercial continuous flow method for the determination of dissolved organic carbon in fresh water and seawater. *Analisis*, **18**, 289 - 295.

Ayscough P.B., 1967. Electron spin resonance in Chemistry. Methuen&Co LTD, London, 451 p.

Burgess B.A., Chasteen N.D. et Gaudette H.E., 1975. Electron paramagnetic resonance spectroscopy: a suggested approach to trace metal analysis in marine environments. *Environ. Geol.*, **1**, 171 - 180.

Byrne R.H., Van der Weijden C.H., Kester D.R. et Zuehlke R.W., 1983. Evaluation of the CuCl^+ stability constant and molar absorptivity in aqueous media. *J. Sol. Chem.*, **12**, 581 - 595.

Cabon J.Y., Le Bihan A. et Courtot-Coupez J., 1986. Effets du platine sur les conditions d'atomisation de différents éléments métalliques en spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. *Anal. Letters*, **19**, 267 - 281.

Cabon J.Y., Le Bihan A., 1987. La matrice eau de mer et le signal du cuivre en spectrométrie d'absorption atomique sans flamme: étude de l'influence des principaux composants. *Analytica Chimica Acta*, **198**, 87 - 103.

Cabon J.Y., Le Bihan A., 1987. La matrice eau de mer et le signal du cuivre en spectrométrie d'absorption atomique sans flamme: proposition d'un schéma explicatif des phénomènes observés pour une eau de mer. *Analytica Chimica Acta*, **198**, 103 - 111.

Calvert S., Murkherjee S. et Morris R.J., 1983. Trace metal in fulvic and humic acids from modern organic-rich sediments. *Oceanologica Acta*, **8**, 2, 167 - 173.

Carroll J., Miller N.J., Harnly J.M., O'Harver T.C. et Littlejohn D., 1992. Comparison of sodium chloride and magnesium chloride interferences in continuum source atomic absorption spectrometry with wall, platform and probe electrothermal atomization. *Journal of analytical atomic spectrometry*, **7**, 533 - 538.

Danielsson L.G., Magnusson B. et Westerlund S., 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in seawater by atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization. *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47 - 57.

Dupont V., 1990. Le vanadium en Mer du Nord: analyse apports et répartition. Thèse de doctorat en Chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Fischer J.C., Ouddane B., Douez C. et Wartel M., 1990. Sur la spéciation des métaux lourds dans les eaux naturelles. *Océanis*, **16**, 4, 350 - 311.

Gupta S.K. et Chen K.Y., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters*, **10**, 129 - 158.

Hoening M. et De Kersabiec A.M., 1989. L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Masson, Paris, 296 p.

Hoening M., 1991. Evaluation des méthodes de spectroscopie atomique et de leur application à l'analyse minérale des matrices complexes. Habilitation à diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Hoening M., Van Hoeyweghien P. et De Kersabiec A.M., 1988. Plateforme et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique: Dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser l'analyse des éléments traces dans des matrices complexes ? *Analisis*, **16**, 18 - 26.

Janzen E.B., 1972. Electron spin resonance. *Anal. Chem.*, **44**, 113R - 121R.

Johnson C.A., 1986. The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: *the adsorption*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2433 - 2438.

Jouanneau J.M., Latouche C. et Pautrizel F., 1983. Analyse critique des extractions séquentielles à travers l'étude de quelques constituants des résidus d'attaque. *Environmental Technology Letters*, **4**, 509 - 514.

Kersten M. et Forstner U., 1985. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. INWPRC/NERC Conf. Est. Coast. Poll, Plymouth, G-B.

Kingston H.M., Barnes I.L., Brady T.J. and Rains T.C., 1978. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **50**, 2064 - 2070.

L'vov B.V., 1978. Electrothermal atomisation: the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta*, **33B**, 153 - 193.

Labyt J.L., 1992. Comportement de la matière organique en milieu côtier: étude chromatographique des acides gras dans le port de Boulogne-sur-Mer. D.E.A. de Spectrochimie, Université des Sciences et technologies de Lille.

Mc Bride M.B., Pinnavaia Y.J. et Mortland M.M., 1975. Electron spin relaxation and the mobility of manganese exchange ions in smectites. *American Mineralogists*, **60**, 66 - 72.

Meguellati N., 1982. Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constructives des sédiments. Thèse 3ème cycle, Université de Pau et Pays de l'Adour.

Menzel D.W. et Vaccaro R.F., 1964. the measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. *Limnology and Oceanography*, **9**, 138 - 142.

Millward G.E. et Moore R.M., 1982. The adsorption of Cu, Mn and Zn, by Iron Oxyhydroxide in model estuarine solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 919 - 926.

Morris A.W. et Bale A.J., 1982. The dynamics of estuarine manganese distributions. *Nature*, **274**, 318 - 319.

Nowogrocki G., Canonne J. et Wozniak M., 1976. Exploitation générale des neutralisations de mélanges de protolytes. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1-2**, 5.

Ouddane B., Proix N., Fischer J.C. et Wartel M., 1988. Dosage du carbone inorganique dans l'eau de mer. *J. Rech. Océan.*, **13**, 69 - 72.

Proix N., 1989. Les métaux lourds dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer. Thèse doctorat en Chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Rasmussen L., 1981. Determination of trace metals in seawater by Chelex-100 or solvent extraction techniques and atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **125**, 117 - 130.

Riley J.P. and Taylor D., 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analysis use in conjunction with atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479 - 485.

Rubinstein M., Baram A. et Luz Z., 1971. Electronic and nuclear relaxation in solutions of transition metal ions with $S=5/2$. *Mol. Phys.*, **20**, 67.

Salomons W. et Mook W.G., 1977. Trace metal concentration in estuarine sediments: mobilisation mixing or precipitation. *Neth. J. Sea Res.*, **11**, 119 - 129.

Skiker M., 1989. Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat en chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Statham P.J., 1985. The determination of dissolved manganese and cadmium in seawater at low nmol l⁻¹ concentration by chelation and extraction followed by electrothermal atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem. Acta*, **169**, 149 - 159.

Stover R.C., Sommers L.E. et Silveira D.J., 1976. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**, 2165 - 2175.

Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A. et Russel D.S., 1980. Determination of iron, manganese and zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, **51**, 2364.

Sugimura Y. et Suzuki Y., 1988. A high temperature catalytic oxydation method for the determination of non volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, **24**, 105 - 131.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844 - 851.

Thoumelin G., 1988. Décomposition de la matière organique dans les eaux de mer côtières: étude en laboratoire de la biodégradation d'effluents urbains. Thèse de doctorat de Chimie, Université de Bretagne Occidentale, Faculté des Sciences et Techniques.

Thoumelin G., Marty Y., Le Corre P. et Aminot A., 1990. Etude en laboratoire de la dégradation de la matière organique en eaux estuariennes et côtières: variation en stérols. *Oceanologica Acta*, **13**, 1, 53 - 60.

Toyota Y., Okabe S., Kanamori S. et Kitano Y., 1982. The determination of Mn, Fe, Ni, Cu et Zn in seawater by atomic absorption spectrometry after coprecipitation with lanthanum hydroxyde. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, **38**, 357 - 361.

Unesco, 1981. Background papers and supporting data on the practical salinity scale 1978. *Unesco technical papers in marine science*, N°37.

Weibust G. et Langmyhr F.J., 1981. Thermal stabilization of inorganic and inorganically bound tellurium for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **122**, 23 - 29.

Welz B., Schlemmer G. et Jayateerth R.M., 1992. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry: determination of mercury in environmental standard reference materials. *J. Anal. Atom. Spectr.*, **7**, 499 - 509.

Yang Peng-yuan, Ni Zhe-ming , Zhuang Zhi-xia, Xu Fu-chun et Jiang An-bei, 1992. Study of palladium-analyte binary system in the graphite furnace by surface analytical techniques. *J. Anal. Atom. Spectr.*, **7**, 515 - 519.

Yin Fang, Gan Wuer et Wei Fushen, 1985. Zeeman effect electrothermal atomic absorption of arsenic with platinum as a matrix modifier. *Anal. Letters*, **18**, 1245 - 1250.

CHAPITRE III
MODELISATION DE LA DISPERSION

A) Modélisation des courants marins

En hydrodynamique, un modèle mathématique est une séquence de calcul résolvant les équations qui décrivent le mouvement du fluide marin et des constituants dissous qu'il contient (Mauvais, 1991).

Les deux principes fondamentaux qui expriment le comportement dynamique d'un fluide sont bien connus (Salomon et Lazure, 1988):

- loi de conservation de la masse
- loi de conservation de la quantité de mouvement.

Ces deux lois associées à d'autres hypothèses théoriques (Thouvenin et Salomon, 1984) telles que:

- l'incompressibilité du liquide
- l'approximation hydrostatique
- l'analogie de Boussinesq

permettent d'obtenir le système d'équations générales de l'hydrodynamique côtière connu sous le nom de système de Navier-Stokes. En intégrant les équations sur la verticale (suivant la colonne d'eau), on obtient le système de Saint-Venant (Salomon et Lazure, 1988)

$$\frac{\partial U}{\partial t} - fV + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} + g \frac{\partial \xi}{\partial x} + gU \frac{\sqrt{U^2 + V^2}}{kH^{1/3}} - n_{xx} \frac{\partial U}{\partial x^2} - n_{xy} \frac{\partial U}{\partial y^2} + \frac{T_0}{R_0 H} - \frac{1}{R_0} \frac{\partial Pa}{\partial x} + \frac{agH}{2} \frac{\partial S}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + fU + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} + g \frac{\partial \xi}{\partial y} + gV \frac{\sqrt{U^2 + V^2}}{kH^{1/3}} - n_{yx} \frac{\partial V}{\partial x^2} - n_{yy} \frac{\partial V}{\partial y^2} + \frac{T_0}{R_0 H} - \frac{1}{R_0} \frac{\partial Pa}{\partial y} + \frac{agH}{2} \frac{\partial S}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial(HU)}{\partial x} + \frac{\partial(HV)}{\partial y} = 0$$

avec:

- (U, V) : composantes de la vitesse
- f : paramètre de Coriolis
- ξ : cote de la surface libre
- H : hauteur d'eau
- k : coefficient de Strikler
- n : composante du tenseur de cisaillement horizontal
- R_0 : masse volumique
- T_0 : cisaillement exercé par le vent
- Pa : pression atmosphérique
- S : salinité

Une méthode originale de résolution numérique de ce système d'équations a été développée par J.C.Salomon. Ce modèle numérique résout les équations non linéaires selon un schéma en différences finies implicites aux directions alternées (A.D.I.). Largement décrite (Salomon et Le Hir, 1981) et fréquemment utilisée (Mariette et al, 1982; Salomon *et al.*, 1986 ; Orbi et Salomon, 1988; Salomon et Breton, 1990), la procédure de calcul génère des champs de courants instantanés suivant une discrétisation spatiale définie. L' Ifremer et la région Nord - Pas-de-Calais (1989) ont choisi trois emprises géographiques de type gigogne avec une discrétisation temporelle de 12 minutes tout au long du cycle de marée. Il a été jugé intéressant de faire intervenir le vent en plus de la marée et deux coefficients de marée.

Cette étude se compose, finalement, de trois emprises géographiques de type gigogne soient:

- la Manche orientale, maille carrée de 1856 mètres, appelée "modèle général", latitude 49°39'26" Nord - 51°21'32" Nord, longitude 00°09'12" Est - 03°01'13" Est

- le littoral du Nord - Pas-de-Calais, maille carrée de 500 mètres,

appelée "modèle régional", latitude 50°09'49" Nord - 51°10'02" Nord, longitude 01°09'59" Est - 02°40'18" Est

- Le port de Boulogne-sur-Mer, maille carrée de 50,3 mètres, appelée "modèle local", latitude 50°43'08" Nord - 50°45'12" Nord, longitude 01°33'51" Est - 01°36'05" Est

et pour mieux s'approcher de la réalité, s'y ajoutent le vent et la marée:

- vive eau (95) et morte eau (45)
- vent de Sud-Ouest (25 noeuds), Nord-Est (25 noeuds) et vent nul

La base de données est donc composée de 18 fichiers représentant chacun une condition de marée, une condition de vent et une emprise géographique différentes. La base de données fournit les composantes suivant les deux axes longitude-latitude (modèle bidimensionnel) de la vitesse aux noeuds des mailles. Ces fichiers ont des tailles mémoires très différentes les unes des autres. Ainsi les plus petits occupent une place mémoire d'environ 2,5 Méga-octets (modèle local du port de Boulogne-sur-Mer) alors que les plus grands atteignent une capacité de 30 Méga-octets (modèle régional ou littoral du Nord - Pas-de-Calais). L'implantation sur un micro-ordinateur de la famille des PC nécessite une compression des données. La séquence de calcul employée permet une réduction de la taille mémoire de la base de données jusqu' à 80 %, ce qui permet de placer les fichiers dans un ou deux disques virtuels, d'accès plus rapide, et d'économiser le disque dur du micro-ordinateur.

B) Utilisation de la base de données

Plusieurs utilisations, directes ou par l'intermédiaire d'un traitement mathématique, de la base de données peuvent être faites:

1) Représentation des vecteurs de la base de données

Une utilisation simple de la base de données consiste en la représentation des

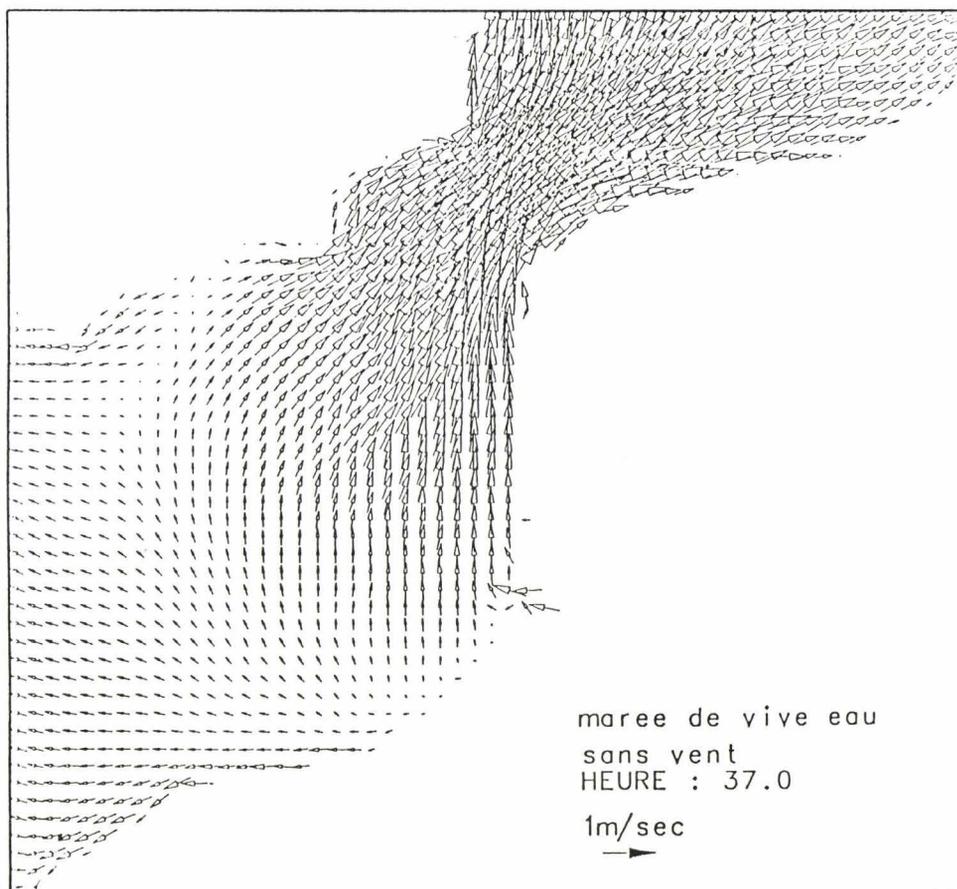


Figure III, 1: Représentation d'un champ de courants instantanés parmi les 62 disponibles (un champ toutes les 12 mn pendant le cycle de marée de 12 h 24 mn) pour l'emprise géographique de la Manche orientale. La discrétisation spatiale est de 1856 mètres. Un vecteur sur quatre est représenté sur la figure. (D'après la convention IFREMER Région Nord - Pas-de-Calais 89 35 00 60)

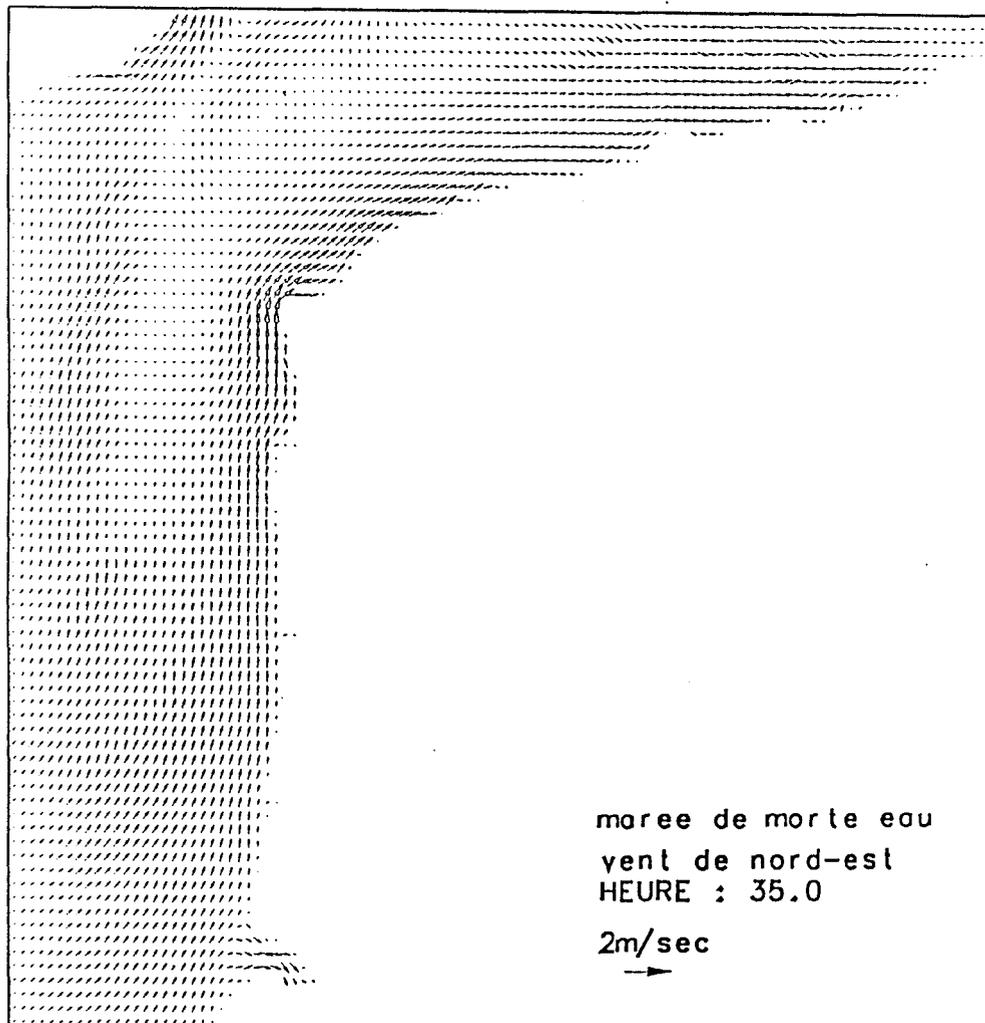


Figure III, 2: Représentation d'un champ de courants instantanés parmi les 62 disponibles (un champ toutes les 12 mn pendant le cycle de marée de 12 h 24 mn) pour l'emprise géographique de la Région Nord - Pas-de-Calais. La discrétisation spatiale est de 500 mètres. Un vecteur sur quatre est représenté sur la figure. (D'après la convention IFREMER Région Nord - Pas-de-Calais 89 35 00 60)

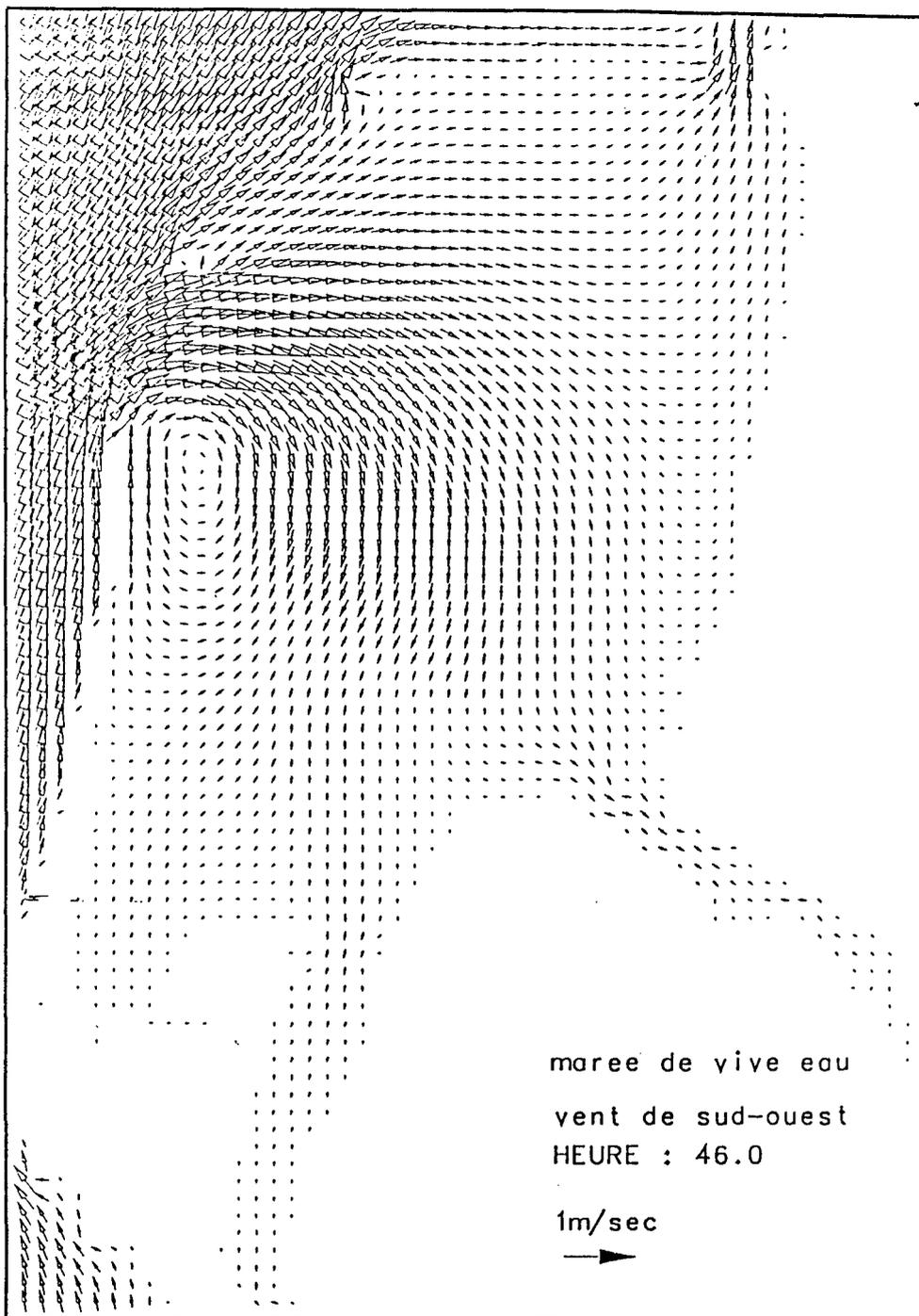


Figure III, 3: Représentation d'un champ de courants instantanés parmi les 62 disponibles (un champ toutes les 12 mn pendant le cycle de marée de 12 h 24 mn) pour l'emprise géographique du Port de Boulogne-sur-Mer. La discrétisation spatiale est de 50,3 mètres (D'après la convention IFREMER Région Nord - Pas-de-Calais 89 35 00 60).

champs de courants instantanés, c'est à dire qu'on visualise, à chaque noeud de la maille et à un instant donné, la direction et le module du vecteur vitesse au moyen d'un vecteur dont le module est proportionnel à celui de la vitesse (figures (III, 1), (III, 2) et (III, 3)). La représentation des champs de courants instantanés heure par heure nous montre l'hydrodynamisme particulier de la zone portuaire. Celui-ci est induit en raison, tout au moins en partie, des ouvrages d'art construits sur cette zone: digues, caisson, quais, jetées, etc..

2) Comparaison de la base de données avec des enregistrements de courantomètres

Nous allons confronter les résultats du modèle mathématique avec les enregistrements de courantomètres mouillés. Cependant, il faut préciser que :

- les enregistrements représentent le courant à la hauteur d'eau où est placé le courantomètre
- les courantomètres peuvent être perturbés par le vent et la houle. Nihoul (1987) spécifie que les courantomètres ANDERAA à rotor Savonius surestiment les vitesses mesurées près de la surface
- les courantomètres ne doivent pas être situés trop près d'ouvrages (digue, quai, jetée, etc.)
- le trafic portuaire étant intense, le mouvement des bateaux peut générer des parasites.

Le service maritime de Boulogne et de Calais (1986) a programmé une campagne de mesure de courant dans le port de Boulogne du 16 septembre au 16 octobre 1986. Les courantomètres utilisés sont de type ANDERAA RCM4 et réglés pour relever les courants de subsurface. La mesure de la vitesse du courant correspond à la vitesse moyenne observée sur une période de 10 minutes. Deux points ont été choisis pour cette comparaison: le premier est situé à l'entrée du port

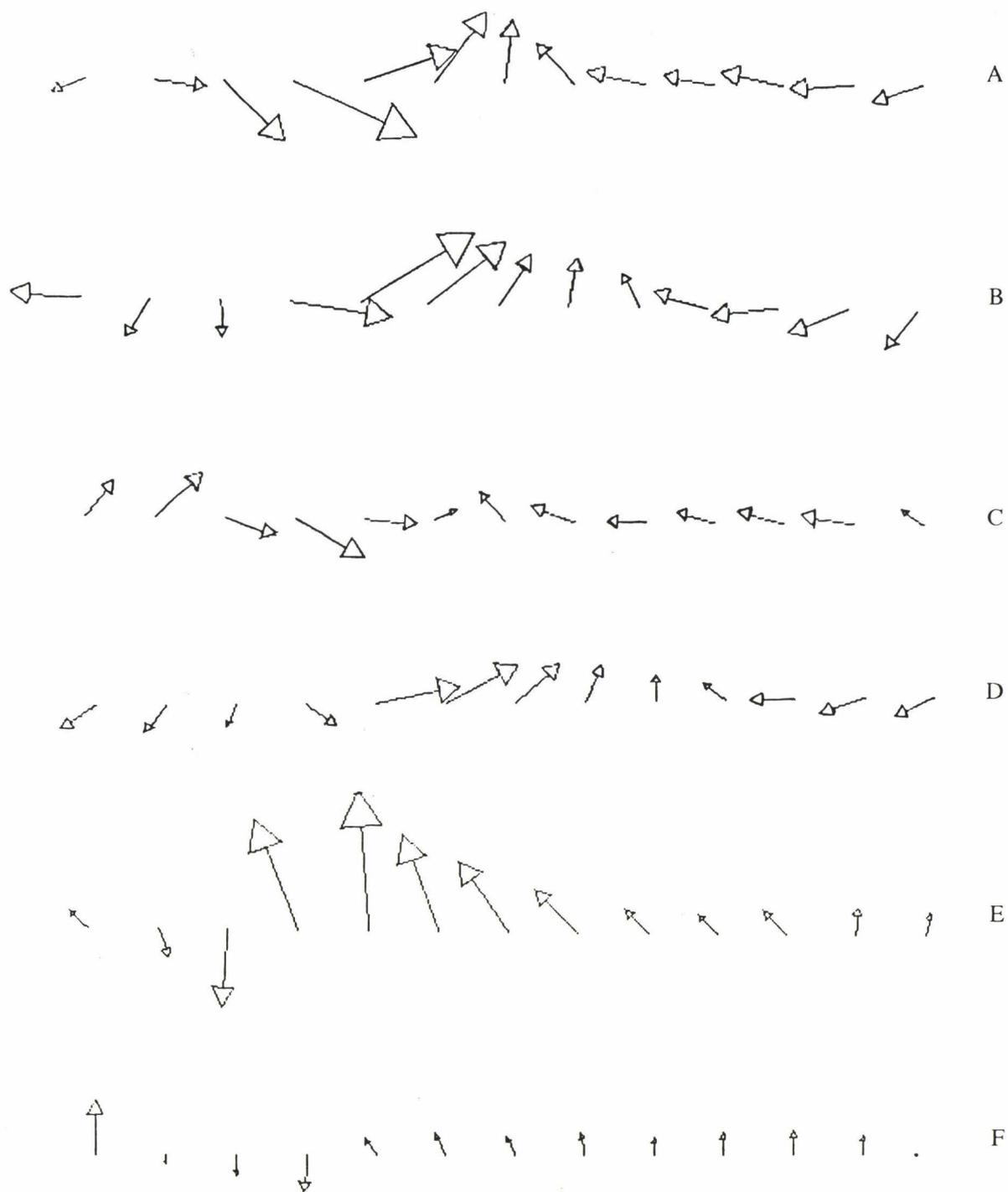


Figure III, 4: Comparaison entre les enregistrements de courantomètres mouillés dans la rade du port de Boulogne-sur-Mer (campagne du 16/09/86 au 16/10/86 effectuée par le service maritime de Boulogne et de Calais) et les vecteurs calculés par le modèle mathématique de J.C.Salomon (IFREMER). La période représentée va de PM-6 à PM+6, un vecteur est schématisé toutes les heures.

- A: Caisson, Vive eau, sans vent (courantomètre)
- B: Caisson, Vive eau, sans vent (modèle)
- C: Caisson, Morte eau, sans vent (courantomètre)
- D: Caisson, Morte eau, sans vent (modèle)
- E: Digue Carnot, Vive eau, sans vent (courantomètre)
- F: Digue Carnot, Vive eau, sans vent (modèle).

(proche du caisson) et le second est proche de la digue Carnot. La figure (III, 4) montre la direction des courants réels et calculés. Ils ont été normalisés par rapport à un vecteur vitesse de 60 cm/s. On constate une bonne corrélation entre le calcul et la réalité pour ce qui est de la direction. En revanche, les modules des vecteurs calculés sont moins élevés que les modules des vecteurs réels. Cela peut s'expliquer par le fait que les vecteurs calculés sont intégrés sur la hauteur d'eau et donc tiennent compte des courants de fond où le frottement est plus important.

3) Calculs de trajectoires

A partir directement de la base de donnée fournie par l'IFREMER et calculée par Salomon, il est possible de simuler la trajectoire d'une masse d'eau. Celle-ci, du fait des hypothèses requises dans le calcul de la modélisation mathématique, aura un déplacement "moyen" (vitesse intégrée sur la colonne d'eau). On ne pourra pas, hélas, comparer ce déplacement à celui d'un flotteur qui est fort sensible à la vitesse et à la direction du vent (déplacement suivant les eaux de surface).

4) Calcul des résiduels

Une autre démarche consiste, grâce à une procédure de calcul, à représenter les résiduels des courants marins. Cette méthode, décrite ci-dessous, permet de faire une synthèse des 62 représentations des champs de courants instantanés, pour un fichier donné (correspondant à une condition de marée, de vent et une emprise géographique).

La marée n'étant pas un phénomène alternatif de moyenne nulle, le courant généré par celle-ci n'est pas symétrique. On peut le décomposer en un terme périodique et un terme apériodique, appelé résiduel. Deux approches différentes peuvent être faites au sujet de ces résiduels. La première consiste à se placer à un point fixe et à calculer la moyenne des vitesses en ce point: c'est ce que l'on nomme

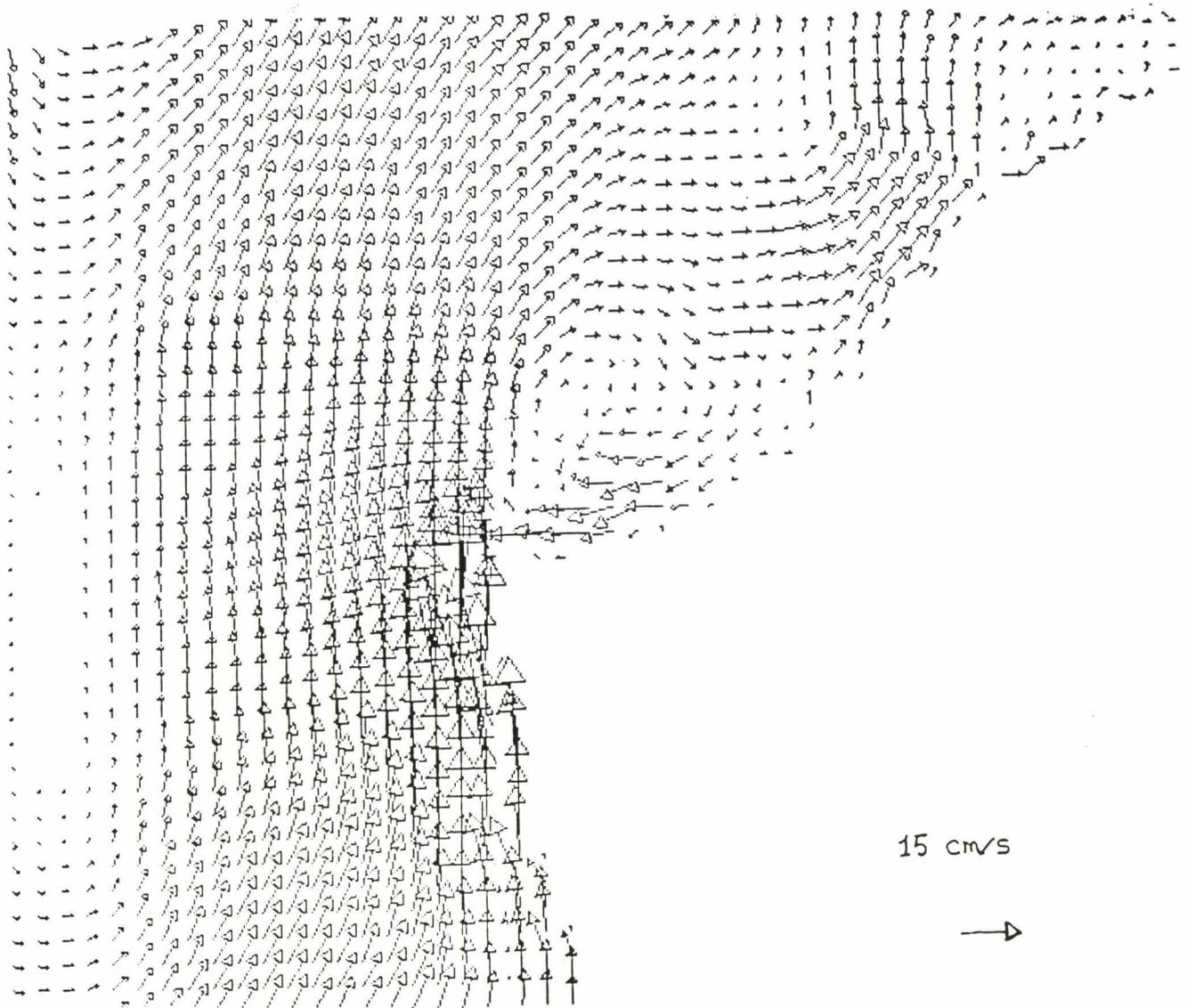


Figure III. 5: Représentation des résiduels eulériens (calculés à partir du modèle régional de mailles carrées de 500 mètres) pour les conditions de vive eau, sans vent sur la zone du cap Gris-Nez.

résiduels eulériens, déplacements moyens pendant le cycle de marée (Mauvais et al., 1989).

$$\vec{U}_{\text{eulérien}} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \vec{U} dt$$

où:

- T est la période de marée
- U la vitesse du courant au point fixe

Ceux-ci permettent de mettre en évidence les structures hydrodynamiques engendrées par la morphologie du lieu (cap, île, détroit, ...) et de comparer les vitesses données par un modèle avec des relevés fournis par des courantomètres (Le Prouvost et Fornerino M., 1984), cependant ils n'ont aucune réalité physique. Le calcul des résiduels eulériens s'est effectué sur la zone du cap Gris-Nez (figure III, 5). On voit nettement le tourbillon anticyclonique dont le centre se situe après le cap, dans la baie de Wissant. On peut remarquer l'accélération des courants au fur et à mesure qu'on s'approche du détroit.

Si, maintenant, on veut décrire le mouvement à long terme des masses d'eau, il est nécessaire de calculer les résiduels lagrangiens : distance entre le point de départ et le point d'arrivée d'une trajectoire pendant un cycle de marée (figure III, 6)).

$$\text{déplacement}_{\text{lagrangien}}(t_0) = \int_{t_0}^{t_0+T} V dt$$

où:

- T est la période de marée
- V la vitesse instantanée de la masse d'eau

Ce résiduel a une réalité physique puisque l'on suit une masse d'eau tout au long du parcours. Néanmoins, il présente un inconvénient majeur: il existe une infinité de trajectoires suivant l'instant de départ considéré. Orbi et Salomon (1988) ont défini une méthode astucieuse pour obtenir un champ unique de vitesses lagrangiennes, quel que soit l'instant de départ: le résiduel lagrangien sera placé, non

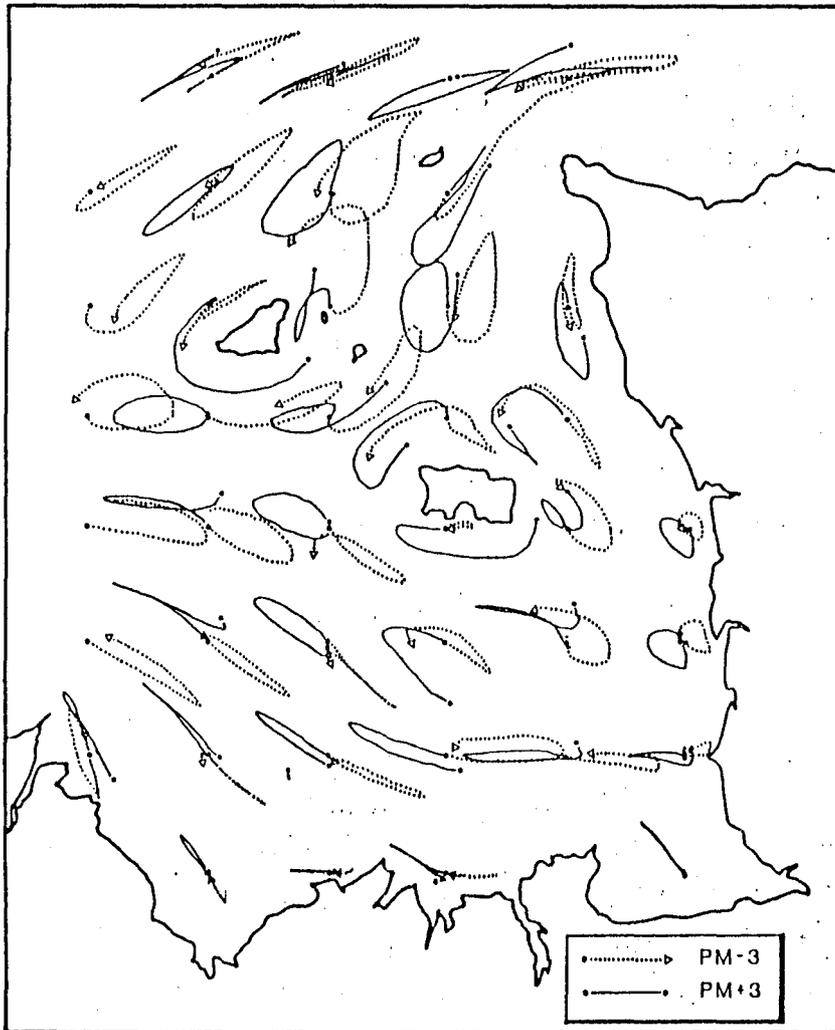


Figure III. 6: Trajectoires de particules fictives au cours d'un cycle de marée. Deux instants de lâcher ont été sélectionnés: PM-3 heures (en trait pointillé) et PM+3 heures (en trait plein). La condition de marée est vive eau (coefficient 93). (d'après Orbi et Salomon, 1988)

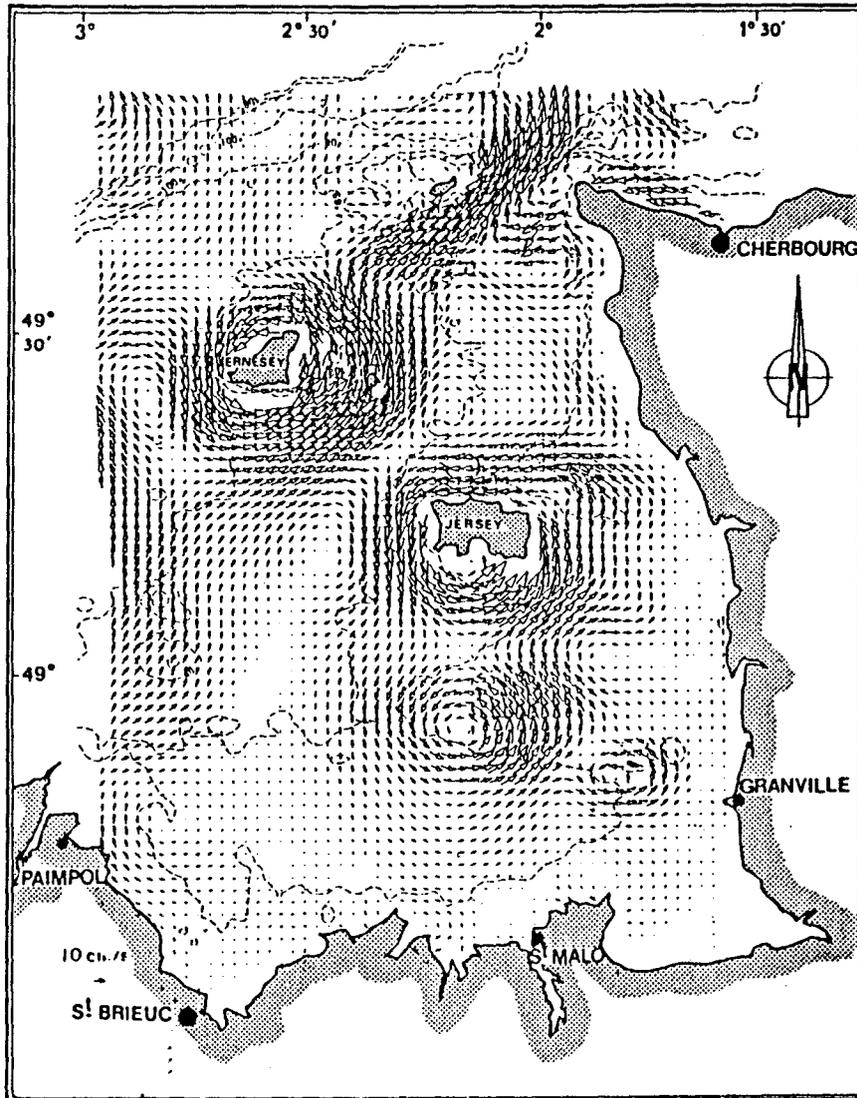


Figure III, 7: Représentation de la circulation résiduelle lagrangienne en coordonnées barycentriques pour le golfe Normand-Breton pour une condition de vive eau (coefficient 93). (d'après Orbi et Salomon, 1988)

plus sur le noeud de la maille (point de départ de la trajectoire), mais au barycentre du chemin parcouru. Un programme de recentrage des vecteurs aux noeuds des mailles permet une lecture et une utilisation plus aisées. La figure (III, 7) nous donne une visualisation des résiduels lagrangiens en coordonnées barycentriques dans le golfe normand-breton.

5) Etude de la puissance dissipée

Il est aussi possible d'étudier le paramètre A, qui est proportionnel à la puissance dissipée par frottement sur le fond, ramenée à l'unité de volume, défini par:

$$A = \frac{1}{T} \int U^3 / H dt$$

où:

- T est la période de marée
- U la vitesse des courants
- H la hauteur d'eau.

Le paramètre A indique également la puissance dissipée de la turbulence par unité de volume. Cette quantité exprime la possibilité de mélange des masses d'eau (Jegou et Salomon, 1991). En effet, plus la turbulence, qui croît avec le module de la vitesse du courant marin au point considéré, est forte plus il y a mélange des eaux de surface avec les eaux froides du fond. En revanche, si la turbulence est moindre, le réchauffement des eaux de surface est plus important. La comparaison avec des images satellitaires de températures des eaux de surface devient tout a fait réalisable. De plus, ce paramètre A pourrait nous indiquer si dans la zone concernée il existe une stratification thermique.

La représentation du paramètre de traction sur le fond U^2 , où U est la vitesse

peut aussi indiquer les endroits qui ont un hydrodynamisme réduit, voire nul. Celui-ci induit une accentuation de la sédimentation et de l'envasement. L'étude de ce paramètre devient tout à fait intéressant pour les zones portuaires en ce qui concerne la localisation des lieux de dragage.

Enfin, il est possible de simuler, à l'aide de la base de données courantologiques, la dispersion d'un polluant dissous dans le milieu marin.

C) Modélisation de la dispersion

1) Théorie

Résoudre l'équation de diffusion est certes la technique la plus rigoureuse pour simuler la dispersion d'un constituant dissous. L'équation générale de l'advection-diffusion en deux dimensions est alors la suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right)$$

avec:

C : la valeur moyenne de la concentration en profondeur

U, V : composantes de la vitesse intégrée sur la verticale

K_x, K_y : les coefficients de diffusion suivant Ox et Oy

Cependant, la résolution de cette équation nécessite l'utilisation de méthodes aux différences finies et éléments finis qui peuvent entraîner des risques d'instabilité et de dispersion numériques. De plus, elles entraînent des contraintes sur les pas de temps et d'espace qui induisent des temps de calculs élevés (M. Allen, 1982; Leahy, 1990). Cette technique, en 1989, présentait un inconvénient majeur: l'investissement dans un équipement informatique lourd (type station de travail, au minimum) et devait être réservée pour des simulations à moyen et long termes.

Une solution alternative consiste à employer la méthode des traceurs dont le

pionnier en océanographie côtière est Maier-Reimer (1973). Dans ce cas, la programmation pourra s'effectuer sur un matériel informatique plus léger et surtout plus banal: le micro-ordinateur (PC).

En 1973, Maier-Reimer a développé le travail réalisé par Sullivan (1971). Le principe de cette méthode est de considérer la masse d'eau comme un ensemble fini de particules. De ce fait, le rejet est lui-même un groupe de particules. Ainsi, le mouvement de particules distinctes dans un champ de vitesse est exactement ce qu'est la dispersion en nature. Concrètement, la résolution de l'équation d'advection-dispersion est réalisée en deux étapes:

- l'une d'advection à partir des vitesses calculées à l'aide d'un modèle hydrodynamique bidimensionnel, c'est à dire que la vitesse a été intégrée sur la colonne d'eau

- l'autre de diffusion turbulente.

Du point de vue pratique, la particule (qui n'a aucune réalité physique) va se déplacer suivant deux vecteurs vitesse, c'est à dire:

- un déplacement advectif calculé à partir du vecteur vitesse du courant marin (tiré de la base de données)

- un déplacement de nature aléatoire qui simule la dispersion.

La dispersion est décrite comme la probabilité pour qu'une particule se déplace d'une certaine distance durant un pas de temps. De ce fait, le déplacement aléatoire est choisi à partir d'une distribution statistique (Bugliarello et Jackson, 1964). On distingue deux procédures de calcul des vitesses de dispersion qui diffèrent par la distribution statistique utilisée.

a) Couplage concept d'Elder - distribution normale

Ce couplage a été récemment utilisé par Jozsa (1989). Cet auteur se réfère aux

travaux d'Elder qui préconise que les coefficients de dispersion longitudinale et transversale soient linéairement proportionnels à la vitesse de cisaillement local et à la profondeur d'eau, ce qui se traduit par:

$$Dispersion_{longitudinale} = 6 \times h \times U^*$$

$$Dispersion_{transversale} = 1,5 \times h \times U^*$$

$$U^* = \sqrt{g} \frac{U_1}{C'}$$

$$U_1 = \sqrt{U^2 + V^2}$$

où:

- U_1 et U^* sont respectivement la vitesse longitudinale et la vitesse de cisaillement de l'écoulement

- g l'accélération de la pesanteur

- C' le coefficient de Chézy.

D_1 et D_t sont les coefficients de diffusion turbulente dans le repère local lié à l'écoulement. Dans ce cas, les vitesses dispersives U'_1 et U'_t sont équivalentes à:

$$U'_1 = r_1 \sqrt{2D_1 / \Delta t}$$

$$U'_t = r_2 \sqrt{2D_t / \Delta t}$$

où r_1 et r_2 sont des nombres aléatoires distribués normalement avec une moyenne nulle et un écart-type égal à 1.

Si l'on veut avoir les valeurs de ces vitesses dans notre repère, il faut déterminer l'angle existant entre le sens de l'écoulement et l'axe Ox, soit:

$$\theta = \arctg\left(\frac{V}{U}\right)$$

alors, on peut définir les vitesses de dispersion u' et v' respectivement suivant Ox et Oy:

$$u' = U'_1 \cos \theta - U'_t \sin \theta$$

$$v' = U'_1 \sin \theta + U'_t \cos \theta$$

Ces vitesses seront ensuite multipliées par le pas de temps calcul pour donner le déplacement dû à la diffusion turbulente.

b) Couplage concept de largeur de bande-distribution uniforme

Ce couplage est le plus largement utilisé dans la méthode des traceurs, plus connue sous le nom anglais de "random-walk" (Maier-Reimer, 1973; Bork et Maier-Reimer, 1978; Maier-Reimer et Sündermann, 1982; Krohn et Duwe, 1986; Van Dam, 1986; Van Pagee et al, 1986; Hainbucher et al, 1987; Hunter, 1987; Venkathesh, 1988; Bakonyi et Jozsa, 1988; Pfeiffer et al, 1988; Al Rabeh et al, 1989; Venkatesh et al, 1990). C'est celui que nous utiliserons dans notre modélisation du déplacement des masses d'eau et que nous allons développer maintenant.

La subtilité de la méthode des traceurs est de décomposer le déplacement de la masse d'eau en deux déplacements distincts. Le premier est effectué sous l'action des courants marins, courants marins générés par la marée et le vent. Ce terme de transport est aussi appelé advection que nous expliciterons ci-dessous. Le second correspond au déplacement dû à la diffusion, celui-là sera traité ultérieurement.

Pour mémoire, la base de données que nous utilisons est composée des vecteurs vitesses instantanées suivant des discrétisations spatiales déterminées. Ainsi nous avons, par exemple, un relevé courantologique tous les 1856 mètres pour le modèle général. De ce fait, pour connaître la vitesse d'une particule quel que soit l'endroit, il faut interpoler les données courantologiques les plus proches de cette particule. L'interpolation bilinéaire nous semble un bon compromis entre la durée d'exécution et la précision de cette technique.

Soient U_1, U_2, U_3, U_4 , les vecteurs vitesses situés aux noeuds du maillage qui entourent la position de la particule, $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), (X_3, Y_3), (X_4, Y_4)$, les positions de ces noeuds dans le repère choisi, (X, Y) et V la position et la vitesse de la particule, on a (figure III, 8):

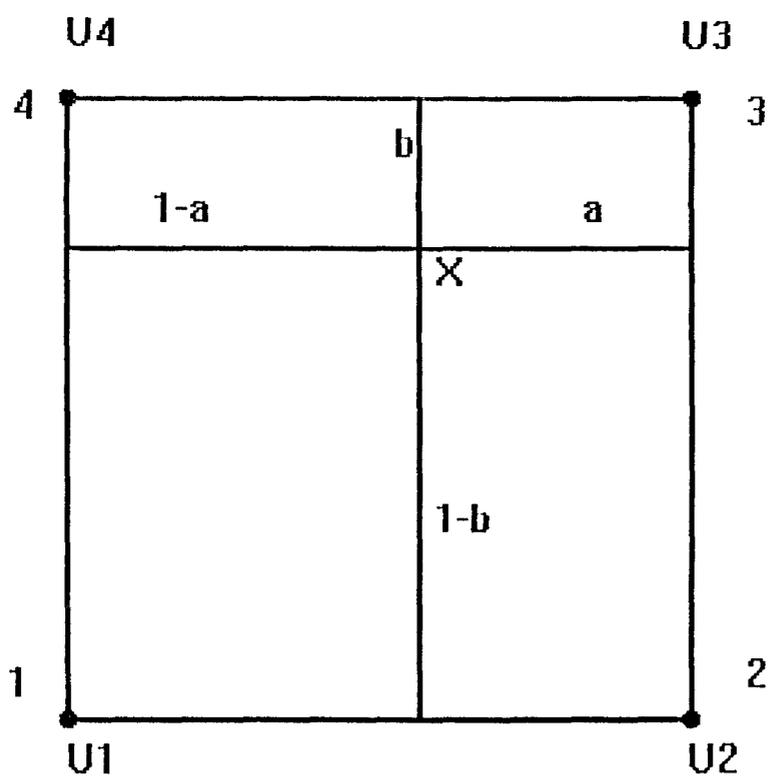


Figure III, 8: Schématisation de l'interpolation bilinéaire des vitesses au point X.

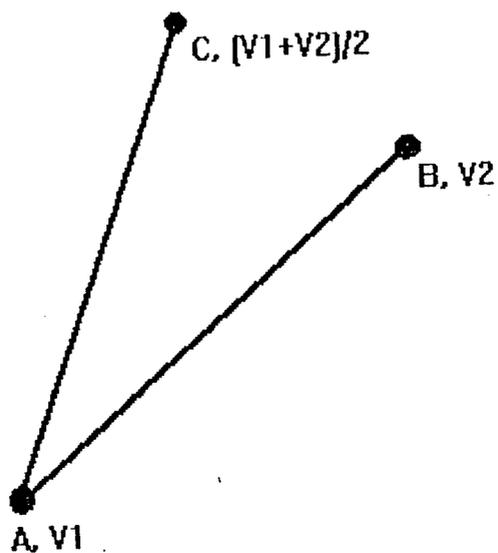


Figure III, 9: Schématisation de l'interpolation de Runge-Kutta au premier ordre pour déterminer le déplacement advectif dans la simulation de la dispersion.

$$a = (Y_2 - X)$$

$$b = (Y_4 - Y)$$

$$\vec{V} = ab\vec{U}_1 + b(1-a)\vec{U}_2 + (1-a)(1-b)\vec{U}_3 + (1-b)a\vec{U}_4$$

De plus, une autre interpolation est faite durant le pas de temps calcul: il s'agit de l'interpolation de Runge-Kutta au premier ordre (figure III, 9). En effet, entre les points de départ et le point d'arrivée, la vitesse ne peut être identique. De ce fait, nous allons déterminer une première fois la vitesse V_1 à l'instant t_0 , puis nous allons effectuer le déplacement pendant $t_0 + \Delta t$. A partir de cette nouvelle position, la vitesse est de nouveau déterminée par l'interpolation bilinéaire, soit V_2 . La véritable vitesse utilisée pour le terme advectif du déplacement sera donc:

$$\text{Vitesse} = (V_1 + V_2)/2$$

Le terme advectif étant déterminé, il est possible d'aborder le terme dispersif.

La turbulence est décrite comme la probabilité qu'une particule se déplace d'une certaine distance durant un pas de temps. Le coefficient de diffusion isotrope D d'un tel mouvement brownien a été déterminé par Einstein (1905):

$$D = \frac{1/2 \Delta t \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx}$$

Ce coefficient D dépend uniquement de la variance f . En considérant ce coefficient constant, la plus simple des distributions est une distribution uniforme. Bork et Maier-Reimer (1978), Maier-Reimer et Sündermann (1982) et Krohn et Duwe (1986) montrent que le déplacement aléatoire appartient à un intervalle $[-U, U]$, où U est défini comme largeur de bande. La distribution statistique uniforme, est alors déterminée comme suit:

$$f(x) = 1/2U \text{ si } |x| < U$$

$$f(x) = 0 \text{ ailleurs}$$

d'où:
$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) = \frac{U^2}{3}$$

On obtient l'équation suivante:

$$U = \sqrt{6D \times \Delta t}$$

La largeur de bande est donc directement déterminée à partir du pas de temps de calcul et du coefficient de diffusion turbulente.

2) Matériel informatique

L'un des principaux avantages de la méthode des traceurs ou méthode de Monte-Carlo réside dans le fait que l'exécution de l'algorithme se fait sur un matériel informatique banal. Voici la configuration du matériel utilisé:

- un PC 386 cadencé à 20 MHz , écran VGA
- un coprocesseur arithmétique
- une mémoire vive de 8 Mo au minimum (possibilité de 12 Mo)
- un disque dur de 120 Mo
- un logiciel de programmation Fortran (mis au point au laboratoire)
- un langage de programmation (Fortran)
- un logiciel de capture et traitement d'image
- une imprimante jet d'encre couleur.

Il va sans dire que l'investissement dans un matériel plus performant permettrait une vitesse d'exécution plus rapide alors que la programmation se ferait dans les même conditions.

3) Application à l'étude du suivi des masses d'eaux sur le littoral Nord - Pas-de-Calais

a) Vérification de la validité de la méthode

Ce programme a été développé en collaboration avec le Laboratoire de Radioécologie de la Hague et le Groupe d'Etudes Atomiques de la Marine Nationale de Cherbourg. La base de données courantologiques a été fournie par l'Ifremer et concerne la zone géographique de la Manche dont les coordonnées géographiques sont:

- 51°22'00" Nord ; 6°38'41" Ouest
- 51°22'00" Nord ; 3°10'19" Est
- 48°18'00" Nord ; 6°20'35" Ouest
- 48°18'00" Nord ; 2°52'13" Est

Cette zone est découpée en maille carrée de 1856 mètres de côté, ce qui correspond à 367 mailles sur l'axe horizontal et 184 mailles sur l'axe vertical. Le nombre total de mailles s'élève à 67528 mailles. La vitesse, ainsi que la bathymétrie, sont connues à chaque noeud de maille. Les champs de courants sont renouvelés toutes les 36 ou 48 minutes suivant le coefficient de marée utilisé (vive eau, morte eau ou moyenne eau) tout le long du cycle de marée de 12 h 24 mn.

Les procédures de calculs sont celles développées précédemment, c'est à dire:

- détermination des vitesses par interpolation bilinéaire
- le terme advectif est connu par interpolation de Runge-Kutta
- le terme dispersif est traité suivant la méthode de Monte-Carlo.

Les bases qui ont servies à déterminer les paramètres du modèle sont:

- des études de trajectoires de flotteurs (pour le terme advectif)
- des suivis de panaches de rhodamine (pour la dispersion).

Le Groupe d'Etudes Atomiques a étudié la courantologie dans le secteur du cap de la Hague au moyen de flotteurs lestés (tirant d'eau 10 mètres). Le 29 Avril 1971, un largage (opération Panache V) a été réalisé au point de rejet de l'usine de retraitement de la COGEMA (1°57'37" Ouest et 49°39'45" Nord) 2 h 30 mn avant

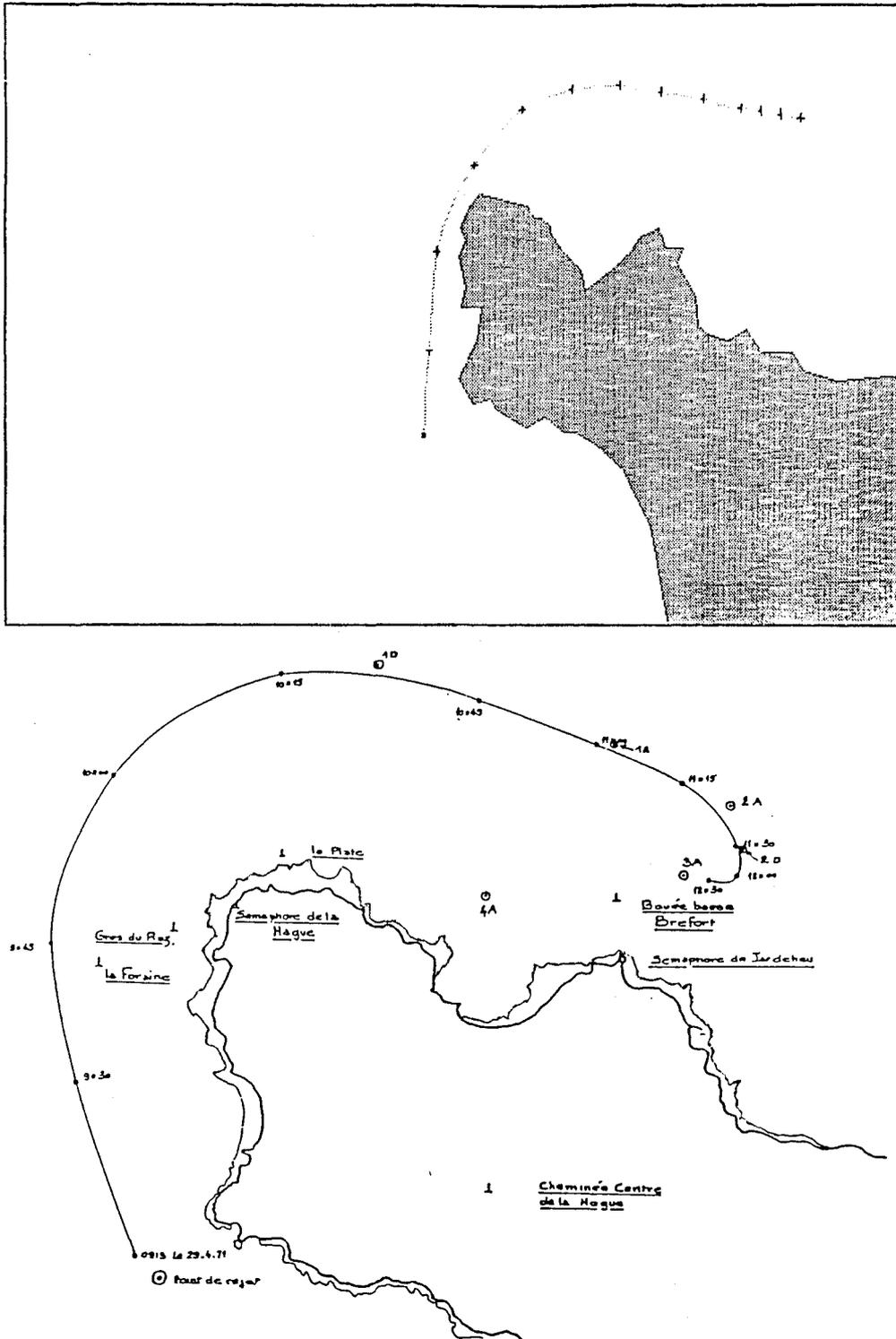


Figure III, 10: Trajectoires simulée (figure du haut) et réelle d'un flotteur lâché au point de rejet de l'usine de la COGEMA de La Hague (Nord Cotentin).

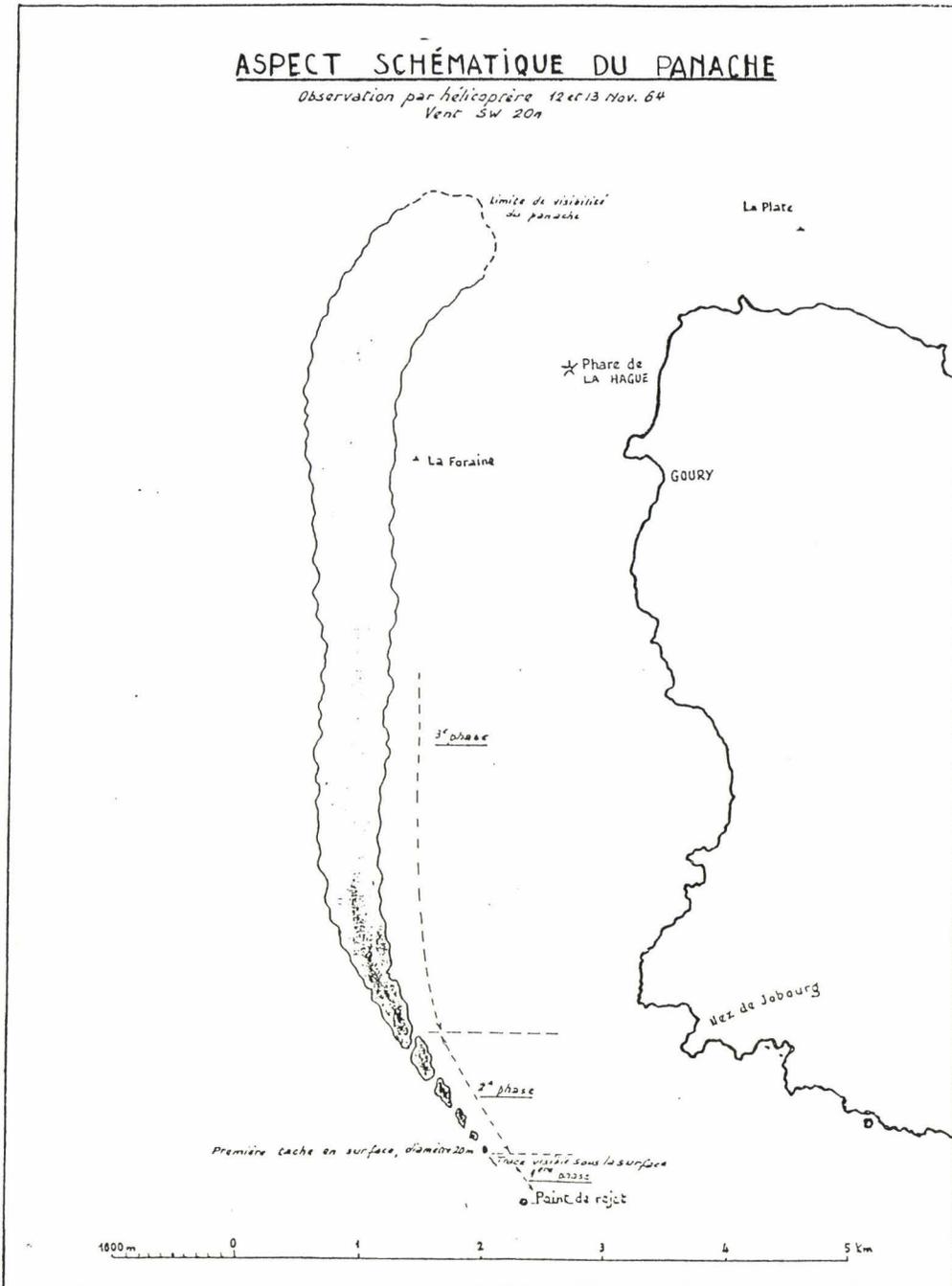


Figure III, 12: Panache observé lors de l'opération RHODOLEIA BETA le 12 et 13 Novembre 1964. Le traceur utilisé fut de la rhodamine. Le début du rejet a commencé 2 h 30 mn avant la pleine mer à Diélette pour se terminer 30 mn après la pleine mer.



Longitude : $-1^{\circ} 57' 39''$
Latitude : $49^{\circ} 39' 44''$

Figure III, 13: Panache, simulé suivant la méthode des traceurs, avec les mêmes conditions que la campagne RHODOLEIA BETA du 13 et 14 Novembre 1964. Le pas de temps calcul est de 4 mn. Le coefficient de diffusion turbulente est de $10 \text{ m}^2/\text{s}$.

la pleine mer à Diélette. Les conditions météorologiques étaient de qualités satisfaisantes (mer belle , coefficient de marée 74, vent de Nord - Nord-Est (force 2)). La figure (III, 10) nous présente cette trajectoire pour une durée de 3 h 15 mn. Si on la compare à la trajectoire simulée (condition sans vent), on remarque que celle-ci passe plus près du cap de la Hague et arrive, 3 h 15 mn plus tard, à un point un peu plus à l'est que la trajectoire réelle. La légère différence peut s'expliquer de deux manières:

- les courants simulés sont intégrés sur la colonne d'eau et de ce fait représentent moins bien la courantologie des eaux de surface.
- le flotteur a subi une légère dérive de Sud-Ouest contraire au déplacement des eaux en flot, c'est à dire, de direction Nord avant le cap et Ouest dès celui-ci franchi.

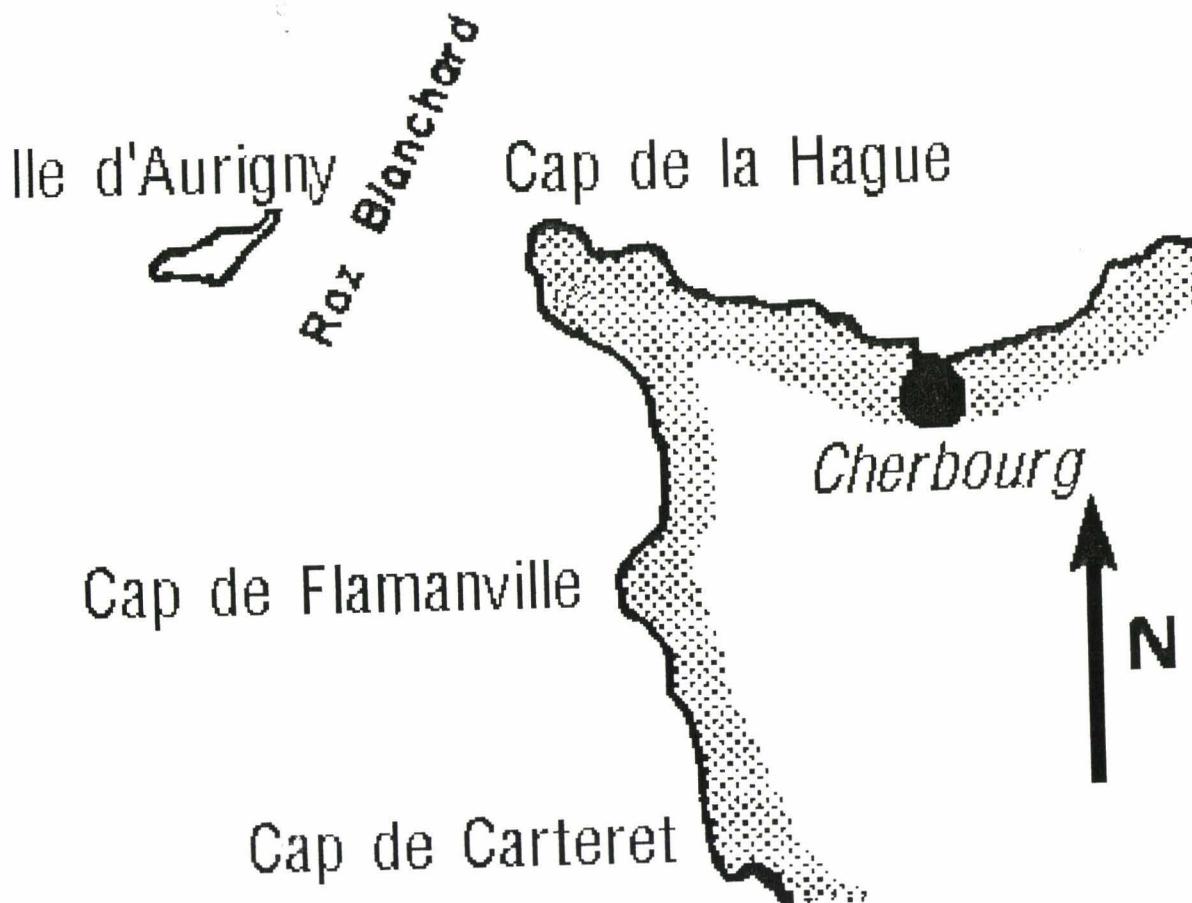


Figure III, 11: Situation géographique du Cap de la Hague

Plusieurs études dans le but d'estimer l'impact de l'usine de retraitement des déchets nucléaires comprenaient le suivi des masses d'eau dans le raz Blanchard (situé entre la pointe du Cap de La Hague et l'île d'Aurigny - figure (III, 11) -) en vue d'estimer la trajectoire des effluents peu radioactifs de l'usine dans le milieu marin. Une d'elles a été confiée au Groupe d'Etudes Atomiques sous couvert du Commissariat à l'Energie Atomique. L'opération RHODOLEIA BETA s'est déroulée entre le 30 Octobre et le 14 Novembre 1964. Le traceur utilisé fut la rhodamine bêta diluée à raison de 3,3 g/l. Le rejet a débuté 2 h 30 mn avant la pleine mer à Diélette (soit pleine mer à Saint-Malo + 33 mn) pour se terminer 30 mn après la pleine mer. La figure (III, 12) montre le panache du traceur vue par hélicoptère environ 3 heures après le début du rejet le 12 et 13 Novembre 1964.

La simulation s'est effectuée avec un coefficient de dispersion égal à $10 \text{ m}^2/\text{s}$, une condition sans-vent et un coefficient de morte-eau pendant le même laps de temps. La figure (III, 13) représente la simulation de ce rejet. On remarque une bonne corrélation entre les trajectoires issues des champs de courants et la réalité, bien que le panache simulé soit légèrement en avance par rapport au réel. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la simulation est en coefficient de marée 45 alors qu'en réalité le coefficient est de 34, ce qui implique des courants de marée de moindre importance. Néanmoins, on peut observer que la largeur du panache simulé est compatible avec la réalité.

b) Application au port de Boulogne-sur-Mer et au littoral du Nord - Pas-de-Calais

Le port de Boulogne-sur Mer étant peu profond avec un marnage important et ayant un nombre élevé d'ouvrages portuaires, nous avons du effectuer certaines mises au point que nous décrivons ci-dessous.

Pour calculer le terme advectif, nous effectuons une interpolation bilinéaire des vitesses situées aux quatre noeuds de la maille où se trouve la particule. Pour diminuer la dispersion numérique, le pas de temps calcul a été choisi de telle façon qu'une particule ne peut en aucun cas franchir plus d'une maille (50,3 mètres). Ainsi, le pas de temps calcul est de 30 secondes pour les conditions de vive eau et 60 secondes pour celles de morte eau.

Dans la méthode des traceurs, telle que nous l'avons utilisée, la dispersion est simulée par un terme aléatoire. Leahy (1990) fait remarquer qu'il faut s'attarder sur le choix de la fonction aléatoire. Celle-ci ne doit pas être de type pseudo-aléatoire. De ce fait, il déconseille l'utilisation de la fonction aléatoire du micro-ordinateur au profit d'une fonction aléatoire définie par Knuth (1986).

En l'absence de toute addition de déplacement aléatoire aux trajectoires calculées, le modèle induit une autre dispersion: la dispersion numérique. Cette dernière a été calculée pour le modèle utilisé dans la région de Boulogne-sur-Mer. Pour cela, nous avons choisi un point au milieu de la rade de Boulogne-sur-Mer et nous avons simulé un rejet ponctuel sans effet de dispersion turbulente. D'après Akira Okubo (1971), à un instant donné, on peut définir l'écart-type sur les deux axes (Ox,Oy) du nuage de particules: σ_x et σ_y . L'auteur utilise le rayon équivalent correspondant à la tache soit:

$$\sigma_{rc}^2 = 2\sigma_x\sigma_y$$

alors,

$$K = \sigma_{rc}^2 / 4t$$

où K est le coefficient de dispersion et t le temps

D'après cette équation, on trouve un coefficient de dispersion numérique égal à 0,098 m²/s pour une durée de simulation de 4 h 24 mn. La valeur de cette

dispersion est très petite par rapport à celle généralement utilisée pour la diffusion turbulente et pourra, dans notre étude, être négligée.

De plus, nous avons tenu compte de l'effet de la houle sur la zone allant de l'avant-port à la brèche de la Digue Nord. Cet effet se fait sentir sur 3 mailles de l'axe Ouest-Est par rapport à la terre.

Le problème d'échouage des particules sur cette même zone, fait impossible puisque la particule représente une masse d'eau, a été résolu par une remise dans le milieu marin perpendiculairement au tracé de la côte. Cette procédure a dû être nécessaire car vu la faible profondeur de la zone et l'importance du marnage, un point situé " en mer " devient 12 mn plus tard " point de terre " : ce qui faisait échouer trop de particules. De même, une extension de l'emprise géographique concernant le port de Boulogne a été réalisée à partir du modèle régional afin de ne pas perdre trop de particules lors de la vidange du port.

Les résultats de la méthode de Monte-Carlo, générés par le logiciel mis au point au laboratoire de Chimie Analytique et Marine, ont été confrontés aux thermographies aériennes, seules sources d'information sur la dispersion de rejet dans le milieu marin. La figure (III, 14) représentent les panaches réel et simulé de la vidange du port en PM+5. On peut effectivement observer que la vidange " simulée " en période PM+5 contourne bien la digue Carnot et prend une direction Sud-Ouest. Le panache formé, à partir d'un point de rejet situé dans la darse Sarraz-Bournet, semble évoluer, au gré de la marée, dans une zone délimitée par une ligne allant du caisson à l'avant-port tandis que le panache issu d'un point de rejet localisé dans l'avant-port contamine davantage la partie Nord de la rade. Cette contamination franchit même la brèche en période de flot.



Figure III, 14: Comparaison des panaches réel (par thermographie aérienne) et simulé (méthode des traceurs) à l'instant PM+5 heures dans le port de Boulogne-sur-Mer.

BIBLIOGRAPHIE

Al-Rabeh A.H., Cekirge H.M. et Gunay N., 1989. A stochastic simulation model of oil spill fate and transport. *Appl. Math. Modelling*, **13**, 322 - 329.

Bakonyi P. et Jozsa J., 1988. A coupled finite difference-fluid element tracking method for modelling horizontal mass transport in shallow lakes. VII Int. Conf. Computer Meth. in Water Res., Mit, U.S.A..

Bork I. et Maier-Reimer E., 1978. On the spreading of power plant cooling water in a tidal river applied to the river Elbe. *Advances in Water Resources*, **1**, 3, 161 - 168.

Bugliarello G. et Jackson E.D., 1964. Random walk study of convective diffusion. *ASCE Journal of Engineer. Mechanic Division*, **94**, 49 - 77.

Einstein A., 1905. Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, **IV**, 1 - 11.

Hainbucher D., Pohlmann T. et Backhaus J., 1987. Transport of conservative tracers in the North Sea : first results of a circulation and transport model. *Continental Shelf Research*, **7**, 10, 1161 - 1179.

Hunter J.R., 1987. The application of lagrangian particle tracking techniques to modelling of dispersion in the sea. In numerical modelling: Applications to marine systems édité par Noye J., Elsevier Science Publishers, North-Holland.

IFREMER Région Nord - Pas-de-Calais, 1989. Modélisation de la courantologie côtière en Région Nord - Pas-de-Calais. Convention N 89 35 00 60.

Jegou A.M. et Salomon J.C., 1991. Hydrodynamique côtière: couplage imagerie thermique satellitaire-modèles numériques, application à la Manche. *Oceanologica Acta*, Vol. sp. n°11, 55 - 62.

Jozsa J., 1989. 2-D particle model for predicting depth-integrated pollutant and surface oil slick transport in rivers. In hydraulic and environmental modelling of coastal, estuarine and river waters edité par Falconer, Goodwin et Matthew, Gower Technical.

Knuth D.E., 1981. Semi-numerical algorithms. In Art of Computer Programming, Vol. 2, Addison-Wesley Publishing Company.

- Krohn J. et Duwe K.**, 1986. A high resolution three-dimensionnal model system for baroclinic estuarine dynamics and passive pollutant dispersion. In Three-dimensionnal models of marine and estuarine dynamics, edited by J.C. NIHOUL and B.M. JAMART, *Elsevier Oceanography Series*, 555 - 571.
- Le Prouvost C. et Fornerino M.**, 1984. Les courants résiduels dans un modèle bidimensionnel de marées littorales. Société Hydrotechnique de France, XVIII Journées de l'hydraulique, Marseille, 11 au 13 Septembre 1984.
- Lehay D.**, 1990. Etude de faisabilité et développement d'un logiciel d'advection dispersion utilisant la méthode des traceurs. Rapport CREO n° 92309.
- M. Allen C.**, 1982. Numerical simulation of contaminat dispersion in estuary flows. *Proc. R. Soc. Lond.*, A **381**, 179 - 194.
- Maier-Reimer E. et Sündermann J.**, 1982. On tracer methods in computational hydrodynamics. In Engineering applications of computational hydraulics édité par Abott M.B. et Cunge J.A., Pittman Advanced Publishing Program, Boston, 198 - 217.
- Maier-Reimer E.**, 1973. Hydrodynamisch-numerische Untersuchungen zu horizontalen Ausbreitungs und Transportvorgängen in der Nordsee. Mitt. d. Inst. f. Meereskunde d. Univ. Hamburg, n°21.
- Mariette V., Rougier G., Salomon J.C. et Simon B.**, 1982. Courants de marée en mer d'Iroise. *Oceanologica Acta*, **5**, 149 - 159.
- Mauvais J.L.**, 1991. The role of hydrodynamics in environmental studies. The case of tidal seas. *Oceanologica Acta*, Vol. sp. n°11, 29 - 46.
- Mauvais J.L., Salomon J.C., Lazure P. et Breton M.**, 1989. Modèles de courants en zone côtière: un outil indispensable pour l'aide à la décision de l'aménageur. *Equinoxe*, **27**, 4 - 13.
- Nihoul J.C.**, 1987. communication personnelle.
- Okubo A.**, 1971. Ocean diffusion diagrams. *Deep Sea Research*, **18**, 789 - 802.
- Orbi A. et Salomon J.C.**, 1988. Dynamique de marée dans le golfe normand-breton. *Oceanologica Acta*, **11**, 1, 55-64.

Pfeiffer, Dune et Sundermann, 1988. A high resolving eulerian current and lagragian transport model of the lagoon Vallona near Venice. In Computer modelling in ocean engineering édité par Schrefler et Zienkiewicz, Balkema, 393 - 400.

Salomon J.C. et Breton M., 1991. Courants résiduels de marée dans la Manche. *Oceanologica Acta*, Vol. sp. n°11, 47 - 53.

Salomon J.C. et Lazure P., 1988. Etude par modèle mathématique de quelques aspects de la circulation marine entre Quiberon et Noirmoutier. *Rapport interne IFREMER*, DERO-88.26 EL.

Salomon J.C. et Le Hir P., 1981. Etude de l'estuaire de la Seine. *Rapport interne IFREMER*, 286 p.

Salomon J.C., Guegueniat P., Orbi A. et Baron Y., 1986. A lagrangian model for long term tidally induced transport and mixing. Verification by artificial radionuclide concentrations. In Radionuclides: a tool for oceanography. Elsevier Applied Science, 384 - 394.

Service maritime de Boulogne et de Calais (SMBC), 1986. Mesures de courants du 16 Septembre au 16 Octobre 1986 dans la rade du port de Boulogne-sur-Mer.

Sullivan P.J., 1971. Longitudinal dispersion with two dimensionnal turbulent shear flow. *J. Fluid Mech.*, 49, 3, 551 - 576.

Thouvenin B. et Salomon J.C., 1984. Modèle tridimensionnel de circulation et de dispersion en zone côtière à marée. Premiers essais: cas schématique et baie de Seine. *Oceanologica Acta*, 7, n°4, 417 - 429.

Van Dam G.C., 1986. Transfert and transport in the sea. Kullenberg, Vol. I, 131 - 134.

Van Pagee J.A., Gerritsen H. et De Ruijter W.P.M., 1986. Transport and water quality modelling in the southern North Sea in relation to coastal pollution research and control. *Water Sci. Techn.*, 18, 245 - 256.

Venkatesh S., 1988. The oil spill behaviour model of the Canadian Atmospheric Environment Service, Part I: Theory and model evaluation. *Atmosphere-Ocean*, 26, 93 - 108.

CHAPITRE IV
RECHERCHE DE TRACEURS

A) Détermination des stations de prélèvement

Le logiciel de suivi de masses d'eau, mis au point au laboratoire, a permis, dans un premier temps, de déterminer les stations de prélèvement dans le complexe portuaire de Boulogne-sur-Mer. En effet, les études précédentes sur ce site ont mis en relief deux zones principales de rejet de contaminant. La première est la darse Sarraz-Bournet, la seconde est constituée de l'avant-port. Ces deux sources ont servi de point de départ à notre étude. Nous avons effectué deux simulations successives de lâcher de traceur conservatif à partir de la darse Sarraz-Bournet, puis de l'avant-port, dans les conditions initiales suivantes:

- rejet continu
- durée de simulation de 7 cycles de marée, soit 86 h 48 mn
- début du rejet en pleine mer
- base de données du modèle local, de discrétisation spatiale de 50,3 mètres, en vive-eau et sans vent.

La durée de la simulation a été choisie de façon à obtenir une visualisation suffisamment nette. Le nombre de particules est élevé (plus de 5000) et ce afin d'être très précis sur la forme et l'extension des panaches. Dans la simulation où le point de rejet se situe dans l'avant-port, il a été tenu compte de la houle sur une étendue allant de la plage à la brèche de la digue Nord. Ce phénomène a été pris en compte suite aux remarques de Cathelain et al (1991). Pour cela, nous avons empiriquement augmenté les vecteurs vitesses sur une largeur de trois mailles à partir de la terre. Les figures (IV, 1) et (IV, 2) représentent les panaches des eaux de la darse Sarraz-Bournet (S₁) et de l'avant-port (S₂).

Dans la première simulation (S₁), on peut remarquer que le panache suit le tracé du chenal, contourne la digue Carnot et s'évacue vers la direction du Sud-Ouest. La côte semble peu affectée par ce rejet, comme s'il existait une frontière rectiligne allant du caisson à l'avant-port.

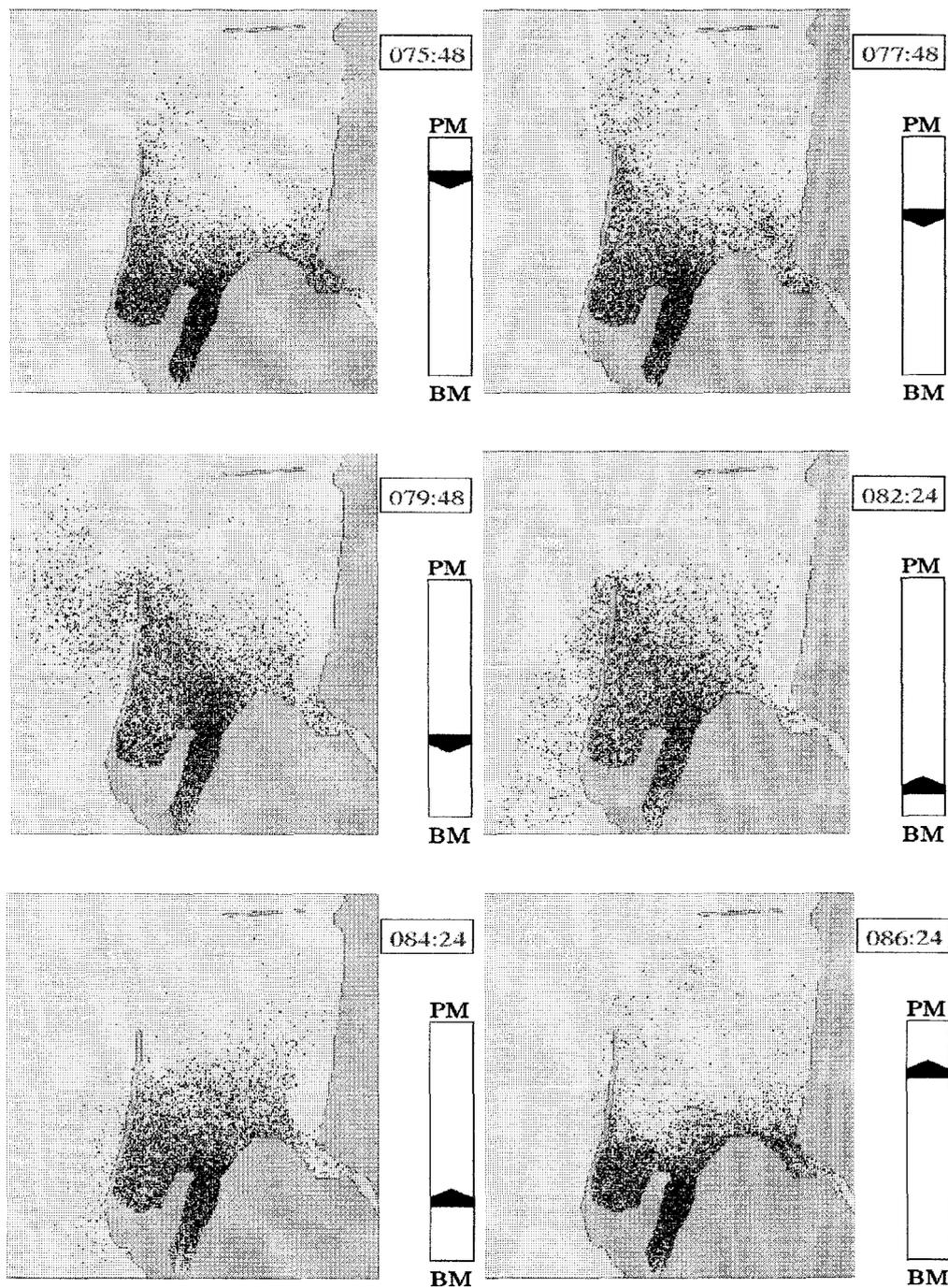


Figure IV, 1: Visualisation du panache simulé d'un rejet continu dans la darse Sarraz-Bournet.

La simulation de la dispersion, réalisée à partir de la méthode de Monte-Carlo, est effectuée avec plus de 7000 particules. Le pas de temps calcul est de 30 s et le coefficient de diffusion turbulente de $10 \text{ m}^2/\text{s}$. Les conditions de marée et de vent sont les suivantes: vive eau et sans vent. L'emprise géographique du modèle (de discrétisation spatiale égale à 50,3 mètres) a été étendue à partir du modèle d'emprise supérieure (modèle régional à mailles carrées de 500 mètres).

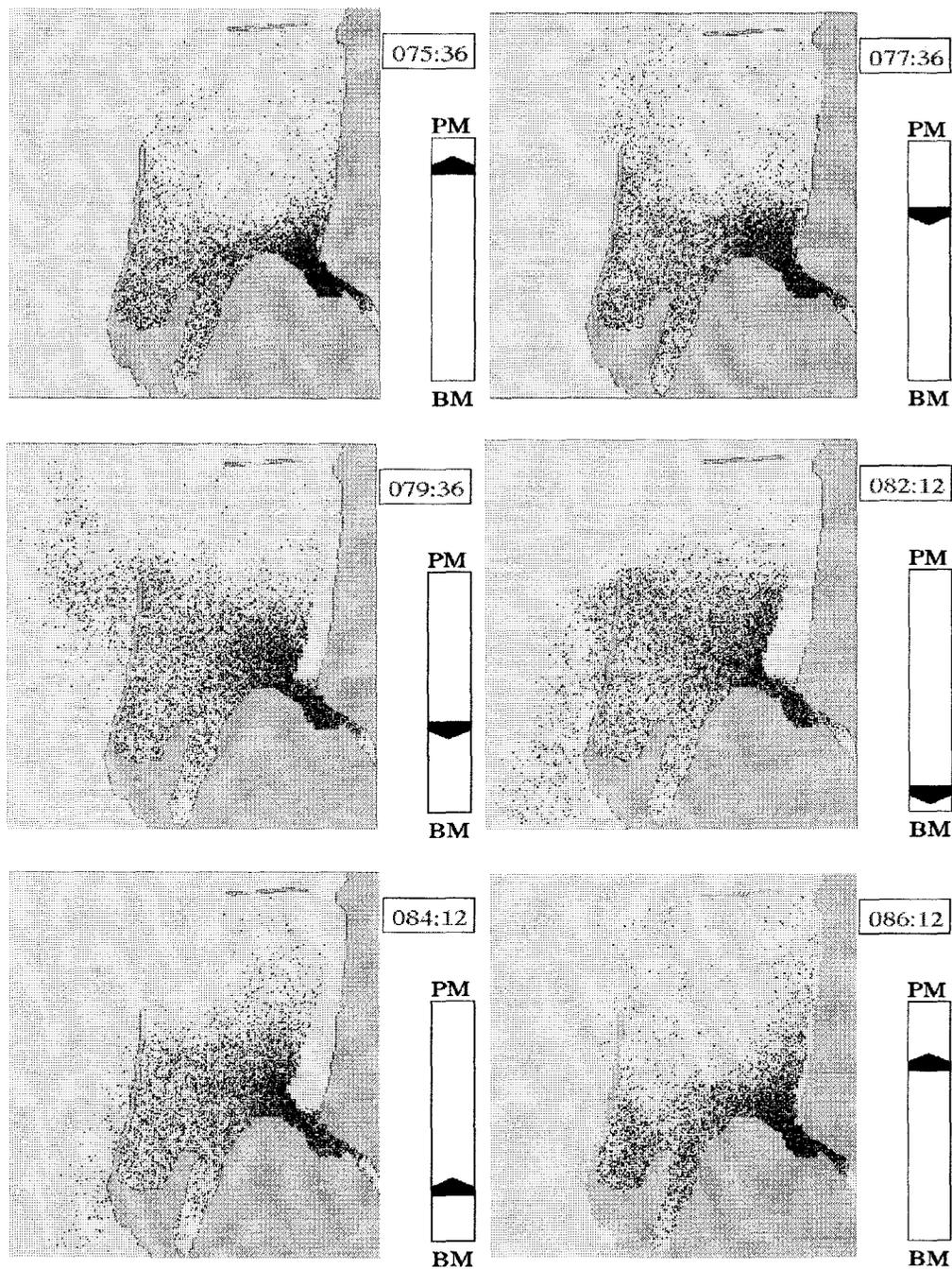
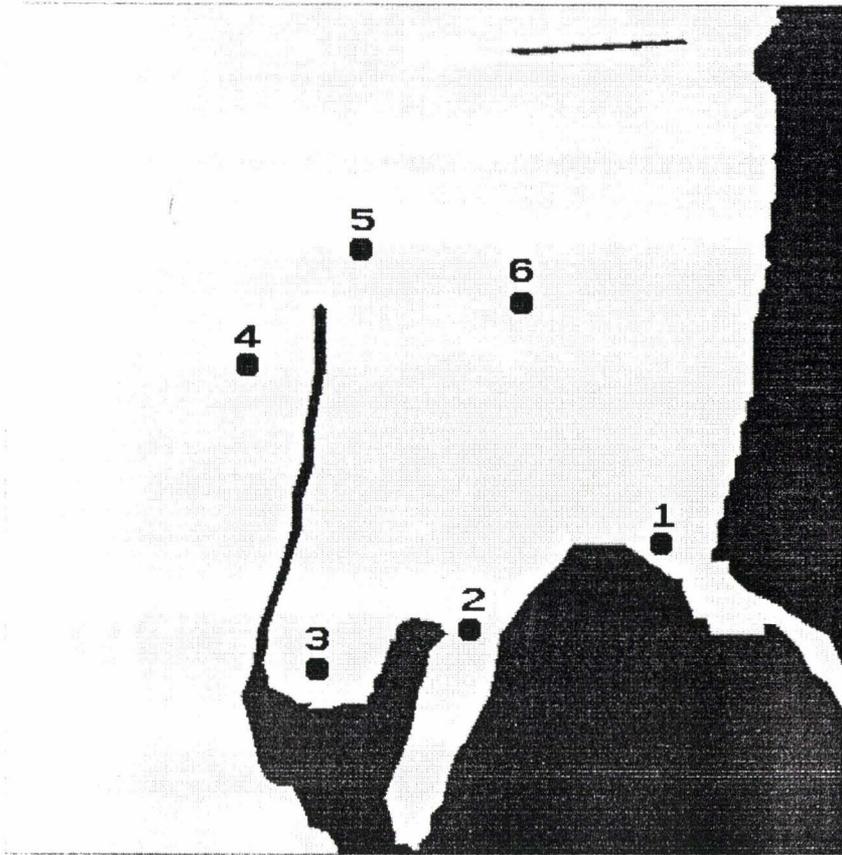


Figure IV, 2: Visualisation du panache simulé d'un rejet continu dans l'avant-port.

La simulation de la dispersion, réalisée à partir de la méthode de Monte-Carlo, est effectuée avec plus de 7000 particules. Le pas de temps calcul est de 30 s et le coefficient de diffusion turbulente de $10 \text{ m}^2/\text{s}$. Les conditions de marée et de vent sont les suivantes: vive eau et sans vent. L'emprise géographique du modèle (de discrétisation spatiale égale à 50,3 mètres) a été étendue à partir du modèle d'emprise supérieure (modèle régional à mailles carrées de 500 mètres).



- Point 1: Avant-port
- Point 2: Darse Sarraz-Bournet
- Point 3: Digue Carnot
- Point 4: Extérieur
- Point 5: Caisson
- Point 6: Rade

Figure IV, 3: Représentation des stations de prélèvement déterminées à partir du modèle de dispersion.

Dans la seconde simulation (S_2), l'extension du panache est différente. La plage est beaucoup plus touchée que précédemment: il y a même des particules qui franchissent la brèche de la digue Nord en direction de Wimereux. Cette étude préliminaire a fait ressortir six stations de prélèvement privilégiées:

- l'avant-port (point 1) et la Darse (point 2): considérés comme sources des rejets
- le fond de la digue Carnot (point 3): qui est une zone de stagnation des eaux
- l'extérieur du port (point 4): situé sur le trajet du panache entre PM+3 et PM+7
- le caisson (point 5): pivot du basculement du panache à la renverse des courants
- la rade de plaisance (point 6).

Ces six points sont matérialisés sur la figure (IV, 3). D'autres points ont un intérêt certain, notamment la brèche et la zone située près de la digue Nord, mais l'accès à ces stations par le bateau est rendu difficile par manque de fond. Les prélèvements ne peuvent avoir lieu que sur un laps de temps assez court compris entre PM-2 à PM+2.

B) Etude chimique de traceurs potentiels

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la recherche de traceurs chimiques en vue de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques du port et d'étudier l'impact de ce dernier sur le littoral. Pour confronter les résultats des suivis d'un traceur quelconque aux simulations mathématiques, il est nécessaire de connaître aussi parfaitement que possible la chimie de ce marqueur, c'est à dire, son comportement dans le milieu marin. Le port est susceptible d'offrir plusieurs traceurs (métalliques ou organiques) dont les points de rejet sont distincts les uns des

autres. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux métaux (le manganèse et le cuivre) dont les points de rejet sont respectivement la darse Sarraz-Bournet et l'avant-port, et aux acides gras dont le point de rejet est l'avant-port.

Le cuivre et les acides gras, traceurs potentiels intéressants, n'ont pu être exploités comme nous l'espérions, mais sont à notre sens une direction de recherche à développer dans le futur.

1) Le cuivre

Ce métal est intéressant à plus d'un titre :

- il donne des complexes très stable avec la matière organique naturelle
- sa source principale dans le port de Boulogne est connue et nous avons pu le vérifier
- son comportement dans le milieu marin a été très étudié .

Cependant, nous ne l'avons pas retenu comme traceur éventuel en raison d'un seuil de détection encore trop élevé ($2 \mu\text{g/l}$) dans l'état actuel du protocole d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique. Les travaux, en cours, en collaboration avec M.Hoenig (Ministère de l'Agriculture belge) devraient aboutir dans un proche avenir. La technique habituelle de dosage du cuivre, en milieu marin, par redissolution anodique en mode impulsif différentiel est malheureusement trop longue et fastidieuse pour être utilisée en routine.

Nous avons tenté de doser directement le cuivre dans les eaux brutes (eau + particules), afin de travailler avec des concentrations plus importantes. Comme Proix (1989), nous trouvons les valeurs les plus élevées dans l'avant-port (source principale de cuivre dans le site d'étude), mais dans les autres stations de prélèvements les teneurs sont, malgré tout, souvent inférieures au seuil de détection.

Nous continuons à maintenir notre effort sur l'analyse rapide de ce métal, car son comportement vis à vis de la matière organique en fait un métal de choix pour l'étude du milieu naturel: il peut facilement passer de la phase dissoute à la phase particulaire en fonction de la présence plus ou moins prépondérante de complexant organique dans l'une ou l'autre de ces phases.

Nous avons étudié le cuivre sous sa forme particulaire dans le matériel en suspension. Quatre fractions ont été retenues:

- fraction carbonates et échangeable
- fraction oxydes
- fraction organique
- fraction résiduelle.

Nous avons regroupé, contrairement à Tessier et al. (1979 et 1988), les fractions "échangeable" et "carbonatée", ces fractions étant à notre sens trop difficilement séparables.

Les résultats pour les différents points du port sont donnés figure (II, 4).

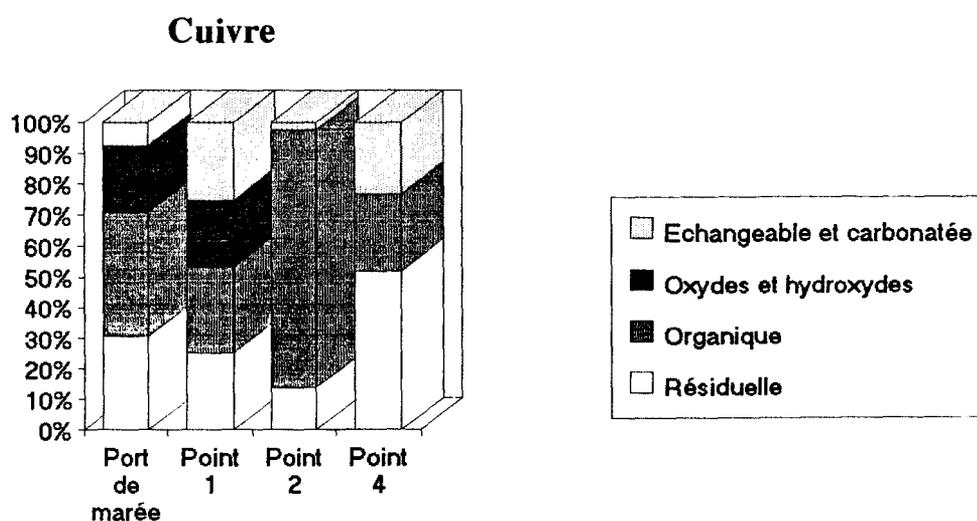


Figure II, 4: Répartition du cuivre dans la phase particulaire.

On peut constater que le cuivre, dans les particules, est principalement présent dans les phases organique et résiduelle. Le point 2 est le site de prélèvement où le cuivre est le plus présent dans la fraction organique, alors que ce site n'est pas la source principale de matière organique. Les équilibres d'échange eau-particules peuvent être responsables de ce résultat, les eaux du fond de la darse Sarraz-Bournet ayant un taux de renouvellement plus faible que celles du reste du port, comme le montre le modèle.

2) La matière organique

La zone portuaire de Boulogne-sur-Mer est l'exutoire de nombreux rejets urbains et industriels notamment en provenance de la zone industrielle de la Capécure (transformation des produits de la pêche) (Fig. I, 11). Le tableau ci-dessous donne les teneurs en acides gras (masses molaires: du composé à 13 atomes de carbone au composé à 24 atomes de carbone) pour différents sites de prélèvement de la campagne du 29/02/92.

	Darse Sarraz-Bournet	Port de marée	Loubet	Napoléon
Acides Gras en $\mu\text{g/l}$	5	117	1221	10

Tableau IV, 1: Teneurs en acides gras dissous dans différents points du port.

On peut remarquer que l'essentiel des acides gras dissous provient de l'avant-port et plus particulièrement du bassin Loubet qui est, en fait, l'émissaire de la Capécure. La darse Sarraz-Bournet ne semble pas être une source potentielle de ces composés lipidiques. L'étude sur le matériel en suspension a aussi été réalisée aux mêmes points.

L'étude de la matière organique particulaire a été abordée par trois techniques analytiques:

- par chromatographies phases gaz et liquide
- par l'analyse élémentaire CHN
- par spectrométrie UV-visible avec sphère d'intégration.

Les résultats de la première technique sont donnés dans le tableau suivant:

	Darse Sarraz Bournet	Port de marée	Bassin Loubet	Bassin Napoléon
Acides gras en $\mu\text{g/l}$	120	1659	4126	77

Tableau IV, 2: Teneurs en acides gras particuliers dans différents sites du port.

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse retenue sur les acides gras dissous, sauf pour le port de marée qui apparaît comme une source non négligeable de carbone particulaire. Ces observations sont clairement confirmées par l'analyseur élémentaire CHN:

	Darse Sarraz-Bournet	Port de marée	Bassin Loubet	Bassin Napoléon
Carbone ($\mu\text{g/l}$)	671,5	1410	27323	1067,3
Azote ($\mu\text{g/l}$)	109,67	187,6	10536	152,8

Tableau IV, 3: Teneurs en Carbone et azote sur les particules à différents endroits du port

Enfin, la figure (IV, 5) donne un exemple d'application d'une sphère d'intégration en spectroscopie UV-visible sur les particules en suspension. Le spectre de réflexion diffuse des particules fait apparaître les différents pigments présents (argiles, chlorophylle, etc...). Un agrandissement de la zone intéressant la chlorophylle a été sélectionné. On peut y remarquer une certaine homogénéité des échantillons prélevés dans tout le port en période de vidange. On observe, sur ces spectres, peu de différences entre les particules prélevées sur tout le site. Ce type d'étude, prometteur, est en cours d'exploitation au laboratoire.

On peut donc émettre, comme hypothèse, que la matière organique pourrait être un marqueur des eaux de l'avant-port dans le suivi du déplacement des masses

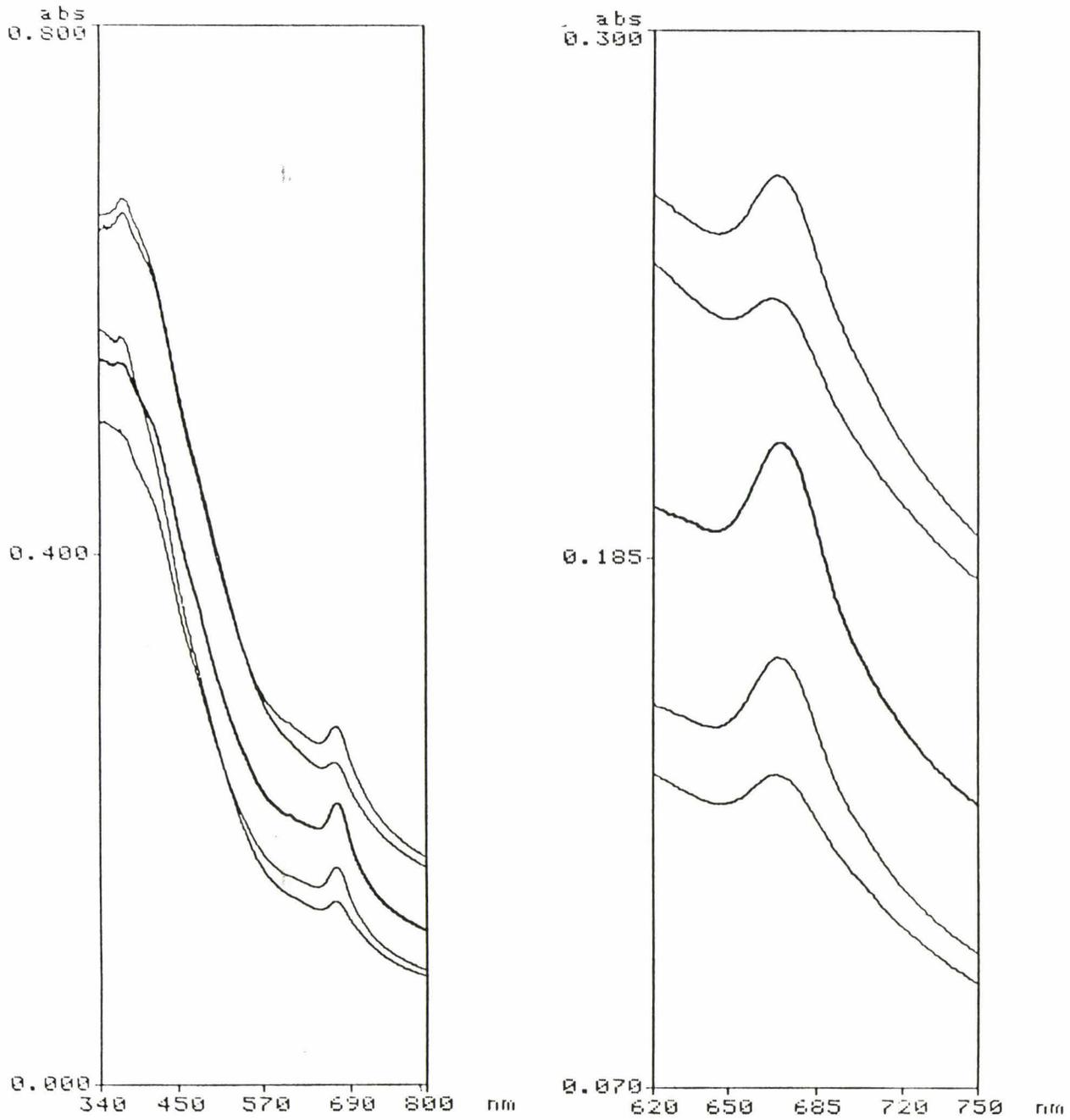


Figure IV. 4: Application du principe de réflexion diffuse (sphère d'intégration) en spectrométrie UV-visible aux particules prélevées dans le port de Boulogne-sur-Mer. Un agrandissement de la zone 620-750 nm permet de visualiser l'absorption de la lumière par les pigments chlorophylliens (points 4,6,5,2,3 par ordre d'absorbance croissante).

d'eau dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer. Le protocole mis récemment au point (Labyt, 1992) pourrait donc être utilisé dans le but de mieux comprendre l'hydrodynamisme du port et son impact sur le littoral. De plus, ces composés organiques pourraient introduire le facteur temps (horloge) en raison de leur dégradation.

3) Le manganèse

L'étude du manganèse présente un intérêt réel pour l'étude du déplacement des masses d'eau non seulement dans le port de Boulogne, mais aussi pour le littoral (Proix, 1989; Skiker, 1989). En effet, l'implantation d'un complexe sidérurgique de ferro-manganèse sur le site portuaire lui-même, entraîne des concentrations élevées en manganèse dans les eaux du port. Ce traceur est facilement détectable par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. De plus, le protocole analytique mis au point au laboratoire, c'est à dire: le dosage direct du manganèse dans l'eau de mer, évite une contamination des échantillons, mais aussi, permet une analyse rapide. Dans les conditions opératoires, la sensibilité obtenue est de $0,2 \mu\text{g/l}$ ce qui est largement satisfaisant pour les eaux du port et de ses environs.

a) *Le manganèse en solution*

α) Analyse du manganèse dans le port

Plusieurs campagnes ont été réalisées sur le site portuaire de Boulogne-sur-Mer à différentes conditions de marée données dans le tableau (IV, 4).

Campagnes	Pleine mer	Basse mer	Coefficient	Direction vent en °	Vitesse vent en m/s
23/10/91	11 h 43	18 h 52	92	320	5,3
16/03/92	09 h 53	17 h 14	80	180	2,1
27/06/92	09 h 50	17 h 00	54	---	< 2

Tableau IV, 4: Conditions météorologiques lors des différentes campagnes.

Le 23/10/91	Prélèvement 1	Prélèvement 2	Prélèvement 3	Prélèvement 4	Prélèvement 5
Point 2	132,5	74,6	232,86	134,28	125,75
Point 3	46,35	40,21	41,59	46,55	57,78
Point 4	2,85	8,45	10,56	7,4	7,85
Point 5	14,22	8	10,74	3,1	3,8
Point 6	3,54	5,01	3,55	4,82	5,11

Tableau IV, 5: Teneurs en manganèse dissous pour les 5 stations de prélèvement pour la campagne du 23/10/91

Le 16/03/92	Prélèvement 1	Prélèvement 2	Prélèvement 3	Prélèvement 4	Prélèvement 5
Point 1	58,32	39,3	58,44	71,22	63,48
Point 2	149,76	129,87	167,49	142,11	152,73
Point 4	8,01	11,94	16,44	2,8	2,27
Point 5	13,85	23,42	16,22	4,88	4,58
Point 6	13,25	23,74	13,68	16,05	13,51

Tableau IV, 6: Teneurs en manganèse dissous pour les points 1, 2, 4, 5 et 6 lors de la campagne du 16/03/92

Le 27/06/92	Prélèv. 1	Prélèv. 2	Prélèv. 3	Prélèv. 4	Prélèv. 5	Prélèv. 6	Prélèv. 7
Point 4	7,2	4,14	3,35	3,5	5,28	7,78	7,14
Point 5	3,86	6,93	8,14	9,46	9,21	6,78	4,07
Point 5 bis	2,45	8	7,43	4,35	3,71	3,5	---
Brèche	6,93	11,35	7,21	6,07	---	---	---

Tableau IV, 7: Teneurs en manganèse dissous en fonction de temps le 27/06/92

La détermination des teneurs en manganèse dissous a été effectuée par absorption atomique électrothermique avec plate-forme de L'vov, modificateur de matrice et correction de l'absorbance non spécifique par lampe deutérium. Les résultats pour les trois campagnes sont présentés dans les tableaux (IV, 5), (IV, 6) et (IV, 7).

En général, les points 1, 2 et 3 sont les plus contaminés en manganèse dissous comme le laissait entrevoir le modèle. Les sites 4, 5 et 6, moins contaminés, ont des teneurs qui dépendent de l'instant de prélèvement au cours du cycle de marée.

β) Spéciation des formes solubles du manganèse

La spéciation, répartition du manganèse en ses différentes formes solubles, dépend de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, nous avons retenu :

- la salinité
- la concentration en carbonate
- le pH du milieu.

On observe sur la zone de Boulogne-sur-Mer une salinité allant de 29,9 (Port de marée) à 34,7 (extérieur). Le tableau ci-dessous reprend la moyenne de la salinité et l'écart-type de la salinité pour les différentes campagnes.

Campagnes	Salinité	écart-type
16/12/91	34,32	0,09
04/02/92	33,93	0,59
28/02/92	34,15	0,24
16/03/92	33,51	0,77

Tableau IV, 8: Salinité moyennes, calculées à partir des 6 points de prélèvement, dans le port de Boulogne pour les différentes campagnes.

On peut remarquer que la salinité est inférieure à celle des eaux du large, de tendance plus océaniques. Cette dessalure est due en partie à la Liane, cela est

particulièrement valable pour l'avant-port et le port de marée. Si on enlève ce point, on obtient:

Campagnes	Salinité	écart-type
16/12/91	34,34	0,08
04/02/92	34,39	0,18
28/02/92	34,23	0,13
16/03/92	33,73	0,15

Tableau IV, 9: Salinités moyennes pour les 5 sites de prélèvement (Point 2 à Point 6) pour les différentes campagnes dans le port de Boulogne.

Les eaux douces de la Liane ont finalement peu d'influence sur les stations de prélèvement situées en dehors de l'avant-port (c'est à dire point 2 à point 6). Cette dessalure s'expliquerait par le fleuve côtier et aurait pour origine les apports fluviatiles situés au Sud de Boulogne (Brylinski et al, 1991).

L'analyse des carbonates s'est effectuée par acidimétrie au moyen d'un titrateur automatique. Les résultats des deux campagnes du 16/12/91 et 04/02/92 sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Campagnes	Concentration moyenne en carbonates (en 10^{-3} Eq/l)	Ecart-type
16/12/91	2,23	0,05
04/02/92	2,51	0,18

Tableau IV, 10: Concentrations moyennes en carbonates dans le port de Boulogne pour les campagnes du 16/12/91 et 04/02/92.

On observe peu de variation dans la zone portuaire elle-même. Cette remarque reste tout aussi valable pour l'étude du pH dans le port (tableau IV, 11).

Campagnes	pH moyen	Ecart-type
16/12/91	7,91	0,02
04/02/92	7,87	0,02
27/06/92	8,03	0,01

Tableau IV, 11: pH moyens dans le port de Boulogne-sur-Mer pour les différentes campagnes.

La répartition du manganèse en ses différentes formes solubles a été traitée de façon mathématique en travaillant sur 14 complexes (MgSO_4 , MgHCO_3^+ , MgCO_3 , Mg(OH)^+ , CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3 , Ca(OH)^+ , HCO_3^- , OH^- , MnCl^- , MnSO_4 , MnCO_3 , Mn(OH)^+). Les faibles variations des divers paramètres (hors sources) pouvant influencer sur la spéciation du manganèse (carbonates et salinité principalement) nous conduisent à donner une répartition moyenne dans le port de Boulogne (figure (IV, 6)):

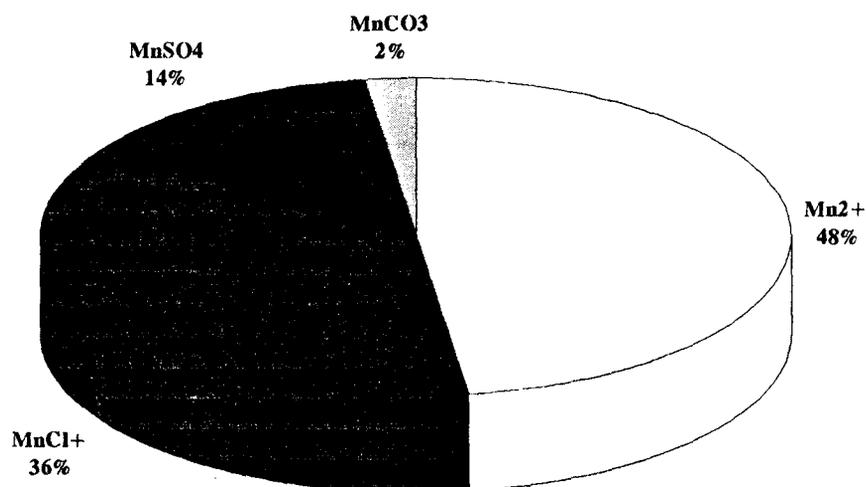


Figure IV, 6: Répartition du manganèse en ses différentes formes solubles. L'étude a été réalisée avec 14 complexes.

Ces résultats sont très proches de ceux figurant dans la littérature (Mantoura et al, 1978; Turner et al, 1981; Carpenter, 1983). Le manganèse est, en moyenne, à près de 50 % sous forme d'ions Mn^{2+} hydratés.

b) Manganèse particulaire

De nombreuses études sur le devenir du manganèse en milieu estuarien ont été réalisées par le passé (Graham et al, 1976; Evans et al, 1977; Eaton et al, 1979; Duinker et al, 1979; Moore et al, 1979; Morris et Bale, 1979; Wollast et al, 1979; Sunby et al, 1981). Plus récemment, plusieurs articles ont montré que le manganèse peut s'adsorber, par échange d'ions, sur le matériel en suspension et tout particulièrement sur le carbonate de calcium, que se soit en eau douce ou en milieu marin (Mc Bride, 1979; Franklin et Morse, 1983; Mucci, 1988; Wartel et al, 1990). La présence, sur le site portuaire, d'une usine de ferro-manganèse, dont les eaux de lavage des gaz produits par les haut-fourneaux sont déversées dans la darse Sarraz-Bournet nous conduit, tout naturellement, à étudier le comportement du manganèse dans le port. Cette étude est d'autant plus justifiée que les particules prélevées dans le port de Boulogne-sur-Mer ont une très forte teneur en carbonate de calcium (48 % en masse) (Boughriet et al, 1992). L'étude du comportement a été réalisée, dans un premier temps, par une technique physico-chimique non destructive: la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.). Pour conforter les résultats obtenus, des extractions séquentielles ont été effectuées sur la majorité des points de prélèvement.

α) Etude du système $Mn^{2+}/Ca^{2+}/CaCO_3$ par R.P.E.

Le manganèse, élément paramagnétique, est facilement détectable par résonance paramagnétique électronique. Cette technique permet de mettre en valeur les états d'oxydation du manganèse: Mn (II), Mn (III) et Mn (IV) et de déterminer la structure dans laquelle il se trouve inséré.

Les effluents en provenance de l'usine de ferromanganèse ont de fortes teneurs en manganèse. Skiker (1989) a montré que le manganèse, en présence des carbonates du milieu marin, précipite, le produit des activités ioniques étant égal à

$0,58 \cdot 10^{-11}$ à 18°C valeur comparable à celle trouvée par Bodine et al (1965) et Vandenderen et al (1984). Le spectre R.P.E. montre une bande large correspondant à une interaction dipôle-dipôle induite par des ions Mn^{2+} très proches les uns des autres, caractéristique de la présence d'un sel de manganèse (figure (IV, 7)). La valeur de l'élargissement de la bande large (320 à 340 Gauss) est inférieure à celle déterminée par Mc Bride (1979)(363 Gauss) pour le carbonate de manganèse (rhodochrosite). La différence peut s'expliquer par l'état d'hydratation de l'échantillon. Néanmoins, des structures hyperfines peuvent déjà s'observer sur le spectre. Celles-ci correspondent à une adsorption du manganèse, Mn^{2+} , sur les particules.

Cependant, les particules recueillies lors de la campagne du 28/02/92 dans la darse Sarraz-Bournet présente un élargissement inférieure (190 Gauss) plus proche du sulfate de manganèse (180 Gauss, Ouddane (1990)).

Un spectre R.P.E. réalisé à partir de particules prélevées dans l'avant-port diffère totalement de celui des particules de la darse (Figure (IV, 7)). En effet, la bande large de l'interaction dipôle-dipôle a laissé place à la structure hyperfine composée de 7 raies:

- 6 raies équivalentes générées par le manganèse à l'état d'oxydation II (Mc Bride 1979; Pingitore, 1988) inséré dans un réseau déterminé
- une raie très fine située au niveau du strong-pitch ($g = 2,0028$).

Composés	A (Gauss)
MgCO_3	92,2
MgCaCO_3 symétrique	92,4
MgCaCO_3 asymétrique	93,9
CaCO_3 calcite	94,0
CaCO_3 aragonite	94

Tableau IV, 12: Valeur de A en fonction du composé où est adsorbé le manganèse.

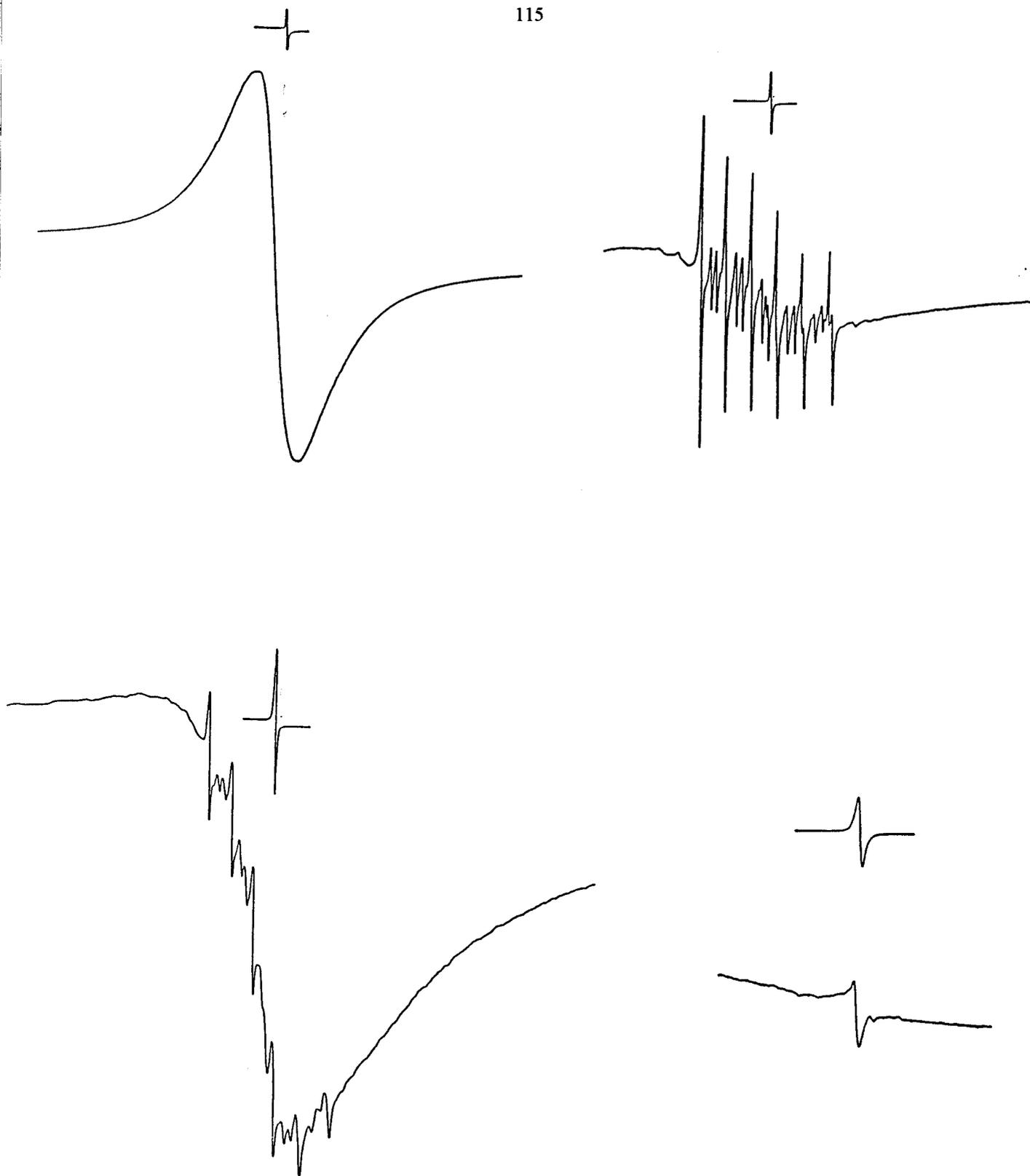


Figure IV, 7: Spectres de résonance paramagnétique électronique pour des particules du port de Boulogne-sur-Mer :

- en haut et à gauche: particules de la darse Sarraz-Bournet ($A=190$ Gauss)
- en bas et à gauche: particules de la Darse (MnCO_3 , $A=330$ Gauss)
- en haut et à droite: particules de l'avant-port (Mn^{2+} dans la calcite)
- en bas et à droite: raie correspondant à la matière organique dans les particules de l'avant-port (après traitement à $\text{pH} = 5$).

La nature du réseau où est inséré le manganèse (II) a été déterminée. Pour cela, deux paramètres A et D permettent de caractériser respectivement la nature de ce réseau et sa structure cristallographique (Ouddane, 1990).

Le paramètre A, appelé facteur de structure hyperfine, a été défini par Pake (1962): c'est l'écart entre deux raies principales. La valeur obtenue pour les particules de l'avant-port est de 94 ± 4 Gauss. Cette valeur est proche de celles de plusieurs composés étudiés par Wildeman (1970) et White et al (1977) et présentées dans le tableau (IV, 12).

Le calcul du paramètre D, facteur de structure fine défini par Abragam et Bleaney (1971), permet de déterminer la nature du composé où est adsorbé Mn^{2+} . La valeur de D trouvée est de 86 ± 5 Gauss. Cette valeur est très proche de celle calculée pour l'insertion du manganèse dans la calcite (Hund et al, 1954; Wildman, 1970; Beltran-Lopez et al, 1980) (tableau (IV, 13))

Composés	D (Gauss)	Auteurs
Dolomite	165	Wildman(1970)
Dolomite	152	Schindler et al (1969)
Aragonite	250	White et al (1977)
MgO	20	Beltran-Lopez et al (1980)
Calcite	80	"
Calcite	81	Hund et al (1954)
Calcite	82	Wildman (1970)

Tableau IV, 13: Comparaison des valeurs de D caractérisant l'insertion du Mn^{2+} dans quelques composés.

On peut donc conclure que le manganèse s'adsorbe préférentiellement sur la calcite. La présence de calcite a été vérifiée par diffraction des rayons X sur un échantillon de particules prélevées dans le port (figure (IV, 8)).

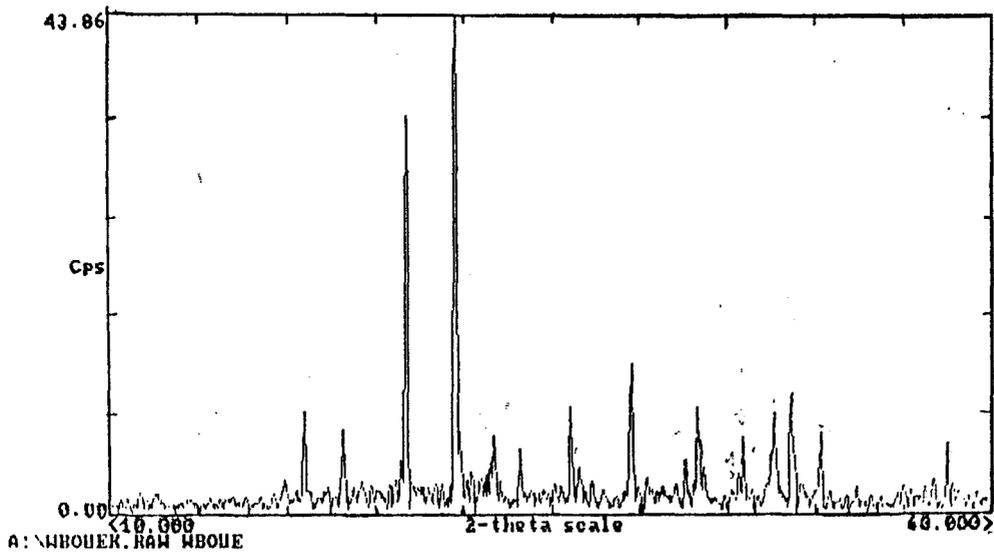
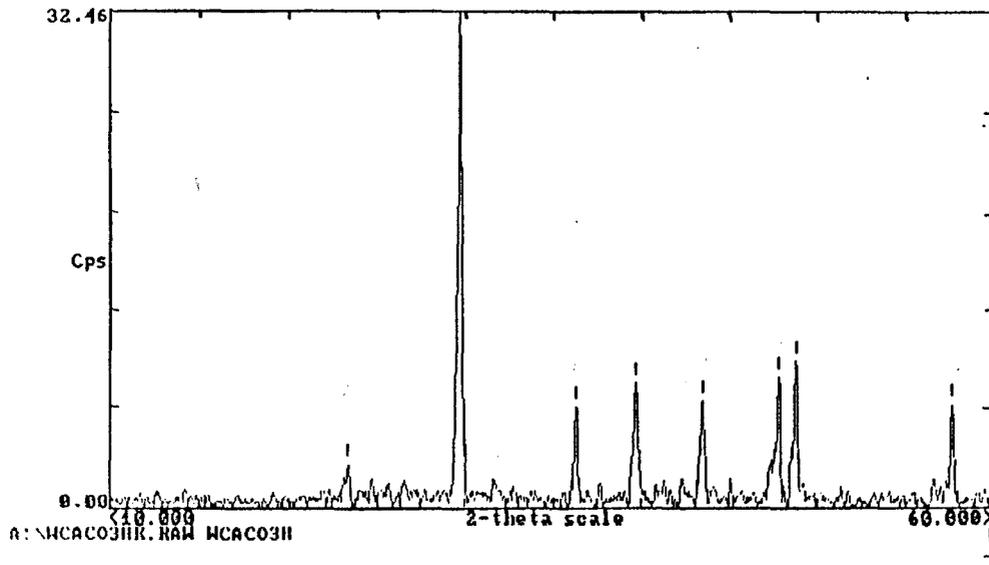


Figure IV, 8: Spectres de diffraction X: en haut, spectre de la calcite pure et en bas, spectre des particules prélevées dans la darse Sarraz-Bournet.

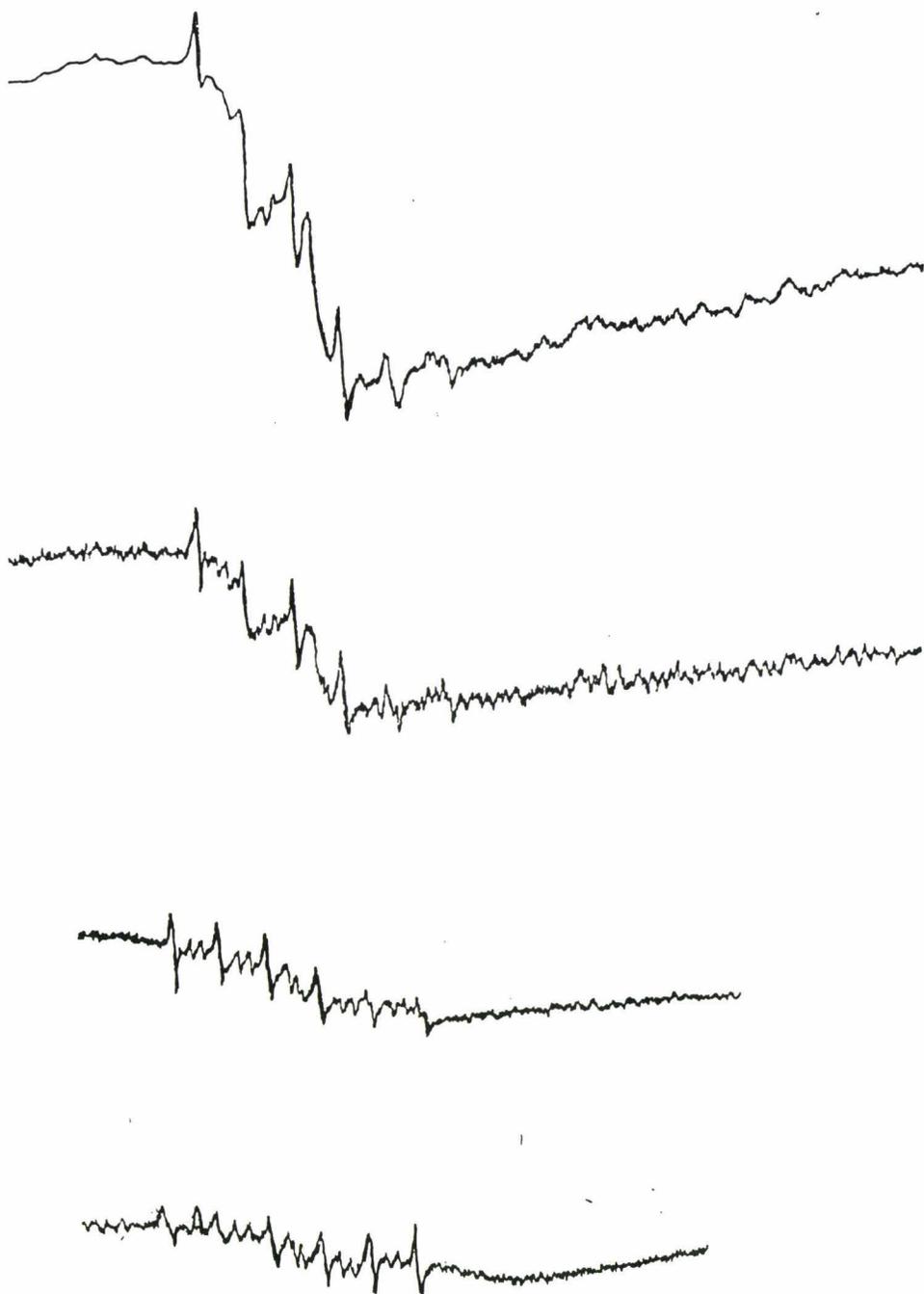


Figure IV, 9: En haut, les deux premiers spectres R.P.E représentent les particules de la darse Sarraz-Bournet ($MnCO_3$). les deux suivants sont les spectres de particules, issues du mélange d'eau de la darse et du large, prélevées à $t = 1$ heure et $t = 2$ heures.

La septième raie (qui est toujours présente après traitement à $\text{pH}=5$) est attribuée à un radical organique stable (Abdul-Halim et al, 1981; Wikander et Nordén, 1988). Cette raie est aussi observée dans les spectres R.P.E. des particules prélevées en Manche et en baie de Seine (Ouddane, 1990).

Les particules prélevées dans la darse Sarraz-Bournet et l'avant-port (stations très proches l'une de l'autre) donnent lieu à des spectres R.P.E différents. Une étude cinétique a été entreprise afin de tenter de donner une explication à l'évolution de ces spectres. Pour cela, nous avons mélangé des eaux du large (où, dans les particules, Mn^{2+} est en partie tout au moins, inséré dans la calcite) avec des eaux de la darse Sarraz-Bournet (MnCO_3 principalement). A différents instants, les particules du mélange obtenu, ont été prélevées et étudiées par résonance paramagnétique électronique. La figure (IV, 9) montre l'évolution du signal R.P.E. en fonction du temps. On observe une disparition progressive de l'interaction dipôle-dipôle, due au carbonate de manganèse, pour laisser place à la structure hyperfine composée des six raies de transition (insertion de Mn^{2+} dans la calcite), et ce dans un laps de temps relativement court (inférieur à 2 heures). Ce résultat est en faveur d'une dissolution de MnCO_3 et d'une insertion de Mn^{2+} dans le réseau de la calcite rapides.

Nous nous sommes aussi intéressés à la cinétique de l'insertion du manganèse dans la calcite. A des eaux de la darse Sarraz-Bournet, on a ajouté de la calcite (préparée au laboratoire) et nous avons étudié les particules par R.P.E. à différents instants. La figure (IV, 10) représente les spectres R.P.E. pour les temps ($t = 3$ mn), ($t = 30$ mn) et ($t = 1$ h). On peut remarquer que le signal gagne en amplitude. Cette augmentation peut être visualisée en prenant comme référence le premier pic représentant la transition ($+5/2 - +3/2$) de la structure hyperfine. La figure (IV, 11) représente cette évolution. Le phénomène d'insertion du Mn^{2+} dans la calcite relève donc bien d'un processus rapide.

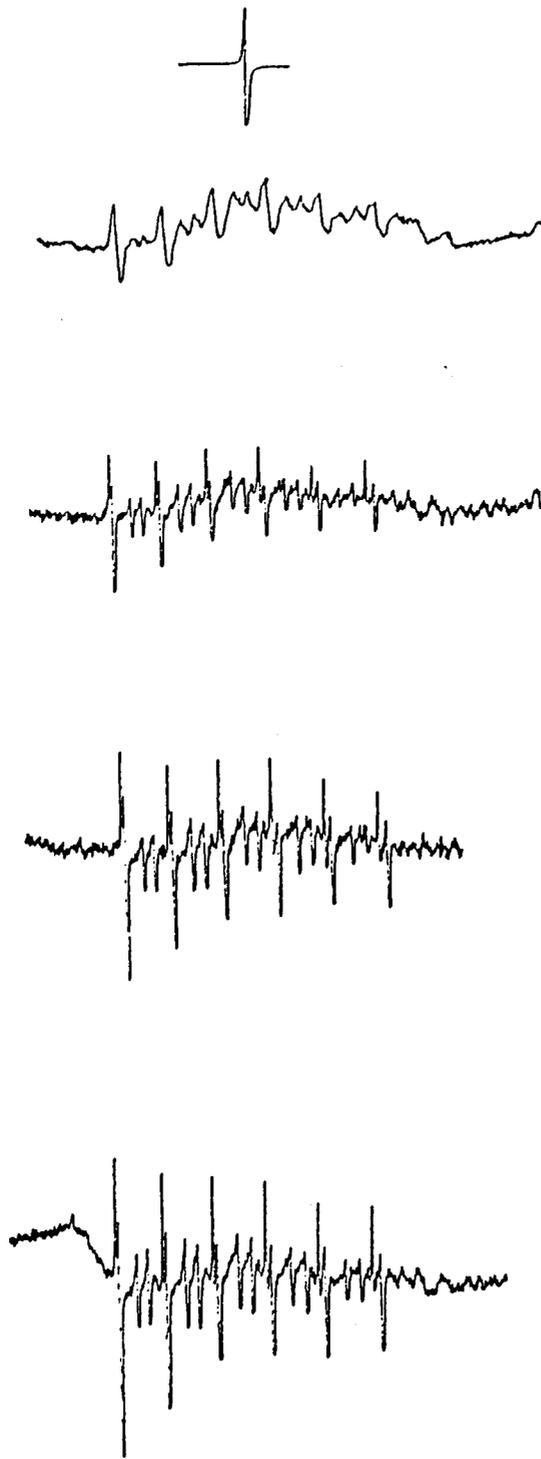


Figure IV, 10: Spectres R.P.E de l'insertion de Mn^{2+} dans le réseau de calcite (structure hyperfine) à différents instants (les deux premiers, en modulation 20 Gauss et 5 Gauss, pour $t=3$ mn, le troisième $t= 30$ mn, le dernier $t=60$ mn)

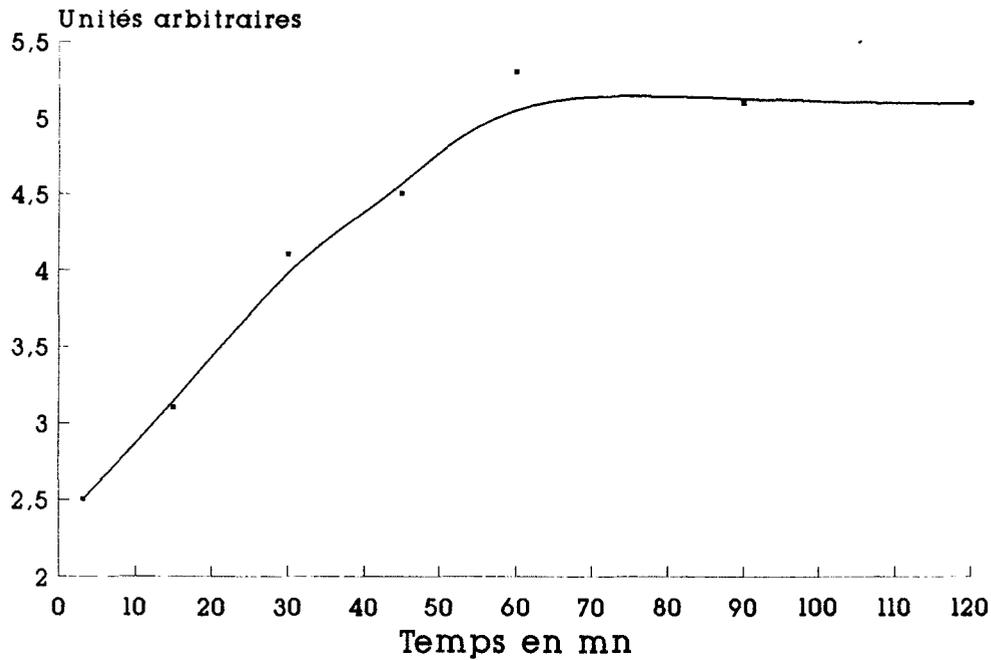


Figure IV, 11 : augmentation de l'amplitude des pics de la structure hyperfine en fonction du temps.

β) Spéciation du manganèse particulaire

Une spéciation du manganèse en divers endroits du port a été réalisée avec les particules prélevées le 28/02/92 dans le port de Boulogne-sur-Mer. Le protocole d'extraction séquentielle sélectionné est celui de Teissier et al (1979). Quatre fractions ont été choisies :

- fraction carbonatée et échangeable
- fraction oxydes et hydroxydes de fer et manganèse
- fraction organique
- fraction résiduelle.

L'analyse du manganèse a été effectuée par spectrométrie d'émission atomique. Les résultats sont présentés sur la figure (IV, 12).

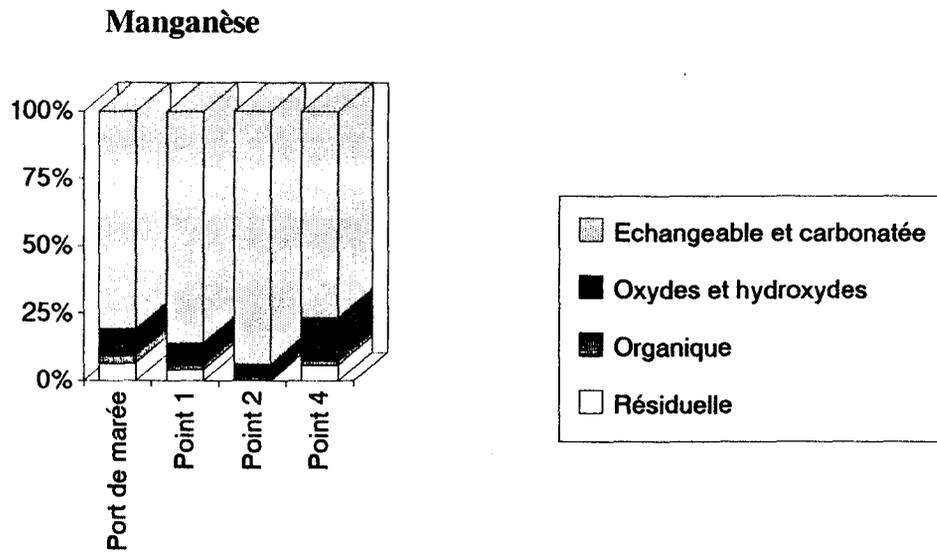


Figure IV, 12: répartition du manganèse en ses formes insolubles.

On peut remarquer que le manganèse particulaire est essentiellement présent dans la phase "échangeable et carbonatée", ceci est d'autant plus net pour le point 2 qu'il correspond à la darse Sarraz-Bournet.

L'extraction séquentielle vient confirmer les résultats établis par l'étude des particules par résonance paramagnétique électronique, c'est à dire, que le manganèse est fortement associé aux carbonates, et plus particulièrement au carbonate de calcium.

BIBLIOGRAPHIE

Adul-Halim A.L., Evans J.C., Rowlands C.C. et Thomas J.H., An ESR spectroscopic examination of heavy metals in humic and fulvic acid soil fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 481 - 487.

Abragam A. et Bleany B., 1971. *Resonance paramagnétique électronique des ions de transition*. Editions Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Presses Universitaires de France, 512 p.

Bertrand-Lopez V. et Castro-Tello J., 1980. EPR Lineshapes in polycrystalline samples ($6S\ 5/2$) ions in axial and cubic crystal fields. *J. of Magnetic Resonance*, **39**, 437 - 460.

Bodine M.W., Holland H.D., et Borsik M., 1965. Co-precipitation of manganese and strontium with calcite. Symposium on problems of post-magmatic ore deposition, Prague, **Vol. 2**, 401 - 406.

Boughriet A., Ouddane B. et Wartel M., 1992. Electron spin resonance investigations of Mn compounds and free radicals in particles from the Seine river and its estuary. *Mar. Chem.*, **37**, 149 - 169.

Carpenter R., 1983. Quantitative electron spin resonance (ESR) determination forms total amounts of Mn in aqueous environmental samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 875 - 885.

Cathelain M., Caillat J.M., Grange D. et Briançon A., 1991. Identification des processus de dispersion des polluants des rejets et priorités d'action en découlant, *T-M-S l'eau*, **6**, 283-290.

Duinker J.C., Wollast R. et Billen G., 1979. Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries: geochemical cycling. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **9**, 727 - 738.

Eaton A., 1979. Removal of soluble iron in the Potomac river estuary. *Est. Coast. Mar. sci.*, **9**, 41 - 49.

Evans D.W., Cutshall N.H., Cross F.A. et Wolfe D.A., 1977. Manganese cycling in the Newport river estuary (North-Caroline). *Est. Coast. Mar. Sci.*, **5**, 71 - 80.

Francklin M.L. et Morse J.W., 1983. The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Mar. Chem.*, **12**, 241 - 254.

Hund F.K., Sachs M. et Herhberger W.D., 1954. Paramagnetic resonance adsorption of Mn^{2+} in single crystal of $CaCO_3$. *Phys Res.*, **93**, 373 - 380.

Labyt J.L., 1992. Comportement de la matière organique en milieu côtier: étude chromatographique des acides gras dans le port de Boulogne-sur-Mer. D.E.A. de Spectrochimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Mantoura R.F.C., Dickson A. et Riley J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 387 - 408.

Mc Bride M.B., 1979. Chimisorption and precipitation of Mn^{2+} at $Ca CO_3$ surfaces. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 693 - 698.

Moore R.M., Burton J.D., Williams P.J. et Young M.L., 1979. The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 919 - 926.

Morris A.W. et Bale A.J., 1982. The dynamics of estuarine manganese distributions. *Nature*, **274**, 318 - 319.

Mucci A., 1988. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1859 - 1868.

Ouddane B., 1990. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués: cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat de Chimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Pingitore N.E., Eastman M.P., Sandigem O.K. et Freiha B., 1988. The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study. *Marine Chemistry*, **20**, 91 - 112.

Proix N., 1989. Les métaux lourds dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer. Thèse doctorat en Chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Schindler P. et Ghose S., 1969. Electron magnetic resonance of Mn^{2+} in dolomite, $CaMg(CO_3)_2$ and magnesite $MgCO_3$ and the Mn^{2+} distribution in dolomites. *Trans. Am. Geophys. Union*, 50:357.

Skiker M., 1989. Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat en chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Sundby B., Silverberg N. et Chesselet R., 1981. Pathways of manganese in an open estuarine system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 293 - 307.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844 - 851.

Tessier A., Campbell P.G.C., 1988. Partitioning of trace metals in sediments. In metal speciation theory, Analysis et Application édité par Kramer J.R. et Allen H.E., Lewis Publishers, Chelsea, U.S.A. 183 - 199.

Turner D.R., Whitfield M. et Dickson A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 855 - 881.

Wartel M., Skiker M., Auger Y. et Boughriet A., 1990. Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of Mn CO₃ particles. *Mar. Chem.*, **29**, 99 - 117.

White J.K., Skabo A., Carkner P., et Chasteen N.D., 1977. An electron paramagnetic resonance study of manganese (II) in the aragonite lattice of a clam shell *Mya Arenaria*. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1420 - 1424.

Wildeman T.R., 1970. The distribution of Mn²⁺ in some carbonates by electron paramagnetic resonance. *Chem. Geol.*, **5**, 167 - 177.

Winkander G. et Nordén B., 1988. Investigation of paramagnetic species in peat. *Soil Sci.*, **145**, 289 - 297.

Wollast R., Billen G. et duinker J.C., 1979. Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries: Physico-Chimical behaviour. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **9**, 161 - 169.

CHAPITRE V
IMPACT DE REJETS ANTHROPIQUES

A) Le port de Boulogne

1) Etudes hydrodynamiques

La représentation des champs de courants instantanés heure par heure révèle l'hydrodynamisme particulier de la zone portuaire. Cet hydrodynamisme est induit, tout au moins en partie, par la présence des ouvrages d'art: digue Carnot, digue nord inachevée et en partie détruite, caisson, quais, jetées, etc. Dans l'étude de la simulation de la dispersion, après plusieurs essais, la valeur du coefficient de dispersion a été prise égale à $10 \text{ m}^2/\text{s}$. Ce coefficient est supérieur à celui obtenu par Okubo (1971) pour une maille carrée de 50,3 m. Néanmoins, la valeur de ce coefficient peut être justifiée par:

- les conditions hydrodynamiques spécifiques du littoral Nord - Pas-de-Calais
- la morphologie particulière du port de Boulogne-sur-Mer.

a) Etude de la vidange du port

La vidange du port de Boulogne-sur-Mer s'effectue en deux lieux à des heures distinctes (figure (V, 1)). Entre PM et PM +3, les eaux du port longent la digue Carnot et prennent une direction Nord pour passer entre le caisson et l'Ouest de la digue Nord. Il n'y a pas d'extension du panache vers l'Ouest car, à cet instant à l'extérieur du port, les courants de flot sont dirigés vers le détroit du Pas-de-Calais. Puis, une période de calme s'installe, les courants marins sont alors très faibles. Une deuxième période de vidange commence à partir de PM+3,5 pour se terminer à PM+7. Pendant cette période, les courants les plus forts se trouvent entre la digue Carnot et le caisson. Ils contournent cette digue pour prendre une direction Sud-Ouest. On remarque pendant cet intervalle de temps, des courants importants dans le chenal comme si celui-ci drainait les eaux du port vers l'extérieur.

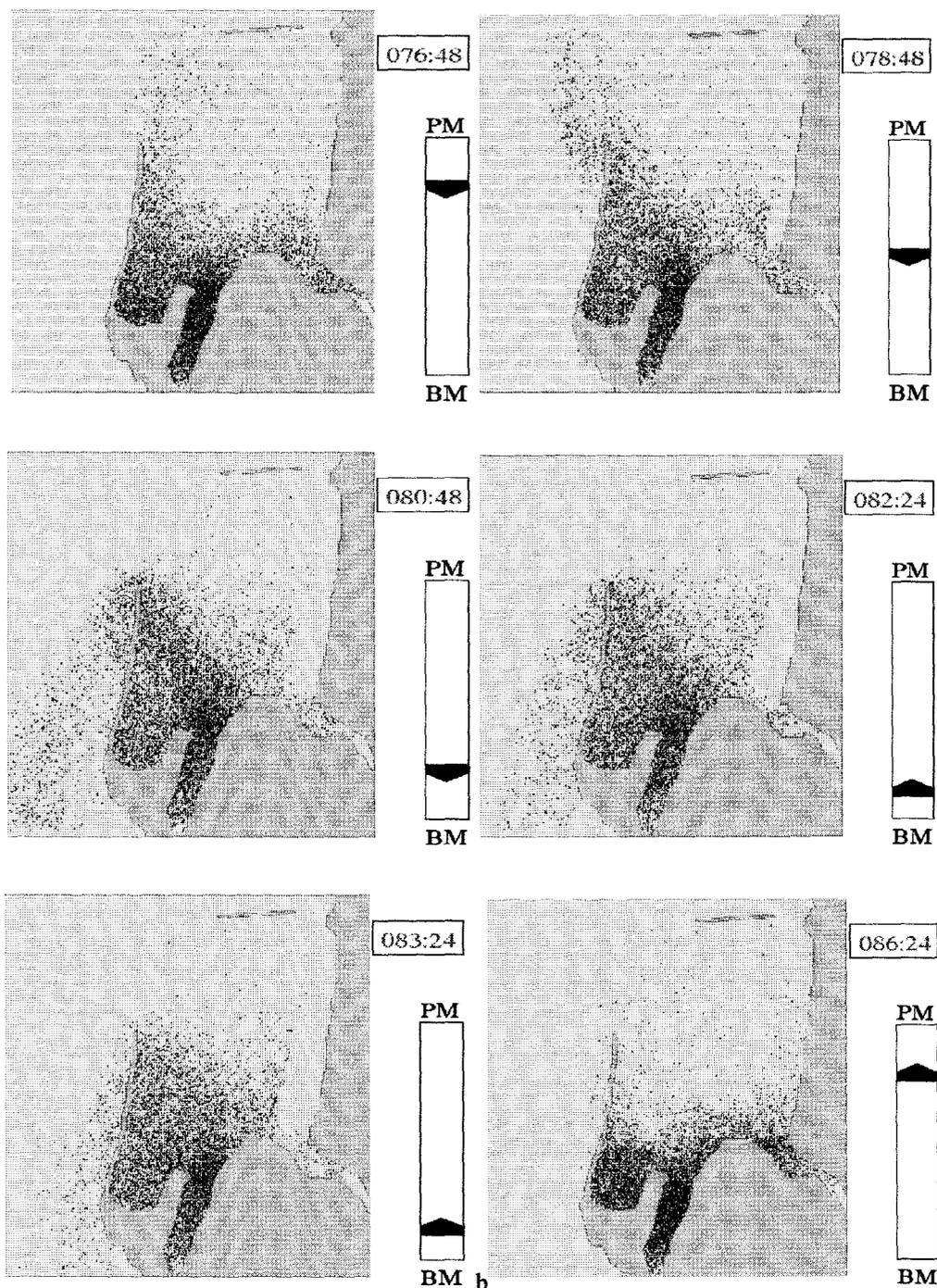


Figure V, 1: Visualisation du panache d'un rejet continu au point 2 expliquant les phénomènes de vidange et remplissage du port de Boulogne-sur-Mer.

La simulation de la dispersion, réalisée à partir de la méthode de Monte-Carlo, est effectuée avec plus de 7000 particules. Le pas de temps calcul est de 30 s et le coefficient de diffusion turbulente de $10 \text{ m}^2/\text{s}$. Les conditions de marée et de vent sont les suivantes: vive eau et sans vent. L'emprise géographique du modèle (de discrétisation spatiale égale à 50,3 mètres) a été étendue à partir du modèle d'emprise supérieure (modèle régional à mailles carrées de 500 mètres). Les deux premières images (en haut) représentent la vidange par l'Ouest de la digue Nord. Les deux suivantes visualisent la vidange le long de la digue Carnot en direction du Sud-Ouest. Enfin, le remplissage du port est représenté dans les deux dernières.

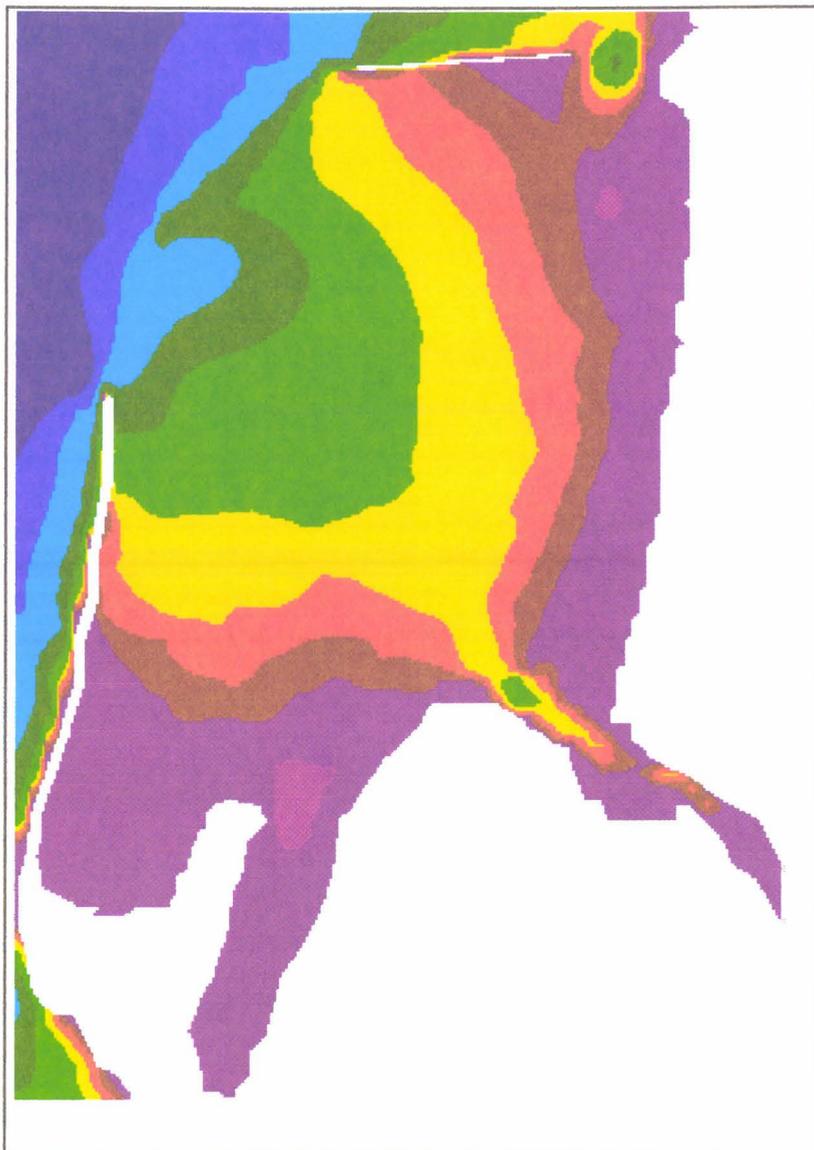


Figure V, 2: Représentation du paramètre U^2 , où U représente la vitesse.
Le code de couleur choisi va du bleu au violet. Cette dernière couleur
représente les eaux les moins agitées.

b) Etude du remplissage du port

Le remplissage du port (figure (V, 1)) commence à PM+7. A cet instant, les eaux du large ont une direction Sud-Ouest ce qui caractérise la période de jusant. Les eaux rentrent par l'ouest de la digue Nord en provenance du détroit du Pas-de-Calais. Après la renverse, l'eau vient du Sud-Ouest et entre dans le port, par l'ouverture située entre la digue Carnot et le caisson, en formant un tourbillon anticyclonique dans la rade. Les courants à l'entrée de la zone portuaire sont importants (de l'ordre de 1 m/s). On remarque que la brèche située entre la digue nord et la côte permet l'écoulement des eaux du port vers Wimereux en période PM-2 à PM.

c) Etude de la traction au fond

La représentation du paramètre U^2 , où U est la vitesse, pour la zone portuaire de Boulogne, indique les zones où l'hydrodynamisme est réduit, voire nul. Dans ces lieux, l'envasement est plus accentué qu'ailleurs car la vitesse de sédimentation y est plus élevée. Les valeurs du paramètre U^2 , calculées à partir de la base de données courantologiques, met en valeur plusieurs sites privilégiés (figure (V, 2)):

- l'avant-port et le port de marée
- la darse Sarraz-Bournet
- le fond de la digue Carnot.

Ces sites coïncident parfaitement avec les zones de dragages du port. Cet envasement chronique du port se révèle être un réel problème pour les services maritimes du port tant au niveau du choix de la zone d'immersion des boues de dragages (zone de clapage autorisée) qu'au niveau de l'impact de celles-ci sur l'environnement marin. En effet, les sédiments des zones mentionnées sont particulièrement riches en métaux lourds dont la toxicité de certains (plomb, mercure, cadmium, etc.) est bien connue. Lors des opérations de dragage

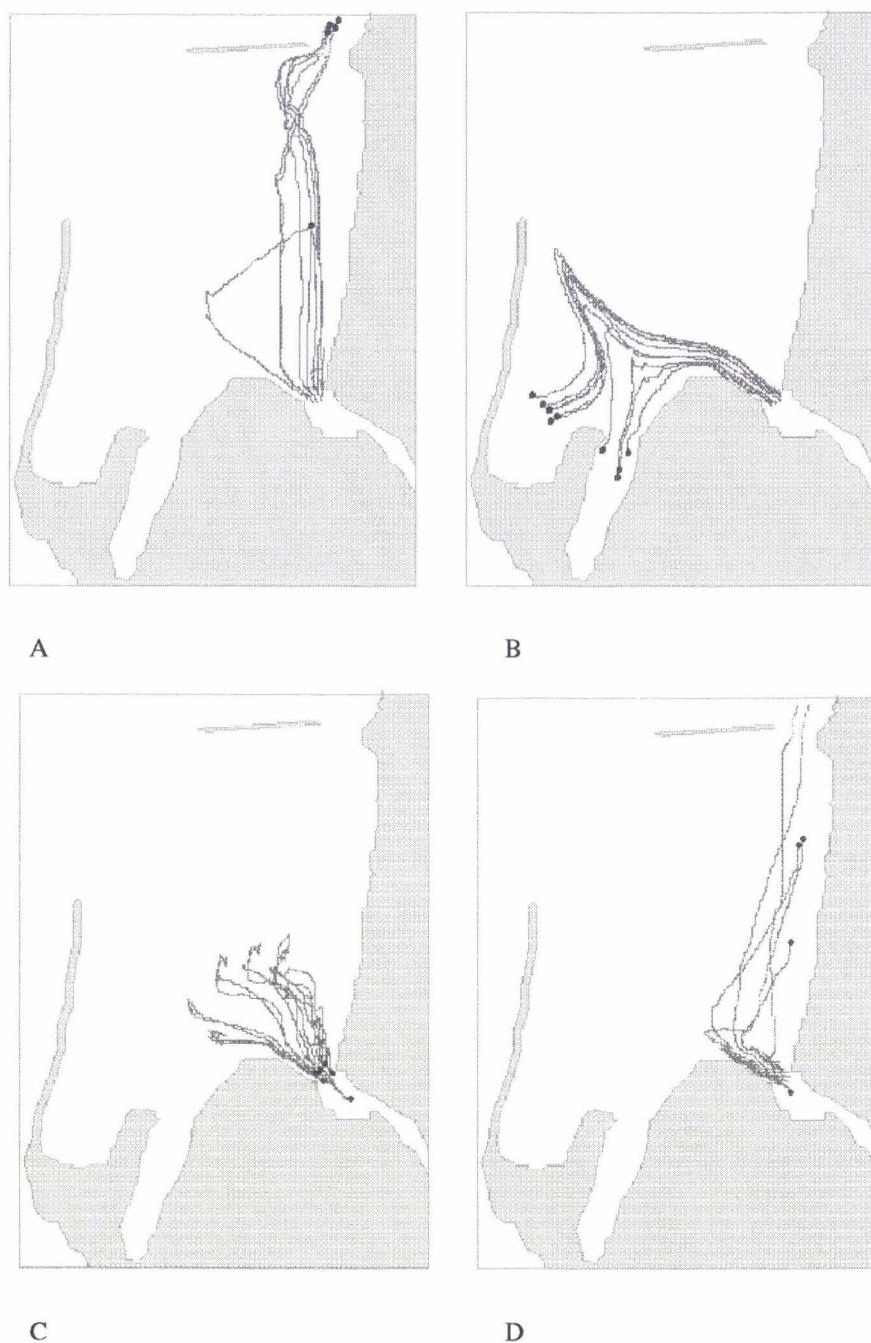


Figure V, 3: Représentations de trajectoires de flotteurs dont le point de rejet est situé dans l'avant-port pour plusieurs conditions de vent et de marée:

- A: Vive eau, vent de Sud-Ouest 25 noeuds
- B: Vive eau, vent de Nord-Est 25 noeuds
- C: Vive eau, sans vent
- D: Morte eau, vent de Sud-Ouest 25 noeuds.

Les lâchers ont eu lieu à la pleine mer. La simulation a été menée pendant un cycle de marée.

(prélèvement, stockage dans la drague, transport, etc.), il y a bien souvent une remise en suspension du sédiment surtout si celui a une faible granulométrie comme c'est le cas à Boulogne-sur-Mer (Dewez, 1985). De plus, l'interface eau-sédiment constitue un milieu parfaitement adapté à la prolifération bactérienne. Toutes ces particules contenant divers composés (organique, métallique ou biologique) sont ensuite advectées par les courants et peuvent se disséminer dans le port.

d) Etudes de trajectoires dans le site portuaire

A la demande du Service Maritime de Boulogne et de Calais (SMBC), une étude de trajectoires calculées a été réalisée au laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le but d'expliquer les phénomènes de contamination éventuelle de la plage lors des opérations de dragage. Pour cette étude, le SMBC a sélectionné huit points moyens de position de la drague. Les fichiers de la base de données, utilisés dans notre logiciel, sont les fichiers du modèle local avec pour paramètres:

- 2 conditions de marée (vive et morte eau)
- 3 conditions de vent (Sud-Ouest 25 noeuds, Nord-Est 25 noeuds, sans vent)

Le logiciel mis au point est comparable à un lâcher de flotteur (le SMBC ne désirait qu'un calcul de trajectoires). Pour intégrer quelque peu l'effet dispersif, plusieurs flotteurs ont été "lâchés" en chacun des points. Ainsi, 10 flotteurs fictifs répartis sur un cercle de 25 mètres de rayon (centré sur la position moyenne de la drague) ont été lâchés à la période de pleine mer et suivis pendant un cycle de marée (12 h 24 mn). La figure (V, 3) représente le trajet de ces flotteurs dont le point de départ se situe dans l'avant-port. Les points d'arrivée sont matérialisés par un point, sauf si ceux-ci sont en dehors de l'emprise géographique. On peut constater que l'effet du vent est non négligeable pour le point de rejet situé dans l'avant-port. En effet, lors d'un vent de Sud-Ouest les masses d'eau sont plaquées contre la côte et

filent vers la brèche en direction de Wimereux. En revanche, avec un vent de nord-est, les flotteurs dérivent vers la darse Sarraz-Bournet.

Les premiers résultats fournis montrent que la plage est susceptible d'être contaminée, lors des opérations de dragage, quelles que soient les conditions de marée, surtout en vent de Sud-Ouest.

Actuellement, le SMBC a demandé de poursuivre l'étude en lâchant les flotteurs non plus en pleine mer mais en basse mer, les conditions de vent et de marée restant inchangées.

2) Comportement du manganèse dans le site portuaire

L'étude du comportement du manganèse dans le milieu marin a permis de mettre en évidence des fortes teneurs en manganèse dissous dans les eaux du port de Boulogne-sur-Mer. L'implantation, sur le site portuaire, d'un complexe sidérurgique de ferro-manganèse en est responsable. De plus, lors du fonctionnement de ce complexe, les eaux de refroidissement et surtout les eaux de lavage des gaz, sont rejetées dans la darse Sarraz-Bournet, faisant de cette dernière la source principale de manganèse.

L'étude par résonance paramagnétique électronique a montré d'une part que le manganèse présente une affinité certaine pour les carbonates et d'autre part qu'il est possible, par cette technique de suivre l'évolution, au cours du temps, du système $Mn^{2+}/Ca^{2+}/CaCO_3$. Près de son point de rejet, le manganèse précipite en présence de carbonates (en raison de sa forte concentration et de la valeur du produit de solubilité du carbonate de manganèse) sous forme de rhodochrosite (Skiker, 1989; Wartel et al, 1990). Puis, il y a dissolution rapide de ce précipité (dilution et apport d'eaux moins chargées en manganèse) et insertion et stabilisation des ions Mn^{2+} à

l'intérieur de la structure cristalline de la calcite selon l'équilibre (Boughriet et al, 1992):



Cet équilibre est déplacé vers la droite en raison de la forte teneur en calcite des eaux longeant le littoral de la région Nord - Pas-de-Calais. Il explique la forte teneur en manganèse, à l'état d'oxydation (II), trouvée sur les particules en suspension dans le port de Boulogne-sur-Mer. L'ensemble des processus:

- précipitation de MnCO_3
- dissolution MnCO_3
- insertion de Mn^{2+} dans la calcite

peut être considéré comme un ensemble de réactions à cinétique rapide.

Dans ces conditions, le manganèse, peut servir de traceur des eaux du port de Boulogne-sur-Mer. Il peut de plus, en raison des équilibres d'échange rapides auxquels il participe, être un marqueur des eaux transitant par le site portuaire: les eaux (et les particules) entrant dans le port, en général peu chargées, se contaminent rapidement avant de poursuivre leur route le long du littoral.

1.

Afin de vérifier que le manganèse peut effectivement jouer le rôle de traceur, nous allons confronter les résultats fournis par notre logiciel de dispersion d'un contaminant, supposé conservatif, aux teneurs réelles trouvées lors des différentes campagnes effectuées.

Deux simulations ont été réalisées, par la méthode de Monte-Carlo, l'une pour la campagne du 16 mars 1992, l'autre pour la campagne du 27 juin 1992. Les fichiers utilisés dans la base de données du modèle local sont:

- marée de vive eau ,sans vent pour le 16 mars.

1.

- marée de morte eau, sans vent pour le 27 juin.

Le rejet a été considéré comme continu tout au long du cycle de marée de 12 h 24 mn. Il est situé à l'entrée de la darse Sarraz-Bournet (point 2), au milieu du chenal. Pour être au plus près de la réalité il fallait que notre système soit en "état stationnaire" (c'est à dire que les eaux du port doivent être suffisamment contaminées pour pouvoir refléter au mieux la réalité, à l'instant $t = 0$ de la simulation, le port contient une eau parfaitement "propre"). C'est la raison pour laquelle le rejet et le suivi des particules ont été poursuivis pendant 62 heures de temps simulé. Pendant cette période, plus de 7000 particules ont ainsi été lâchées. Une source secondaire de manganèse a été aussi simulée dans l'avant-port (point 1), soit 2000 particules pour la même période, pour atteindre plus rapidement le régime stationnaire.

Pour cette étude, les simulations préliminaires ont montré que l'emprise du modèle était trop petite car, lors de la vidange du port, trop de particules sortent du modèle et sont donc éliminées. Cela a pour conséquence, lors du remplissage du port, de faire arriver de l'eau "propre" dans le port. Une extension du modèle a été envisagée à partir du modèle régional de maille carrée de 500 mètres. Bien qu'elle permette un léger rééquilibrage de nos teneurs simulées, l'extension n'est pas suffisante. On remarque même une légère distorsion entre les fichiers du modèle local et ceux du modèle régional.

Le calcul de la concentration simulée est effectué en comptant les particules sur une surface de 10 000 m² centrée sur la station de prélèvement. La densité de particule trouvée (en particule/m²) est ensuite divisée par la hauteur de la colonne d'eau. Si une particule est similaire à une masse de contaminant, le résultat des opérations décrites ci-dessus est une masse en fonction d'un volume, soit une concentration. Ne connaissant pas le débit massique de manganèse introduit dans le

Mn dissous campagne du 16/03/92

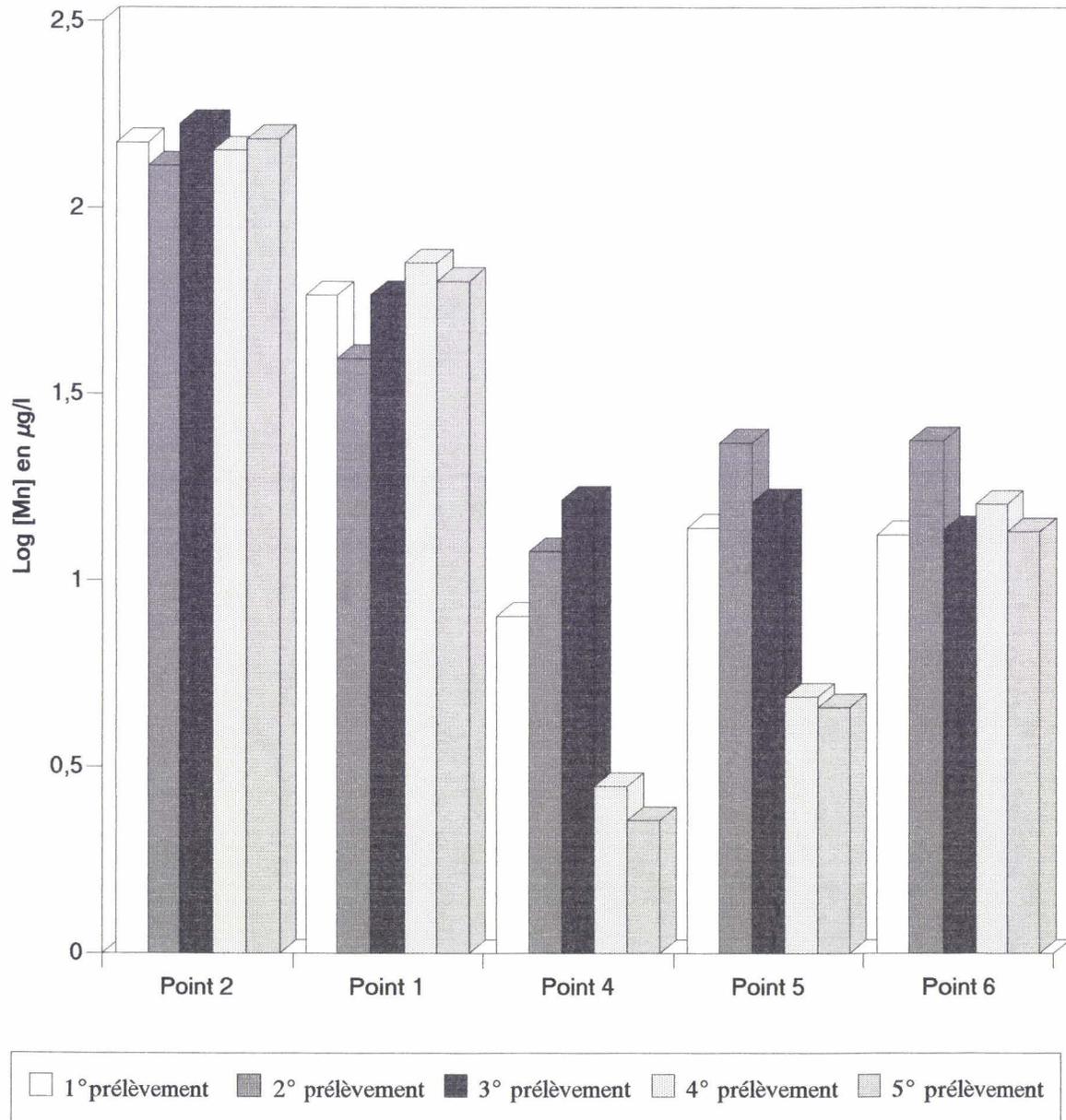


Figure V, 4: Teneurs en manganèse dissous pour cinq de nos six points de prélèvement. De PM+3 à PM+9, il y a eu 5 prélèvements à chaque station, soit un prélèvement toutes les 80 minutes environ.

Simulation de la dispersion pour le 16/03/92

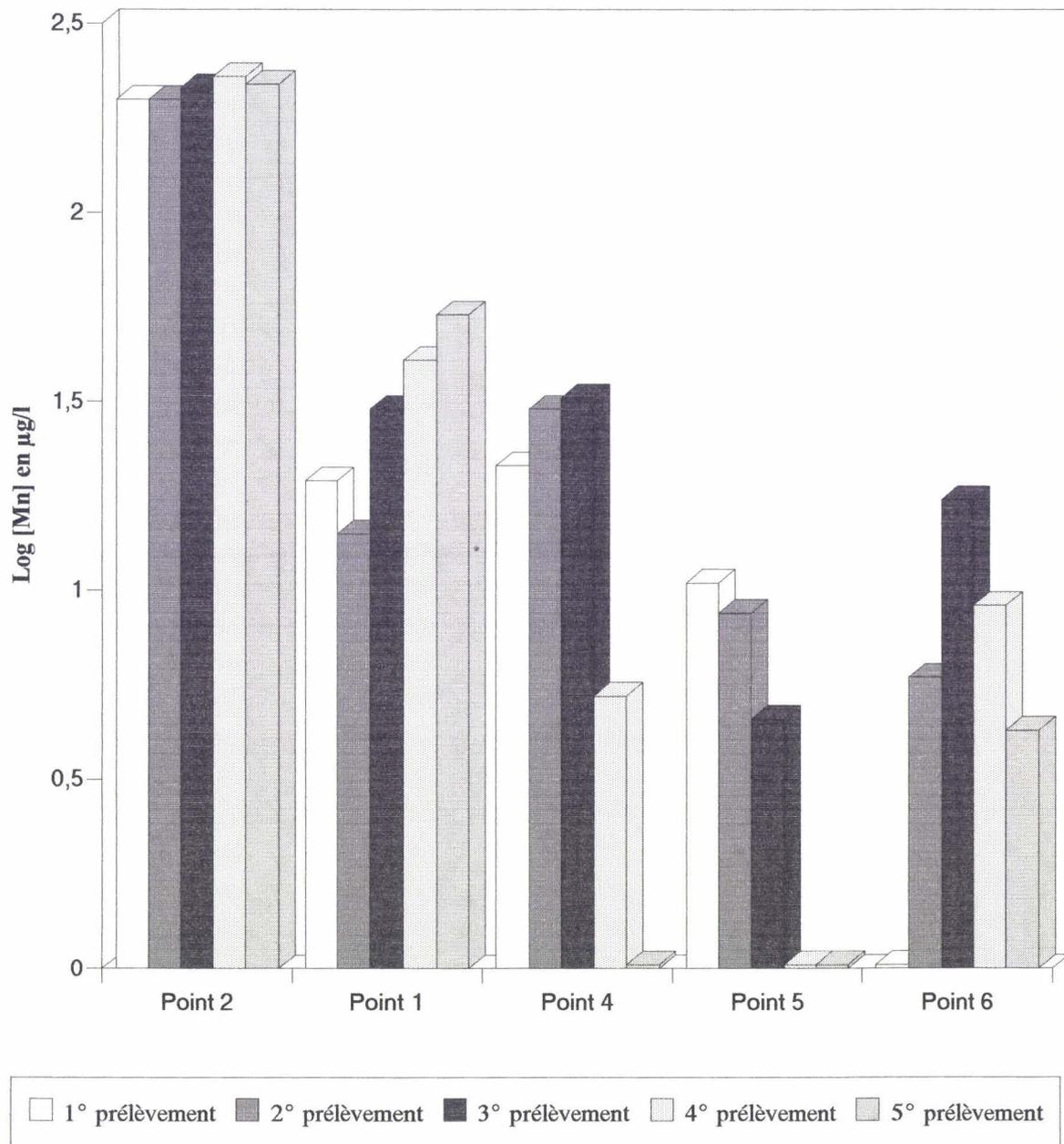


Figure V, 5: Concentrations simulées en manganèse dissous . Le point 2 a été pris comme référence pour le calcul des concentrations des autres points. A l'instant $t = 0$, le port a été considéré comme exempt de manganèse. Le rejet est considéré comme continu et de débit constant.

milieu marin, nous avons pris comme référence, dans tous nos calculs, la teneur réelle trouvée au point 2, c'est à dire à la sortie de la darse Sarraz-Bournet.

a) Campagne du 16/03/92 (vive eau (80), vitesse du vent 2,3 m/s)

La campagne de prélèvements s'est déroulée entre PM+3 et PM+9. Durant cette période, les concentrations en manganèse dissous, au point 2, sont relativement stables et très élevées (figure (V, 4)). La simulation le montre aussi (figure (V, 5)). L'avant-port est également très contaminé avec des variations marquées en fonction de l'heure de prélèvement. On observe une diminution de la concentration jusque PM+7, puis une augmentation semblant indiquer que l'eau de la darse arrive dans l'avant-port. Les points 4 et 5 ne peuvent être dissociés car ils apportent de précieux renseignements sur la vidange du port. On remarque que le maximum du point 5 est atteint plus rapidement qu'au point 4, situé à l'extérieur du port. Cela s'explique par le modèle (figure (V, 1)):

- de PM à PM+3, la vidange a lieu à l'Ouest de la digue Nord tout en restant dans la zone portuaire
- de PM+3 à PM+4, il y a basculement du panache du Nord-Est vers le Sud-Ouest (maximum du point 5)
- de PM+4 à PM+7, le panache contourne la digue Carnot au plus près et, à cet endroit, la largeur de ce panache correspond à la moitié de la distance de la digue Carnot au caisson (maximum du point 4).

Les teneurs données par le modèle, au delà de PM+7, c'est à dire en remplissage du port, sont inférieures à la réalité. La raison en est que la simulation prévoit une entrée d'eau propre alors que dans la réalité, elle ne l'est pas. Enfin, le point 6, dans le modèle, a des teneurs plus faibles, particulièrement visibles en période de remplissage, cela est dû aux dernières eaux vidangées qui reviennent dans la rade en passant entre le caisson et la digue Nord et sont considérées comme exemptes de contaminant.

b) Campagne du 27/06/92 (morte eau (54), vent nul)

La campagne s'est déroulée entre PM-1 et PM+5. Quatre points ont été sélectionnés: les points 4 et 5, un point situé à l'Ouest de la digue Nord et un point - côté Wimereux - près de la brèche séparant la digue Nord et la côte. Un prélèvement a été effectué toutes les heures pour les 3 points, sauf pour la brèche car il n'y a pas assez de fond pour permettre le passage du bateau à partir de PM+3. Pour caler le modèle, trois prélèvements des eaux de la darse (point 2) ont été effectués pendant cette période. La simulation sur la zone de la brèche n'a pu être réalisée car elle se situe à la limite Nord de l'emprise géographique du modèle local à maille carrée de 50,3 mètres.

D'après le modèle, le port se vide par la brèche en direction de Wimereux pour la période PM-2 / PM. Cet écoulement a été observé auparavant par thermographie aérienne par Arnal et Burkhalter (figure (I, 5)). La figure (V, 6) montre bien un maximum en manganèse dissous pour l'intervalle de temps PM-1 / PM.

Brèche Nord
27 juin 1992

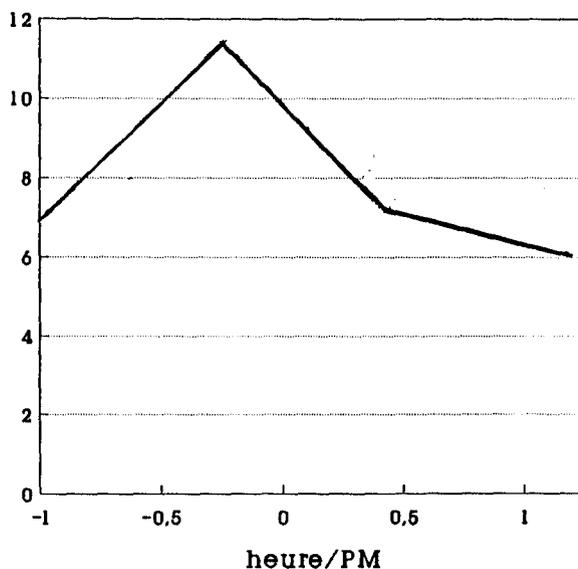


Figure V, 6: Teneur en manganèse dissous à la brèche située entre la digue Nord et la côte pour la campagne du 27/06/92 pour la période PM-1 à PM +1

Caisson

27 juin 1992

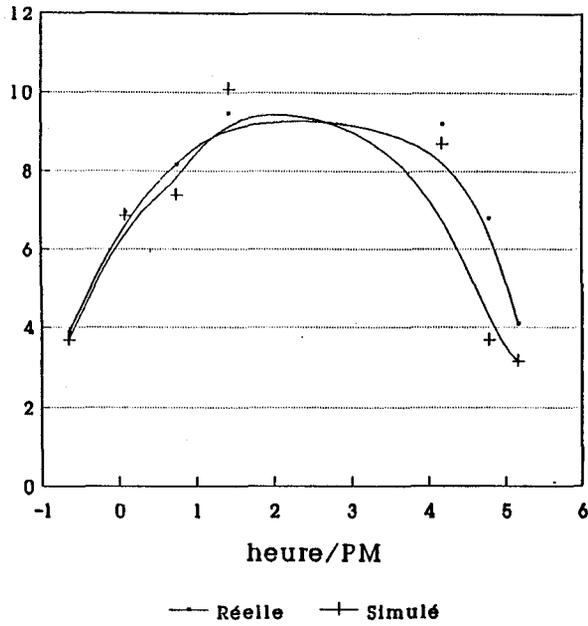


Figure V, 7: Suivi de la concentration en manganèse dissous au point 5, pendant la période PM-1 à PM+5, d'après la réalité et d'après le modèle, le 27/06/92.

Extérieur

27 juin 1992

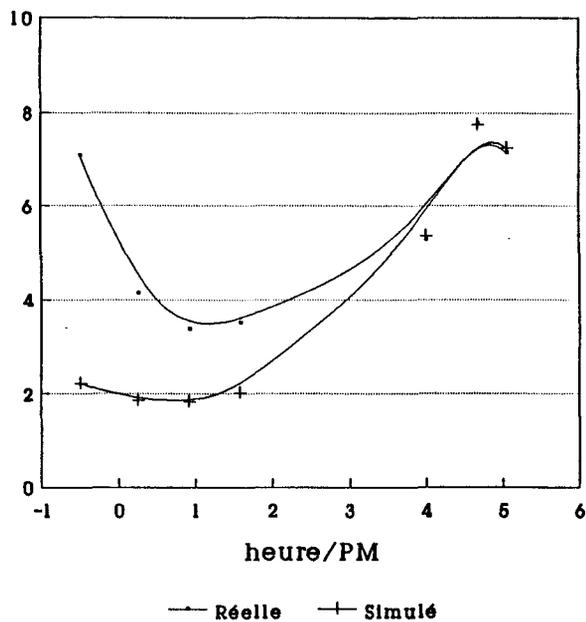


Figure V. 8: Suivi de la concentration en manganèse dissous au point 4, pendant la période PM-1 à PM+5, d'après la réalité et d'après le modèle, le 27/06/92.

Les figures (V, 7) et (V, 8) représentent les teneurs en manganèse dissous réelles et simulées respectivement pour les points 5 et 4. On remarque un décalage des maxima par rapport à la pleine mer soit:

- PM+2 à PM+3,5 pour le caisson
- PM+3,5 à PM +5,5 pour l'extérieur

Ce décalage est expliqué facilement par le modèle et correspond à la discussion développée pour la campagne du 16 mars 1992. Il semble donc que le coefficient de marée n'influence pas le comportement des eaux pendant la vidange.

Dans cette comparaison, on peut remarquer, au point 4, que la teneur réelle est plus élevée que la teneur simulée et ce jusque PM+3. Si on considère que les eaux arrivant du Sud-Ouest et non contaminées par Boulogne, ont une concentration non nulle en manganèse dissous, cette dernière doit être ajoutée aux valeurs données par la simulation. Skiker (1989) a trouvé une concentration moyenne en manganèse, à l'extérieur, au Sud de la zone portuaire, voisine de $4,7 \mu\text{g/l}$: c'est l'ordre de grandeur de la différence observée entre les courbes donnant les teneurs réelle et simulée lors du remplissage du port.

La confrontation entre la simulation de la dispersion, mise au point au laboratoire, et les valeurs réelles observées lors de ces deux campagnes est tout à fait probante: il y a une bonne corrélation entre les valeurs calculées et trouvées dans les eaux du port. On peut également retrouver un très bon accord entre simulation et campagnes effectuées antérieurement: c'est le cas de la campagne du 07/04/87 effectuée par Proix (1989). Il a réalisé un suivi du manganèse dissous dans les eaux de surface près du caisson (point 5). La figure (V, 9) montre l'évolution de la teneur en manganèse dissous à la sortie de la rade pour la période PM-6 à PM+6. On peut remarquer que l'abscisse du maximum (PM+3) correspond à celles des teneurs

maximales réelles et simulées des deux campagnes décrites plus haut (pour le point 5).

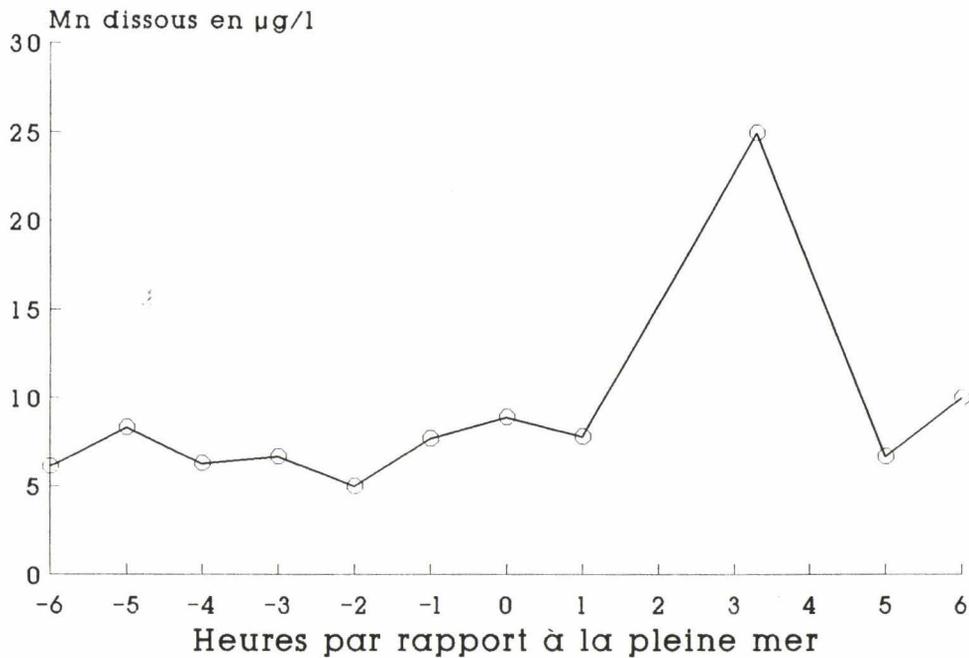


Figure V, 9: Suivi de la concentration de manganèse dissous pendant un cycle de marée à l'entrée de la rade le 07/04/87 (Proix, 1989).

Ce dernier résultat associé aux précédents est intéressant. Il permet de montrer que:

- le modèle rend bien compte de l'hydrodynamisme du port
- pour des conditions hydrodynamiques équivalentes, on retrouve, quatre années plus tard, les mêmes situations
- les perturbations que l'on peut rencontrer proviennent de conditions diverses (effets saisonniers, tempête, bloom d'algues, etc.).

Dans toutes les simulations réalisées dans le port de Boulogne-sur-Mer, nous avons supposé un comportement conservatif pour le contaminant. La très bonne concordance entre courbes simulées et courbes réelles est en faveur d'un caractère également conservatif pour le manganèse, tout au moins pendant le temps relativement court correspondant au temps de résidence moyen des eaux dans le site portuaire. Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées de l'étude du comportement chimique du manganèse dans le port: les divers équilibres qui impliquent le manganèse (précipitation, dissolution, insertion) ont une cinétique que l'on peut qualifier de rapide.

B) Impact régional

1) Campagne FLUXMANCHE

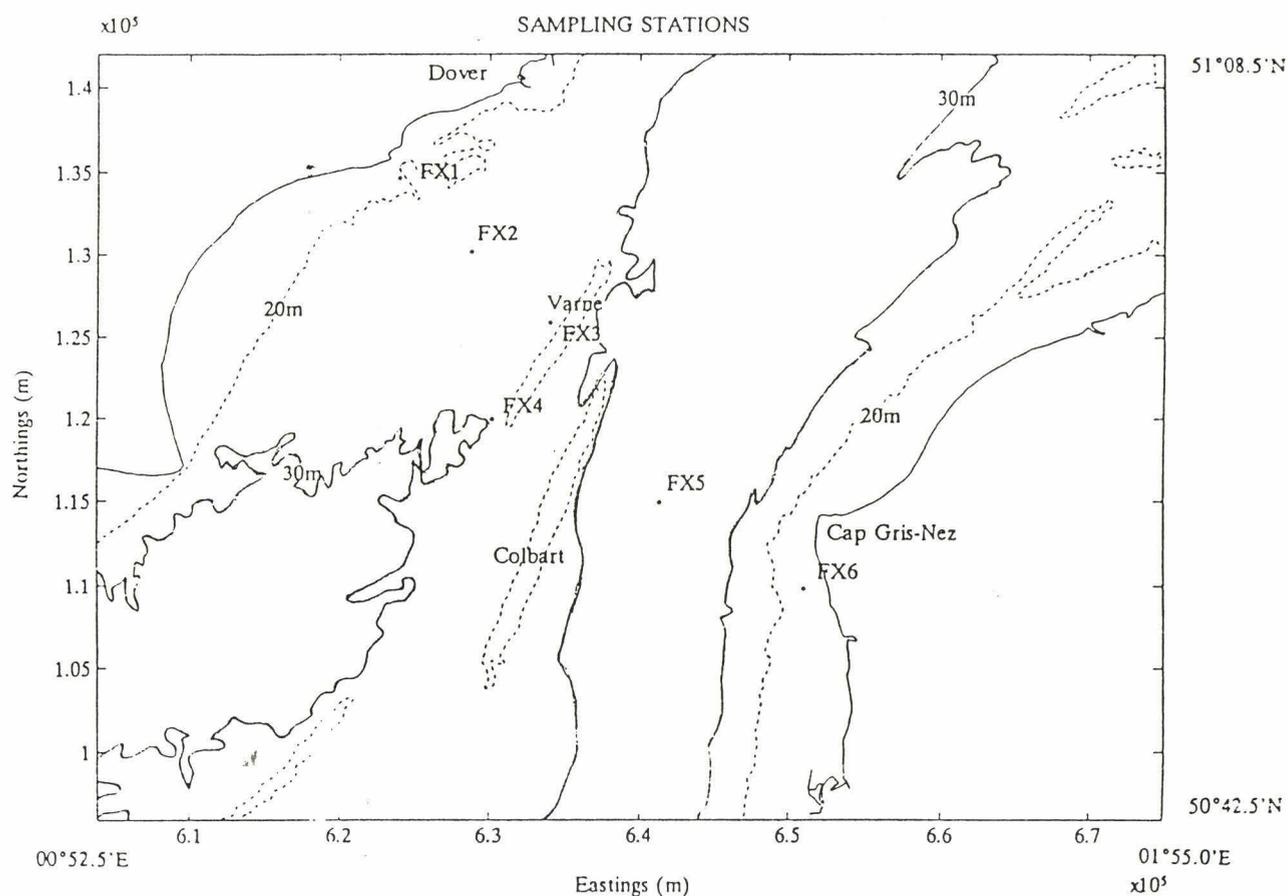


Figure V, 10: Localisation des sites de prélèvement (FX 1 à FX 6) d'après Cabioch, 1991.

La campagne "Fluxmanche" fait partie du programme pluridisciplinaire MAST (MARine Science and Technology) de la Commission des Communautés Européennes, programme mis en chantier en Juin 1990 et arrivé à échéance en Septembre 1992. Son but essentiel a été d'étudier les transferts de masses d'eau (et des éléments solubles ou insolubles qui leur sont associés) de la Manche à la Mer-du-Nord. L'action Fluxmanche (responsable L. Cabioch) a réuni six équipes dans les thèmes:

- Modélisation Hydrodynamique Numérique (coordinateur: J.C. Salomon, IFREMER)
- Modélisation Hydrodynamique Physique (coordinateur: G. Chabert d'Hières, CNRS-GDR MANCHE).
- Mesures des Flux d'eau (coordinateur: S. Boxall, Université de Southampton)
- Radiotraceurs dissous (coordinateur: G. Guéguéniat, GDR MANCHE, CEA La Hague)
- Flux de Matières en Suspension (coordinateur: M. Collins, Université de Southampton)
- Flux Géochimiques (coordinateur: P. Statham, Université de Southampton).

Le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine s'est principalement consacré au suivi de la matière en suspension et des concentrations métalliques (Choisy, 1993) transitant par le Déroit du Pas de Calais (thème n°6: Flux Géochimiques), lors de campagnes mensuelles réalisées en alternance avec l'Université de Southampton. La localisation des six stations de prélèvement, choisies dans le Déroit, est donnée dans la figure (V, 10).

L'ensemble des résultats concernant le suivi de la matière en suspension (MES) et des teneurs métalliques, dans la zone étudiée pendant la période couverte

par le programme "Fluxmanche" (Juin 1990 - Septembre 1992), révèle que les sites près des côtes anglaises et françaises (points de prélèvement 1 et 6) ont les teneurs en MES et en métaux les plus élevées (figure (V, 11)).

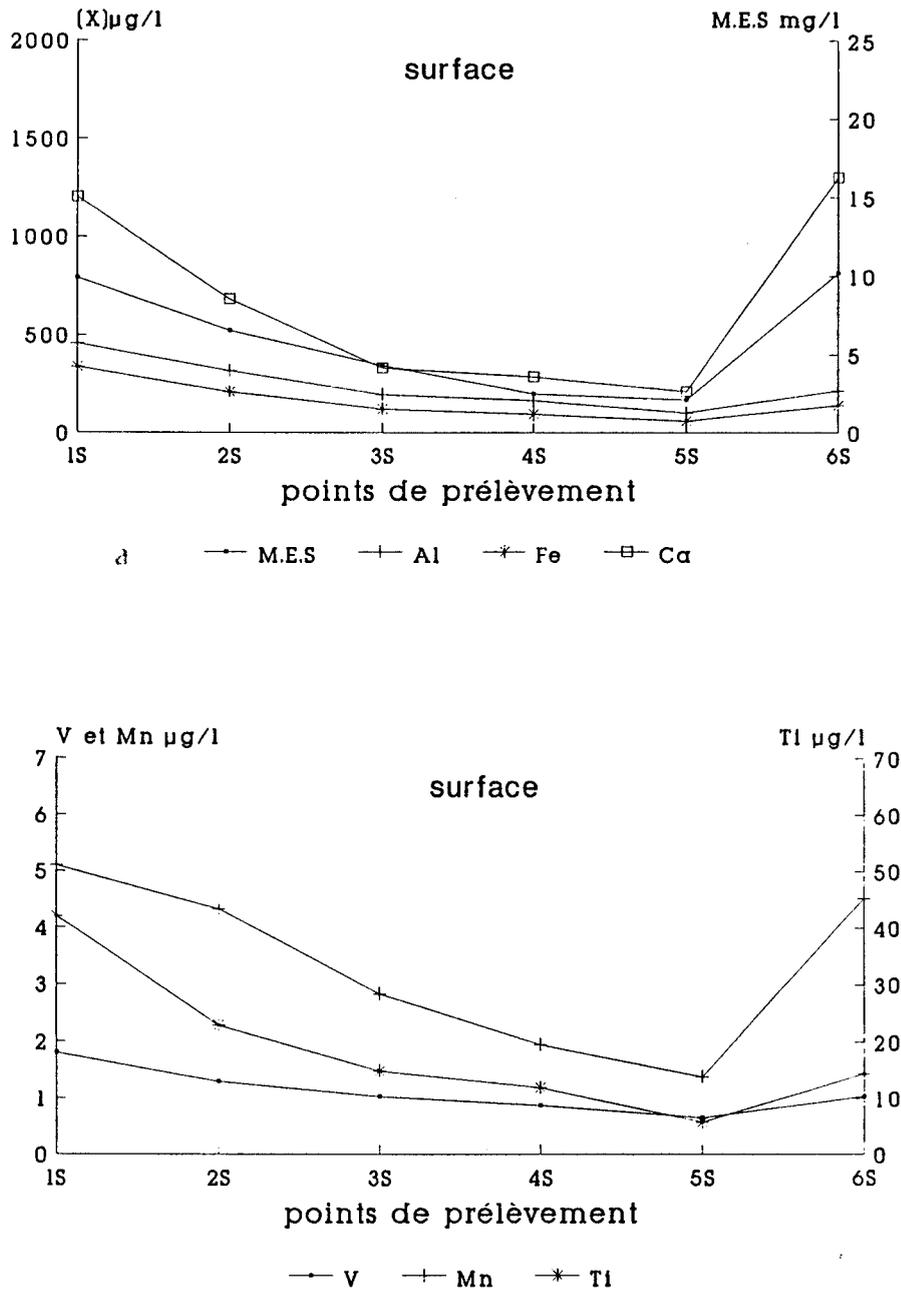


Figure V, 11: Teneurs moyennes en M.E.S., Al, Fe, Ca, V, Mn et Ti au cours des différentes campagnes de prélèvement FLUXMANCHE.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au site n°6 afin d'y déceler une éventuelle incidence de l'activité portuaire de Boulogne-sur-Mer.

Comme nous l'avons montré précédemment, le manganèse dissous peut être considéré comme un marqueur des eaux ayant séjourné dans le port de Boulogne. Un suivi, pendant un cycle de marée, de la concentration du manganèse dissous et présent sur les particules en suspension, a donc été effectué, au point 6, le 11 Juillet 1991. Les résultats, concernant la concentration du manganèse dissous, comparés à ceux des autres métaux étudiés, sont reportés sur la figure (V, 12).

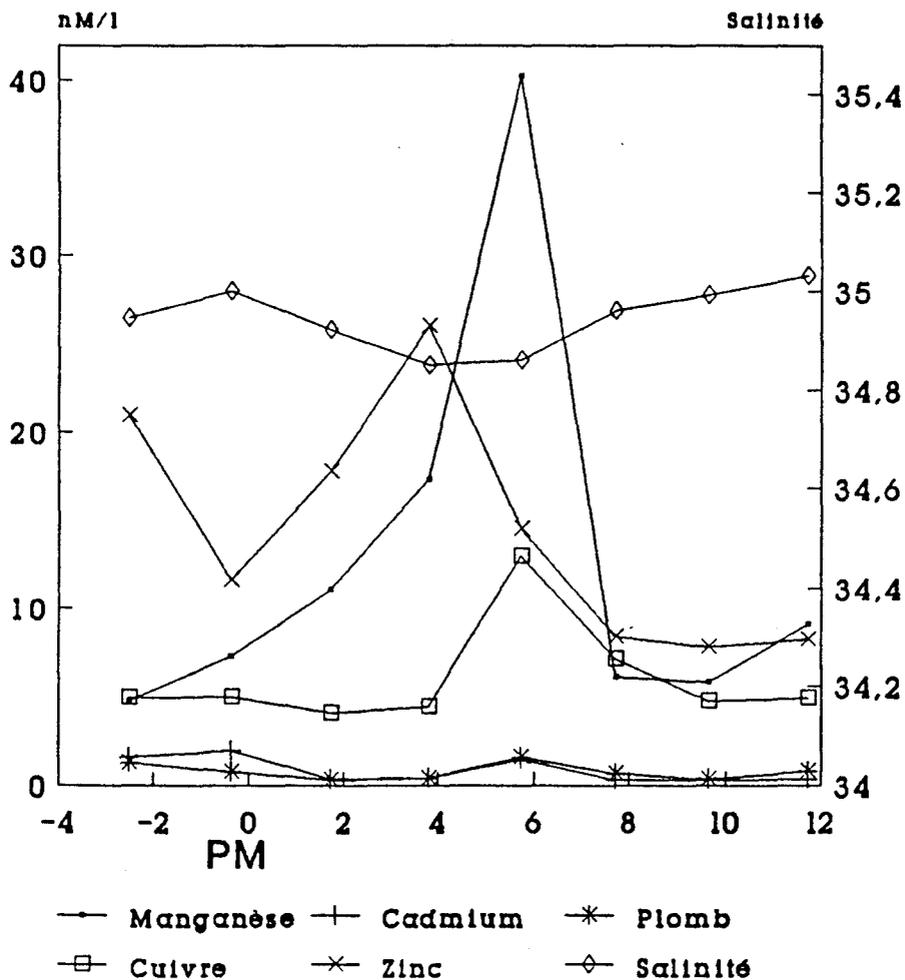


Figure V, 12: Teneurs en Mn, Cd, Pb, Cu et Zn au point de prélèvement n°6 lors d'un suivi le 11/07/91.

Les teneurs varient d'environ 5 nmol/l à 40 nmol/l. Le maximum de contamination mesurée, qui ne correspond pas obligatoirement au maximum de concentration en manganèse pendant le cycle de marée, est observé lors du prélèvement effectué 5,8 heures après la pleine mer (les intervalles de temps séparant les différents prélèvements permettent de prévoir que ce maximum a lieu entre 3,8 et 7,8 h après la pleine mer mesurée à Boulogne-sur-Mer).

Une simulation de l'impact du port de Boulogne-sur-Mer, sur l'environnement littoral, a été effectuée dans les conditions hydrodynamiques du jour du prélèvement: vives eaux et vent très faible. La base de données utilisée est tirée du "Modèle Régional" à mailles carrées de 500 mètres, vives eaux, vent nul et d'emprise géographique:

- latitude: 50° 09' 49'' Nord et 51° 10' 02'' Nord

- longitude: 01° 09' 59'' Est et 02° 40' 18'' Est.

Afin de mieux visualiser les phénomènes, l'étude en simulation a été conduite sur une surface plus restreinte. Les coordonnées géographiques sont les suivantes:

- latitude: 50° 31' 42'' Nord et 51° 03' 33'' Nord

- longitude: 01° 27' 54'' Est et 02° 12' 59'' Est.

Dans un premier temps, nous avons supposé un comportement conservatif pour le manganèse dissous et imposé une sortie de contaminant uniquement pendant les périodes de vidange du port. La simulation, réalisée à l'aide d'un logiciel conçu au laboratoire, a été poursuivie sur un nombre suffisamment important de cycles de marée afin de tendre vers un "état quasi stationnaire" sensé être représentatif d'une contamination chronique du site. Plus de 5000 "particules" ont ainsi été lâchées à la sortie du port. Cette simulation révèle que le panache de contaminant, provenant du port, s'éloigne vers la Mer-du-Nord en restant plaqué sur la côte en période de flot et revient en Manche, lors du jusant, avec une intrusion moindre mais en s'élargissant. Dans les conditions hydrodynamiques de la simulation (vives eaux et

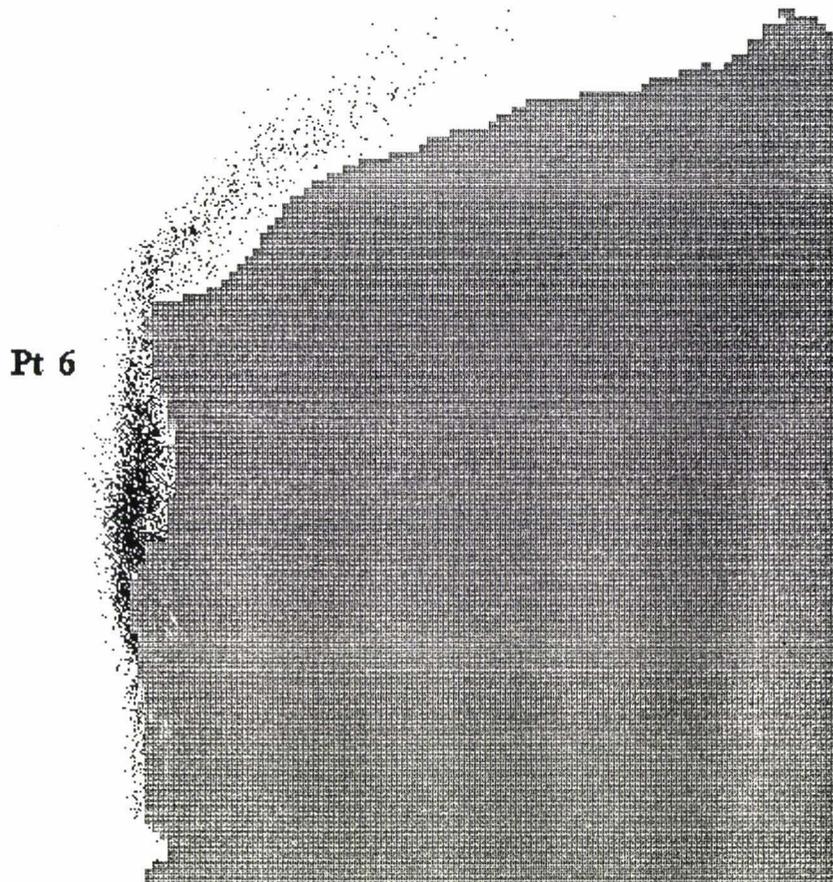


Figure V, 13: Visualisation d'un panache simulé par la méthode des traceurs en période de flot.

Le point de rejet est le port de Boulogne-sur-Mer. Le rejet a été considéré comme discontinu: de PM à PM + 7, soit pendant la vidange du port. L'emprise du modèle utilisé est celle de la région Nord - Pas-de-Calais (à mailles carrées de 500 mètres). Les conditions de marée et de vent sont celles du 11 juillet 1991 (vive eau, sans vent). Le pas de temps calcul a été pris égal à 180 secondes. Enfin, plus de 5000 particules ont été lâchées.

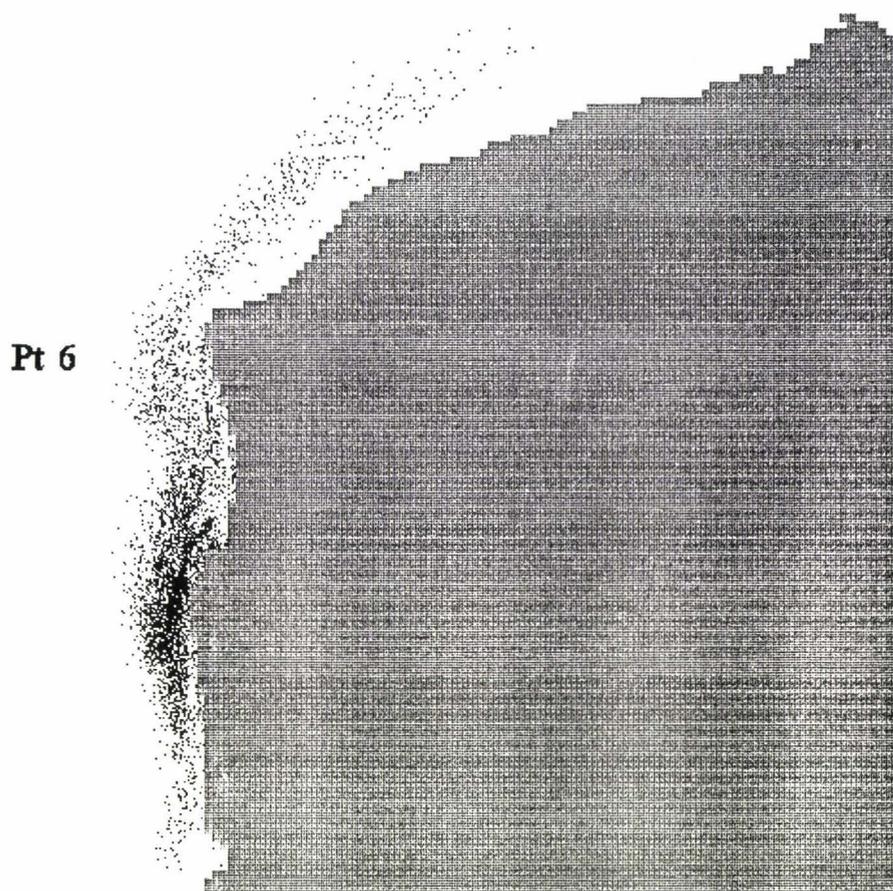


Figure V, 14: Visualisation d'un panache simulé par la méthode des traceurs en période de jusant.

Le point de rejet est le port de Boulogne-sur-Mer. Le rejet a été considéré comme discontinu: de PM à PM+7, soit pendant la vidange du port. L'emprise du modèle utilisé est celle de la région Nord - Pas-de-Calais (à mailles carrées de 500 mètres). Les conditions de marée et de vent sont celles du 11 juillet 1991 (vive eau, sans vent). Le pas de temps calcul a été pris égal à 180 secondes. Enfin, plus de 5000 particules ont été lâchées.

vent nul), la résultante du déplacement global du panache est dirigée vers la Mer-du-Nord. Les figures (V, 13) et (V, 14) donnent une représentation du panache lors du dernier cycle de simulation, en flot et en jusant respectivement. On remarque très nettement que le point de prélèvement n° 6, reporté sur ces figures et positionné selon ses coordonnées géographiques exactes, est peu touché en flot alors qu'en jusant, cette station est entièrement recouverte par le panache.

La contamination de ce point, par les eaux provenant du port de Boulogne-sur-Mer, a été déterminée par comptage des particules le traversant. Nous avons dénombré les particules sur une surface de $2,25 \text{ km}^2$, centrée sur le point 6. La valeur relativement élevée de cette aire a été choisie afin de "lisser" la courbe de concentration obtenue par simulation. La contamination maximale, prévue par le modèle, est observée en jusant à pleine mer + 6,5 h ce qui est en très bon accord avec les résultats relevés "in situ", compte tenu: (i) de l'utilisation d'un modèle 2D qui intègre la vitesse sur toute la colonne d'eau (les eaux de sub-surface, c'est à dire les eaux échantillonnées, se déplacent plus vite que l'ensemble de la colonne), (ii) l'heure de passage du "maximum de contamination" relevée sur le terrain au point n°6 n'est connue qu'approximativement, le maximum trouvé n'étant pas obligatoirement la plus forte concentration transitant par ce point. Nous avons reporté sur la figure (V, 15) les concentrations effectivement observées le 11 Juillet 1991 et les concentrations prévues par le modèle aux heures exactes des prélèvements, en prenant comme référence la teneur trouvée à PM + 1,7 h (les raisons de ce choix sont données plus loin). La courbe simulée fait bien apparaître un maximum aux heures attendues mais prévoit des concentrations trop élevées. Cette constatation nous a incités a reconsidérer le caractère conservatif attribué au manganèse. En effet, les connaissances actuellement acquises, au niveau du laboratoire, sur la chimie de ce métal, permettent de discuter de son devenir au cours du cheminement dans le milieu naturel.

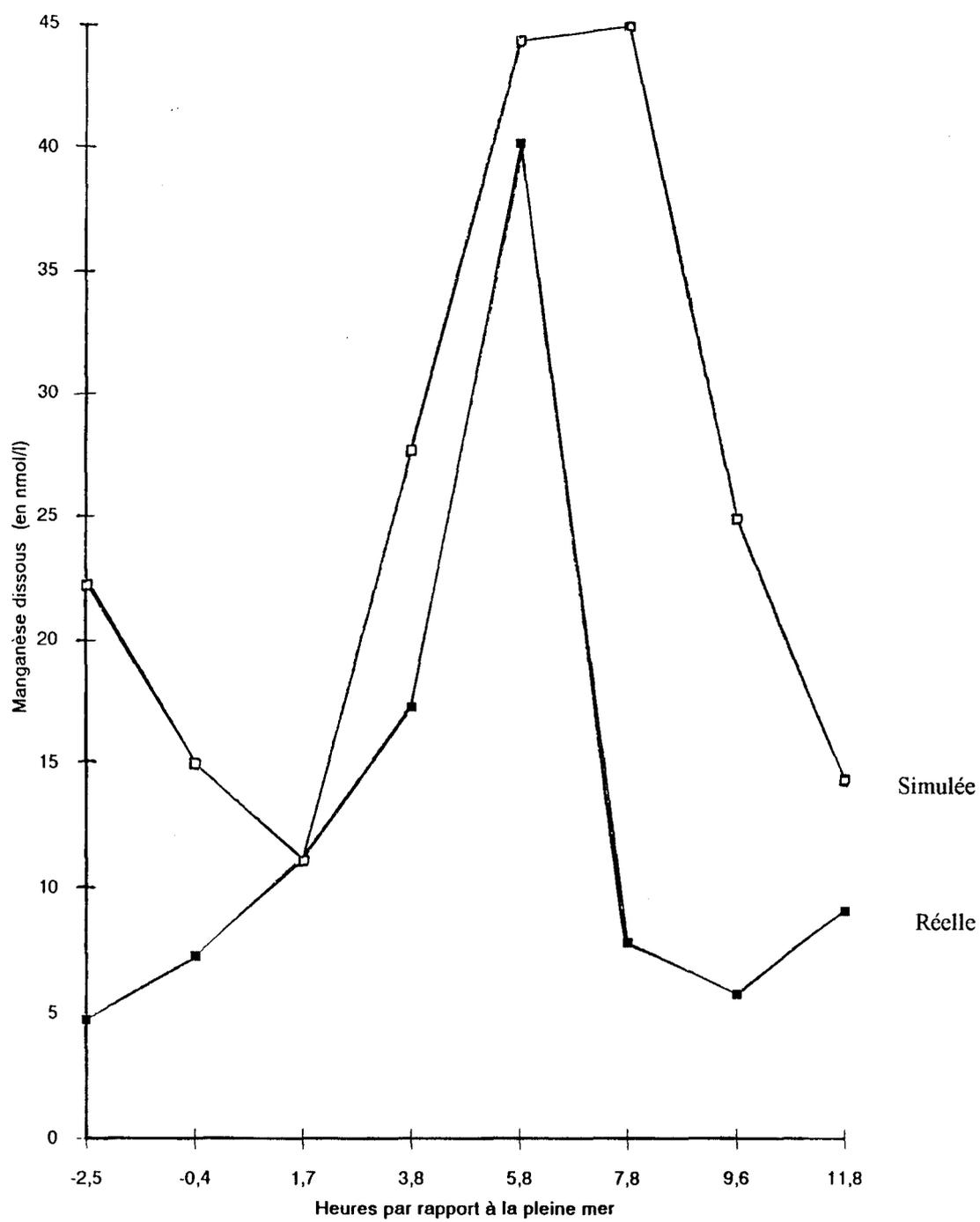


Figure V, 15: Concentrations simulées et réelles en manganèse dissous au point 6 pour la campagne du 11/07/91.

Le manganèse (II) est stabilisé dans le matériel particulaire grâce à la présence de carbonate (Wartel et al., 1991). Ceci a pu être mis en évidence par des études en résonance paramagnétique électronique, études qui ont conduit, en particulier, à mettre en avant l'existence d'un équilibre mettant en jeu la calcite. Cet équilibre peut s'écrire:



$\text{Mn}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3$: représente une solution solide dans laquelle les ions Mn^{2+} viennent s'insérer dans le réseau de la calcite. Le rapport Mn/Ca augmente en été pour les eaux du large, variation attribuée à une modification de l'aire spécifique d'une certaine famille de particules en suspension: les coccolithes. Cette augmentation est moindre le long des côtes françaises, la majorité des coccolithes étant d'origine fossile de moindre aire spécifique. D'une manière plus générale, nous pouvons symboliser les différents processus responsables du contrôle de la concentration du manganèse dissous par un équilibre du type:



$\text{Part}^{2-}(\text{solide})$: représente le matériel particulaire d'origine biotique (acides humiques, fulviques, ...) ou abiotique (argiles, oxydes ou hydroxydes, ...) pouvant adsorber ou complexer le manganèse (les charges sont données uniquement par commodité d'écriture). Cet équilibre, par définition, peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre en fonction des conditions du milieu naturel: concentration en manganèse dissous, teneur en particules en suspension, pH, pression partielle d'oxygène, potentiel redox, etc. Au cours du cheminement du manganèse, sans apport supplémentaire de ce métal, cet équilibre tend en à abaisser la concentration en solution (adsorption, complexation sur du matériel "neuf", réactions d'échange, sédimentation, etc.). Plus le temps de séjour dans le milieu naturel sera long, plus le "risque" d'élimination du manganèse de la colonne d'eau, jusqu'à toutefois une

certaine limite, sera élevé. C'est ce principe que nous avons retenu pour introduire, dans notre simulation, le caractère non-conservatif du manganèse.

Nous avons donc, au cours de la simulation, calculé "l'âge des particules". Ce type de calcul est possible grâce à la modélisation: l'instant, le lieu du lâcher et la particule elle-même étant facilement identifiables. Le résultat obtenu est représenté, sous forme de courbe, sur la figure (V, 16).

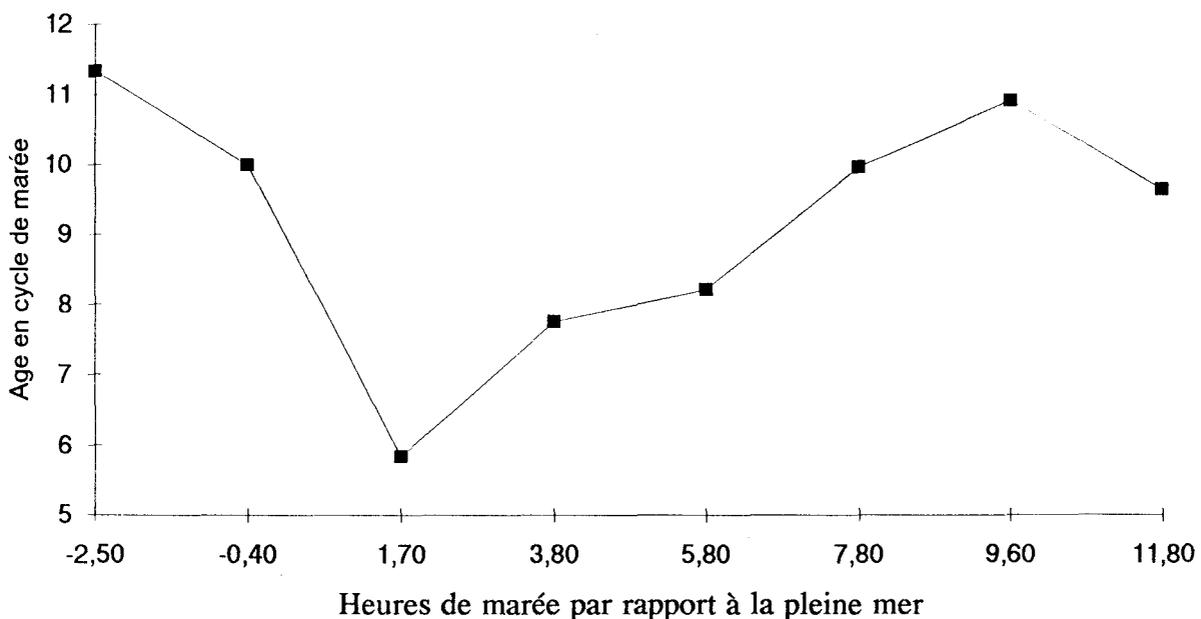


Figure V, 16: Age moyen calculé des particules transitant par le point 6. L'âge est donné en nombre de cycles de marée (durée d'un cycle: 12 h 24 mn).

Les calculs ont été effectués pour les "particules" prélevées aux heures réelles de la campagne. Les "âges moyens" sont donnés en nombre de cycles de marée (12 heures 24 minutes). Les plus "vieilles particules" se révèlent être celles prélevées à PM + 9,6 h, les "plus jeunes", à PM + 1,7 h. Ce sont ces dernières qui ont été

prises comme référence dans le calcul des concentrations simulées et leur âge comme origine des temps.

Nous avons supposé, pour simplifier, que la non-conservativité du manganèse était due à une "sédimentation". Cette sédimentation englobe tous les phénomènes décrits précédemment: adsorption, complexation par le matériel particulaire, sédimentation vraie, etc..

Pour un élément non conservatif, "l'âge des particules" peut être donné, en première approximation, à partir d'une loi simple:

$$t = (1/k) \ln(C_0/C_t) \quad (\text{De Ruijter et al.})$$

c'est à dire que l'on peut écrire:

$$C_t = C_0 \cdot e^{(-kt)}$$

avec:

- t: "âge" de la masse d'eau
- k: constante cinétique de la loi de décroissance
- C₀: concentration de l'espèce supposée conservative
- C_t: concentration réelle de l'espèce

La constante k peut être estimée à partir de nos données expérimentales c'est à dire à partir des concentrations trouvées et simulées pour des particules de temps de séjour dans la colonne d'eau différents. Les calculs conduisent à la valeur: k = 0,02 heure⁻¹.

La loi s'écrit alors:

$$C_t = C_0 e^{-0,02 t} \quad \text{le temps } t \text{ étant exprimé en heures}$$

C_t est la concentration corrigée qui tient compte de la non conservativité du manganèse, C₀ est la concentration directement donnée par le modèle, c'est à dire

que seules la dispersion par advection et la diffusion (simulée par la méthode de Monte-Carlo) sont prises en compte.

L'application de la non conservativité du manganèse, ainsi définie, conduit à la courbe donnée sur la figure (V, 17). La concordance entre concentrations réelles et concentrations simulées est ici très bonne. Ce résultat est intéressant à plusieurs titres:

- la connaissance, que l'on possède, de la chimie du manganèse permet d'utiliser cet élément comme traceur des eaux provenant du port de Boulogne-sur-Mer

- le modèle rend bien compte des phénomènes observés sur le site d'étude (point 6)

- le passage des eaux provenant du site portuaire est bien responsable du pic de contamination relevé au point 6 lors de la campagne du 11 Juillet 1991.

Nous avons tenté d'aller plus loin dans l'utilisation du modèle. Si notre interprétation de la non conservativité du manganèse est plausible, c'est à dire si l'on peut considérer que la disparition partielle du manganèse de la colonne d'eau est due à une "sédimentation" (terme englobant les processus d'adsorption, de complexation, de sédimentation, etc.), on peut espérer atteindre une "vitesse apparente de chute des particules". En effet, on peut écrire avec toutes les précautions d'usage:

$$H.(dC/dt) = -V.C$$

avec:

- H: hauteur moyenne de la colonne d'eau
- dC/dt: vitesse de disparition des "particules"
- V: vitesse de "sédimentation"
- C: concentration des "particules"

il vient: $C = C_0 e^{-(V/H) t}$

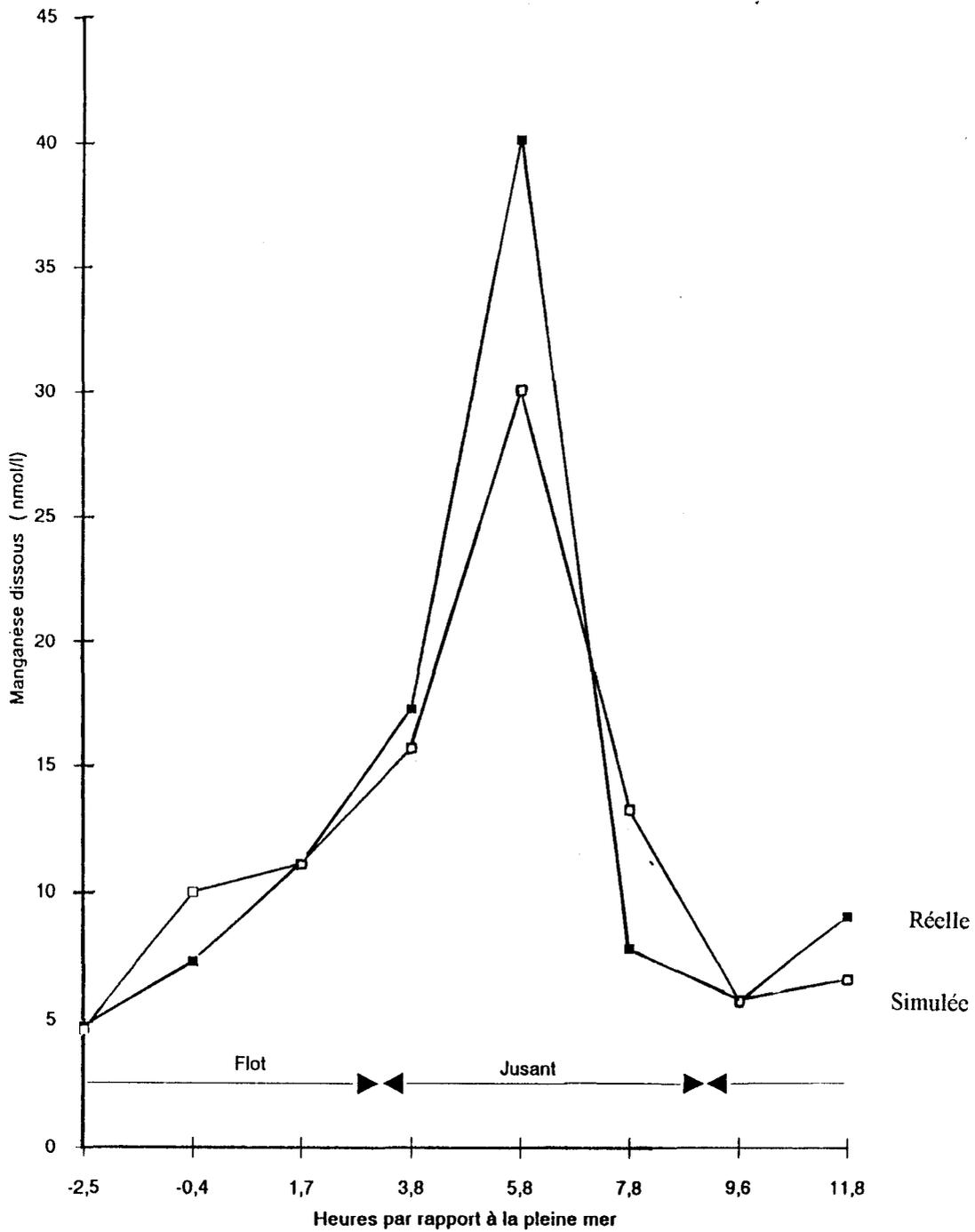


Figure V, 17: Concentrations simulées et réelles en manganèse dissous au point 6 pour la campagne du 11/07/91. Dans le modèle, le manganèse a été considéré comme non conservatif

On retrouve la loi exponentielle utilisée. En tenant compte de la concentration réellement trouvée, pour les "particules" les plus anciennes, les calculs conduisent à une valeur de la constante V/H voisine de $0,02 \text{ h}^{-1}$. Si l'on admet que la hauteur moyenne de la colonne d'eau, au point 6, est de 15 mètres, les calculs donnent, pour la "vitesse moyenne apparente" de chute des particules la valeur: $8 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. Lors de la campagne "Fluxmanche", Shimwell et al. (1991), ont montré qu'aux concentrations en MES généralement rencontrées au point 6, la fraction fine: 3 à 5 μm (coccolithes vivants et fossiles essentiellement) prédomine. C'est ce matériel (calcite) qui est le principal piège à manganèse (Pingitore et al., 1988). Si on calcule la vitesse de chute des particules de la fraction fine suivant la relation déterminée par Gibbs (1985) (figure (V, 18)):

$$V = 1.73D^{0.777}$$

avec:

V: vitesse de chute en cm/s

D: diamètre des particules en cm

on trouve des vitesses comprises entre $3,17 \cdot 10^{-3}$ et $4,71 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$. La valeur de la vitesse obtenue à partir de la simulation est supérieure ($8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$), néanmoins elle semble tout à fait logique compte tenu des divers phénomènes pris en considération (adsorption, complexation et sédimentation vraie) dans la diminution de la concentration du manganèse contenu dans la colonne d'eau.

Les conséquences que l'on peut tirer de cette étude au point de prélèvement n°6 et plus largement, aux points situés près des côtes, sont intéressantes à plusieurs titres:

- ces points sont généralement sous l'influence directe des contaminants provenant des activités anthropogéniques

- les teneurs mesurées, en ces points, sont très dépendantes de l'instant du prélèvement à l'intérieur même d'un cycle de marée

- l'utilisation des données recueillies dans de tels sites, pour la mise en évidence d'éventuels effets cycliques (effets saisonniers, par exemple) ou pour le calcul de flux de contaminants transitant par le Déroit du Pas-de-Calais, doit être faite avec précaution malgré la faiblesse relative des masses d'eau les traversant.

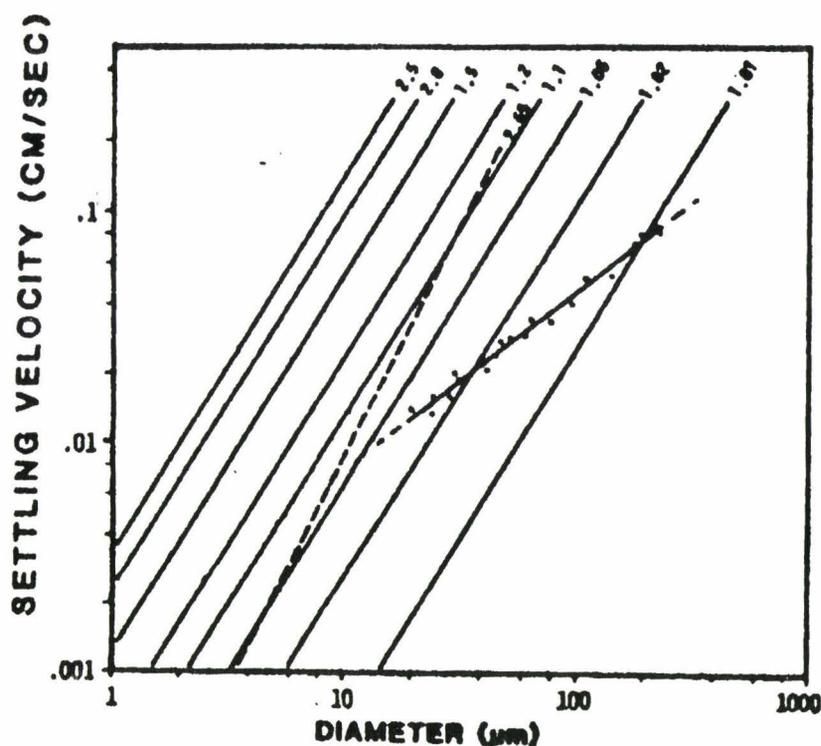


Figure V, 18: Vitesse moyenne de chute de particules en fonction de leur diamètre pour la baie Chesapeake (Gibbs, 1985).

Le point de prélèvement n°6 est donc directement sous l'influence du port de Boulogne-sur-Mer, c'est à dire que les eaux avant d'y parvenir ont effectué un séjour dans le site portuaire et se sont chargées en manganèse en raison des équilibres d'échange rapides qui y règnent.

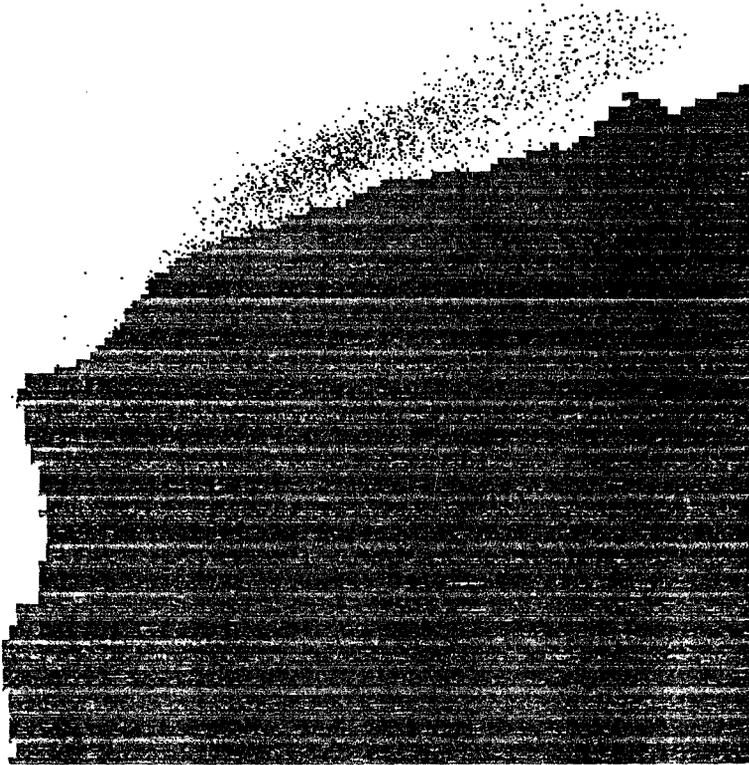


Figure V, 19: Visualisation d'un panache simulé par la méthode des traceurs en période de flot.

Le point de rejet est le port de Calais. Le rejet a été considéré comme discontinu: de PM à PM + 7, soit pendant la vidange du port. L'emprise du modèle utilisé est celle de la région Nord - Pas-de-Calais (à mailles carrées de 500 mètres). Les conditions de marée et de vent sont celles de (vive eau, sans vent). Le pas de temps calcul a été pris égal à 180 secondes. Enfin, plus de 5000 particules ont été lâchées.

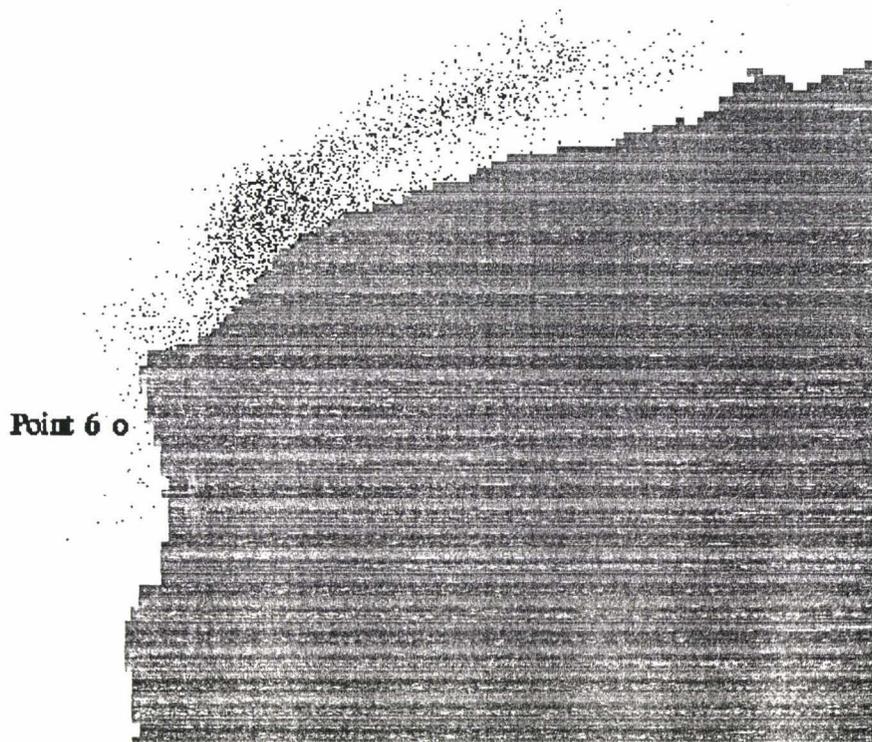


Figure V, 20: Visualisation d'un panache simulé par la méthode des traceurs en période de jusant.

Le point de rejet est l'émissaire de l'usine TIOXIDE de Calais. Le rejet a été considéré comme discontinu: de PM-2,5 à PM+2. L'emprise du modèle utilisé est celle de la région Nord - Pas-de-Calais (à mailles carrées de 500 mètres). Les conditions de marée et de vent sont celles de vive eau, vent de Nord-Est 25 noeuds. Le pas de temps calcul a été pris égal à 180 secondes. Enfin, plus de 2000 particules ont été lâchées. La direction et la force du vent ont été supposés constants pendant 40 heures conformément à la réalité (période du 19 Novembre au 21 Novembre 1991).

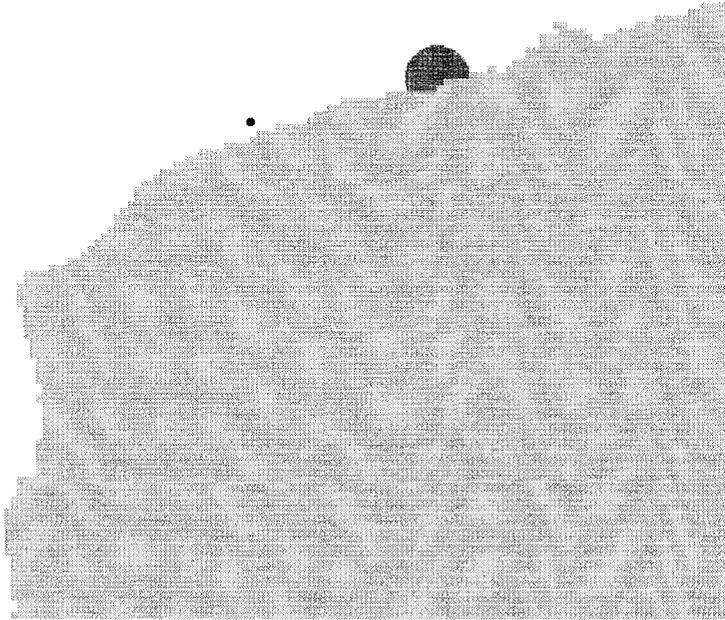
Ce point peut également être contaminé par des eaux provenant de la Mer-du-Nord dans certaines conditions météorologiques. Ainsi, lors de la campagne de Novembre 1991, des valeurs de concentration en vanadium dissous, plus élevées que de coutume, ont été observées. Le vanadium est essentiellement sous formes solubles dans le milieu marin (Dupont, 1990). Les teneurs moyennes en vanadium dissous varient de $< 1 \mu\text{g/l}$ à $1,3 \mu\text{g/l}$ de la Manche orientale et de la Mer-du-Nord. La concentration mesurée le 21 Novembre 1991, au point n°6 a été de $2,39 \mu\text{g/l}$. Cette valeur élevée peut s'expliquer par un retour en Manche d'eaux ayant transité au large de Calais dans la région des émissaires de l'usine Tioxide qui rejette du vanadium en quantité relativement importante. Cette hypothèse est confirmée par modélisation du déplacement des masses d'eau.

Les figures (V, 19) et (V, 20) représentent la simulation d'un rejet de l'usine Tioxide, simulation conduite en tenant compte des conditions hydrodynamiques et météorologiques des jours qui ont précédé celui du prélèvement. Ces conditions ont été reproduites en travaillant sur 16 cycles de marée en vive-eau sans vent suivis de 4 cycles en vive-eau avec vent de Nord-Est de vitesse 25 noeuds. Dans de telles conditions, le point 6 matérialisé sur la figure (V, 20), est nettement influencé par les rejets effectués au large de Calais. On retrouve les conclusions de Salomon et al, 1992 qui, lors de calculs de flux moyens journaliers transitant par le détroit du Pas-de-Calais, trouvent des valeurs "négatives" pour les flux sous certaines conditions météorologiques ("flux négatif": écoulement de la Mer-du-Nord vers la Manche).

2) Etude de l'impact du port de Calais

A la demande de la société AMODIAG Environnement, une étude de l'impact du port de Calais (une station d'épuration d'eau urbaine, en cours d'installation, rejette les eaux épurées directement dans le site portuaire) a été entreprise au

00:00



62:12

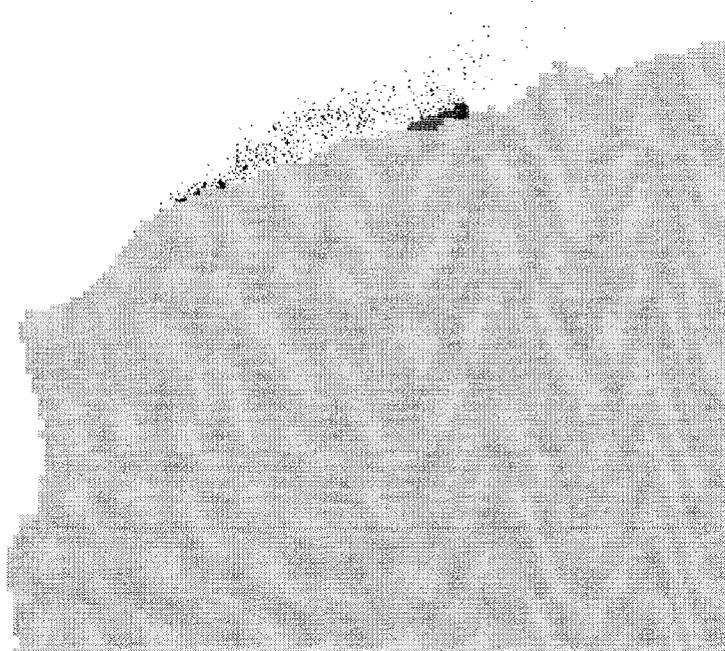


Figure V, 21: Impact simulé du port de Calais sur les zones conchylicoles en condition de vive eau et vent de Sud-Ouest 25 noeuds. L'image du haut représente le point de rejet et la zone conchylicole.

laboratoire. Cette étude présente un intérêt non négligeable puisque qu'au Nord-Est de Calais se trouvent des zones conchylicoles fortement sensibles à la qualité bactériologique de l'eau de mer.

Les études antérieures ont montré que les masses d'eau transitant au large de Calais sont fortement dépendantes des conditions météorologiques. Si, en général, la circulation résiduelle s'oriente vers le Nord-Est (écoulement de la Manche vers la Mer du Nord), il se peut (en vent de Nord-Est) que l'écoulement s'inverse en direction de la Manche.

Nous avons donc simulé la dispersion des eaux au large de Calais en vent de Sud-Ouest 25 noeuds et en vive eau, c'est à dire dans les conditions les plus défavorables. Le rejet a été considéré discontinu et correspondant à la phase de vidange du port (de pleine mer à pleine mer + 7 heures). Le pas de temps de calcul dans la méthode des traceurs est de 180 secondes. L'emprise géographique utilisée est celle de la région Nord - Pas-de-Calais à discrétisation spatiale de 500 mètres.

La simulation montre (figure V, 21) que la zone conchylicole est largement contaminée après 62 h 12 mn, soit 5 cycles de marée environ. On remarque que le panache reste plaqué contre la côte et que celui-ci a une faible largeur. En revanche, il s'étend sur une distance d'environ 20 kilomètres.

Cette étude devrait être prochainement prolongée par l'addition d'autres conditions de vent, de marée et l'utilisation d'un traceur fictif non conservatif (simulant le comportement des bactéries dans le milieu marin).

BIBLIOGRAPHIE

Arnal O. et Burkhalter R., 1985. Suivi de l'évolution et de la dispersion des rejets en mer sur le littoral Nord - Pas-de-Calais, par thermographie aérienne. Etude régionale intégrée de l'environnement marin Nord - Pas-de-Calais , IFREMER, 43p.

Boughriet A., Ouddane B. et Wartel M., 1992. Electron spin resonance investigations of Mn compounds and free radicals in particles from the Seine river and its estuary. *Mar. Chem.*, **37**, 149 - 169.

Cabioch L., 1991. Hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the Eastern Channel; fluxes into the North Sea. FLUXMANCHE First Annual Progress Report June 1990 - May 1991.

Choisy P., 1993. Thèse de Doctorat en Chimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

De Ruijter W.P.M., Postma L. et De Kok J.M. . Transport Atlas of the Southern North Sea. Rijkswaterstraat Tidal Waters Division, Delft Hydraulics.

Dewez S., 1985. Dynamique sédimentaire et rejets de dragages au large de Boulogne-sur-Mer. D.E.A en géologie appliquée, géologie dynamique et pratique, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Dupont V., 1990. Le vanadium en Mer du Nord: analyse, apports et répartition. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 186 p.

Gibbs R.J., 1985. Estuarine flocs: their size, settling velocity and density. *Journal of Geophysical Research*, **90**, n° C2, 3249 - 3251.

Okubo A., 1971. Ocean diffusion diagrams. *Deep Sea Research*, **18**, 789 - 802.

Pingitore N.E., Eastman M.P., Sandigem O.K. et Freiha B., 1988. The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study. *Marine Chemistry*, **20**, 91 - 112.

Proix N., 1989. Les métaux lourds dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 255 p.

Salomon J.C., Breton M. et Guegueniat P., 1992. Computed residual flows through the strait of Dover. Symposium Manche, 2 au 4 Septembre, Brest.

Shimwell S.J., Lafite R., Dupont J.P., Huault M.F., Lamboy M. et Collins M.B., 1991. Suspended material fluxes through the Strait of Dover. FLUXMANCHE First Annual Progress Report June 1990 - May 1991.

Skiker M., 1989. Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat en chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Wartel M., Skiker M, Auger Y., Boughriet A., Puskaric E. et Guegueniat P., 1991. Seasonal variation of Mn^{2+} adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. *Marine Chemistry*, **36**, 85 - 105.

Wartel M., Skiker M., Auger Y. et Boughriet A., 1990. Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of $Mn CO_3$ particles. *Mar. Chem.*, **29**, 99 - 117.

Conclusion

Ce travail, mené dans le cadre général du thème de recherche "Origine et devenir des métaux lourds dans l'environnement marin" du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, est une contribution à l'étude:

- du cycle géochimique du manganèse en milieu marin
- de l'hydrodynamisme du littoral Nord Pas-de-Calais.

Le comportement du manganèse, dans le milieu marin, à principalement été étudié sur deux sites:

- le port de Boulogne-sur-Mer
- en Manche orientale au voisinage des côtes françaises.

Ce métal est engagé, pendant son cheminement, dans de nombreux processus dont la nature dépend essentiellement des concentrations en solution et/ou dans les particules en suspension. Ainsi, près d'un rejet (darse Sarraz-Bournet dans le port de Boulogne-sur-Mer), les concentrations en manganèse dissous étant très élevées (supérieures à $100 \mu\text{g/l}$), on observe une précipitation de carbonate de manganèse (le produit de solubilité de la rhodochrosite est dépassé). Sous l'effet de la dilution

apportée par des eaux moins chargées, le MnCO_3 se dissout et une partie du manganèse présent dans les particules se stabilise à l'état d'oxydation +2 par insertion dans la calcite. Ces différents processus ont été caractérisés par des méthodes chimiques et physico-chimiques. L'étude de la répartition du manganèse montre que, en moyenne, la moitié du métal dissous se trouve sous forme d'ions libres hydratés et que plus de 80 % du manganèse, présent sur les particules en suspension, se trouve engagé dans la fraction "échangeable et carbonatée". La spéciation du manganèse dans le matériel particulaire a été confirmée par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Cette dernière technique a permis de plus de montrer que l'ensemble des processus :

- précipitation du carbonate de manganèse
- dissolution de la rhodochrosite
- insertion des ions Mn^{2+} dans le réseau de la calcite

est rapide, c'est à dire que les équilibres sont atteints avant que les eaux ne quittent le site portuaire.

Lors de la recherche de traceurs des eaux du port de Boulogne-sur-Mer, plusieurs possibilités se sont présentées. Seul le manganèse a été retenu en raison essentiellement d'une analyse applicable en routine et des résultats acquis sur son comportement dans le milieu marin. Les autres traceurs potentiels que nous avons relevés sont: le cuivre et la matière organique. Le premier n'a pas été retenu en raison de la limite de détection encore trop élevée de la méthode analytique en cours de mise au point, le second, très prometteur car il pourra introduire le facteur temps, n'a encore été étudié que partiellement, les méthodes d'identification, présentes au laboratoire, n'étant pas encore assez fines.

Le manganèse a été utilisé pour marquer les eaux ayant transité par le port de Boulogne-sur-Mer. Un logiciel, implantable sur micro-ordinateur, simulant la dispersion d'un contaminant par la méthode de Monte-Carlo, a été mis au point. Il

travaille sur des bases de données issues d'un modèle 2D de déplacement des masses d'eau (IFREMER-Région Nord Pas-de-Calais).

La méthode des traceurs a été testée, dans un premier temps, sur le site portuaire lui-même en considérant un comportement conservatif pour le manganèse. La concordance entre les concentrations prévues par le modèle, en différents points du port et les concentrations relevées sur le site est remarquable. La validité de la méthode de simulation ainsi que la vitesse des différents processus dans lesquels le manganèse est impliqué (déterminée par voie chimique) se trouvent confirmées.

Dans un second temps, dans le cadre de l'opération FLUXMANCHE du contrat MAST, le logiciel a été testé lors de radiales effectuées dans le détroit du Pas-de-Calais. L'étude de l'évolution de la concentration du manganèse dissous dans les eaux longeant les côtes françaises, au cours d'un cycle de marée, a permis, par comparaison des concentrations calculées et simulées, de mettre en relief les points suivant:

- le manganèse, au cours de son cheminement le long des côtes, ne se comporte pas comme un traceur conservatif.
- le site de prélèvement situé près des côtes françaises est contaminé, en jusant, par des eaux ayant séjourné dans le port de Boulogne-sur-Mer
- ce même site, sous certaines conditions hydrodynamiques, peut être influencé par des eaux provenant du large de Calais.

Le caractère non conservatif du manganèse a été étudié. L'étude par simulation a permis de proposer un mode d'élimination partielle du manganèse de la colonne d'eau. Cette "sédimentation", introduite dans le calcul, conduit à des courbes de concentrations simulées très proches des courbes réelles.

Le modèle de simulation d'un contaminant dans le milieu marin est actuellement testé, à la demande de responsables du milieu socio-économique:

- dans le port de Boulogne, pour évaluer l'impact sur la plage, des différentes campagnes de dragages
- dans la région de Calais, pour estimer l'incidence d'une station d'épuration des eaux urbaines, sur l'environnement marin proche.



Résumé

Ce travail s'insère dans une étude générale du comportement des métaux lourds dans l'environnement marin. Il vise, en associant la modélisation mathématique des courants marins et la chimie, à évaluer l'impact d'activités anthropiques sur le littoral du Nord - Pas-de-Calais. Une méthode originale de simulation de dispersion de contaminants a été développée au sein du laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université de Lille. Elle utilise une banque de données courantologiques (calculée par l'IFREMER) couplée à un programme de dispersion basé sur la méthode des traceurs. Le tout est utilisable sur un matériel informatique de type PC.

Dans un premier temps, nous avons restreint notre domaine d'investigation à l'étude de traceurs conservatifs dans le port de Boulogne-sur-Mer. Parmi plusieurs traceurs métalliques ou organiques, le manganèse a été choisi en raison de l'existence sur le site portuaire lui-même d'une usine produisant des ferro-manganèses. Le dosage direct du manganèse dans l'eau de mer par absorption atomique électrothermique a montré une bonne concordance entre le modèle et les prélèvements réalisés dans le port. Dans un second temps, l'étude de l'impact du port sur l'environnement marin a été entreprise. La synergie de la courantologie et de la chimie a mis en évidence la non conservativité du traceur choisi. L'étude du système $Mn^{2+}/Ca^{2+}/CaCO_3$ par R.P.E. des particules prélevées a mis en valeur l'évolution rapide de la forme rhodochrosite ($MnCO_3$) vers la formation d'une solution solide de Mn^{2+} dans $CaCO_3$. Une loi de disparition du manganèse dissous, similaire à une loi de sédimentation, permet d'obtenir une très bonne corrélation entre le modèle et la réalité.

MOTS-CLES:

- Eau de mer
- Métaux lourds
- Manganèse
- Rejets anthropiques
- Modélisation Hydrodynamique
- Dispersion

