

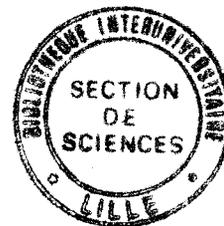
50376  
1994  
203

ccogen 20 1-2 391

50376  
1994  
203

N° d'ordre: 1352

# THESE



Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Mention Spectrochimie

par

**Pascale CHOISY**

***LES CONTAMINANTS METALLIQUES DANS LE  
DETROIT DU PAS-DE-CALAIS:  
ANALYSES, SPECIATION, FLUX***

Soutenue le 12 juillet 1994, devant la commission d'examen:

M. P. GUEGUENIAT	Président
M. P. GUEGUENIAT	Rapporteur
M. P.J. STATHAM	Rapporteur
M. M. HOENIG	Examineur
M. H. R. LANGELIN	Examineur
M. M. WARTEL	Examineur

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

Monsieur P. GUEGUENIAT, Directeur du Laboratoire de Radioécologie Marine du C.E.A. de la Hague, a bien voulu accepter de présider ce Jury. Je le remercie pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements et ma profonde gratitude.

Monsieur M. HOENIG, Ingénieur de recherche à l'Institut Belge de Recherches Chimiques du Ministère de l'Agriculture et Monsieur P. GUEGUENIAT ont accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance. Je les remercie très vivement pour les critiques et les discussions enrichissantes dans le domaine de la Chimie Analytique et Marine.

Je remercie également Monsieur le Professeur P.J. STATHAM du Département d'Océanographie de l'Université de Southampton sans qui ce travail n'aurait pu être réalisé. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour ses conseils avisés et sa participation dans la genèse de ce travail. Je le remercie très chaleureusement pour l'intérêt qu'il témoigne en acceptant de participer à ce jury.

Monsieur H.R. LANGELIN, Directeur de l'Unité de Recherche à la société LHOIST a bien voulu faire partie de ce jury, qu'il en soit chaleureusement remercié.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur J.C. FISCHER pour ses discussions scientifiques et sa compétence dans le domaine de l'informatique.

Le soutien scientifique et amical que m'ont apporté Messieurs les Professeurs E. PUSKARIC et Y. AUGER, B. OUDDANE, Maître de Conférences, leur participation assidue aux campagnes de prélèvement et leur précieux conseils ont largement contribué au bon déroulement de ce travail. Je les remercie très sincèrement et en particulier B. OUDDANE pour l'aide apportée dans l'analyse des métaux dissous. Je suis très reconnaissante à J.P. DUPONT, R. LAFITE, Maîtres de Conférences, et à C. BRUNET, Docteur ès Sciences pour leur aide scientifique.

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

\* Madame M.H. POINSO et A. BOUGHRIET, Maîtres de conférences pour leur contribution à la réalisation de ce mémoire

\* Madame L. COURCAUT, en thèse de Doctorat et Monsieur G. THOUMELIN, Maître de conférences pour leur participation aux campagnes de prélèvements.

\* Madame F. DAVID, pour son aide précieuse à la réalisation matérielle de ce mémoire.

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

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

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

Ont également participé à cette étude :

- l'équipage des navires océanographiques Sépia II, Plutéus, Noroit, Suroit
- le personnel de la Station Marine de Wimereux

J'associe à ces remerciements tous mes collègues chercheurs et membres du laboratoire, dont j'ai pu apprécier l'amicale sympathie.

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>p 2</b>
<b>CHAPITRE I- PRESENTATION DU SITE D'ETUDE, ECHANTILLONNAGE METHODES D'ANALYSES</b>	<b>p. 4</b>
<b>A- PRESENTATION DU SITE D'ETUDE</b>	<b>p. 5</b>
1- Présentation géographique	p. 8
2- L'hydrodynamisme	p. 9
a- Les facteurs météorologiques: les vents	p. 12
b- Les facteurs océanographiques : les ondes de marée	p. 12
<b>B- METHODES DE PRELEVEMENTS ET CAMPAGNES REALISEES</b>	<b>p. 14</b>
1- Méthode de prélèvements	p. 14
2- Campagnes	p. 15
<b>C- METHODES D'ANALYSES</b>	<b>p. 17</b>
1- Analyses des métaux dissous	p. 17
a- Les techniques polarographiques	p. 17
b- Les méthodes spectroscopiques	p. 19
b1- l'émission atomique	p. 19
b2- l'absorption atomique	p. 21
c- Dosage direct du manganèse dissous dans l'eau de mer	p. 22
c1- le modificateur	p. 25
c2- le programme thermique	p. 27
- la température de pyrolyse	p. 28
- La température d'atomisation	p. 28
c3- choix de la méthode d'étalonnage	p. 30
c4- résultats	p. 33
- la sensibilité	p. 33

- la fidélité	p. 33
- la limite de dosage	p. 33
- la justesse	p. 33
2- Analyse des métaux particuliers	p. 34
a- Analyse des métaux totaux	p. 34
a1- minéralisation	p. 34
a2- analyses	p. 35
- émission atomique	p. 35
- absorption atomique	p. 37
b- Analyse des métaux liés à la phase carbonatée	p. 38
b1- extraction de la phase carbonatée	p. 39
b2- extraction des métaux non liés aux carbonates	p. 39
b3- mise au point des méthodes d'analyses des métaux dans le tampon acide acétique acétate de sodium	p. 39
3- Validation	p. 41

## CHAPITRE II- DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES p. 51

### A- DISTRIBUTION SPATIALES DES ELEMENTS DISSOUS ET PARTICULAIRES p. 54

### B- EVOLUTION DES TENEURS METALLIQUES AU COURS D'UN CYCLE DE MAREE p. 68

    1- La matière en suspension p. 68

    2- La salinité p. 68

    3- Les teneurs métalliques dissoutes et particulières p. 69

### C- EFFET SAISONNIER p. 77

<b>D- FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES</b>	p. 82
1- Calcul des flux	p. 84
2- Résultats	p. 85
a- Variation inter et intra annuelle des flux	p. 85
a1- variation intra annuelle	p. 87
a2- variation inter annuelle	p. 97
b- Importance relative des différents points de prélèvements dans le flux global	p. 99
c- Comparaison des flux métalliques transitants dans le détroit du Pas de Calais avec les apports à la Mer du Nord	p. 105
d- Partition des flux de métaux entre la phase dissoute et particulaire	p. 108

**CHAPITRE III- PARTITION ET FLUX DES METAUX TRACES ASSOCIES A LA PHASE PARTICULAIRE CARBONATEE** p. 113

<b>A- DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX</b>	p. 123
1- Distribution spatio-temporelle	p. 123
2- Flux	p. 128
a- Calcul des flux	p. 128
b- Résultats	p. 130
c- Variation inter et intra-annuelle des flux	p. 134
c1- variation intra-annuelle	p. 134
c2- variation inter-annuelle	p. 135
d- Comparaison avec les apports à la Mer du Nord	p. 136
e- Partition des flux	p. 139

**B- DISTRIBUTION DES METAUX ENTRE LA PHASE DISSOUE ET PARTICULAIRE CARBONATEE**

1- Etude de la fraction molaire du magnésium	p. 144
2- Le magnésium dans les autres phases	p. 151
3- Etude du Mn, Zn, Pb, Cu et Cd dans les carbonates	p. 154
a- Etude et calcul du coefficient de distribution D	p. 155

<b>b- Calcul de D</b>	<b>p. 157</b>
<b>c- Distribution spatio-temporelle de D pour le Mn, Zn, Pb, Cu et Cd</b>	<b>p. 159</b>
<b>c1- evolution de D au cours des campagnes Fluxmanche</b>	<b>p. 159</b>
<b>c2- discussion sur les valeurs de D obtenues en mai 1991</b>	<b>p. 169</b>
<b>c3- comparaison des valeurs de D entre l'été et l'hiver</b>	<b>p. 171</b>
<b>d- Comparaison des valeurs de D avec celles de Kx</b>	<b>p. 172</b>
 <b>RESUME-CONCLUSION</b>	 <b>p. 177</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>p. 181</b>

**INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

Les travaux qui font l'objet du présent mémoire s'inscrivent dans le projet FLUXMANCHE lancé en 1990 dans le cadre du programme européen MAST 1 (Marine Sciences and Technologies). MAST 1 est un important programme mise en place en vue d'étudier le milieu marin. Il a été adopté en juin 1989 pour une durée de deux ans, ce projet a été doté d'un budget de 50 millions d'écus.

Dans ce programme, l'effort de recherche a été concentré sur les mers régionales et les eaux côtières européennes. Les mers épicontinentales que sont la Manche et la Mer du Nord font partie intégrante de cette étude. Elles constituent d'importants lieux d'échanges et de communication et sont de ce fait, les réceptacles des rejets chroniques et accidentels provoqués par les activités humaines. Ces facteurs font que la Manche et la Mer du Nord occupent une place majeure dans le programme MAST 1 (Papon, 1990).

L'objectif général est d'obtenir grâce à une approche pluridisciplinaire, une meilleure connaissance de la dynamique de la Manche orientale, des flux d'eau, de matières en suspensions et des polluants associés transitant vers la Mer du Nord. Les objectifs du projet FLUXMANCHE ont nécessité dans un premier temps de connaître les distributions spatiales des polluants afin d'accéder dans un second temps à une meilleure compréhension des phénomènes gouvernant le devenir de la matière en suspension, des sels nutritifs et des contaminants métalliques et organiques etc..., et déboucher sur la mise au point d'outils scientifiques prédictifs. Ce programme permet de passer d'une phase de description du milieu, qui visait à connaître la qualité et la nature des polluants présents dans le Déroit du Pas de Calais à une étape d'évaluation des flux de ces polluants, de leur géochimie et de leur répartition dans les différentes phases afin d'évaluer l'impact réel des pollutions sur l'environnement marin.

Une stratégie de recherche a été élaborée en faisant appel aux différents domaines scientifiques (mathématique, physique, chimie, géologie, etc.).

Un modèle mathématique, mis au point par Salomons et Breton en 1990) appliqué aux déplacements des masses d'eau, a été étendu aux métaux lourds.

En collaboration avec le Département d'Océanographie de l'Université de Southampton, nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à évaluer le flux de métaux transitant de la Manche à la Mer du Nord. Des campagnes de prélèvement mensuelles d'août 1990 à décembre 1991 ont été alternativement assurées par les équipes anglaises et françaises entre Douvres et Boulogne. Six stations ont été choisies après concertation entre les différentes disciplines intervenant dans le programme. La connaissance des flux de métaux, nécessaire pour avoir en première approche la quantité de polluants circulant dans le Détroit du Pas de Calais, est insuffisante si l'on s'est fixé pour but l'impact sur l'environnement marin. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés dans une seconde étape au rôle particulier joué par la calcite contenue dans les particules en suspension sur le transport et le devenir des contaminants métalliques.

Le mémoire comprend 3 parties

Le premier chapitre est consacré à la présentation du site d'études, aux techniques de prélèvement et à la mise au point des méthodes analyses des métaux dissous et présents dans les particules en suspension. Les résultats ont été validés lors d'exercices d'intercalibrations lors de la première campagne du Programme.

Le calcul des flux de métaux dissous et particulaires totaux est effectué dans le deuxième chapitre à partir des résultats des données analytiques recueillies sur le terrain et des flux d'eaux transitant par le détroit du Pas de Calais flux déduits du modèle hydrodynamique élaboré par l'Ifremer Brest (Salomons et Breton en 1990). Le programme de calcul a été élaboré par le département d'océanographie de l'Université de Southampton. Les résultats obtenus sont discutés et comparés à ceux donnés par ce même département.

Enfin dans le dernier chapitre une approche de la biodisponibilité est tentée par le calcul des flux de métaux associés aux carbonates contenus dans le matériel en suspension. La détermination des coefficients de distribution relatifs aux métaux Pb, Cd, Cu, Mn, Zn a permis de discuter des réactions d'échange entre les phases solide et liquide.

L'ensemble des résultats analytique est donné en annexe 1.

## **CHAPITRE I**

**PRESENTATION DU SITE D'ETUDE**

**ECHANTILLONNAGE ET CAMPAGNES**

**METHODES D'ANALYSES**

## CHAPITRE I

### PRESENTATION DU SITE D'ETUDE ECHANTILLONNAGES ET CAMPAGNES METHODES D'ANALYSES

#### A-PRESENTATION DU SITE D'ETUDE

Le comportement d'un contaminant dans le milieu naturel, est en général complexe. Il résulte de l'interaction entre les différents compartiments du milieu naturel que sont l'hydrosphère, l'atmosphère, la biosphère, la lithosphère. L'illustration des différentes interactions sur le flux d'un contaminant dans l'écosystème marin est représenté figure I- 1 (Sunderman 1994).

Dans le milieu aquatique naturel, les contaminants peuvent provenir de différentes sources biologiques, chimiques ou sédimentologiques. Ils peuvent dériver aussi bien des sources naturelles que d'activités humaines tels que les métaux lourds, les sels nutritifs tandis que d'autres tels que les organochlorés et autres substances synthétiques, proviennent uniquement des activités humaines.

Le détroit du Pas de Calais est situé dans une zone de transfert importante de matériels dissous et particuliers entre la Manche et la Mer du Nord et les polluants métalliques constituent une partie non négligeable de ces matériels. Les eaux d'origine atlantique, déjà chargées en métaux, s'enrichissent progressivement lors de leur passage en Manche orientale et dans le détroit par le biais des apports naturels mais aussi et surtout par les rejets anthropiques. En effet, le nord de la France constitue une zone particulièrement exposée aux émissions anthropogéniques de toutes natures.

De part sa situation géographique, le littoral 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. L'activité est très diversifiée: pétrochimie, industrie du papier, sidérurgie, industries de transformation des produits de la pêche, etc...). L'ensemble des polluants est déversé en Manche orientale par le biais des fleuves (Seine, Somme, Canche, Autie), l'atmosphère et les apports directs (pôle industriel de Boulogne-sur-Mer). Les cartes présentées figure I- 2 donnent une idée générale du tissu industriel sur le littoral nord des émissions atmosphériques et de la contamination des sédiments littoraux.

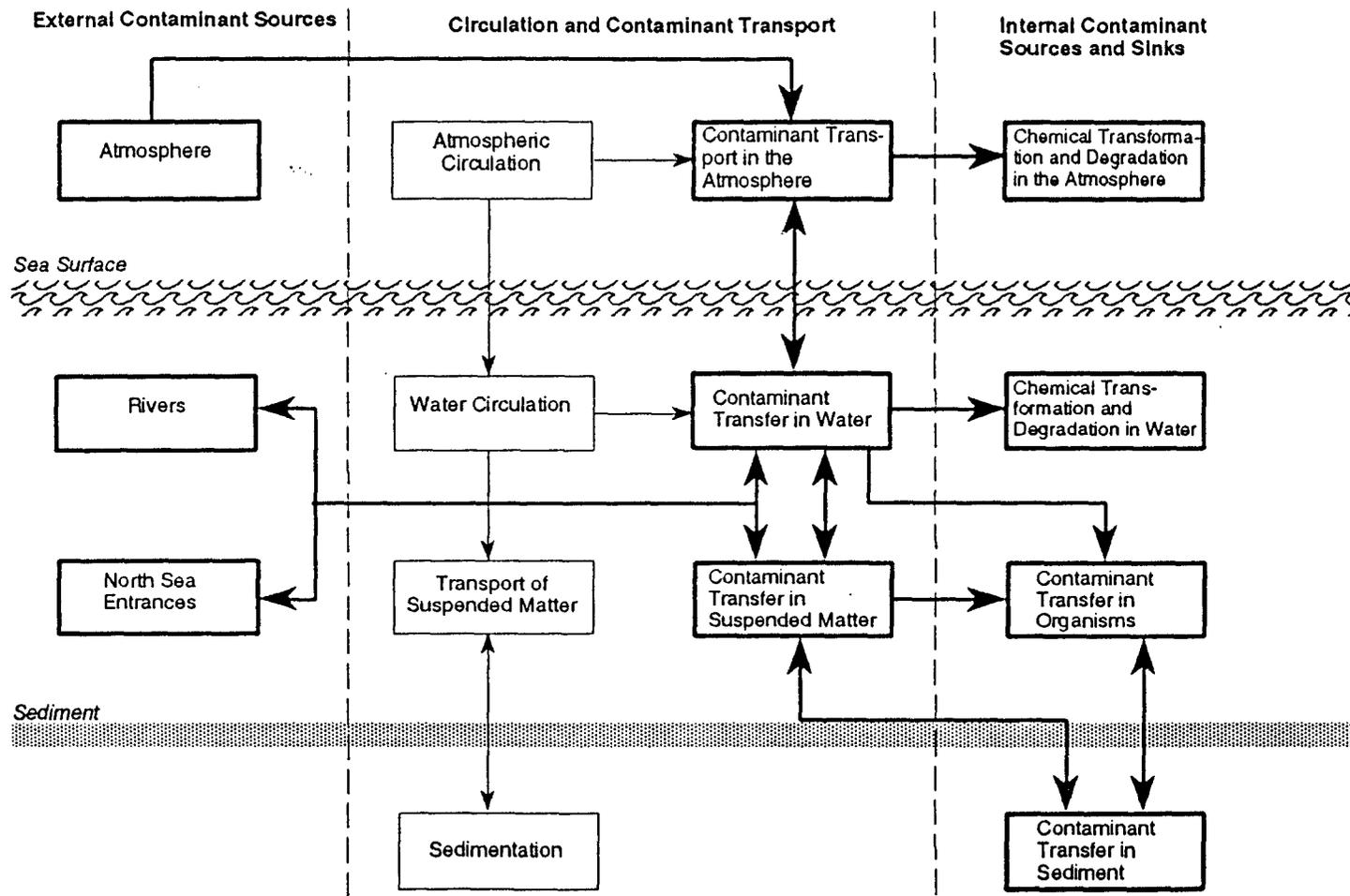


Figure I-1: Représentation schématique du flux de contaminants dans l'écosystème marin (Sunderman 1994).

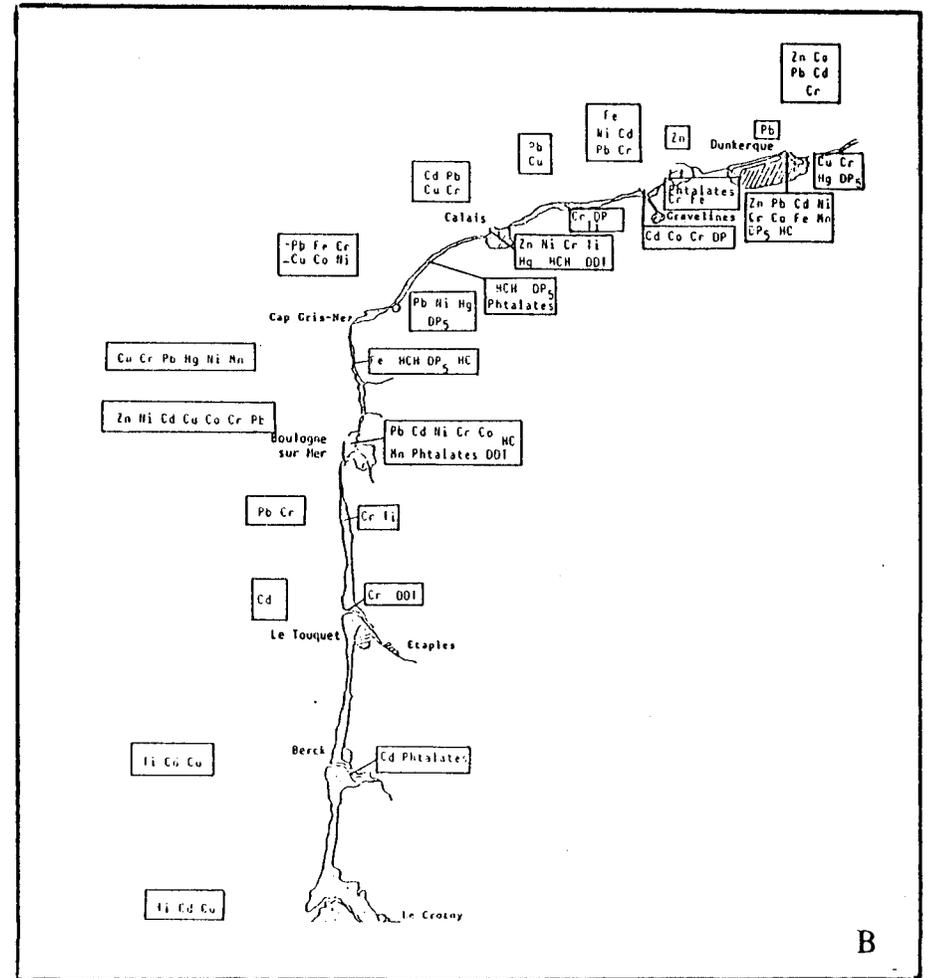
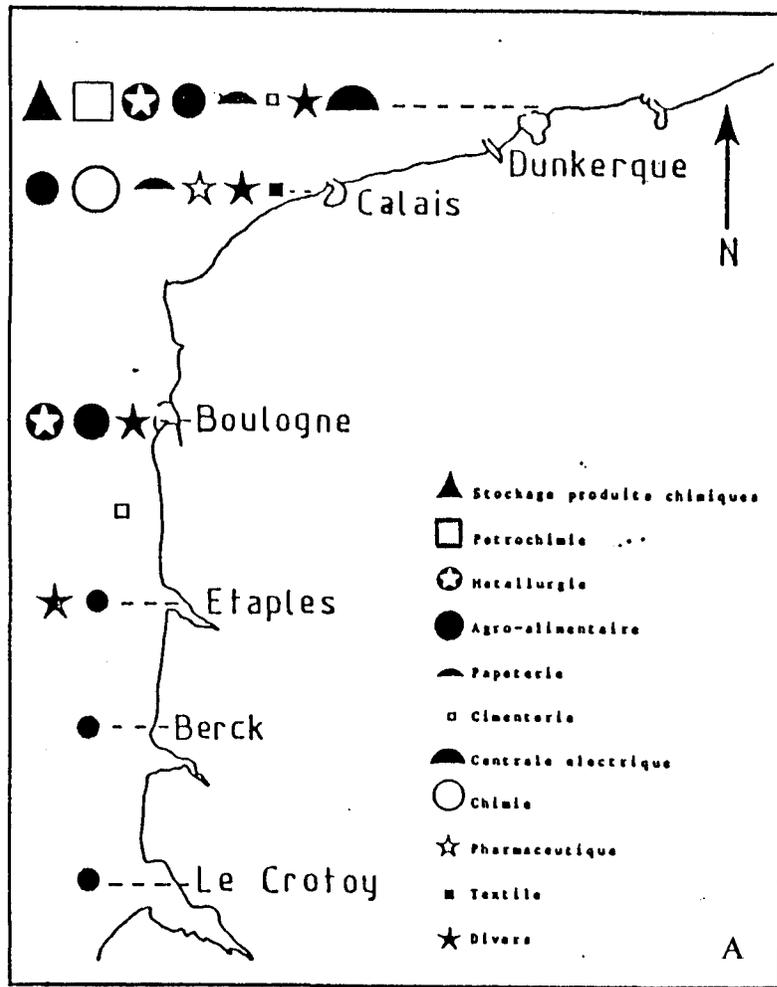


Figure I-2 (a, b): a: Tissu industriel du littoral Nord-Pas de Calais (d'après Ifremer 1986);  
 b: Principaux contaminants métalliques des sédiments (d'après L'hopitault et al. 1983).

Pour connaître et comprendre le devenir des polluants métalliques dans le détroit du Pas de Calais, il faut avoir une bonne connaissance des paramètres géographiques (bathymétriques) et hydrodynamiques (courants résiduels, courants de marée).

### 1-Présentation géographique

Le détroit du Pas de Calais se situe à l'extrémité orientale de la Manche. D'une largeur minimale de 32 km entre le Cap Gris-Nez et Dungeness, il met en communication les bassins de la Manche orientale et de la Mer du Nord méridionale. Une carte de la Manche orientale et du détroit du Pas de Calais est donnée figure I-3.

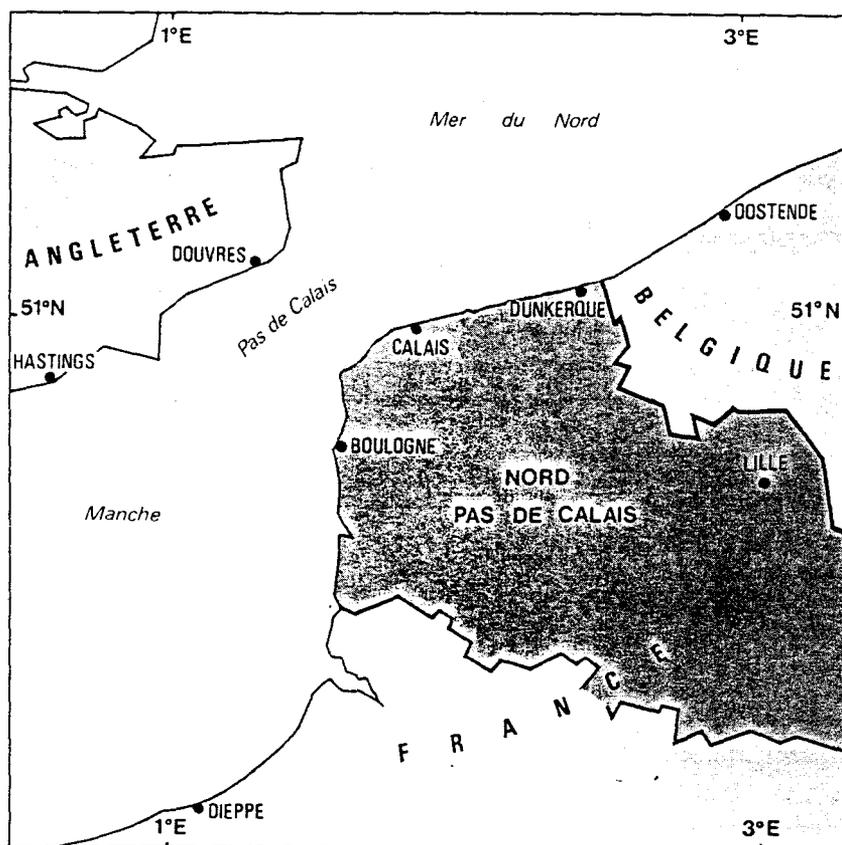


Figure I-3: Représentation géographique de la Manche orientale et du détroit du Pas de Calais.

La Manche appartient toute entière au plateau continental et les profondeurs dépassant 100 mètres y sont exceptionnelles. La morphologie sous-marine du détroit du Pas de Calais est assez simple: de la côte vers le large, la profondeur augmente lentement jusqu'à des valeurs moyennes de 30 à 35 m, la plus importants étant de 55m. La zone

centrale du détroit varie notablement, cela étant lié à la présence de bancs sableux importants que sont le Varne et le Colbart. Ces deux bancs constituent les principaux reliefs du plateau continental dans cette zone.

La figure I-4 représente une coupe transversale du détroit.

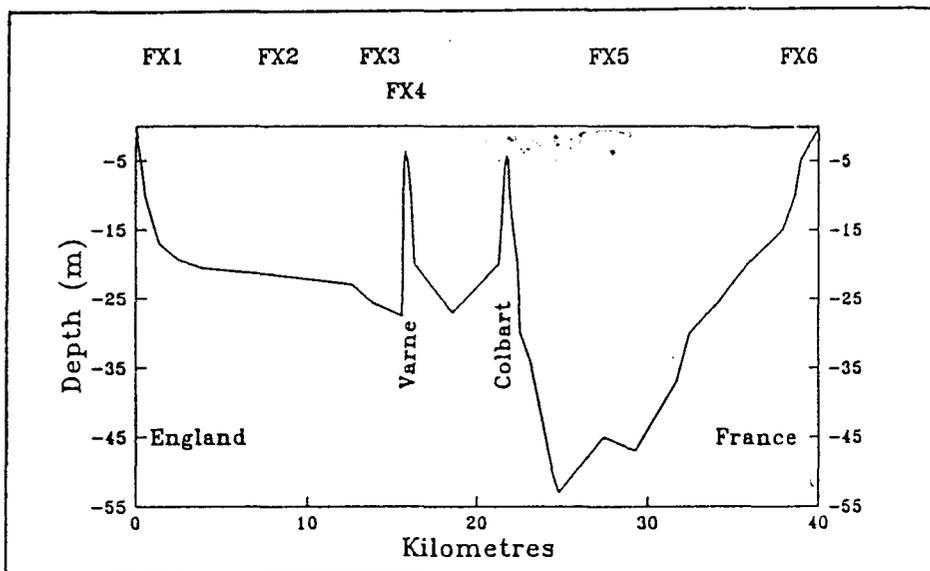


Figure I-4: Coupe transversale du détroit du Pas de Calais.

## 2-L'hydrodynamisme

Le flux annuel d'eau transitant de la Manche à la Mer du Nord par le détroit du Pas de Calais représente  $4900 \text{ km}^3$  ( le volume total de la Mer du Nord est estimé à  $47000 \text{ km}^3$ ). En 1977, Maddock et Pingree trouvent un flux moyen de  $142000 \text{ km}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $\pm 20\%$ . Prandle (1978) trouve un flux moyen de  $155000 \text{ km}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et situe cette valeur dans un interval compris entre 364000 (dans le sens Manche-Mer du Nord) et  $-15000 \text{ km}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le sens inverse. Selon une synthèse faite par Postma en 1990, les résultats dépendent beaucoup de la méthode de calcul utilisée ainsi que des conditions météorologiques (vents). En effet, les masses d'eau transitant dans le détroit du Pas de Calais sont soumises à un hydrodynamisme régional important. influencé par plusieurs facteurs: météorologiques mais aussi océanographiques, morphologiques et hydrologiques.

Tout ceci a pour conséquence une inégalité des vitesses de passage des masses d'eau sur une radiale France - Angleterre comme l'ont montré Guéguéniat et al. (1992 et 1993) en vérifiant le modèle de Salomon et Breton (1992). Un schéma illustrant la différence de déplacement des masses d'eau est donné figure I-6. En effet, Les eaux d'origine atlantique traversent la Manche orientale plus rapidement (2 - 4 mois) dans le centre de celle-ci alors que les eaux passant près de la côte mettent 4 à 8 mois. Ceci est en partie dû aux facteurs morphologiques et hydrologiques. La présence d'une part de caps (Gris-Nez, Blanc Nez, Alprech) et d'autre part l'apport des différents fleuves (Somme, Canche, Authie, Liane, Wimereux, Slack et Aa) ont une incidence sur l'hydrodynamisme des eaux côtières et participent à l'existence d'un gradient prononcé de la côte vers le large qui s'étend depuis la Baie de Seine jusqu'au détroit du Pas de Calais. Ces gradients sont rencontrés pour de nombreux paramètres hydrobiologiques et physico-chimiques tels que la salinité, densité, turbidité, concentrations en métaux, en sels nutritifs, en phytoplancton et zooplancton (Bentley 1985, Brylinski et al. 1991, Dupont et al. 1991, Douez et al. 1993, Brunet 1994). De plus, la transition eaux côtières- eaux du large peut être caractérisée par une zone frontale (Brylinski et Lagadeuc 1990), celle-ci contribue à l'individualité de la masse d'eau côtière appelée "Fleuve côtier" (Brylinski et al. 1991). Celui-ci, d'une largeur de 3 à 5 milles, dérive lentement vers la Mer du Nord.

Cependant, sur l'ensemble du détroit, les facteurs météorologiques et océanographiques restent prédominants

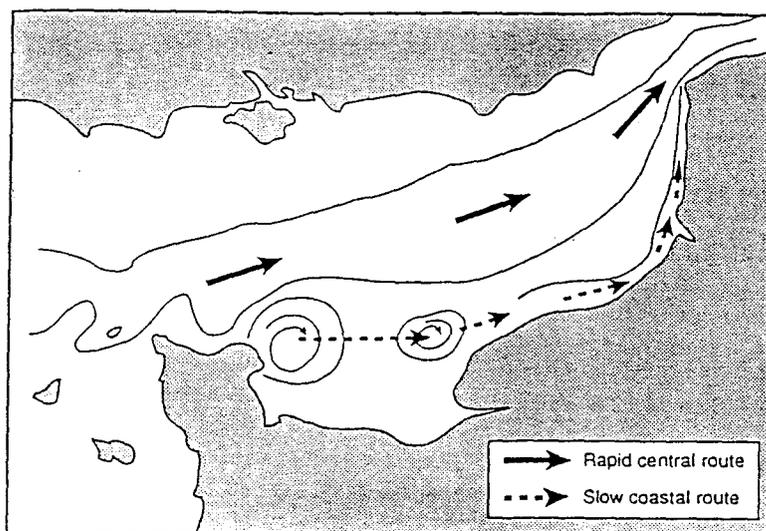
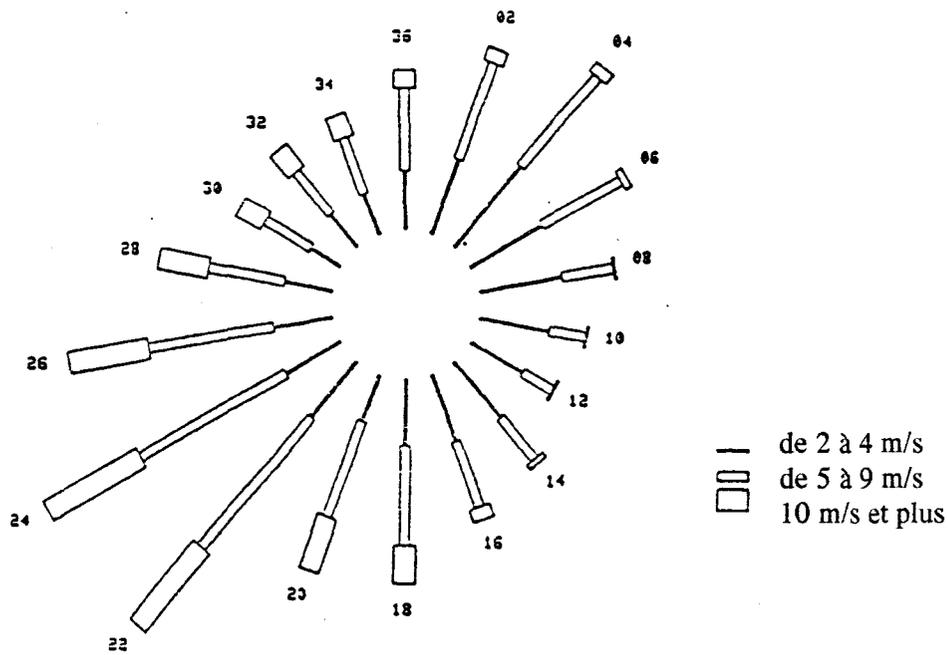


Figure I-6: Déplacement des masses d'eau en Manche et dans le détroit du Pas de Calais.



Direction	Vitesse		
	2 à 4 m/s	5 à 9 m/s	> 10 m/s
2	2.21	2.92	0.40
4	2.93	3.32	0.32
6	2.30	2.52	0.21
9	2.36	1.41	0.06
10	1.98	0.99	0.06
12	1.66	0.96	0.06
14	2.01	1.50	0.16
16	1.95	1.97	0.37
18	1.86	2.77	1.04
20	1.39	2.84	1.57
22	2.04	4.70	2.83
24	1.82	4.65	3.00
26	1.71	3.49	2.31
28	1.38	2.09	1.44
30	0.99	1.47	0.75
32	1.15	1.54	0.79
34	1.18	1.65	0.66
36	1.63	2.34	0.52
	V <	7,75%	
	2m/s		

Figure I-5: Répartition annuelle moyenne des vents à Boulogne sur Mer entre 1949 et 1976 (Station météorologique de Boulogne).

### a-les facteurs météorologiques: les vents

La Manche est soumise aux influences océaniques venant de l'ouest et sud-ouest ainsi qu'à celles, plus faibles, venant du nord et nord-est. Les dépressions qui se forment dans l'océan atlantique se déplacent dans l'axe de la Manche et engendrent des courants perturbés fréquents (Clabaut 1988).

Une étude statistique des vents, réalisée par le centre météorologique départemental de Boulogne - sur- Mer , d'après les enregistrements de la période 1949-1976, montre la répartition annuelle des vents (figure I-5). L'importance des vents de sud-ouest et dans une moindre mesure de ceux de secteur nord-est, se traduit par l'étirement de la rose annuelle des vents sur un axe sud-ouest/nord-est. Les vents dominant donc les courants résiduels qui sont alternatifs et parallèles à la côte. Ces derniers seront alors en général de direction sud-ouest/nord-est. Cependant, des conditions de vents forts de direction nord-est/sud-ouest peuvent entraîner des courants résiduels inverses, comme le montre la figure I-7.

### b-les facteurs océanographiques: les ondes de marées.

La Manche orientale est un bon modèle de mer côtière mégatidale soumise à un fort hydrodynamisme. Le marnage, très important, peut atteindre 9 m en vives eaux. La fréquence des marées (celles-ci étant diurnes) font qu'elles jouent un rôle très important dans la distribution des propriétés hydrographiques et dans celles des polluants par le biais des importants brassages engendrés par les ondes de marée. Les faibles profondeurs rencontrées en Manche orientale et dans le détroit accentuent ces phénomènes.

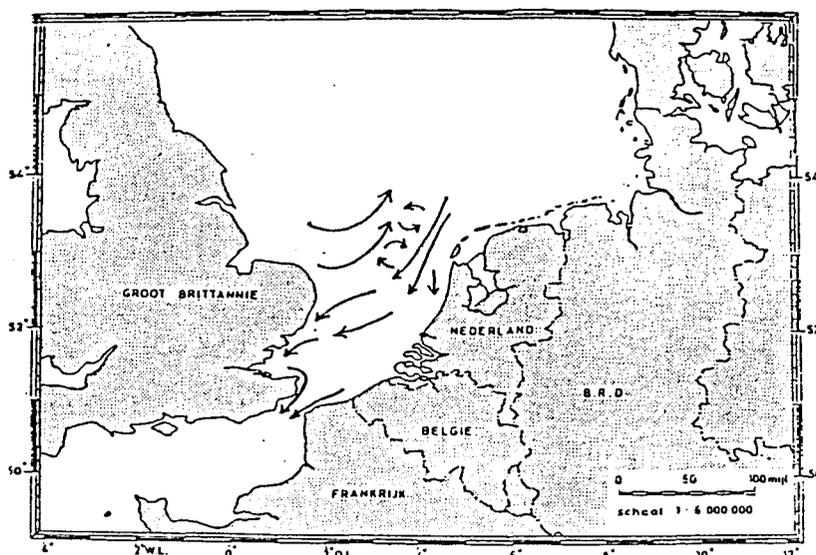


Figure I-7: Représentation des courants résiduels en Mer du Nord dans des conditions de vents de direction nord (Ramster et al. 1976).

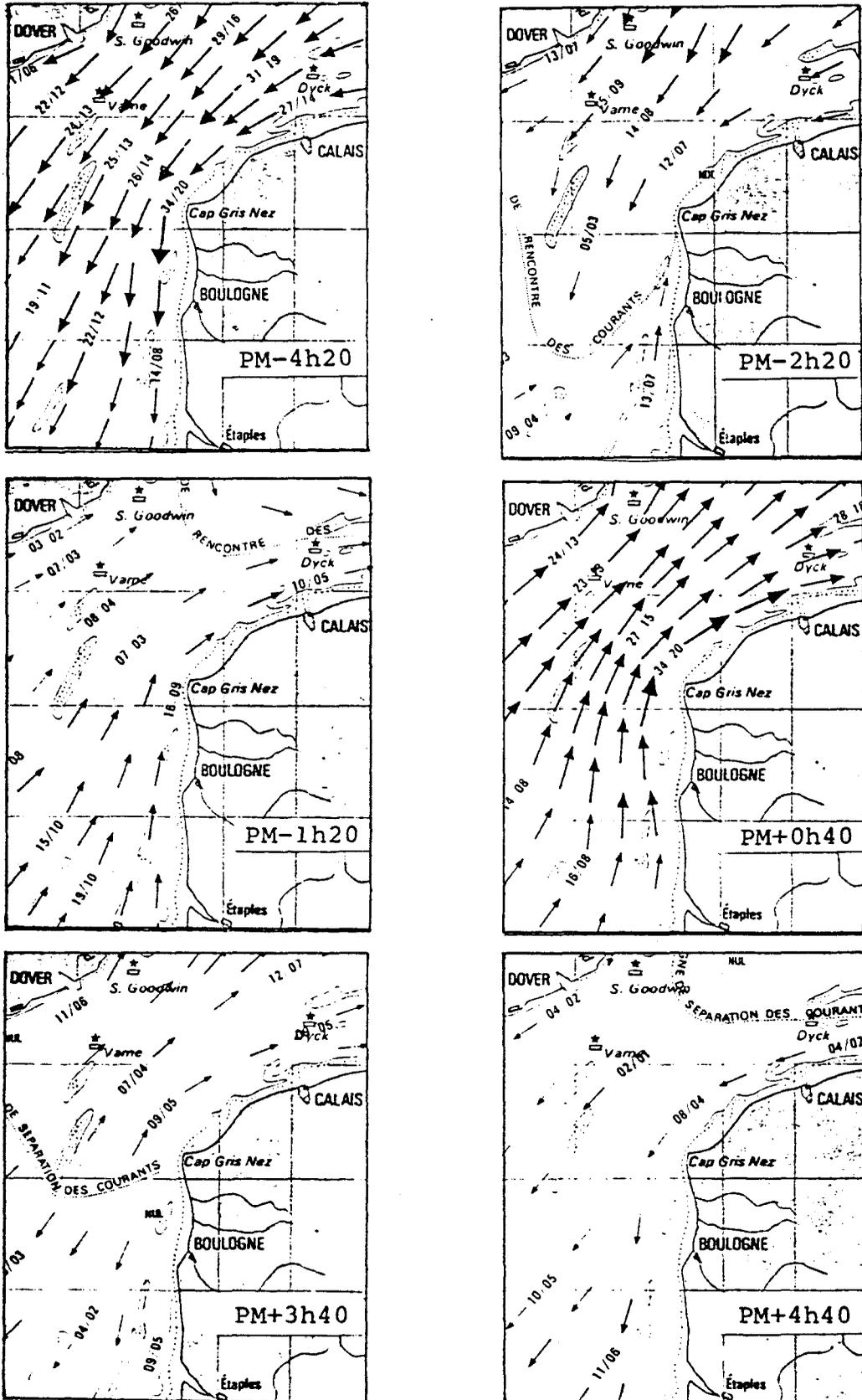


Figure I-8: Courants dans le Pas de Calais (Maupas 1977) (les chiffres entre les flèches indiquent les vitesses des courants en 1/10° de noeud en marée de moyenne vive eau et moyenne morte eau).

D'une manière générale, l'onde de marée s'accompagne de courants de marée dont la période est la même que celle des oscillations du niveau de la Mer. Les termes de "flot" et de "jusant" désignent ces oscillations horizontales des particules d'eau. Dans le détroit du Pas de Calais qui est un passage resserré, les courants sont généralement alternatifs: le flot a pendant toute sa durée une direction à peu près invariable, sensiblement opposée à celle qu'a en permanence le jusant. Les caractéristiques générales des courants de marée apparaissent sur les cartes de courants de Maupas (1977) figure I-8. Ces courants sont grossièrement parallèles au détroit.

Selon Salomon et Breton (1991) les ondes de marée ont une forte influence sur les mouvements résiduels qui répartissent les masses d'eau et les polluants en Manche. Les courants essentiels à moyenne échelle sont les courants de marée, leur dérive résiduelle se dirige vers la Mer du Nord à une vitesse d'environ 2,7 milles par jour (Anon 1986). (Dans notre étude, les déplacements des masses d'eau seront qualifiés de "positifs" lorsque la direction du flux sera sud-sud ouest/nord-nord est et "négatifs" quand elle sera inverse).

## B- METHODES DE PRELEVEMENTS ET CAMPAGNES REALISEES.

### 1- Méthode de prélèvements

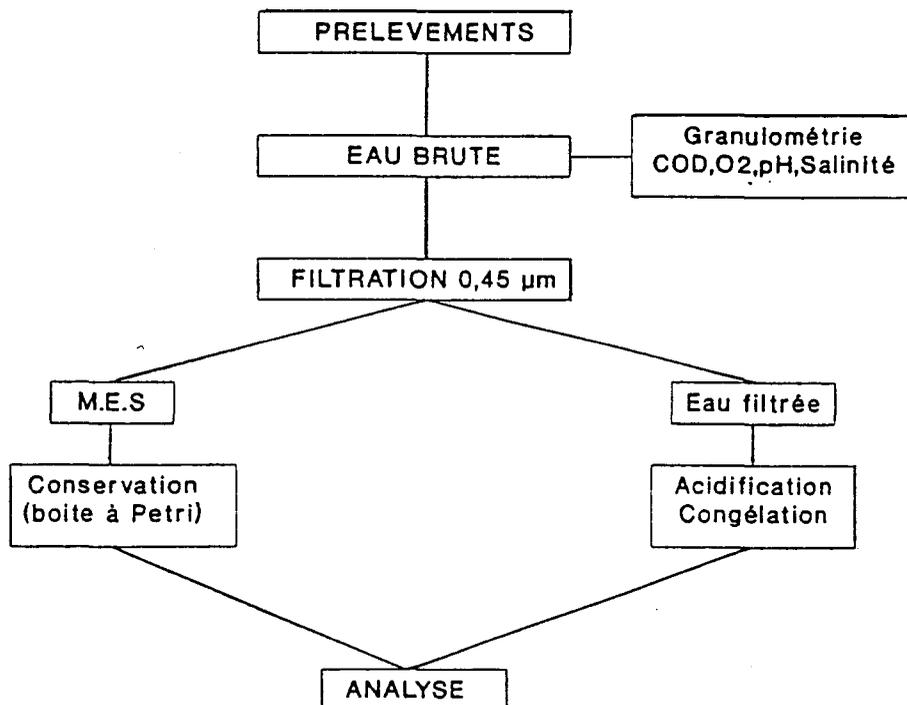


Figure I-9: Protocole de prélèvement et d'échantillonnage.

Un schéma résumant les différentes étapes est donné figure I-9.

Tous les prélèvements d'eau ont été effectués à l'aide d'un tuyau en Téflon relié à une pompe aspirante à corps Téflon (Asti). L'ensemble du matériel (tuyau, flacons Nalgène, portes-filtres et filtres Nucléopore) a été décontaminé successivement à l'aide d'acides HNO<sub>3</sub> 10% et HCl 10% pendant une semaine, puis rincé abondamment à l'eau Milli-Q avant utilisation. Les filtrations sont effectuées à l'aide d'un porte filtre Téflon (Sartorius) muni d'une membrane Nucléopore de porosité 0,45 $\mu$ m en ligne avec une pompe Asti. Elles sont réalisées sous hotte à flux laminaire le jour même dès le retour au laboratoire. Après cette opération, les filtres ont été placés dans des boîtes de Pétri, hermétiquement fermées et congelées en vue de leurs analyses ultérieures.

## 2- Les campagnes

Nous avons effectué nos prélèvements dans le détroit du Pas de Calais, entre les côtes françaises et britannique, le long d'une radiale reliant Boulogne sur Mer et Douvres, les six points de prélèvements ainsi que leurs coordonnées sont indiqués sur la figure I-10-contre.

Les stations de prélèvement ont été judicieusement choisies pour être les plus représentatives des caractéristiques géographiques et hydrodynamiques exposées précédemment:

- à la station FX5: les eaux sont essentiellement d'origine atlantique et la hauteur d'eau est maximum (55m).
- aux stations de prélèvements FX3 et FX4: les eaux centrales sont aussi essentiellement d'origine atlantique et sont à proximité des bancs de sable du Varne et du Colbart.
- aux stations FX1 et FX6: les eaux sont d'origines côtières et la station FX6 est très proche du fleuve côtier.

Huit campagnes ont été réalisées en 1990 (les 22-24 septembre, 5 octobre, 8 novembre) et en 1991 (12 janvier, 21 mars, 14 mai, 12-13 juillet, 31 juillet et 21 novembre). Les prélèvements ont été effectués en surface et en fond (1m sous la surface et 5 m au dessus du fond), nous avons donc à notre disposition une série de 92 échantillons.

Les paramètres étudiés systématiquement ont été les suivants:

- sur les eaux brutes: la salinité; le pH, la teneur en matières en suspensions
- sur les eaux filtrées: Mn, Zn, Cu, Pb, Cd
- sur les particules: Al, Fe, Ti, V, Ca, Mg, Mn, Zn, Pb, Cu, Cd.

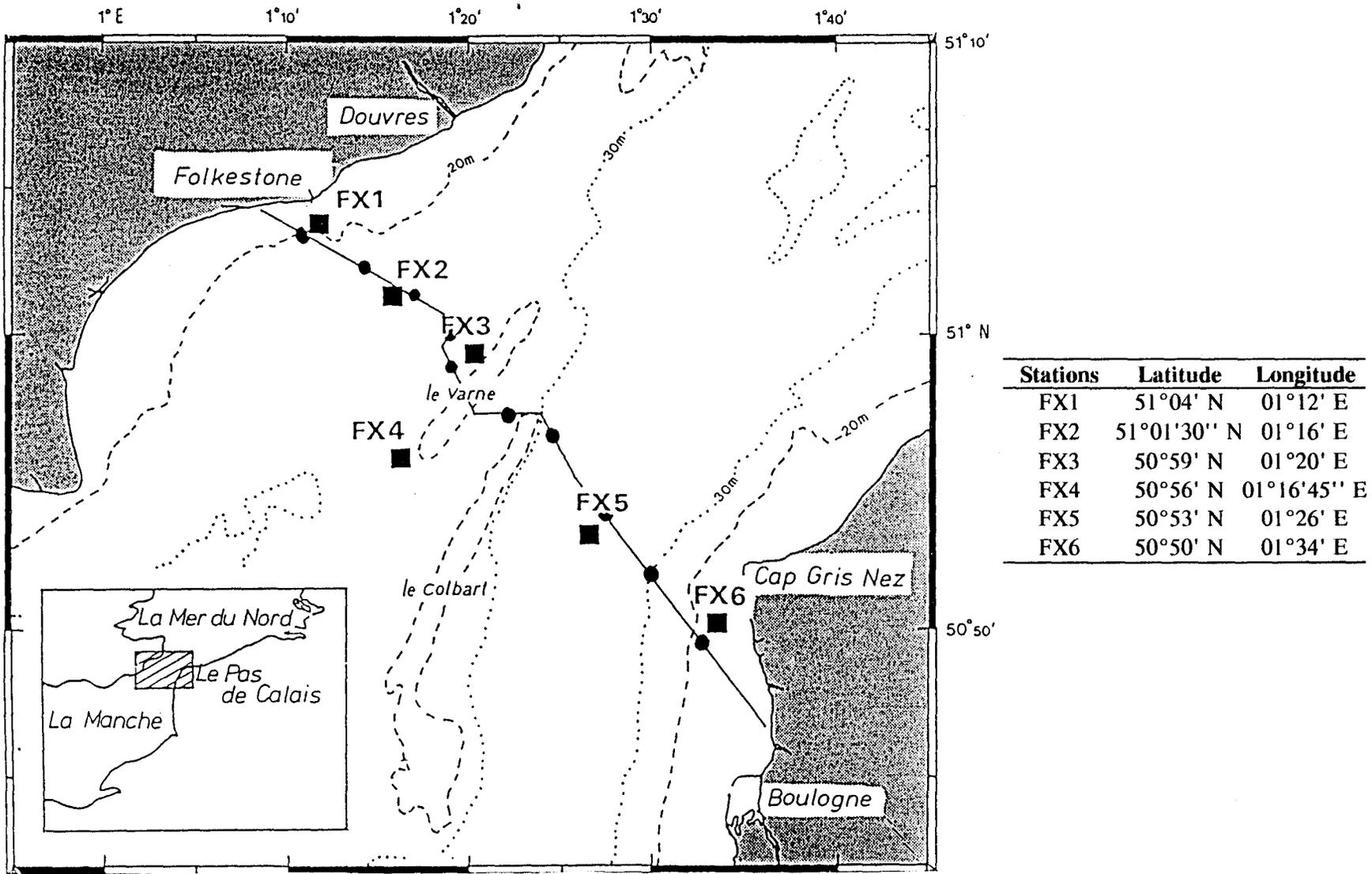


Figure I-10: Stations de prélèvements dans le détroit du Pas de Calais.

## C - METHODES D'ANALYSES

Notre premier objectif est de déterminer les concentrations des éléments dissous et particulaires dans les eaux de mer de façon précise, juste et reproductible. Mais ces analyses posent de réels problèmes notamment en raison des concentrations s'échelonnant du mg/l au ng/l. Diverses techniques analytiques permettant d'atteindre ces domaines de concentrations ont donc été utilisées. Les teneurs de la plupart des éléments étudiés se situent dans la gamme de détection de la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Technique légère pour un laboratoire au niveau de l'acquisition, de l'implantation et du fonctionnement, elle est néanmoins contrairement aux autres techniques, particulièrement perturbée par des niveaux de fonds continus élevés engendrés par les matrices halogénées comme l'eau de mer. Des mises au point de méthodes d'analyses se sont avérées indispensables pour quelques éléments dissous et particulaires. L'ensemble des techniques utilisées sont regroupées dans le tableau I-1.

### 1- Analyse des métaux dissous

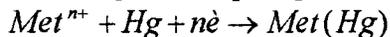
Différentes techniques analytiques ont été utilisées afin de mesurer directement dans l'eau de mer les concentrations des éléments majeurs calcium et magnésium et des métaux traces (Mn, Pb, Cu, Cd, Zn) à l'état dissous.

Elles sont de deux types:

- polarographiques
- spectroscopiques (émission, absorption)

#### a- les techniques polarographiques

*Cette technique de dosage utilise la propriété que possèdent certains métaux de former des amalgames. Le principe peut se résumer par le simple équilibre*



Les échantillons ont été préalablement acidifiée puis irradiés sous UV pendant 12 heures afin que l'élément soit totalement à l'état libre.

Nous avons utilisé cette méthode pour plusieurs raisons:

- reproductibilité(interférences peu nombreuses)
- sensibilité( $10^{-5}$  mole/l)

**-SPECTROSCOPIQUES****Spectrométrie d'absorption atomique**

- |   |   |
|---|---|
| - en flamme (SAAF)                          | Ca et Mg particulières totaux, carbonatés et résiduels  |
| - électrothermique avec effet Zeeman (SAAE) | Mn dissous*<br>Mn, Pb, Cu, Zn, Cd et Cr particulières carbonatés et résiduels*<br>Cd, Cu et Pb particulières totaux |

**émission atomique( I.C.P)**

- |  |
|--|
| Ca, Mg dissous                                     |
| Fe, Al, Ti, V, Cr, Mn, Zn particulières carbonatés |
| Fe, Al, Ti et V particulières résiduels            |

**résonance paramagnétique électronique (RPE)**

- |  |
|--|
| étude du Mn inséré dans les carbonates |
|--|

**-ELECTROCHIMIQUES****redissolution anodique en mode (DPASV)  
impulsionnel différentiel**

- |                                    |                      |
|------------------------------------|----------------------|
| -sur électrode à film de mercure   | Pb, Cu et Cd dissous |
| -sur électrode à goutte de mercure | Zn dissous           |

**-MINERALISATIONS**

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| acides, en bombe téflon et sous micro-ondes | particules et sédiments marins |
|---|--------------------------------|

\* technique ayant nécessité une mise au point approfondie

Tableau I-1: Résumé des différentes techniques analytiques utilisées au cours de notre étude.

Les métaux tels que le Pb, Cu, Cd et Zn ont la propriété de former des amalgames avec le mercure. Ils ont été analysés par polarographie

-sur film de mercure pour le Pb, Cu et Cd (ensemble polarographique Tacussel).

-sur goutte de mercure pour le Zn (PAR, modèle 303 associée à un analyseur polarographique modèle 384 EG&G instruments).

Les limites de détection (Elbaz-Poulichet 1988) sont:

- 1 ng.l<sup>-1</sup> pour le Cd
- 3 ng.l<sup>-1</sup> pour le Pb
- 8 ng.l<sup>-1</sup> pour le Cu
- 0,3 ng.l<sup>-1</sup> pour le Zn

Les analyses ont été réalisées par Ouddane.B au laboratoire. La théorie et les conditions expérimentales de cette technique sont décrites par Oudanne (1990).

### **b- les méthodes spectroscopiques**

Les techniques spectroscopiques d'émission et d'absorption ont été utilisées pour le dosage directe des éléments majeurs calcium et magnésium ainsi que du manganèse dissous dans l'eau de mer. Parmi les techniques spectroscopiques, l'absorption atomique électrothermique est très sensible aux problèmes de fond continu engendrés par des matrices complexes. L'emploi de cette méthode nécessitera plusieurs mises au point.

#### **- l'émission atomique**

*Les éléments introduits dans le plasma passent à l'état d'atome ou d'ions, sont excités et émettent un rayonnement dont le spectre caractéristique comporte des raies utilisables en analyse quantitative(Lichte et al.1984, Lober et al.1987). Le plasma est un mélange gazeux à haute température(6000 à 10000 K), de particules neutres (atomes, molécules) et de particules chargées (électrons, ions), ces dernières apportant au plasma ses propriétés. Le gaz utilisé est l'argon:*



Les principaux avantages de cette technique sont:

- analyse multiélémentaire
- grande plage de linéarité (du ppb aux centaines de ppm)
- minimisation des effets de matrice (très hautes températures)

Les différentes étapes du processus d'excitation d'un élément est donné figure I-11.

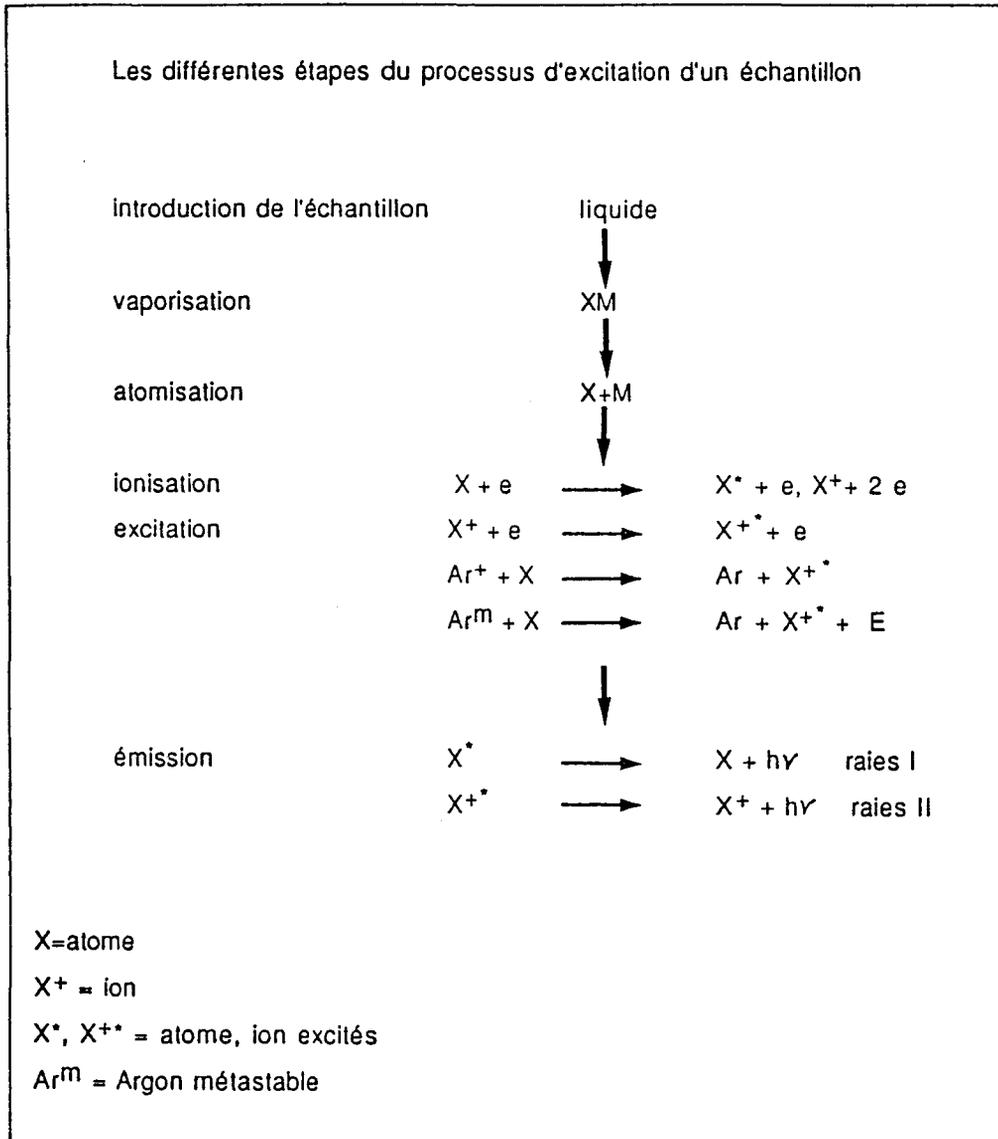


Figure I-11: Les différentes étapes du processus d'excitation d'un échantillon.

La spectrométrie d'émission atomique (appareil A.R.L. modèle 3510, piloté par un ordinateur IBM -PCXT) a été utilisée pour le dosage des éléments majeurs et dissous (calcium et magnésium).

Pour mener à bien ces analyses, un programme de gestion a été mis au point pour le dosage direct de ces deux éléments. Les données analytiques sont fournies dans le tableau I-2. Les raies d'émissions ont été judicieusement choisies afin de pouvoir effectuer l'analyse de tous les éléments dans le même échantillon et minimiser les éventuelles interférences.

Elément	Longueur d'ondes nm	Gamme d'étalonnage mg/l	LQD mg/l
Mg	279.079	30 à 1000	0.250
Ca	422.673	30 à 1000	0.500

Tableau I-2: Paramètres essentiels pour le dosage des éléments majeurs dissous par émission atomique. (LQD. est la quantité la plus faible déterminable quantitativement).

### **b2- la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE)**

*Un atome à l'état fondamental, soumis à un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$ , peut absorber cette lumière incidente et passer à un état excité. La quantité de lumière absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans le nuage. La mesure de l'absorbance  $A$  permet de déterminer quantitativement l'élément étudié. L'absorbance et la concentration sont reliées par une fonction linéaire telle que  $A=f(C)$ , et la méthode est comparative: la concentration de l'élément étudié est déduite de la droite reliant l'absorbance et la concentration, réalisée à partir de plusieurs solutions étalons. La formation du nuage atomique est assurée par effet Joule obtenu lors du chauffage électrique du tube, usiné en graphite. Pour réduire certaines interférences ayant lieu en phase vapeur, on utilise une plateforme qui est principalement chauffée par rayonnement et sur laquelle on dépose l'échantillon. Elle est en général usinée en graphite pyrolytique massif.*

*L'atomiseur électrothermique, placé dans l'axe optique du spectromètre, suit un programme qui comprend:*

- le séchage ou évaporation du solvant
- la décomposition ou pyrolyse (évacuation de la matrice)
- l'atomisation (volatilisation et dissociation en atomes libres)

Cette technique est perturbée principalement par le fait que l'analyte et la matrice qui l'accompagne sont vaporisés simultanément. Ceci se traduit par l'apparition de perturbations qui peuvent invalider le dosage si des précautions particulières ne sont pas prises. Elles sont causées par les concomitants qui accompagnent l'élément à doser et qui modifient l'absorbance. L'ensemble des effets d'un milieu complexe sur l'analyte est aussi appelé 'effet de matrice'. Ces effets peuvent exalter ou diminuer le signal d'absorption de

l'analyte et entraîner ainsi des erreurs importantes de justesse (concentration apparente). En spectrochimie, les interférences sont de deux types: spectrales et chimiques.

Les perturbations spectrales sont dues à la mesure de signaux non spécifiques et peuvent être corrigées par effet Zeeman. Ce système de correction à effet Zeeman a déjà été détaillé dans un travail précédent (Choisy, 1990). La correction par effet Zeeman permet de compenser considérablement les absorptions non spécifiques générées par des matrices halogénées comme l'eau de mer. Les perturbations chimiques sont dues à des modifications du mécanisme d'atomisation du milieu complexe par rapport à un milieu simple et sont réduites à l'aide de plusieurs moyens de corrections qui permettent une reconsidération du programme électrothermique. Il s'agit principalement de l'utilisation combinée d'une plate-forme de L'Vov et de modificateurs chimiques.

Nous avons utilisé l'ensemble de ces atouts (correction Zeeman, modificateur et plate-forme) pour mettre au point dans les meilleures conditions possibles le dosage du manganèse dissous dans l'eau de mer.

Pour cela, la SAAE avec effet Zeeman présente l'avantage d'être suffisamment sensible pour autoriser dans notre cas et sous certaines conditions que nous allons voir dans ce paragraphe, l'analyse directe du manganèse dissous dans les eaux de mer.

### **c- Dosage direct du manganèse dissous dans l'eau de mer.**

La détermination directe du manganèse dans l'eau de mer a déjà fait l'objet de nombreux travaux (Segar et *al.*1972, Ediger et *al.*1974, Cabon et *al.*1986, Hoenig et *al.*1990, Skiker 1989). Il apparaît à la lecture des publications que cette analyse est délicate et le fait que plusieurs solutions aient été successivement tentées, témoigne de la difficulté d'obtenir des résultats fiables.

Le manganèse est un élément moyennement volatil, les températures de pyrolyse élevées ne sont pas autorisées. Nous verrons dans ce chapitre comment s'affranchir de ces perturbations en utilisant au mieux plate-forme et modificateur pour obtenir une température de pyrolyse suffisante pour se débarrasser de la majeure partie de la matrice. De plus, il existe un problème de sensibilité lié aux faibles teneurs en manganèse rencontrées dans les eaux de mer étudiées. Nous verrons par la suite comment une bonne optimisation des paramètres d'analyses nous permettra d'obtenir la limite de dosage espérée.

Avant d'entreprendre la mise au point du protocole d'analyse, la caractérisation de la matrice "eau de mer" est nécessaire.

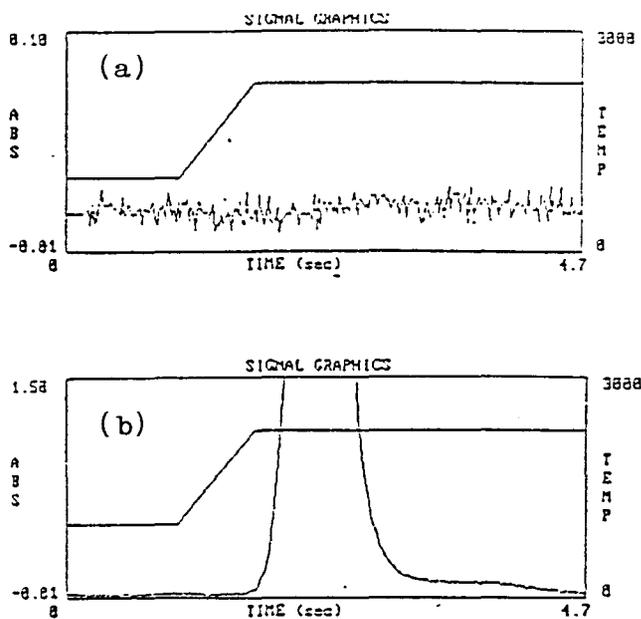
Le manganèse est présent dans l'eau de mer à des concentrations allant de 0,05 à 0,20 µg/l pour des milieux non pollués et de 0,20 à 5 µg/l pour les zones côtières et estuariennes. Ces concentrations peu élevées, comparées à la matrice inorganique de l'eau de mer représentent alors un rapport analyte-matrice allant de  $6.10^{-9}$  à  $1,5.10^{-7}$  pour une salinité moyenne de 35 g/l. Les principaux constituants forment 5 anions et 5 cations dont la deuxième colonne du tableau I-3 ci-dessous fournit les proportions en pourcentage de la masse totale des sels dissous.

Nous avons comparé les absorptions non spécifiques générées par une eau douce à celles engendrées par une eau de mer. Le résultat est donné figure I-12.

Nous pouvons constater que le niveau des absorptions non spécifiques de l'eau de mer est considérable. Il est dû d'une part à la dispersion de la lumière émise sur certains composés non dissociés de la matrice lors de l'atomisation et d'autre part par

Elément	% d'après Ivanoff (1972)	Concentration en g/Kg d'eau de mer (pour une chlorinité de 19,37%) d'après G.Diétrich (1957)
$Cl^-$	55.0	19.350
$SO_4^{2-}$	7.7	2.702
$HCO_3^-$	0.4	0.145
$Br^-$	0.2	0.066
$F^-$	0.0	0.0013
$H_4BO_3$	0.1	0.027
$Na^+$	30.6	10.755
$Mg^{2+}$	3.7	1.295
$Ca^{2+}$	1.2	0.416
$K^+$	1.1	0.390
$Sr^{2+}$	0.0	0.013

Tableau I-3: Principaux constituants de l'eau de mer: proportions en pourcentage de la masse totale des sels dissous et leurs concentrations pour une chlorinité de 19,37% .



Figures I-12 (a, b): comparaison du signal d'absorption engendré par l'eau douce (courbe a) et par l'eau de mer (courbe b).

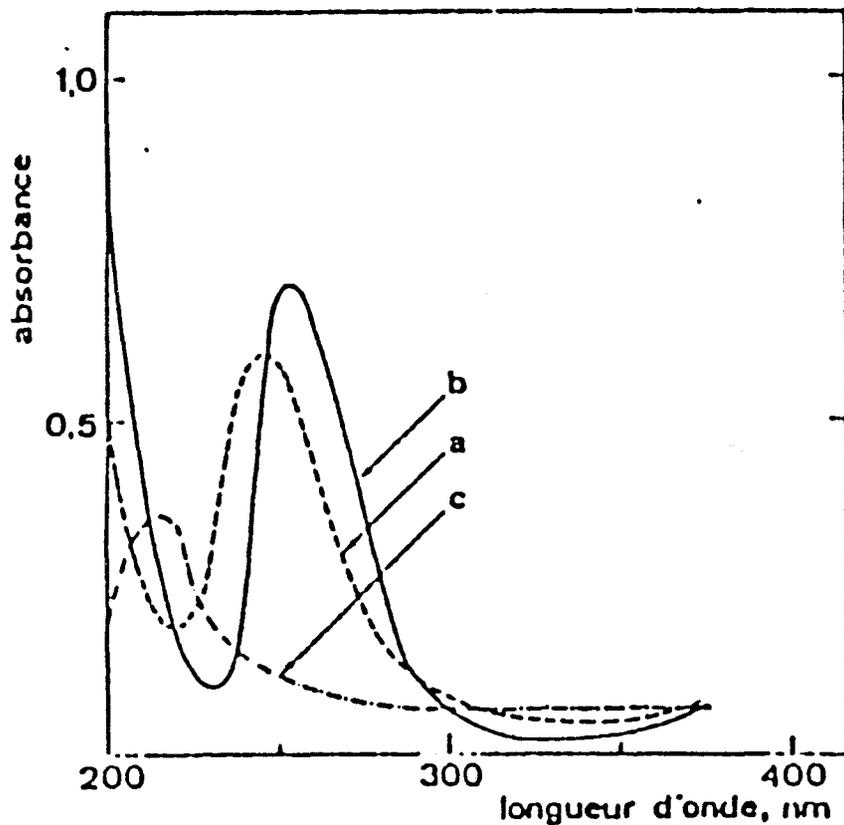


Figure I-13: Spectre d'absorption moléculaire des halogénures de potassium, sodium et calcium (5  $\mu\text{g}$ ): a: NaCl; b: KCl; c: CaCl<sub>2</sub>.

l'absorption moléculaire des halogénures des éléments alcalins et alcalino-terreux comme NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub>. Ces spectres se situent entre 200 et 300 nm, comme le montre la figure I-13. La zone d'absorbance de ces molécules couvre intégralement la zone d'absorption du manganèse qui se situe à 279 nm, et lors de l'atomisation, l'absorption moléculaire de ces halogénures à 279 nm sera donc prédominante.

Pour pallier ce problème, il s'avère indispensable d'évacuer la matrice NaCl avant l'étape d'atomisation. La volatilisation du manganèse débute déjà vers les 900°C tandis que celle de NaCl nécessite plus que 1000°C. Dans un pareil cas, l'utilisation d'un modificateur chimique est indispensable. En présence de platine, le manganèse pourra subir sans perte température voisine de 1400°C et la matrice NaCl pourra alors être évacuée lors de l'étape de décomposition menée à température élevée. Le platine joue ici le rôle de modificateur d'analyte car il forme avec l'analyte un composé thermiquement plus stable.

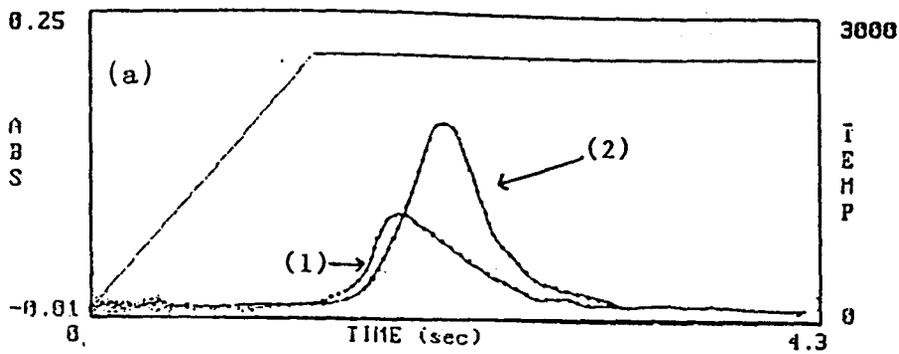
### **c1- le modificateur**

De nombreux auteurs ont testé le Pt (IV) comme modificateur chimique. En effet Weibust et al. (1981) dans le cas du tellure, puis Yin Fang et al (1985) dans celui de As mettaient en évidence son effet sur les températures de pyrolyses élevées qu'il devenait possible d'atteindre sans perte de l'élément et sur l'augmentation de sensibilité des dosages. De même, Cabon et al.(1986), Hoenig et al.(1988) notent ainsi que l'introduction du Pt et Pd en temps que modificateur permet l'application de températures de pyrolyse (TP) et d'atomisation (TA) plus élevées. Nous avons donc testé ces deux métaux comme modificateur chimique lors du dosage du manganèse dissous dans l'eau de mer.

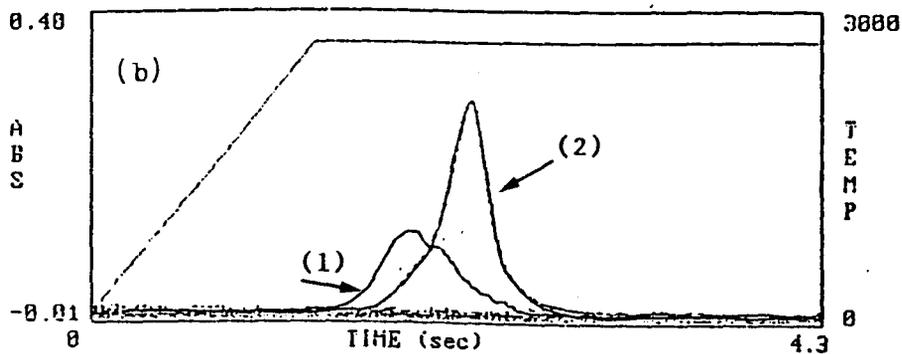
Pour observer l'action de ces derniers, nous avons comparé les pics d'atomisation du manganèse avec et sans ajouts de modificateur, les profils sont donnés figure I-14 (a,b).

Dans les deux cas, la présence du platine et du palladium a provoqué une variation des signaux d'absorbance et améliore donc la sensibilité du dosage. Cependant, dans la suite de nos travaux (mise au point du programme électrothermique, vérification de la validité de la méthode) le Pd s'est avéré moins efficace que le Pt dans les faibles concentrations (< 0,50 µg/l). notamment au niveau de la reproductibilité des dosages, c'est pourquoi, la suite de notre étude se fera uniquement avec le platine comme modificateur chimique.

Comme déjà cité plus haut, grâce au platine, le manganèse est amené vers une phase de plus haute stabilité thermique.



(1): sans platine, (2) avec platine



(1): sans palladium, (2) avec palladium.

Figure I-14 (a, b): Profils Absorbance-temps du manganèse (24 pg)  
a: essai avec le platine (T.P=1400°C; T.A=2600°C)  
b: essai avec le palladium (T.P=1400°C; T.A=2700°C)

La volatilisation du manganèse se passant initialement à 900°C, en présence de platine nous pourrions donc utiliser une température de pyrolyse plus élevée (1400°C) sans risque de perdre une partie de l'analyte, la volatilisation étant alors retardée. Cette propriété du Pt est illustrée par la figure I-15 ci-contre représentant l'effet du Pt sur le signal d'absorption du manganèse dans l'eau de mer à différentes températures de pyrolyse.

Après avoir observé l'action du Pt(IV), nous avons optimisé son action en déterminant la masse en Pt pour laquelle l'absorbance du manganèse était maximum. Celle-ci est de 3 µg (soit 2 µl à 1500 ppm) pour un volume injecté de 19 µl. Ce volume d'eau de mer représente le maximum injectable, car ce volume dépassé, on observe une chute de

l'absorbance (figure I-16). Celle ci est vraisemblablement due à une interférence chimique entraînée par l'augmentation de la quantité de matrice dans l'atomiseur.

### c2- Le programme thermique

Nous pouvons désormais en utilisant la plate-forme et le platine comme modificateur, définir dans les meilleures conditions le programme thermique adapté au manganèse dissous dans l'eau de mer.

Les expériences réalisées permettent d'obtenir le maximum d'absorbance lors de la variation de deux paramètres particuliers: la température et le temps. Nous sommes alors certains d'être dans les conditions optimales d'analyses en ce qui concerne le programme thermique.

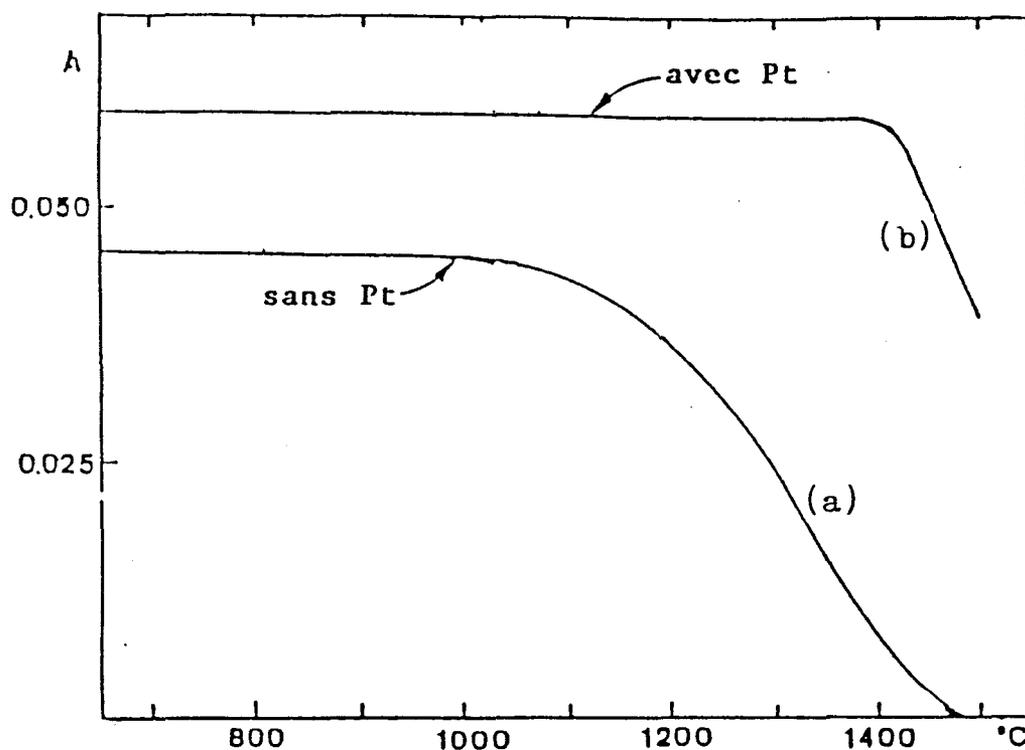


Figure I-15: Effet du platine sur le signal d'absorbance du manganèse (6 pg) lors de la pyrolyse.  
(a): sans platine; (b) avec platine.

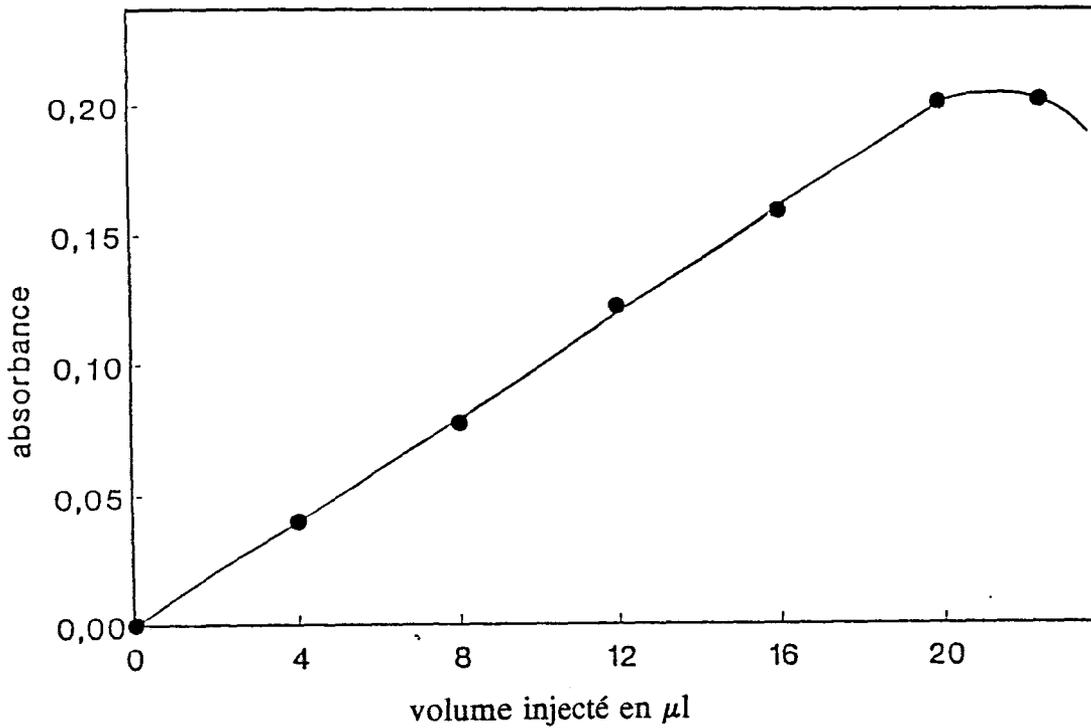


Figure I-16: Evolution de l'absorbance du manganèse (1 pg/ $\mu\text{l}$ ) en fonction du volume injecté d'eau de mer dans le four.

#### - la température optimale de pyrolyse (TOP)

Elle est déterminante. En effet, il faut trouver l'équilibre entre le maintien de l'analyte et l'élimination des interactions provenant de la décomposition de la matrice. La température d'atomisation est fixée à 2400°C et nous faisons varier la température de pyrolyse. La figure I-17 représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la température.

La courbe s'infléchit à partir de 1600 °C, nous avons adopté 1550°C comme température optimale de pyrolyse.

#### - la température optimale d'atomisation (TOA)

C'est la température pour laquelle la matrice est dissociée et le taux d'atomisation maximum. Si elle est trop élevée, la durée de vie du four est réduite. Afin d'optimiser l'atomisation, nous avons maintenu constante la température de pyrolyse et nous avons

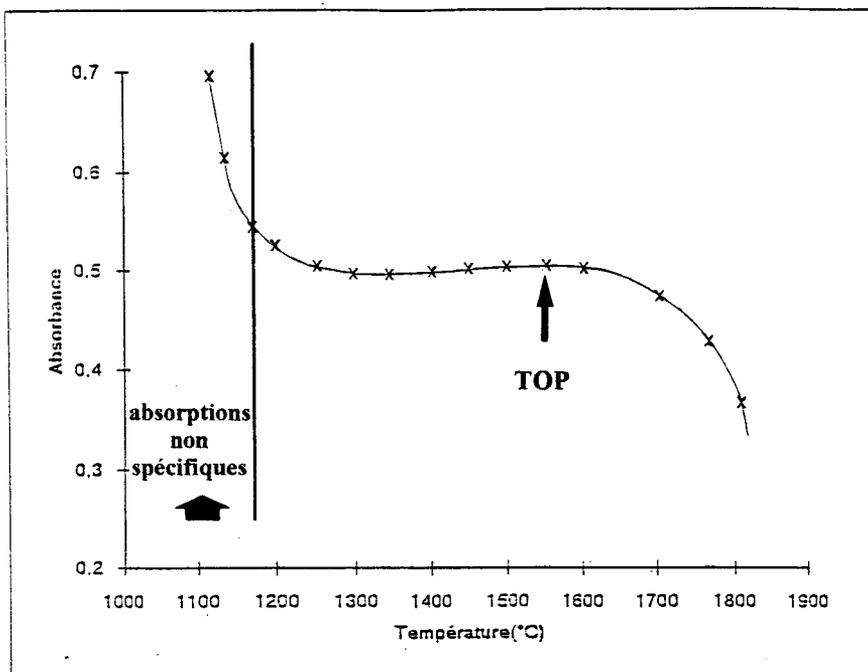


Figure I-17: Evolution de l'absorbance du manganèse (50 pg/μl) dans l'eau de mer en fonction de la température de pyrolyse. En dessous de 1200°C, les ANS sont trop élevées pour être compensées dans leur totalité par le dispositif Zeeman. Dans ce cas, la partie non corrigées s'ajoute au signal spécifique.

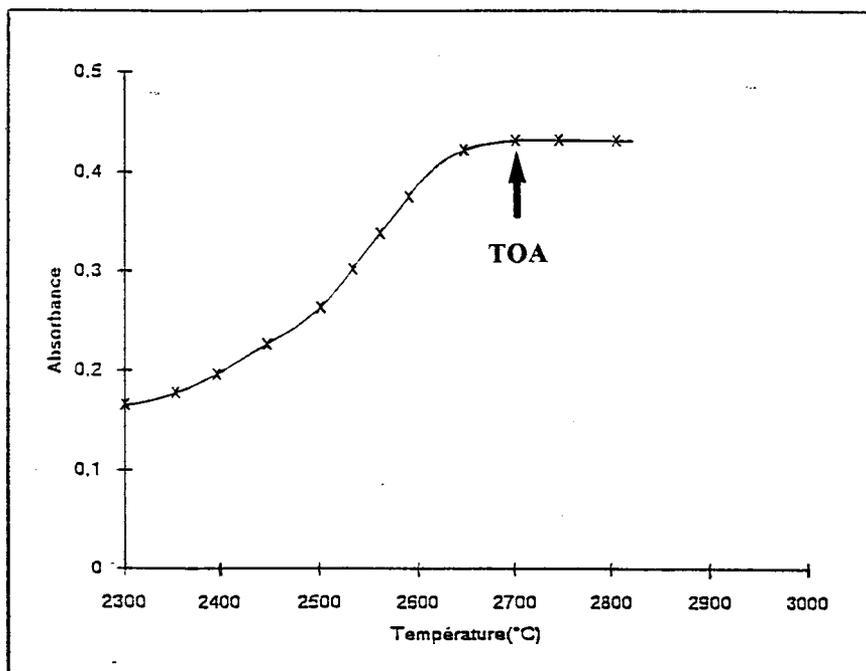


Figure I-18: Evolution de l'absorbance du manganèse (50 pg) dans l'eau de mer en fonction de la température d'atomisation.

suivi l'évolution de l'absorbance en fonction de la température d'atomisation. L'évolution est représentée figure I-18.

Nous observons un palier à partir de 2700°C, nous avons adopté 2700°C comme température optimale d'atomisation, une température plus forte diminuerait la durée de vie du four sans apporter d'amélioration, l'absorbance n'augmentant plus.

Le programme thermique ainsi que les paramètres analytiques et instrumentaux sont donnés dans le tableau I-5.

### **c3- la méthode d'étalonnage**

Nous avons choisi une méthode d'étalonnage direct. Ce dernier s'obtient en mesurant l'absorbance des solutions synthétiques à concentrations progressives en analyte. La concentration de l'échantillon est directement déduite en rapportant sa valeur d'absorbance sur la droite d'étalonnage.

Nous avons effectué une calibration dans l'eau milli-Q puis dans une eau de mer dans laquelle nous avons effectué des ajouts croissants en manganèse. La figure I-19 illustre cette expérience. Nous observons un changement de pente qui indique que certaines perturbations chimiques persistent. Nous ne pouvons donc pas effectuer de calibrations dans l'eau pour doser le manganèse dans l'eau de mer. Etant donné qu'un changement de pente peut être observé d'un échantillon à l'autre, la méthode des ajouts dosés pourrait être utilisée.

*Elle consiste à additionner des quantités croissantes de l'élément considéré à des aliquotes de la solution étudiée. Le volume de ces ajouts successifs doit être suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les variations de volume de la solution d'échantillon, ou alors celui-ci ramené, après ajouts, à un volume de référence. On mesure ensuite l'absorbance des solutions obtenues. En traçant la courbe absorbance/concentration, on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration de l'analyte dans la solution sans ajout.*

Elle est s'est avérée efficace mais lente. car une recalibration doit être réalisée pour chaque échantillon.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode analytique comparative, elle implique un étalonnage et la qualité des résultats dépendra de la représentativité des étalons par rapport aux échantillons. L'eau de mer, étant une matrice complexe certes, mais connue et relativement constante nous avons utilisé des étalons faits à partir d'eau de mer.

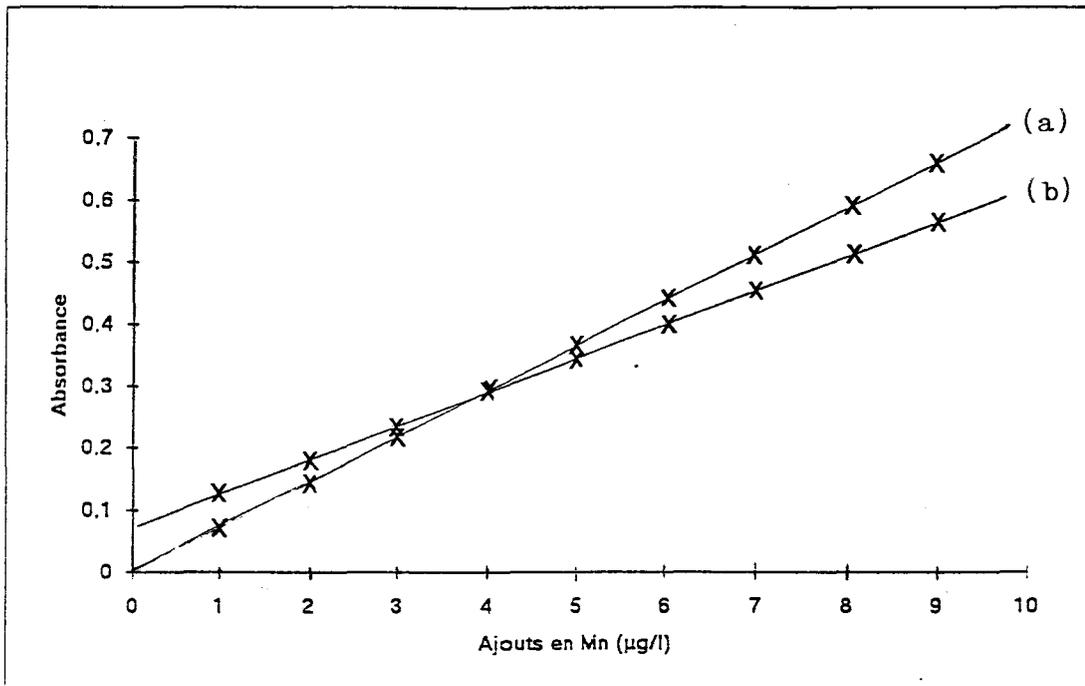


Figure I-19: Evolution de l'absorbance dans l'eau (a) et dans l'eau de mer (b) lors d'ajouts croissants en manganèse

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 279.5 nm

Bande passante: 0.2 nm

Courant de lampe: 5 mA

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 4 µl/s

Type de modificateur: Pt (IV) 0.2% (2 µl)

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	200	30.0	3.0	non
2	200	50.0	3.0	non
3	300	15.0	3.0	non
4	600	10.0	3.0	non
5	600	10.0	3.0	non
6	1550	10.0	3.0	non
7	1550	25.0	3.0	non
8	1550	1.0	0.0	oui
9	2700	1.5	0.0	oui
10	2700	2.5	0.0	oui
11	2700	3.0	3.0	non
12	120	12.0	3.0	non

Tableau I-5: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage du manganèse dissous dans l'eau de mer.

#### c4- dosage du manganèse: résultats

La qualité de l'analyse est liée à trois facteurs

- la sensibilité
- la fidélité
- la justesse

##### - la sensibilité

Elle représente la quantité absolue d'analyte responsable de l'absorption. La sensibilité inverse est définie par la masse caractéristique exprimée en pg générant un signal de 0,0044 UAs (pour l'intégration en surface de pic). Lors de nos essais, elle variait de 1 à 1.5 pg.

##### - la fidélité

Si l'analyse est répétée plusieurs fois, les valeurs obtenues diffèrent entre elles. La fidélité indique alors dans quelle mesure la valeur observée peut être reproduite. Elle est en général représentée par l'écart type  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - X_m)^2}{n - 1}}$$

X = valeur mesurée

X<sub>m</sub> = valeur moyenne

Pour une solution de 0,10 µg/l  $\sigma = \pm 0,02$

Pour une solution de 2 µg/l  $\sigma = \pm 0,05$

##### - limite de dosage

La limite de dosage est de 0,10 µg/l

##### - la justesse

La justesse représente l'écart à la valeur vraie. Dans notre cas, elle est vérifiée au moyen d'étalons de référence du Conseil National de la Recherche du Canada (CNRC). Les résultats obtenus pour le manganèse dans des eaux de mer de référence sont donnés

tableau I-6. Les résultats que nous avons obtenus permettent donc de valider la méthode de dosage du manganèse dissous dans l'eau de mer.

Cette méthode a permis de le doser dans plus de 200 échantillons lors du programme Flux Manche et Tramanor 90.

Analyses	Valeurs obtenues	Moyenne calculée	Valeurs préconisées par le C.N.R.C.
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$
1(a)	2.07		
2(a)	2.13	2.09+0.04	1.99+0.13
3(a)	2.08		
1(b)	0.08		
2(b)	0.12	0.10+0.02	0.10+0.02*
3(b)	0.11		

Tableau I-6: Résultats d'analyses (a): du standard de référence CASS2. (b): des standards CASS 2 et NASS 3 dans les proportions (1/19), la standard NASS 3 (contenant 0.02  $\mu\text{g/l}$  en manganèse).

## 2- Analyse des métaux particuliers

Notre objectif est de doser les métaux traces dans la matière en suspension. obtenue après filtration des eaux de mer brutes (M.E.S.). Celle-ci joue un rôle très important dans le transport et le stockage des métaux dans les milieux aqueux. La M.E.S. est constituée d'un ensemble de phases solides qui ne permet pas l'analyse directe (pour la majorité des métaux) par les techniques spectroscopiques d'absorption et d'émission atomique. Nous avons donc détruit, dans un premier temps, et en utilisant des mélanges d'acides judicieusement choisis, l'ensemble des phases afin d'obtenir une libération totale des métaux.

### a- Analyse des métaux totaux

La première étape de l'analyse des métaux est la minéralisation totale des phases solides.

#### a1- minéralisation

La minéralisation de l'ensemble des métaux dans les phases solides exige une mise en solution totale au moyens d'acides forts. La plupart des travaux publiés actuellement concernent la minéralisation des échantillons dans des récipients en Téflon en milieu fermé, chauffés soit par micro-ondes soit par bain marie. Loring (1979) place l'échantillon ainsi que le mélange d'acides à l'intérieur d'une bombe Téflon qui est ensuite placée dans un four micro-ondes pour y subir une forte augmentation en température et en pression. Nous avons appliqué cette technique à la minéralisation des suspensions et des sédiments marins. Le mélange d'acides doit être soigneusement choisi, chaque acide, ayant des propriétés spécifiques(  $\text{HNO}_3$  est utilisé dans l'attaque de la matière organique alors que HF est utilisé pour les silicates).

Loring(1988) utilise pour l'analyse des sédiments un mélange (HF, eau régale) dans les proportions (6:1). Nous avons dans un premier temps testé ce mélange sur les suspensions

Les résultats n'ont pas été concluants car l'attaque s'est avérée incomplète. Nous avons déterminé, par combinaisons successives, le mélange d'acides spécifique nécessaire à la minéralisation de notre échantillon.

L'étape de minéralisation est conduite sous pression, dans une bombe Téflon placée dans un four micro-ondes Hitachi micro-800 ménager. La représentation schématique d'une bombe Téflon est illustrée figure I-20.

Le protocole est le suivant:

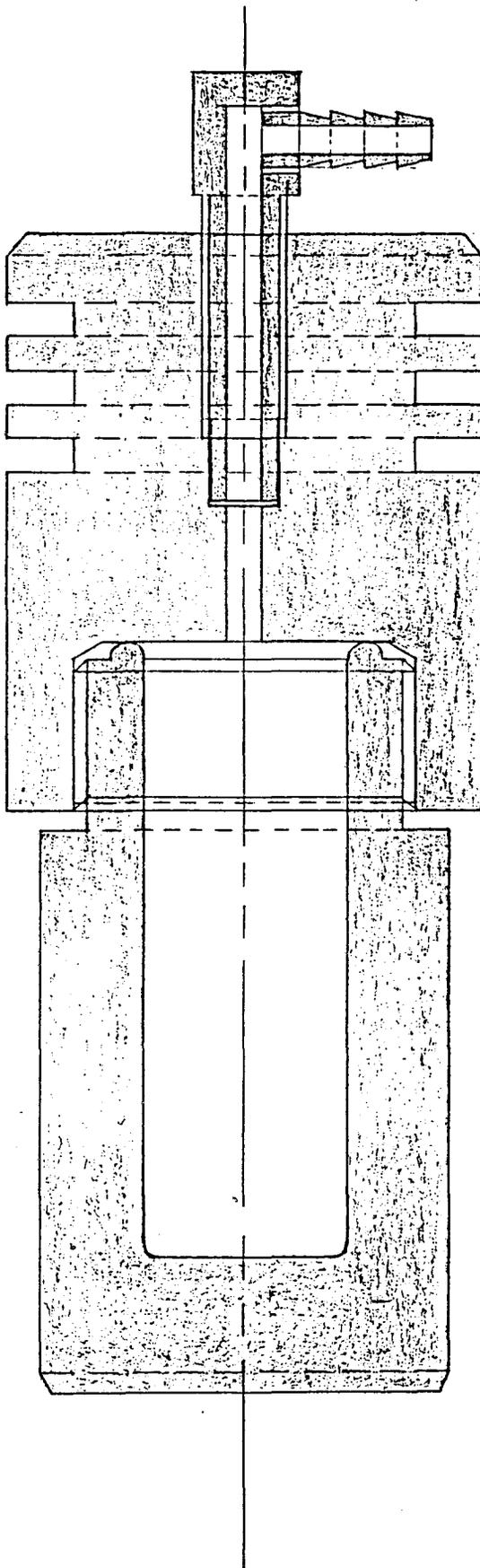
- ajout d'un mélange (3/7 HF, 4/7 eau régale) puis minéralisation au four micro-ondes pendant 30 minutes
- évaporation à sec des acides à  $100^\circ\text{C}$
- ajout d' $\text{HNO}_3$  (4ml) puis minéralisation au four micro-ondes pendant 30 minutes.
- évaporation à la goutte de l'acide à  $100^\circ\text{C}$

Les solutions sont récupérées dans des godets en Téflon (33 ml) puis seront analysées.

## **a2- analyses**

Les techniques spectroscopiques d'absorption (flamme et four) ainsi que d'émission (ICP) ont été utilisées pour l'analyse des métaux totaux. Lors de la mise au point des protocoles analytiques en SAAE, les problèmes d'interférences quand ils avaient lieu, ont été maîtrisés grâce à l'utilisation des modificateurs de matrice.

### **- emission atomique**



Température maximum des solutions:  
- 200°C pour des temps courts  
- 150°C pour des temps longs

Pression maximum: 30 BAR

Capacité en volume: 12 ml  
Composé organique: 0.25 g

Le couvercle, le socle, le disque de rupture sont en Téflon.

FigureI-20: Schéma d'une bombe Téflon (modèle de 60 ml.GEC-Alsthom/ref.603.10.01)

Fe, Al, Ti, V, Cr, Mn, Zn ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique (ICP). Les détails analytiques concernant les dosages sont donnés dans le tableau I-7.

Elément	Longueur d'onde nm	Gamme d'étalonnage mg/l	L.Q.D mg/l
Manganèse	257.61	jusqu'à 10	0.01
Zinc	213.86	jusqu'à 10	0.01
Chrome	205.55	jusqu'à 2.5	0.01
Aluminium	308.215	jusqu'à 300	0.15
Fer	259.94	jusqu'à 300	0.01
Titane	334.941	jusqu'à 40	0.00
Vanadium	311.071	jusqu'à 5	0.02

Tableau I-7: Conditions analytiques du dosage des métaux particuliers par émission atomique (ICP).

**- absorption atomique**

*- en flamme*

Le calcium et le magnésium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique en flamme. Les détails analytiques concernant les dosages sont donnés dans le tableau I-8 ci dessous.

Elément	Longueur d'onde nm	Bande passante nm	Type de flamme	Gamme d'étalonnage
Calcium	422.7	0.7	air-acétylène oxydante	0 à 5 ppm
Magnésium	285.2	0.7	air-acétylène oxydante	0 à 0.5 ppm

Tableau I-8: Paramètres instrumentaux de l'analyse du calcium et du magnésium en SAAF.

*- électrothermique*

Le plomb, le cuivre et le cadmium ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique avec correction Zeeman. Les détails analytiques sont donnés dans le tableau I-9.

Elément	Type de four	TOP °C	TOA °C	Modificateur(s) utilisé(s)
Pb	pyrolytique à plate-forme	1200	2400	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.2%) + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.1%) + (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - (0.1%)
Cu	pyrolytique à plate-forme	800	2400	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (0.2%)
Cd	pyrolytique à plate-forme	400	1600	

Tableau I-9: Paramètres analytiques du dosage de Pb, Cu et Cd en SAAE

TOP: Température Optimale de Pyrolyse

TOA: Température Optimale d'Atomisation

Les teneurs en métaux totaux dans les particules est une grandeur importante. Cependant, dans l'environnement marin, les métaux sont intégrés dans des cycles géochimiques et participent à de nombreuses réactions (dissolution, précipitation, adsorption, etc...). Selon leur état chimique, ils seront plus ou moins mobilisables en fonction des paramètres physico-chimiques et par conséquent, assimilables par les organismes vivants. C'est pourquoi nous avons entrepris une extraction sélective de ces métaux pour juger de leur disponibilité.

#### **b- Analyse des métaux liés à la phase carbonatée**

Si l'on se réfère à la majorité des travaux concernant les extractions séquentielles, ils montrent pour la plupart que les métaux peuvent être séparés en cinq phases (Tessier et al. 1979, Meguéliati 1982, Forstner 1982).

On distingue :

- la phase échangeable
- la phase carbonatée
- les phase oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse
- la phase organique
- la phase résiduelle

Les phases échangeables et carbonatées sont facilement influencées par les variations physico-chimiques du milieu (par exemple lors d'un changement de salinité). Les métaux contenus dans celles-ci participent pour une partie importante aux réactions géochimiques. De plus, la phase carbonatée constitue 30 à 50% de la M.E.S en Manche (Dewez 1985, Clabaut 1988).

Pour ces raisons qui seront plus largement expliquées dans l'introduction du chapitre III, nous avons choisi la phase carbonatée comme représentant le mieux le support des métaux facilement mobilisables dans notre site d'étude.

### **b1- extraction de la phase carbonatée**

Afin de détecter d'éventuelles contaminations, des blancs analytiques ont été réalisés pour chaque manipulation.

Pour extraire sélectivement les métaux, diverses méthodes sont exposées dans la littérature et sont dans l'ensemble assez complexes. Nous avons testé deux méthodes d'extraction. La première, préconisée par Tessier et al. 1979 et Nembrini et al. 1982, s'effectue à PH=5 dans un tampon molaire d'acide acétique / acétate de sodium pendant 12 heures.

Certaines techniques d'extraction des carbonates utilisent le tampon acide acétique acétate d'ammonium (Robbins et al. 1984). Mais nous avons préféré le tampon acide acétique/acétate de sodium. En effet, Lyle et al (1984) signalent que durant cette attaque on observe à la surface du solide une élimination partielle des particules sédimentaires à la surface du solide autres que les carbonates.

Cette méthode rapide et sélective a nécessité néanmoins une correction des perturbations engendrées par le tampon molaire lors du dosage des métaux en SAAE.

### **b2- extraction des métaux non liés aux carbonates**

Les métaux qui ne sont pas liés aux carbonates (résiduels) sont extraits de la même façon que les métaux totaux.

### **b3- mise au point des méthodes d'analyses des métaux dans le tampon acide acétique/acétate de sodium.**

Tout comme l'eau de mer, la matrice constituée du tampon molaire acide acétique / acétate de sodium génère de fortes absorptions non spécifiques et perturbe le dosage des métaux traces. La figure I-21 représente la courbe d'absorbance du fond continu engendré par le tampon acide acétique/ acétate de sodium à différentes températures et longueur d'ondes. On constate qu'entre 230 et 330 nm, il y a apparition d'absorptions non spécifiques importantes et cela pour une température de pyrolyse inférieure à 1000°C. La longueur d'onde spécifique des métaux étudiés se trouve dans la gamme où apparaît le fond continu élevé. La température d'apparition du signal d'absorption du Cd

début à 350°C suivi par le Zn (400°C), le Pb (500°C), le Cu (750°C), le Mn (1000°C) et le Cr (1100°C).

Le dosage des éléments fortement volatils comme le cadmium et moyennement volatils comme le manganèse et le plomb est donc difficile car, sans précautions, l'augmentation de la TP en vue de simplifier la matrice, entraînerait une perte de l'analyte.

L'utilisation d'une plate-forme et de modificateurs adaptés a permis avec un programme thermique correctement choisi et optimisé, l'élimination des perturbations chimiques. Une bonne isolation du signal spécifique de chaque métal a pu être réalisée par le système de correction avec effet Zeeman.

Dans le cas de métaux réfractaires comme le chrome, la simple application du programme thermique a permis l'élimination de la matrice, ceci étant dû à la forte température de pyrolyse. Les deux inconvénients majeurs sont d'une part la faible durée de vie du four due aux fortes températures appliquées et d'autre part la possibilité d'apparition d'un effet de mémoire dû à la formation de carbures réfractaires. Il faudra donc réétalonner très souvent pour compenser les pertes de sensibilité.

### **b3- mise au point des techniques de dosage.**

Comme pour la mise au point du Mn dissous dans l'eau de mer le choix des différents paramètres d'analyses (modificateur, T.O.P (Température Optimale de Pyrolyse), T.O.A (Température Optimale d'Atomisation), etc.) ainsi que l'optimisation de ces derniers (concentration du modificateur, volume d'analyse injecté etc.) ont été minutieusement établis. L'ensemble des programmes thermiques ainsi que les paramètres instrumentaux et analytiques de chaque métal sont donnés dans les tableaux I-(10 à 15).

L'utilisation de modificateurs a permis d'élever les températures de pyrolyse des métaux comme pour Cd, Mn, Pb et Cu ce qui entraîne une volatilisation plus complète de la matrice:

- Nous avons pour le dosage du Cd, utilisé le nitrate de magnésium à 1%, et grâce à ce modificateur nous avons augmenté la température optimale de pyrolyse de 400°C, la TOP est 800°C.

- Pour le manganèse, nous avons, comme dans le cas de l'eau de mer, utilisé le platine à 0,2% et avons mené la T.O.P. jusqu'à 1550°C, ce qui favorise l'élimination de la matrice. Nous avons introduit une étape de cool-down qui provoque dans notre cas une production plus efficace d'atomes car des températures élevées sont plus vite atteintes.

- Dans le cas du Pb et du Cu beaucoup d'auteurs préconisaient l'emploi du palladium à

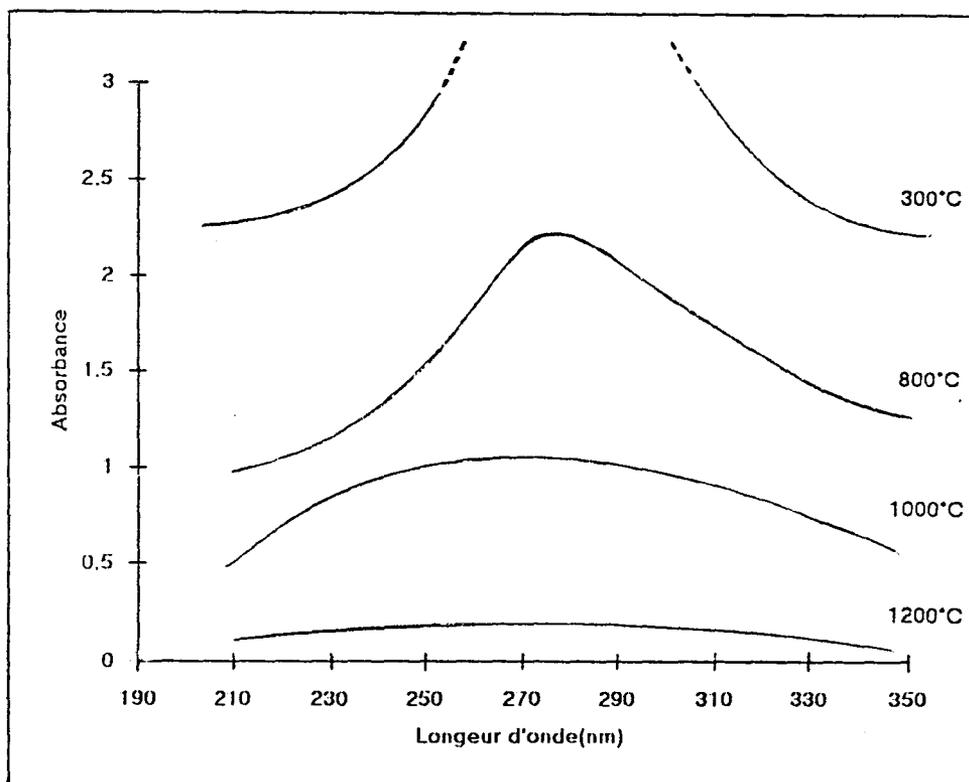


Figure I-21: Courbe d'absorbance du fond continu engendré par le tampon acide acétique/acétate de sodium à différentes températures et longueur d'ondes.

0,2%. Beach L. (1987), Hoenig (1988). Si les résultats, ont été concluant pour le Cu, ils ont montré une perte de 20% en atomes de Pb lors de l'atomisation. Le palladium seul ne pouvait faire face à tous les problèmes d'interférences apportées par le tampon, Hoenig (1990) renforce son efficacité en le combinant à deux autres modificateurs que sont Mg et P. Nous avons alors obtenu 100% du signal en utilisant ce modificateur mixte.

Nous avons enfin validé le rendement de nos analyses (minéralisation et dosage) à l'aide d'un étalon de référence MESS<sub>1</sub> (sédiment marin) du NRCC.

### -3 Validation

Nous avons dans un premier temps testé la méthode d'attaque totale de l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le tableau I-16 ci-dessous.

Elément	Référence MESS1	Nos résultats
Mn µg/l	513± 25	560± 14
Zn µg/l	191± 17	212± 27
Pb µg/l	34± 3	31± 4
Cu µg/l	25± 4	24± 1.6
Cd µg/l	0.59± 0.1	0.59± 0.05
Cr µg/l	71± 11	73± 5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	4.36± 0.25	4.07± 0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	11.03± 0.38	10.30± 1.00
CaO %	0.67± 0.06	0.71± 0.06

Tableau I-16: Résultats d'extractions totales sur un sédiments standard MESS1 du NRCC. Comparaison avec les données certifiées.

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 279.5 nm

Courant de lampe: 5 mA

Bande passante: 0.2 nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 4 µl/s

Type de modificateur: Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0.2%

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Gamme d'étalonnage: 0 à 50 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux argon l/min	Lecture
1	200	20.0	3.0	non
2	200	20.0	3.0	non
3	300	15.0	3.0	non
4	600	10.0	3.0	non
5	600	10.0	3.0	non
6	1550	15.0	3.0	non
7	1550	20.0	3.0	non
8	100	8.0	3.0	non
9	100	1.0	0.0	oui
10	2650	1.5	0.0	oui
11	2650	2.5	0.0	oui
12	2750	3.0	3.0	non
13	120	13.5	3.0	non

Tableau I-10: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Mn dans le tampon

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 213.9 nm

Courant de lampe: 5 mA

Bande passante: 1 nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 4 µl/s

Type de modificateur: néant

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Gamme d'étalonnage: 0 à 20 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	120	15.0	3.0	non
2	400	25.0	3.0	non
3	400	25.0	3.0	non
4	400	1.0	0.0	non
5	2500	1.1	0.0	oui
6	2500	2.0	0.0	oui
7	2650	3.0	3.0	non
8	120	11.9	3.0	non

Tableau I-11: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Zn dans le tampon

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 324.8 nm

Courant de lampe: 5 mA

Bande passante: 1 nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 4 µl/s

Type de modificateur: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 0.2%

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Gamme d'étalonnage: 0 à 50 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	250	20.0	3.0	non
2	250	30.0	3.0	non
3	800	20.0	3.0	non
4	800	10.0	3.0	non
5	800	2.0	0.0	non
6	2400	1.0	0.0	oui
7	2400	2.0	0.0	oui
8	2600	3.0	3.0	non
9	120	12.0	3.0	non

Tableau I-12: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Cu dans le tampon

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 228.8 nm

Courant de lampe: 4 mA

Bande passante: 1nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 1 µl/s

Type de modificateur: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1%

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Gamme d'étalonnage: 0 à 1 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	300	20.0	3.0	non
2	300	30.0	3.0	non
3	300	2.0	0.0	non
4	1300	0.5	0.0	non
5	1300	4.5	0.0	oui
6	2400	0.6	3.0	oui
7	2400	2.0	3.0	oui
8	120	11.4	3.0	non

Tableau I-13: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Cd dans le tampon

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 283.3 nm

Courant de lampe: 5 mA

Bande passante: 1 nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 1 µl/s

Type de modificateur: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.2%+Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.1%+ (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> 0.1%

Type de four: revêtement pyrolytique avec plate-forme

Gamme d'étalonnage: 0 à 50 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	250	20.0	3.0	non
2	250	30.0	3.0	non
3	1200	10.0	3.0	non
4	1200	30.0	3.0	non
5	1200	1.0	0.0	non
6	2400	0.6	0.0	oui
7	2400	3.0	0.0	oui
8	2550	3.0	3.0	non
9	120	12.9	3.0	non

Tableau I-14: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Pb dans le tampon

Paramètres instrumentaux

Longueur d'onde: 357.9 nm

Courant de lampe: 7 mA

Bande passante: 1 nm

Paramètres analytiques

Température d'injection: 120°C

Vitesse d'injection: 1 µl/s

Type de modificateur: néant

Type de four: revêtement pyrolytique avec anneaux

Gamme d'étalonnage: 0 à 80 µg/l

Programme électrothermique

Etape	Température °C	Temps sec	Flux d'argon l/min	Lecture
1	250	15.0	3.0	non
2	250	20.	3.0	non
3	1100	20.0	3.0	non
4	1100	10.0	3.0	non
5	1100	1.0	0.0	non
6	2600	1.0	0.0	oui
7	2600	2.0	0.0	oui
8	2700	3.0	3.0	non
9	120	12.9	3.0	non

Tableau I-15: Paramètres analytiques et instrumentaux du dosage de Cr dans le tampon

Elément	Phases attaquées	Référence MESS1	Résultats: essai 1	Résultats: essai 2
Mn µg/l	carbonatée		84	65
	résiduelle		420	453
	totale	513± 25	504	518
Zn µg/l	carbonatée		42	39
	résiduelle		134	137
	totale	191± 17	176	176
Pb µg/l	carbonatée		15	18
	résiduelle		16	16
	totale	34± 3	31	34
Cu µg/l	carbonatée		5	4
	résiduelle		17	16
	totale	25± 4	22	20
Cd µg/l	carbonatée		0.58	0.54
	résiduelle		0.24	0.20
	totale	0.59± 0.1	0.82	0.74
Cr µg/l	carbonatée		6	5
	résiduelle		58	58
	totale	71± 11	64	63
V µg/l	totale	72.4± 5.3	83.9	83.5
Fe mg/l	totale	2.85± 0.10	2.99	2.88
Al mg/l	totale	5.51± 0.20	5.80	5.86

Tableau I-17: Résultats d'extractions des phases carbonatée et résiduelle (non carbonatée) sur un sédiment standard du NRCC: MESS1. Comparaison avec les résultats théoriques.

Les résultats sont dans la gamme préconisée par le NRCC, ils sont donc concluants. Nous avons alors testé l'ensemble des procédures d'extraction des métaux appartenant aux phases carbonatées et non carbonatées sur un étalon de référence. Les résultats sont présentés dans le tableau I-17.

Une intercalibration des méthodes analytiques pour les métaux dissous a été réalisée avec le Laboratoire de Southampton. Les résultats sont donnés tableau I-18. Les résultats sont en bon accord. Il faut remarquer quelques petites différences dans certains échantillons pour le manganèse, différences qui n'ont pu être expliquées pour l'instant.

	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
Sample collected in July 1991 at Fluxmanche Station 4					
SUDO	0.14, 0.15	5.24, 5.55	9.67, 9.37	0.30	11.07, 11.32
LILLE	0.19±0.03	5.20±0.50	2.0±0.3	0.37±0.05	10.3±0.6
inter-calibration between SUDO and Lille (Skiker 1989)					
SUDO			28.4		
LILLE			25.8 ± 1		
inter-calibration for Manganese only, March 1992					
SUDO	36.2	110	4.1	14.0	70.5
LILLE	38.2±3.6	94.7±3.6	<1.8	5.8±0.91	47.3±3.6

Tableau I-18: Résultats d'intercalibration avec le laboratoire de Southampton.

La validation des méthodes d'analyses étant effectuée, nous avons dosé les métaux particuliers facilement mobilisables et résiduels (n'appartenant pas à la phase carbonatée) dans plus de 200 échantillons lors des campagnes de FLUXMANCHE

## **CHAPITRE II**

### **DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES**

## CHAPITRE II

### DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES

Le détroit du Pas-de-Calais est une zone de transfert importante en éléments dissous et particuliers entre la Manche et la Mer du Nord. Du fait de sa faible largeur (32 km), l'influence côtière sur les eaux de la Manche entrant dans le détroit est importante.

De part sa morphologie, le détroit est le siège d'intenses interactions entre les phénomènes sédimentologiques (remises en suspension), chimiques et biologiques. Il est de plus soumis à d'importants apports anthropiques qui provoquent une augmentation des concentrations métalliques aussi bien dans la phase dissoute que particulaire.

Si la plupart des sources de polluants métalliques dans le détroit sont maintenant connues (Rapports des organismes scientifiques de la DRIR, de l'Ifremer, de l'Institut Pasteur), il est nécessaire de connaître leur devenir (comportement géochimique, transport, dispersion).

Dans l'objectif de mieux connaître ces différents phénomènes, une étude des métaux dans le temps et dans l'espace a été entreprise. Par la suite, le regroupement de l'ensemble des données a permis l'évaluation des flux de métaux dissous et particuliers transitant de la Manche à la Mer du Nord.

Ce chapitre est divisé en quatre paragraphes:

- Dans le premier, nous nous sommes intéressés à l'analyse de métaux Mn, Zn, Pb, Cu, Cd à l'état dissous et Mn, Zn, Pb, Cu, Cd, Ca, Mg, Fe, Al, Ti, Cr, V à l'état particulaire, lors de prélèvements réalisés au cours des campagnes du 22-24 septembre, 5 octobre, 8 novembre 1990 et 12 janvier, 21 mars, 14 mai, 11-12 juillet, 31 juillet et 21 novembre 1991 aux six stations représentées figure II-1.

- Dans le deuxième, nous étudions l'évolution des concentrations au cours d'un cycle de marée.

- Dans le troisième, nous mettons en évidence un effet saisonnier.

- Enfin dans la dernière partie, l'ensemble des résultats est utilisé pour le calcul des flux.

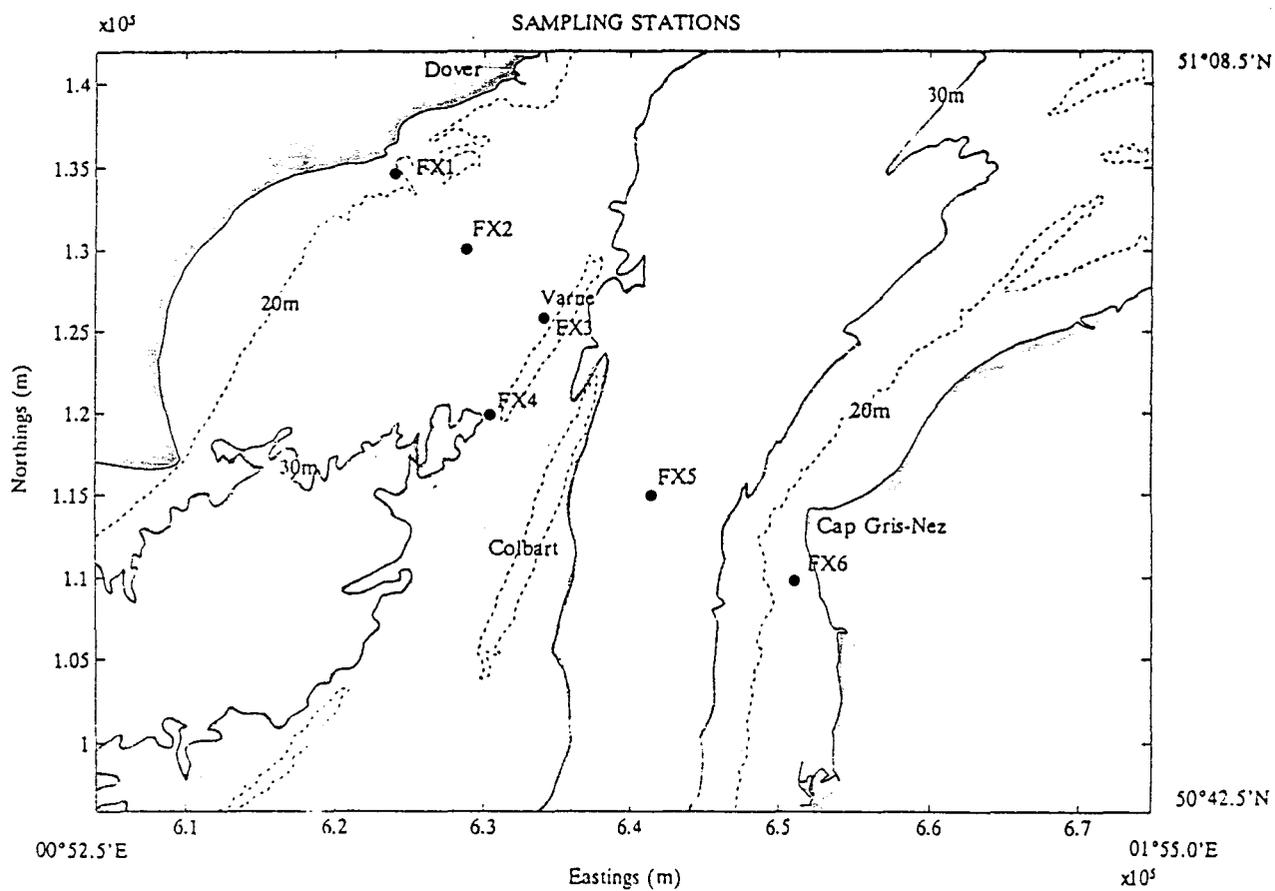


Figure II-1: Représentation du site et des stations de prélèvements.

## **A- DISTRIBUTION SPATIALE DES ELEMENTS DISSOUS ET PARTICULAIRES**

Afin de mieux connaître les influences des différents phénomènes géochimiques et anthropiques sur les propriétés des eaux transitant de la Manche à la Mer du Nord, nous avons tracé les profils horizontaux et verticaux des données physico-chimiques et métalliques aux différentes stations.

Dans le but de mettre en évidence d'éventuelles particularités des eaux circulant aux différentes stations choisies, nous avons tout d'abord comparé pour toutes les campagnes confondues, les valeurs moyennes des paramètres salinité, M.E.S. (Matières En Suspension), les métaux dissous (Mn, Pb, Cu, Zn, Cd) et particulaires (Mn, Pb, Zn, Cu, Cd, Ca, Fe, Al, Ti, V). La salinité ainsi que les teneurs en M.E.S ont été respectivement mesurées par le laboratoire de Southampton et le Laboratoire de Géologie de Rouen.

Les profils de salinité et de M.E.S. sont présentés respectivement figure II-2 (a, b). Le profil de salinité (figure II-2a) ne montre pas de variations aux points 1, 2, 3, 4 et 5. Par contre, on observe une dessalure importante au point 6. Le profil de M.E.S. (figure II-2b) montre un minimum au point 5 avec de fortes valeurs près des côtes et notamment au point 6.

Les profils des métaux dissous (figure II-3) présentent entre eux une grande similitude avec un minimum de concentration aux points du centre 3, 4 et 5. Ces points apparaissent être des sites d'échantillonnage représentatifs des eaux océaniques. En effet, des études sur les modèles mathématiques bidimensionnels des courants effectuées en Manche par Salomon et Breton en 1990 ont mis en évidence l'existence d'un "fleuve central" alimenté par l'entrée d'eaux atlantiques par l'ouest. Les faibles teneurs en métaux dissous ainsi que leur homogénéité nous permet de penser que l'on retrouve aux points 3, 4 et 5, les eaux d'origines atlantiques.

Les profils des métaux particuliers (figures II-4, 5 et 6) présentent également entre eux une grande similitude avec un minimum au point 5. Le profil de M.E.S. indique que c'est à ce point que l'on observe le minimum de particules, les points 3 et 4 ayant des valeurs plus élevées.

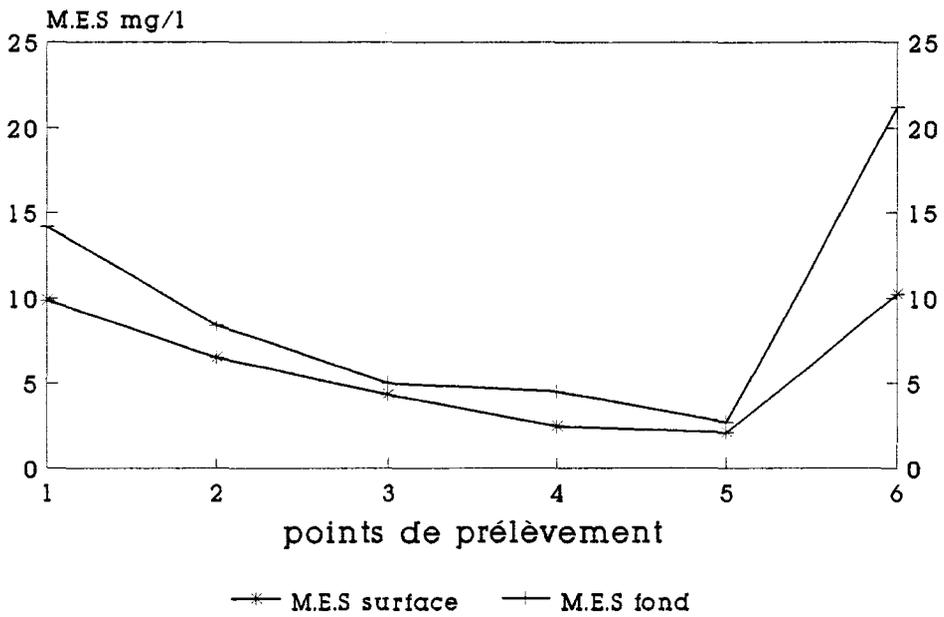
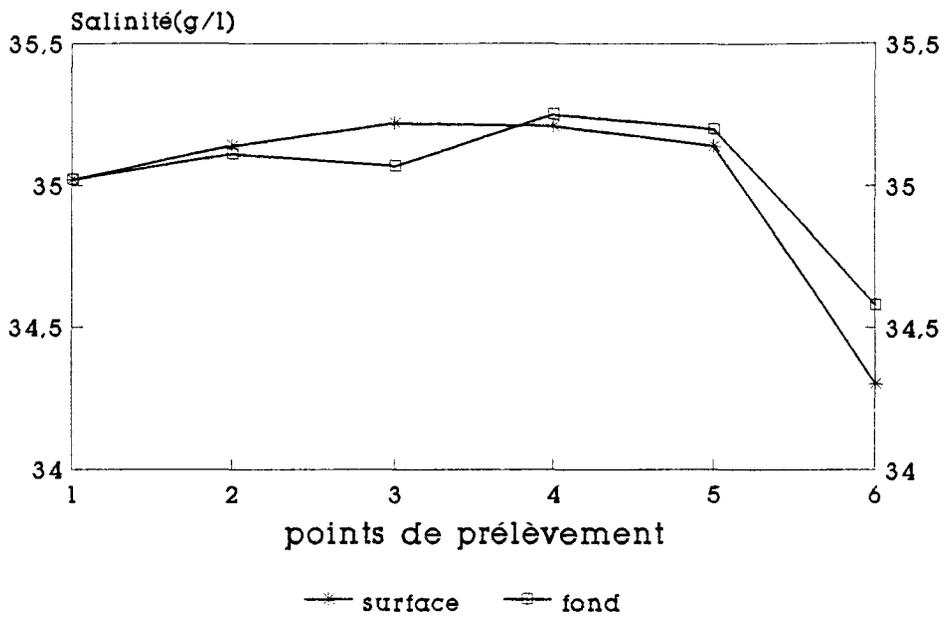


Figure II-2: Evolution de la salinité et de la M.E.S. en fonction des points de prélèvements.

La Manche orientale est une mer épicontinentale soumise à une action prépondérante des courants de marée (Dewez 1989). Ceux ci ont une influence déterminante sur la dynamique des sédiments et sur le littoral. Ils sont responsables du transit sédimentaire du Sud vers le Nord et de la remise en suspension de la fraction fine ( $< 250 \mu\text{m}$ ) (Clabaut 1988, Dewez 1989). La variation entre les profils des métaux dissous et particuliers peut s'expliquer par le fait qu'aux points 3 et 4, proches du banc de sable "le Varne", la M.E.S soit enrichie en particules sédimentaires provenant de la remise en suspension des fonds sableux. En effet, les puissants courants de marée provoquent quasi continuellement une remise en suspension des sédiments fins des fonds ayant une profondeur inférieure à 35 mètres (Dewez 1988). Ces phénomènes se produisent notamment près des bancs sableux que sont le Varne et le Colbart (Dewez 1988). Les points 3 et 4 se situant juste à côté du Varne, il est fort possible que la M.E.S du fleuve central soit enrichie sur ce site. L'enrichissement est faible dans les endroits où la profondeur est supérieure à 35 mètres. Cela explique la faible teneur observée au point 5. En effet, c'est l'endroit où la hauteur d'eau est maximum (50 m). Le point 5 apparaît être ainsi le point le plus représentatif des eaux océaniques.

L'étude verticale des profils au point 5 montre que les teneurs des éléments étudiés sont très voisines entre la surface et le fond ce qui indique une bonne homogénéité de la colonne d'eau centrale.

Par contre, les valeurs de fond aux points 3 et 4 sont supérieures aux valeurs de surface, ce qui confirme l'hypothèse de la remise en suspension des sédiments sableux du Varne par les courants de marée.

Près des côtes, la distribution de la M.E.S ainsi que celle des teneurs métalliques varient notablement. Les valeurs en M.E.S aux points 1 et 6 sont élevées et plus fortes en fond qu'en surface. Elles diminuent ensuite progressivement jusqu'au point 5.

Les zones côtières étant peu profondes (15 mètres), les courants de marée provoquent une remise en suspension des sédiments plus importante qu'aux points 3 et 4 (25 mètres). De plus les houles de tempêtes entraînent une dérive importante de sédiments vers le littoral qui subit une érosion importante (Clabaut 1988). Tous ces phénomènes contribuent à l'enrichissement de la M.E.S dans les zones côtières. Cet enrichissement se traduira donc aussi par un apport en métaux plus ou moins important selon la taille, la surface spécifique et l'origine des particules selon qu'elles proviennent du sédiment ou du littoral.

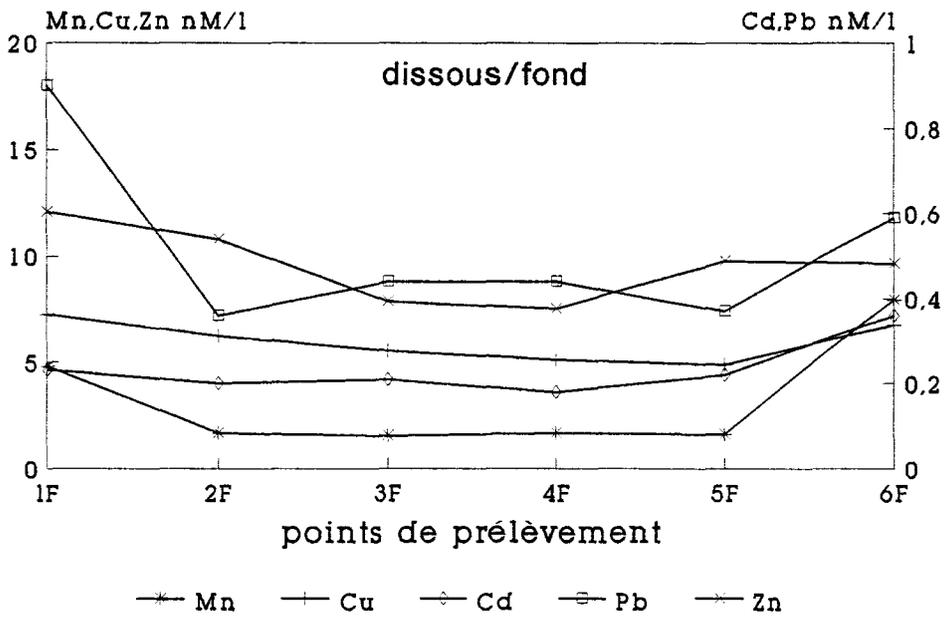
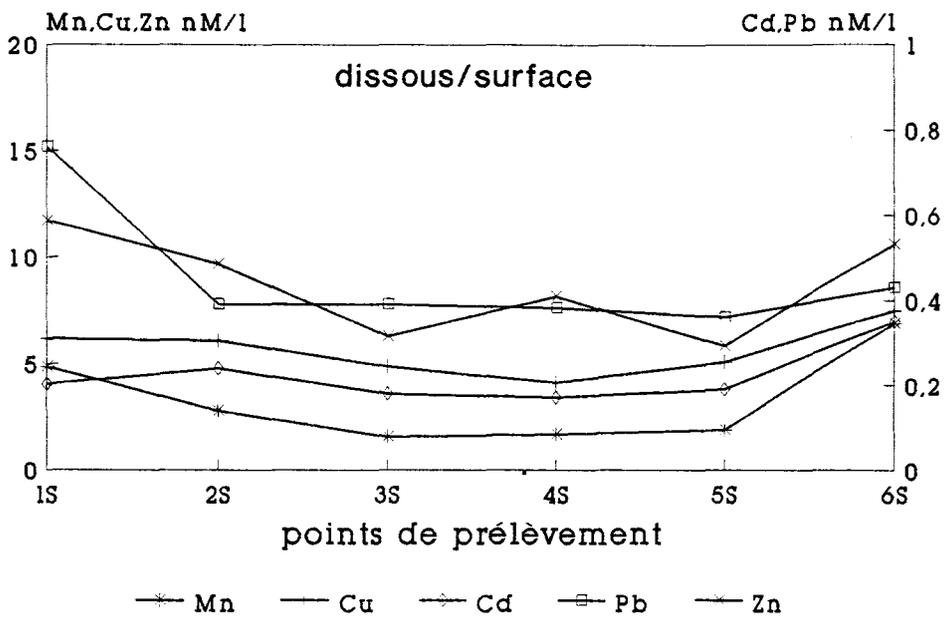


Figure II-3: Profils de concentration en Mn, Zn, Pb, Cu et Cd dissous en fonction des points de prélèvement

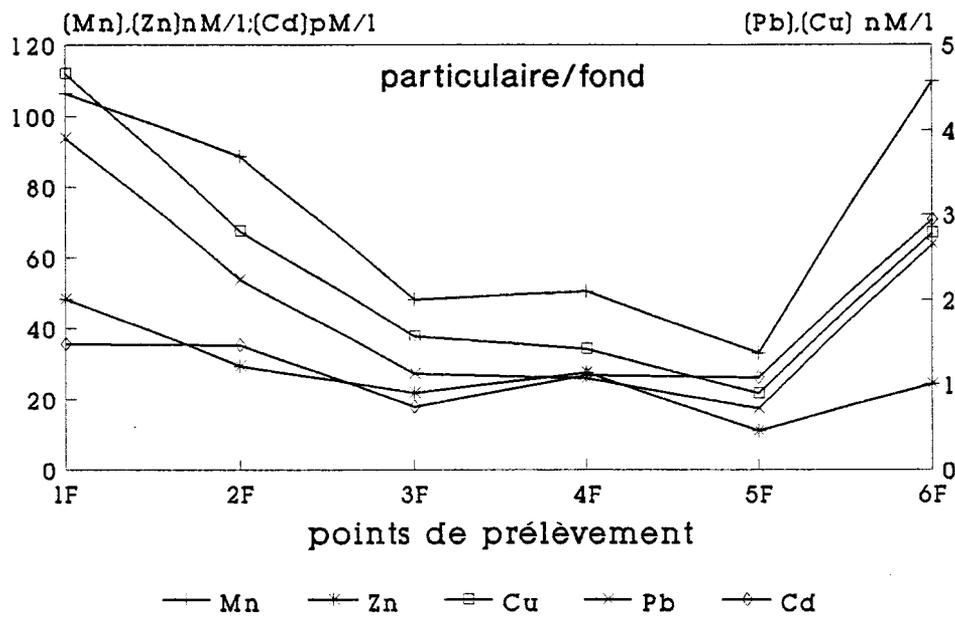
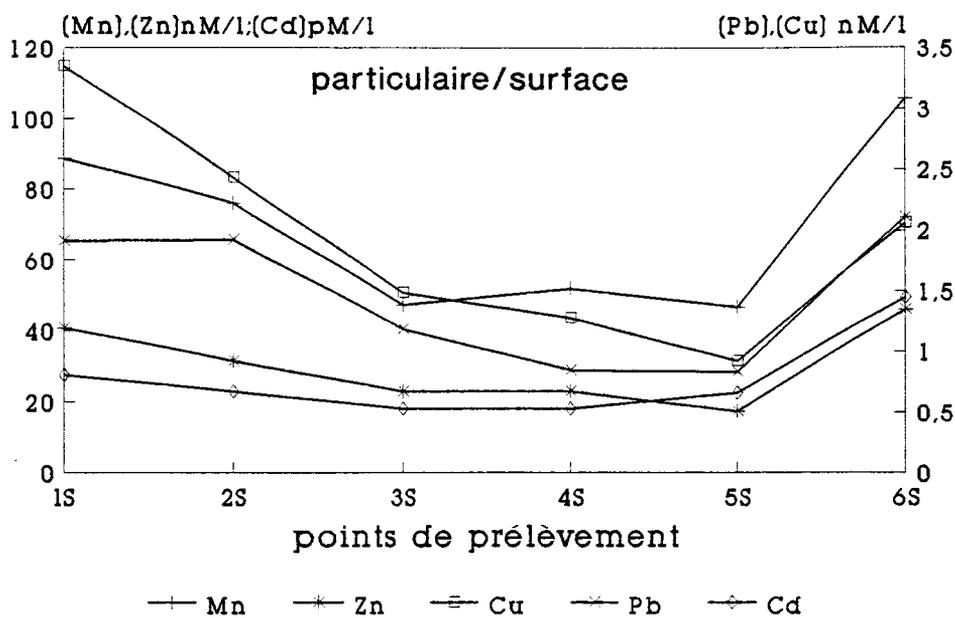


Figure II-4: Profils de concentration en Mn, Zn, Pb, Cu et Cd particulaire en fonction des points de prélèvements

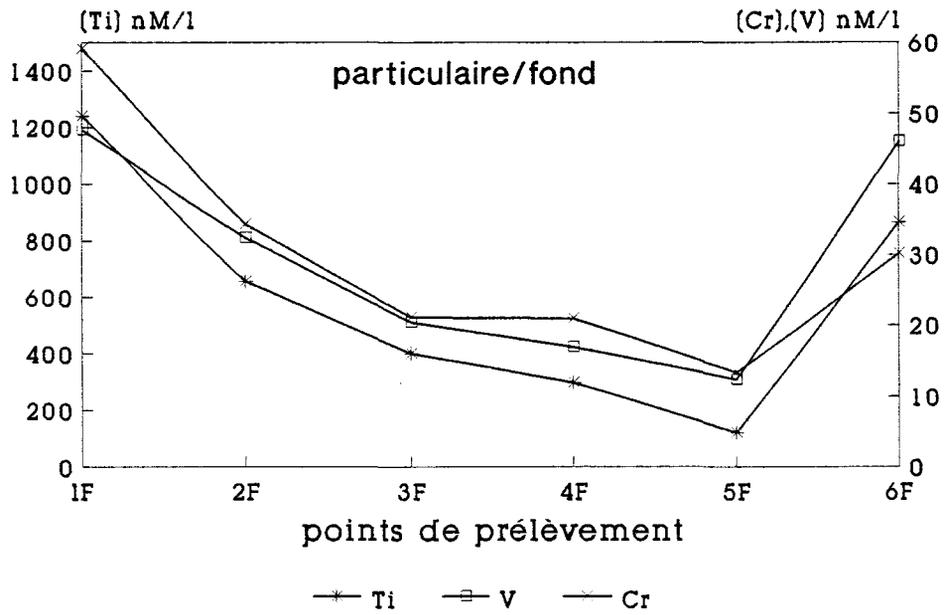
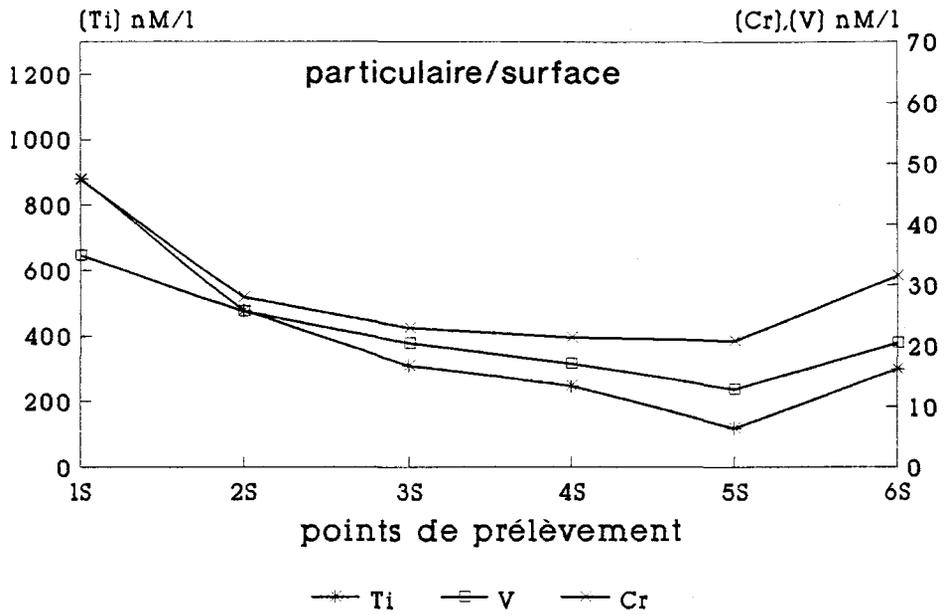


Figure II-5: Profils de concentration du Ti, Cr et V particulaire en fonction des points de prélèvement

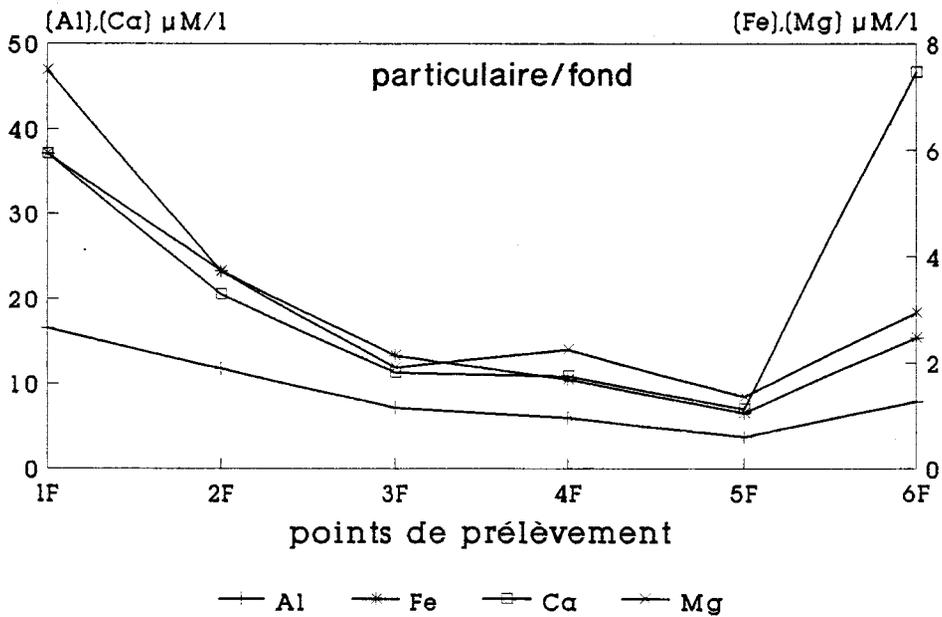
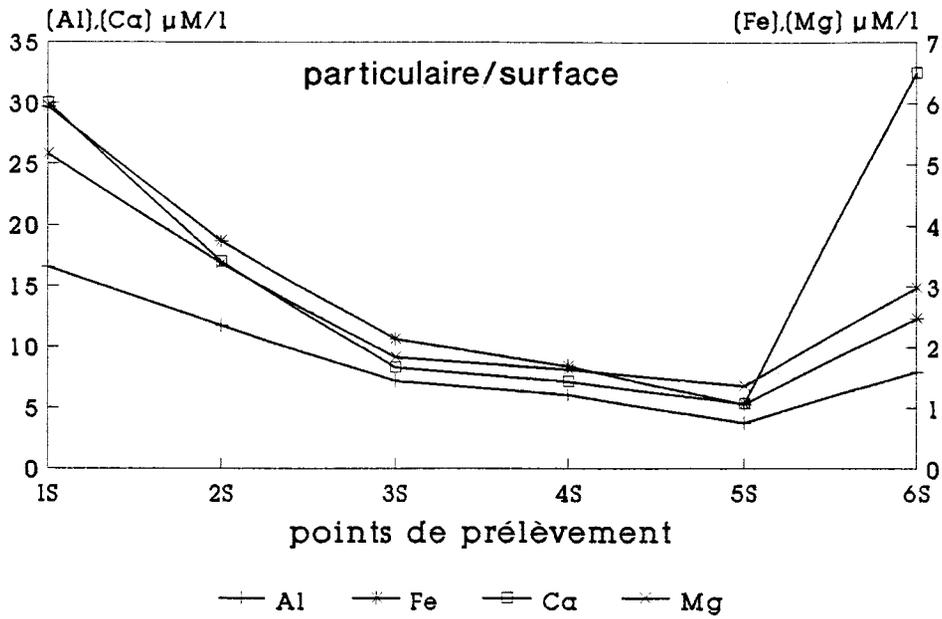


Figure II-6: Profils de concentration de Al, Fe, Ca et Mg particulaire en fonction des points de prélèvement

L'étude de l'évolution des concentrations des métaux dissous entre le large (points 3, 4 et 5) et les côtes (points 1 et 6) montre des concentrations importantes dans les zones côtières. La concentration en Pb est nettement plus importante près des côtes anglaises. A l'opposé, les concentrations en Cd, Cu et surtout Mn sont plus prononcées du côté français.

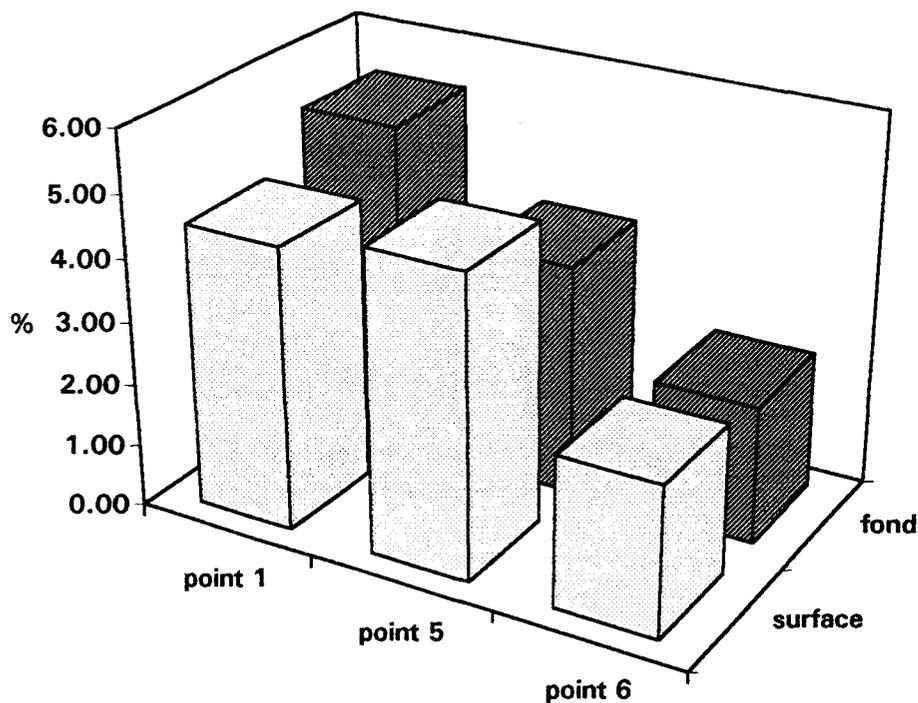
La même étude des évolutions des métaux particuliers entre le large (point 5) et les côtes (point 1 et 6) montre des gradients tout aussi marqués. Les concentrations sont plus élevées pour le fer, l'aluminium et le titane près des côtes et plus marquées côté anglais que français. L'évolution différente en Fe, Al, Ti pourrait être attribuée à la présence de silts qui caractérisent en partie les eaux côtières anglaises (Shimwell et al., 1991). A l'opposé la concentration en calcium est nettement plus importante côté français.

De même, le gradient observé entre le point 5 et 6 est très marqué non seulement pour le Ca, mais aussi pour le Mn, Pb, Cr dans cette partie du détroit. Des études antérieures du gradient hydrobiologique côte-large (Brylinski 1984) ont montré l'existence d'une masse d'eau côtière appelée "fleuve côtier" dont l'individualité (dessalure, turbidité, richesse en phytoplancton...) est sans cesse entretenue par des apports telluriques qui s'échelonnent depuis la baie de Seine.

Le profil de salinité (figure. II-2) illustre la dessalure observée au point 6. L'existence plus ou moins prononcée suivant les conditions hydrologiques, d'une zone frontale avec les eaux d'affinité océanique freine la dispersion de ces apports vers le large. Dans ces conditions, il est clair que le gradient de concentration important observé pour le calcium témoigne d'une érosion côtière prononcée en Pays de Caux qui fournit un matériel fin, riche en coccolites de la craie et qui est transporté par ce "fleuve côtier" jusqu'au point 6.

Il est cependant difficile de relier en fonction des campagnes, l'évolution de ce gradient aux conditions hydrologiques. En effet l'éloignement de la station 5 par rapport à la station 6 ne permet pas d'étayer les conclusions de Dupont et al. (1991) et de Brylinski et al. (1991) selon lesquelles les transferts particuliers entre "fleuve côtier" et eaux du large sont minimisés lorsque l'interface est verticale, c'est à dire en période de vive-eau. Tout au plus avons nous pu observer que ce gradient était maximum lorsque celui de la salinité l'était aussi (point 6 surface:  $\text{Ca}^{2+} = 4,45$  mg/l et  $S = 32,46$  ; point 5 surface  $\text{Ca}^{2+} = 0,46$  mg/l et  $S = 35,32$ ).

Evolution du % en Al en fonction du point de prélèvement



Evolution du % en Ca en fonction du point de prélèvement

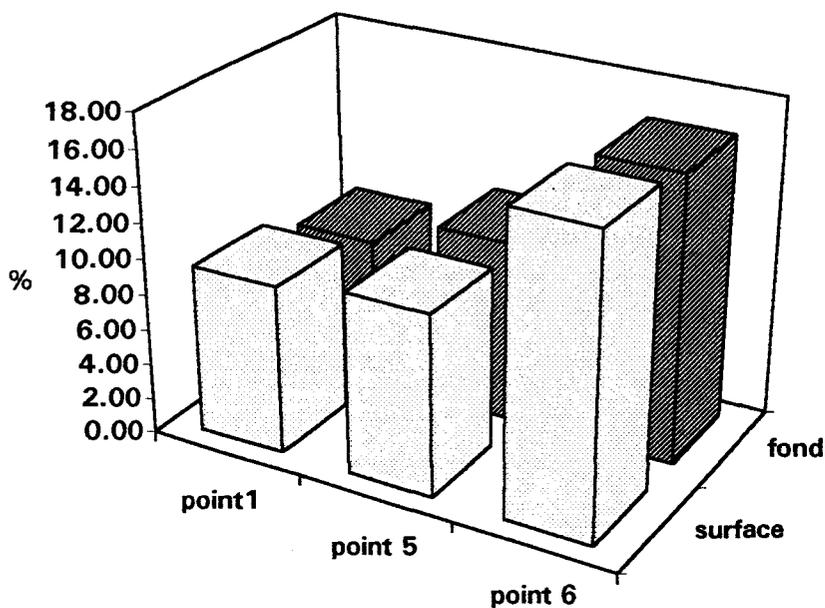


Figure II-7: Evolution du pourcentage en aluminium et calcium en fonction du point de prélèvement

Enfin, l'étude des concentrations moyennes en calcium et en aluminium suivant les sites d'échantillonnage confirme la particularité du point 6, plus riche en calcium et appauvri en aluminium (figure II-7). Compte tenu de la faible teneur en aluminium dans le phytoplancton, il est possible d'associer A1 à la présence d'aluminosilicates (Sackett, 1962). Dans ces conditions, la phase carbonatée et les aluminosilicates rendent compte respectivement de 23% et de 47% de la M.E.S au point 1, de 26% et 42% au point 5 alors que ces pourcentages s'inversent près des côtes françaises (41% et 23%).

Les tableaux II-1 et II-2 précisent les concentrations moyennes trouvées pour les métaux étudiés dans la phase dissoute et particulaire.

La comparaison des écarts-types sur les valeurs obtenues en moyennant les résultats soit pour chaque site toutes campagnes confondues, soit pour chaque campagne tous sites confondus, montre des variations aussi bien en fonction des sites que des campagnes. Les éléments présentant les plus fortes variations sont le manganèse et le plomb. Par contre, la comparaison des écarts-types sur les valeurs des éléments particuliers ne montre pas de différence significative au seuil de 5%, même si généralement on a tendance à observer une variabilité un peu plus élevée d'une campagne à l'autre que d'un site à l'autre.

Les valeurs moyennes de M.E.S sont voisines de celles données par Van Alfen (1990) (3, 4 à 10 mg/l) et Eisma et Kalf (1979) (0,9 à 11 mg/l). Comparés à l'analyse faite par Nolting et Eisma (1988) et ICES (1993) (tableau II-3) sur la composition de la M.E.S dans la Manche Orientale (17 échantillons prélevés en 1988 et 9 en 1993), nos résultats ne montrent aucune différence notable, que ce soit ceux moyennés sur 1990-1991, ou, dans l'hypothèse d'un effet saisonnier, ceux de la campagne de janvier 1991 faite en même période hivernale.

Pour les éléments majeurs ainsi que pour le Pb, Cu et Cd les résultats sont très proches. Pour Mn, Ti et Zn nos valeurs apparaissent légèrement plus élevées (jusqu'à un facteur 2).

Elles sont probablement plus représentatives pour la zone étudiée. D'une part, elles concernent un nombre plus grand d'échantillons (92); d'autre part elles intègrent des concentrations élevées trouvée notamment au point 6 proche des sources de contamination pour ces métaux. Ces valeurs fortes sont tributaires comme nous le verrons plus loin, des conditions météorologiques et de l'hydrodynamisme, et peuvent échapper à un échantillonnage plus discret.

	Moyenne	écart-type en fonction des campagnes	écart-type en fonction des sites
<b>Mn nM/l</b>			
surface	4,17	2,41	3,21
fond	3,51	2,31	1,71
<b>Zn nM/l</b>			
surface	8,84	1,85	3,21
fond	9,98	1,92	3,86
<b>Cu nM/l</b>			
surface	5,5	1,2	2
fond	5,8	1,1	1,9
<b>Pb nM/l</b>			
surface	0,46	0,12	0,31
fond	0,54	0,19	0,39
<b>Cd pM/l</b>			
surface	214	60	43
fond	221	36	47

Tableau II-1: Moyennes et écart-types des métaux dans la phase dissoute pour toutes les campagnes

	Moyenne	écart-type en fonction des campagnes	écart-type en fonction des sites
<b>Al %</b>			
surface	4,31	0,65	1,03
fond	4,34	0,66	0,73
<b>Fe %</b>			
surface	2,65	0,34	0,42
fond	2,71	0,53	0,51
<b>Ca %</b>			
surface	10,3	1,80	2,80
fond	10,8	2,70	3,86
<b>Mg %</b>			
surface	1,15	0,14	0,23
fond	1,06	0,21	0,30
<b>Ti ppm</b>			
surface	3120	480	430
fond	3200	710	680
<b>V ppm</b>			
surface	241	35,5	33,5
fond	205	37	35,5
<b>Mn ppm</b>			
surface	772	93,5	88
fond	550	87	85
<b>Zn ppm</b>			
surface	414	79	159
fond	264	57	94
<b>Cu ppm</b>			
surface	22,6	3,15	4,40
fond	20,8	5,04	5,17
<b>Pb ppm</b>			
surface	57,9	10,3	14,5
fond	49,7	6,21	8,28
<b>Cd ppb</b>			
surface	556	108	152
fond	572	190	185

Tableau II-2: Moyennes et écart-types des métaux dans la phase particulaire pour toutes les campagnes

<b>Métaux</b>	<b>Nos moyennes</b>	<b>Moyennes obtenues Par Eisma (1988)</b>	<b>Moyennes obtenues par ICES (1993)</b>
<b>Al</b>			
surface	4,31 %	> 3 %	-
fond	4,34 %	> 3 %	
<b>Fe</b>			
surface	2,65 %	> 3 %	-
fond	2,71 %	> 3 %	
<b>Ca</b>			
surface	10,30 %	> 10 %	-
fond	10,80 %		
<b>Mg</b>			
surface	1,15 %	< 1 %	-
fond	1,06 %		
<b>Ti</b>			
surface	3120 ppm	< 2000 ppm	-
fond	3200 ppm		
<b>V</b>			
surface	241 ppm	50 à 100 ppm	-
fond	205 ppm		
<b>Mn</b>			
surface	772 ppm	210 à 300 ppm	-
fond	550 ppm		
<b>Zn</b>			
surface	414 ppm	82 à 100 ppm	174.3 ± 46
fond	264 ppm		
<b>Cu</b>			
surface	22.6 ppm	22 à 100 ppm	19.6 ± 7.5
fond	20.8 ppm		
<b>Pb</b>			
surface	57.9 ppm	50 à 300 ppm	58.2 ± 16.6
fond	49.7 ppm		
<b>Cd</b>			
surface	556 ppb	200 ppb	720 ± 220
fond	572 ppb		

Tableau II-3: Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par Eisma (1988) et ceux relevés dans "Assesment report, North Sea Subrégion 4, 1993").

La matrice de corrélation (tableau II-4 ci-dessous) met en évidence de nombreuses corrélations (significatives au seuil de 99%) entre les concentrations des métaux dans la phase particulaire, celle entre Fe et Ti (figure II-8) étant particulièrement remarquable.

	Mn	Ca	Mg	Fe	Al	V	Ti
Mn	1.000						
Ca	0.281	1.000					
Mg	0.479*	0.651*	1.000				
Fe	0.406*	0.210	0.582*	1.000			
Al	0.479*	0.183	0.151	0.673*	1.000		
V	0.457*	0.103	0.247	0.467*	0.477*	1.000	
Ti	0.362*	0.192	0.521*	0.951*	0.631*	0.460*	1.000

Tableau II-4: Matrice de corrélation de quelques métaux particulaires (\* bonne corrélation)

Par contre Ca et Mg, bien corrélés entre eux, se distinguent des autres métaux, différence que l'étude de la figure 6 avait déjà mis en évidence entre Ca et Al.

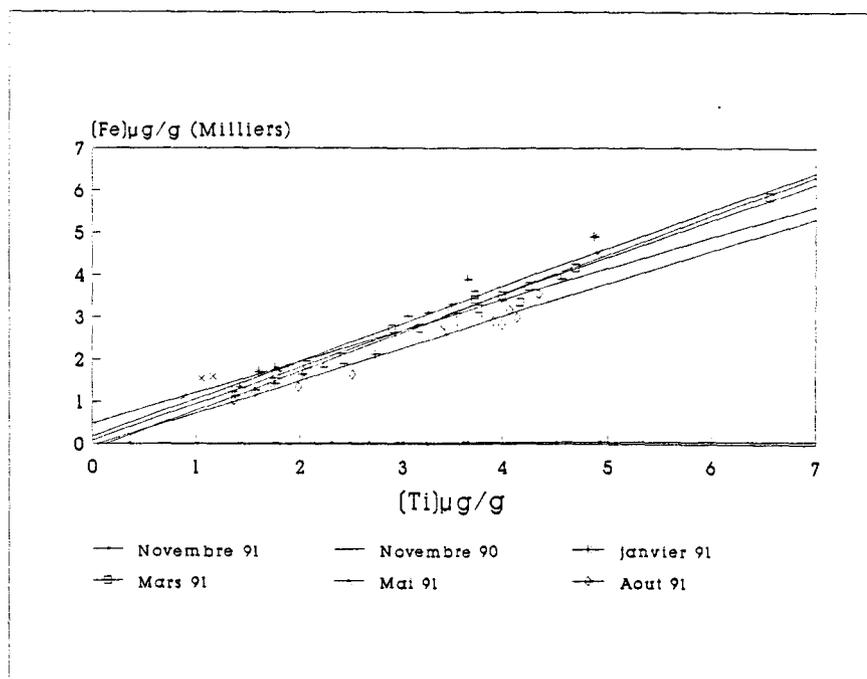


Figure II- 8: Corrélation entre le fer et le titane.

En résumé, l'étude des concentrations moyennes dissoutes et particulières des éléments étudiés montre que les points 1 et 6 se distinguent des autres par des teneurs plus élevées, notamment en raison des effets de l'érosion côtière et des activités anthropiques. Compte tenu de la répercussion que pourraient avoir ces teneurs localement élevées sur un bilan global du transfert particulaire à travers l'ensemble du détroit du Pas de Calais, nous avons voulu voir si ces valeurs dépendaient, dans cette mer à régime macrotidal, de l'instant de prélèvement dans le cycle de marée.

## **B- EVOLUTION DES TENEURS METALLIQUES AU COURS D'UN CYCLE DE MAREE**

Nous avons effectué une série de prélèvements au points 1 et 6 durant un cycle de marée en juillet 1991 et l'avons comparé à une campagne équivalente de référence réalisée au point 4.

Les métaux manganèse, plomb, cuivre, zinc, dissous et particulières ont été particulièrement étudiés (les concentrations en Pb, Cu et Zn dissous au point 4 n'ont pas été déterminées).

Les évolutions de M.E.S ainsi que la salinité ont également été étudiées.

### **1- La matière en suspension**

Les valeurs de M.E.S évoluent peu durant le cycle de marée. Dans les zones côtières, elles apparaissent beaucoup plus élevées au point 1 qu'au point 6. Ceci peut s'expliquer par des conditions météorologiques différentes sur ces 2 sites de prélèvements: la mer était belle et le vent faible ( $4\text{m.s}^{-1}$ ) au point 6 alors qu'elle était plus agitée et le vent faible à modéré ( $8\text{m.s}^{-1}$ ) au point 1. Au point 4, la teneur en M.E.S est très homogène ( $4,0 \pm 0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ).

### **2- La salinité**

La salinité, observée aux points 1 et 4, évolue peu pendant la période du cycle de marée étudiée ( $35,37 \pm 0,04$  au point 1 et  $35,37 \pm 0,01$  au point 4). On remarque une faible dessalure lors du suivi au point 6, dessalure pouvant provenir des fleuves Canche, Authie et Somme dont les débits moyens respectifs sont: 12,10, et 40

m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>. Le minimum de salinité est décalé par rapport aux maximums des teneurs métalliques ce qui peut être en faveur d'une origine différente pour les phénomènes responsables de ces extrêmes.

### **3-Les teneurs en Mn, Cu, Zn dissoutes et particulaires**

Les évolutions des teneurs en métaux dissous sont représentées figure II-9. Les concentrations en Mn dissous au point 4 sont quasi constantes ( $2,2 \pm 0,2 \text{ nM.l}^{-1}$ ). Elles fluctuent légèrement pour tous les métaux au point 1.

Par contre, elles présentent un maximum très marqué au point 6 pour le Mn, le Zn le Cu et le Pb.

Les maximums de concentration du Mn, Pb et Cu sont observés 5,7 heures après la pleine mer alors que celui du Zn est observé plus tard à 3,8 heures après la pleine mer. Tous ces maximums se produisent en période de jusant. De plus en ce point, les teneurs moyennes des métaux sont plus fortes que dans les autres sites de prélèvements.

Dans l'étude des variations des concentrations des métaux particuliers nous avons dans un premier temps normalisé les valeurs par rapport à la M.E.S afin que les importantes fluctuations observées aux points 1 et 6 au cours du cycle ne faussent pas l'interprétation des variations des concentrations métalliques. Mais l'interprétation de ces dernières est difficile en raison de la diversité des origines des particules (composition granulométrique, minéralogie...) se trouvant dans les eaux du détroit et notamment dans les zones côtières. Pour remédier à ces problèmes, nous avons effectué une normalisation par rapport à l'aluminium. Cet élément est exclusivement présent dans la phase aluminosilicatée (Sundby 1979). Il n'est que très rarement influencé par les processus géochimiques et il est considéré comme inerte vis à vis de son environnement. C'est pour ces raisons qu'il est couramment utilisé dans les études géochimiques pour juger de l'enrichissement par les métaux des autres phases non détritiques (Skiker 1989, Ouddane 1990). Les résultats sont présentés figure II-10.

Nous observons quelques fluctuations légères aux points 1 et 4. Par contre, des maximums sont observés pour Mn à 5,7 heures après la pleine mer au point 6. et à 3,8 heures pour le Zn.

L'enrichissement maximum des particules en Mn, Zn est observé à l'instant même où apparaît la concentration maximum en ces éléments dissous.

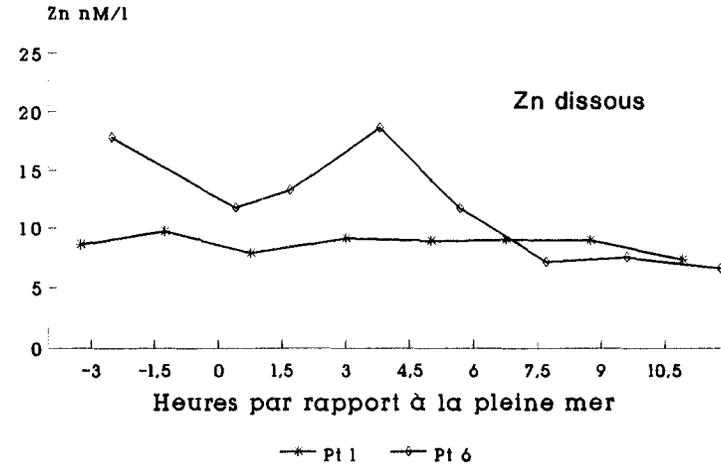
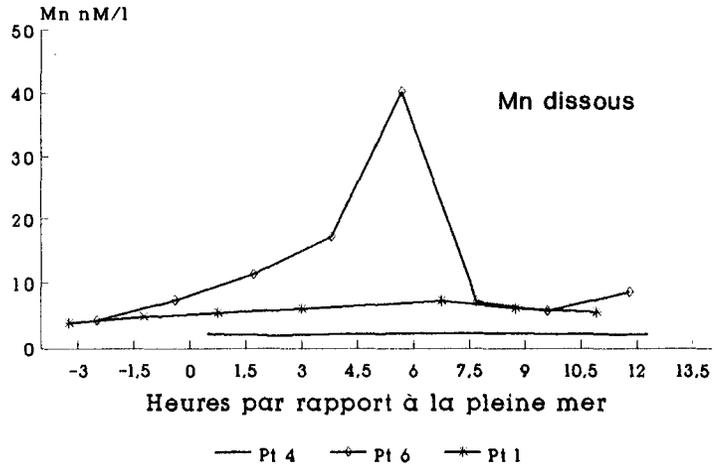
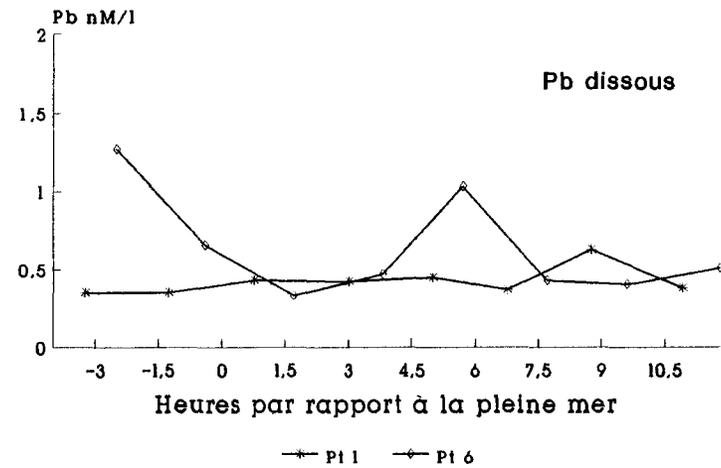
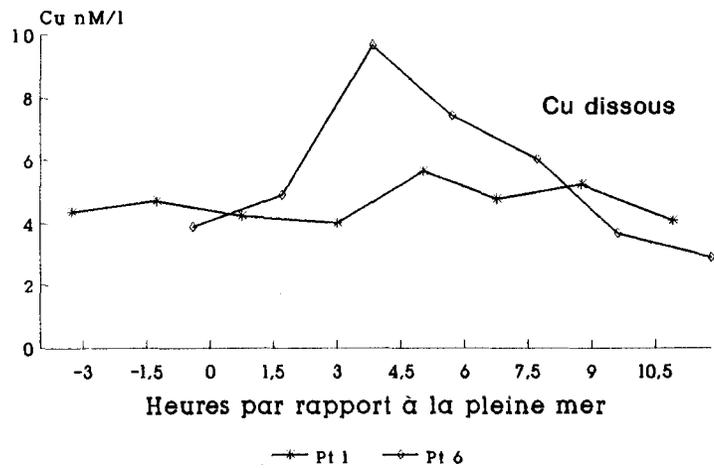


Figure II-9: Evolution des teneurs en Mn, Zn, Cu et Pb dissous en fonction d'un cycle de marée



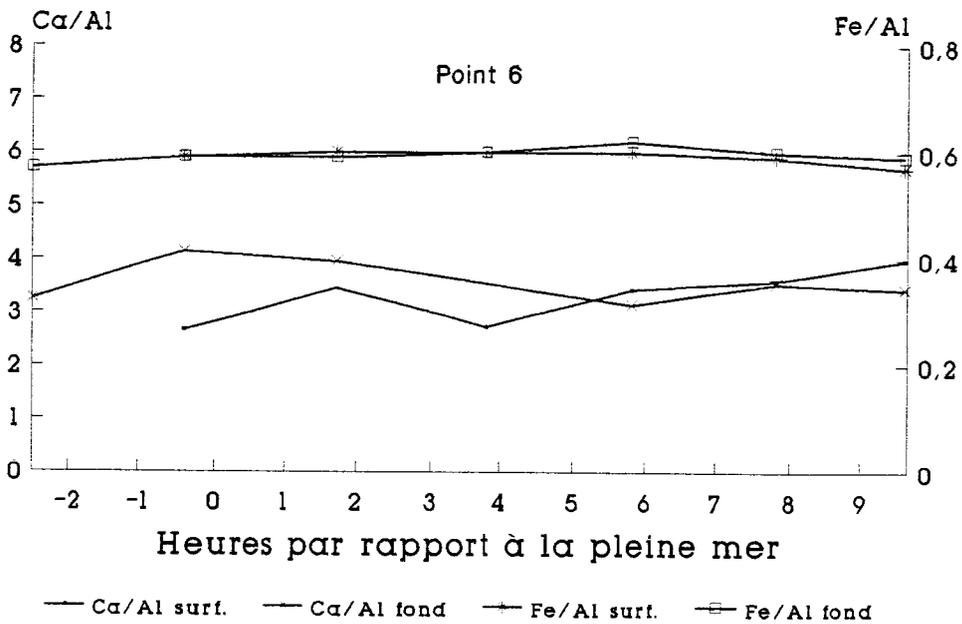
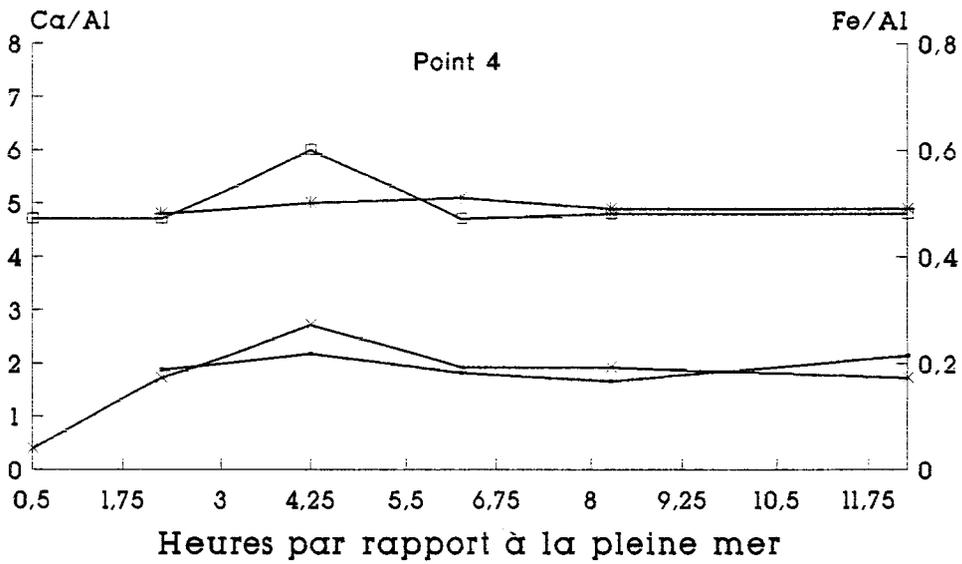
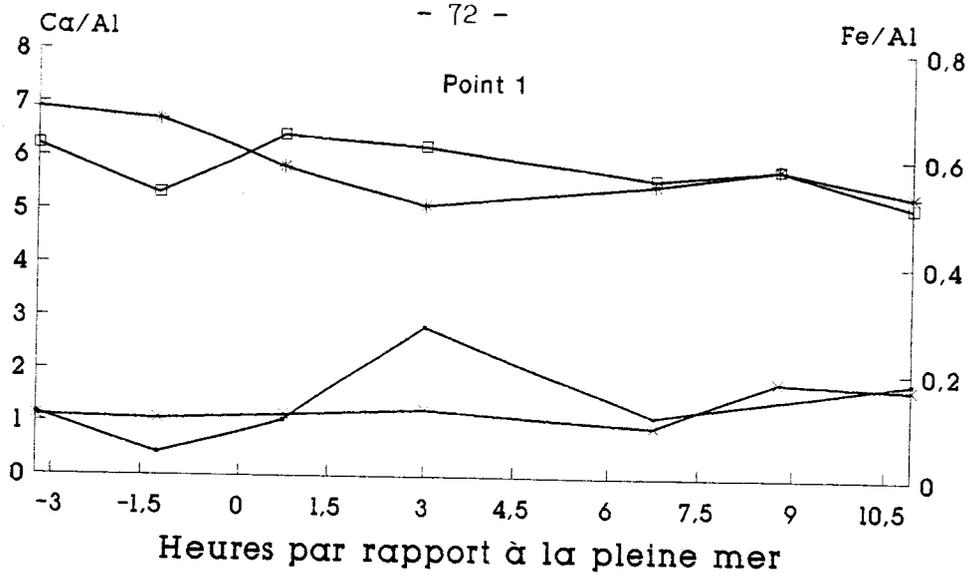


Figure II-11: Evolution des rapports Fe/Al et Ca/Al en fonction d'un cycle de marée

Pour ce qui est de l'enrichissement maximum des particules en Cu, il se produit tout au début de l'augmentation de l'enrichissement en Cu dissous (3,8 heures après la pleine mer).

Comme la quasi constance des rapports Fe/Al et Ca/Al (figure II-11) en fond comme en surface, nous assure que la constitution des particules varie peu au cours d'un cycle de marée (exception faite d'une légère dispersion des valeurs de ces rapports au point 1 liée probablement à l'état de la mer) l'enrichissement des particules en Mn, Zn et Cu au point 6 apparaît donc comme un phénomène local caractéristique lié à l'activité anthropique du port de Boulogne sur Mer.

Afin de comprendre l'existence de ces maximums au point 6 à cet instant précis du cycle de marée, une simulation de l'impact des eaux portuaires sur l'environnement marin proche a été entreprise. Le manganèse a été choisi pour réaliser cette étude car, c'est au laboratoire, le traceur le mieux connu et le plus étudié du port de Boulogne. Douez.C (1993) a effectué la simulation de l'impact sur l'environnement littoral dans les conditions hydrodynamiques du jour de prélèvement: vives eaux et vent très faible. Il a supposé dans un premier temps, un comportement conservatif pour le manganèse et imposé une sortie de contaminant uniquement pendant les périodes de vidange du port.

La simulation a été poursuivie sur un nombre suffisamment important de cycles de marée afin de tendre vers un état "quasi-stationnaire". Plus de 5000 "particules" ont ainsi été lâchées à la sortie du port. Cette simulation révèle que le panache, provenant du port, s'éloigne vers la Mer du Nord en restant plaqué sur la côte en période de flot (figure II-12) et revient en Manche lors du jusant avec une intrusion moindre mais en s'élargissant (figure II-12). Dans ces conditions hydrodynamiques de la simulation, la résultante du déplacement global du panache est dirigé vers la Mer du Nord. Le point 6 a été positionné selon ses coordonnées géographiques exactes. La contamination à ce point de prélèvement est déterminée par comptage des particules sur une surface de 2,25 km<sup>2</sup> (centrée sur le point 6) et en tenant compte de la hauteur d'eau (bathymétrie et marnage). Elle est trouvée maximum en jusant à pleine mer + 6h30mn avec des concentrations un peu trop élevées. La concordance entre simulation et mesures "in situ" peut être grandement améliorée en considérant que le manganèse dissous n'est pas, comme la plupart des métaux, totalement conservatif.

Il peut, comme des travaux récents l'ont montré au laboratoire (Wartel et al., 1990 et 1991), participer à des réactions d'échange avec le matériel particulaire. Il a donc apporté une correction en tenant compte de l'âge des particules et en introduisant

une décroissance exponentielle de la concentration des particules (Douez, 1993). La simulation ainsi obtenue est en très bon accord avec les résultats de la campagne de prélèvement, le maximum relevé sur le site n'étant pas obligatoirement la plus forte concentration transitant par le point 6. Nous avons reporté sur la figure II-13, les concentrations effectivement observées le jour de la campagne et les concentrations prévues par le modèle aux heures exactes des prélèvements en prenant comme référence la teneur trouvée sur le terrain au point 6 à pleine mer + 1,7 heure (particules les "plus jeunes"). Les teneurs mesurées sont donc très dépendantes de l'instant du prélèvement à l'intérieur d'un cycle de marée.

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

- l'utilisation des données recueillies dans de tels sites, pour la mise en évidence d'éventuels effets cycliques ou pour le calcul de flux de contaminants transitant par le détroit du Pas de Calais, doit être faite avec précaution malgré la faiblesse relative des masses d'eau les traversant (faible profondeurs moyennes des boîtes servant au calcul des flux).
- ces points sont généralement plus directement sous l'influence des activités anthropiques pour les contaminants. Nous avons donc utilisé les éléments majeurs (Fe, Al, Ca et Mg), dont la concentration est moins dépendantes des activités industrielles, pour rechercher un éventuel effet saisonnier.

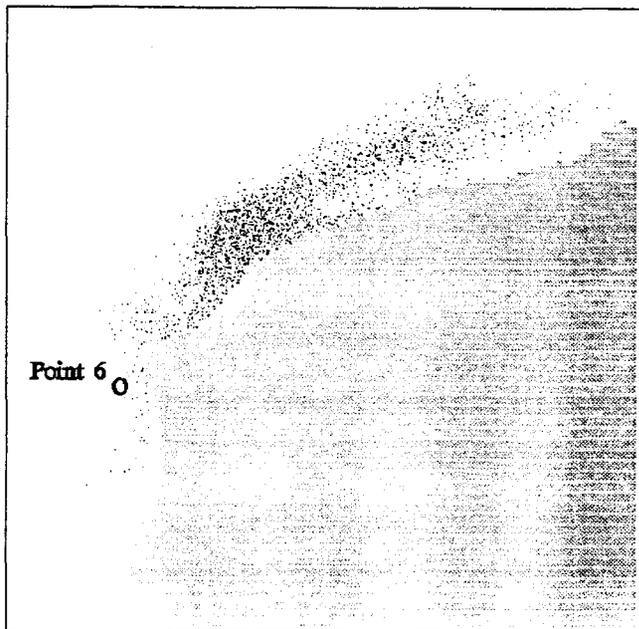
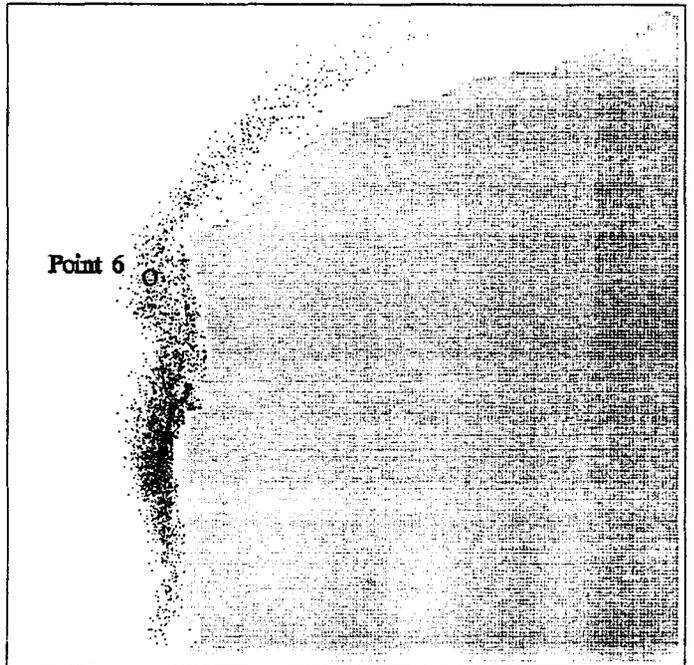
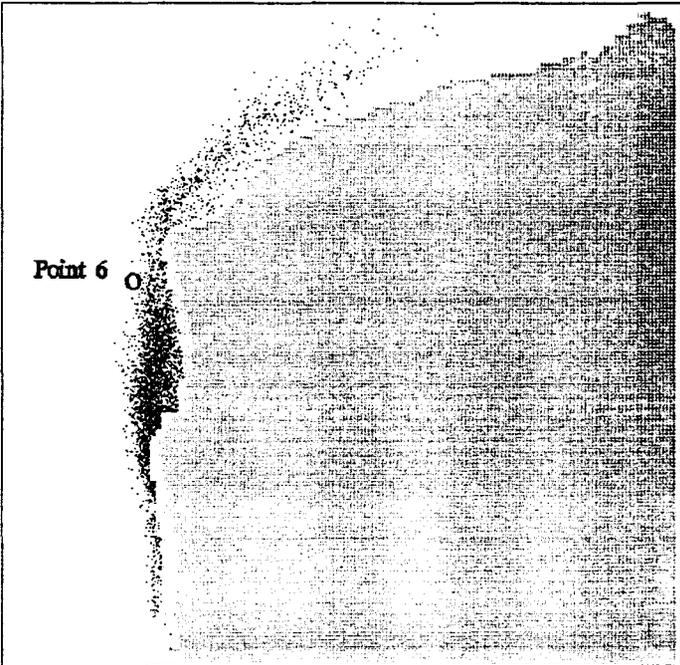


Figure II-12: Simulations des déplacements du manganèse dissous.

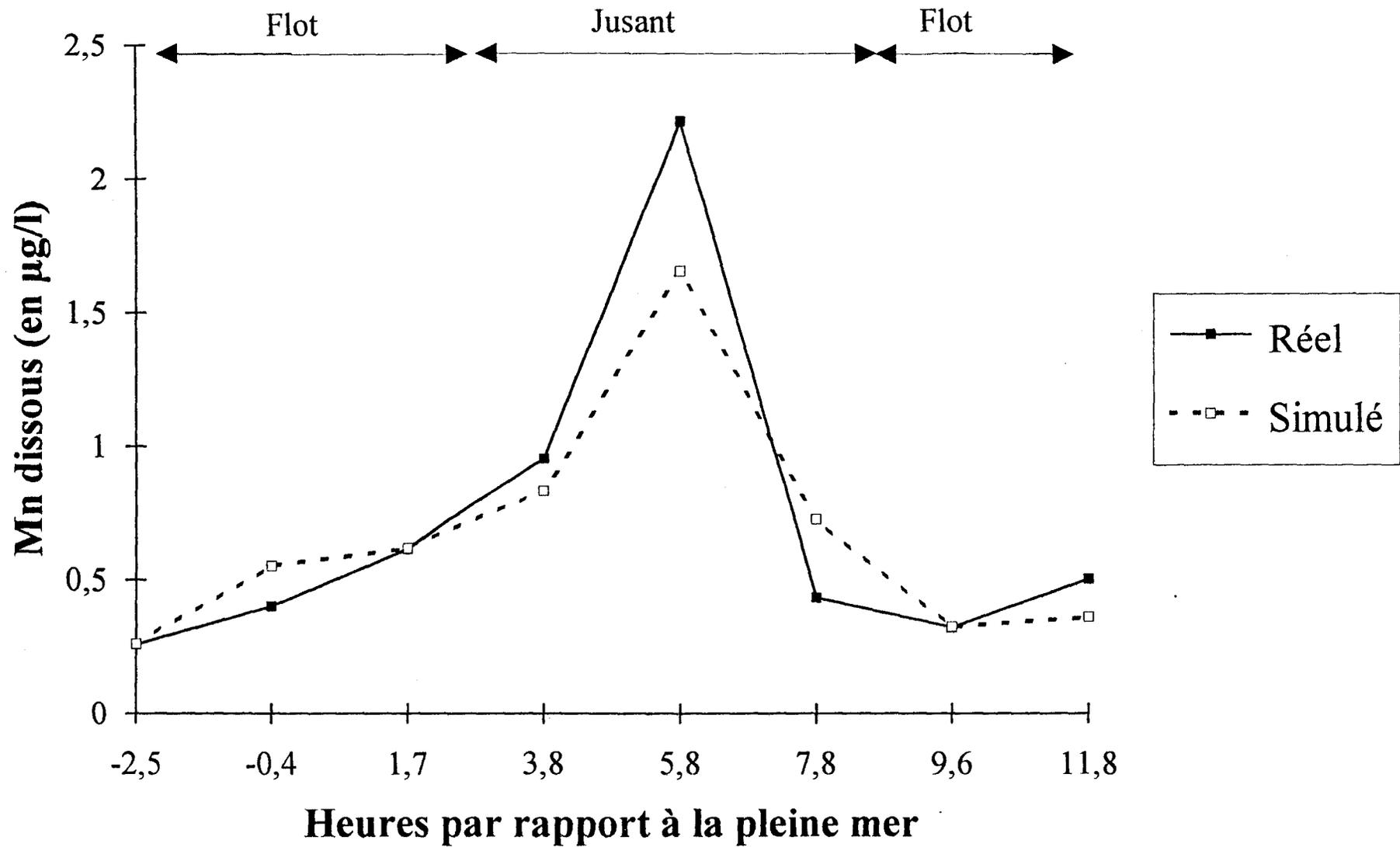


Figure II-13: Evolution de la concentration en manganèse expérimentale et simulée en fonction d'un cycle de marée

### C- EFFET SAISONNIER

L'étude du rapport Fe/Al (tableau II-4) montre que sa valeur évolue (exception faite de deux campagnes: novembre 1990 et mai 1991 sur lesquelles nous reviendrons) de 0,50 à 0,64 d'une campagne à l'autre (et de 0,50 au point 5 à 0,69 au point 6). Ces chiffres sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature: 0,56 (bowen, 1979) ; 0,68 (Taylor, 1964) ; 0,585 (Losno, 1989) pour la croûte terrestre; 0,43 (Questel, 1991) pour les particules dans la Méditerranée; entre 0,4 et 1 dans le bassin sud de la Mer du Nord (Dehairs et al., 1989). Nous avons reporté (tableau II-5) les valeurs du rapport Fe/Al en fonction des points de prélèvements d'une part et des mois de septembre 1990 à novembre 1991 d'autre part. De plus, nous avons illustré nos résultats figure (II-15).

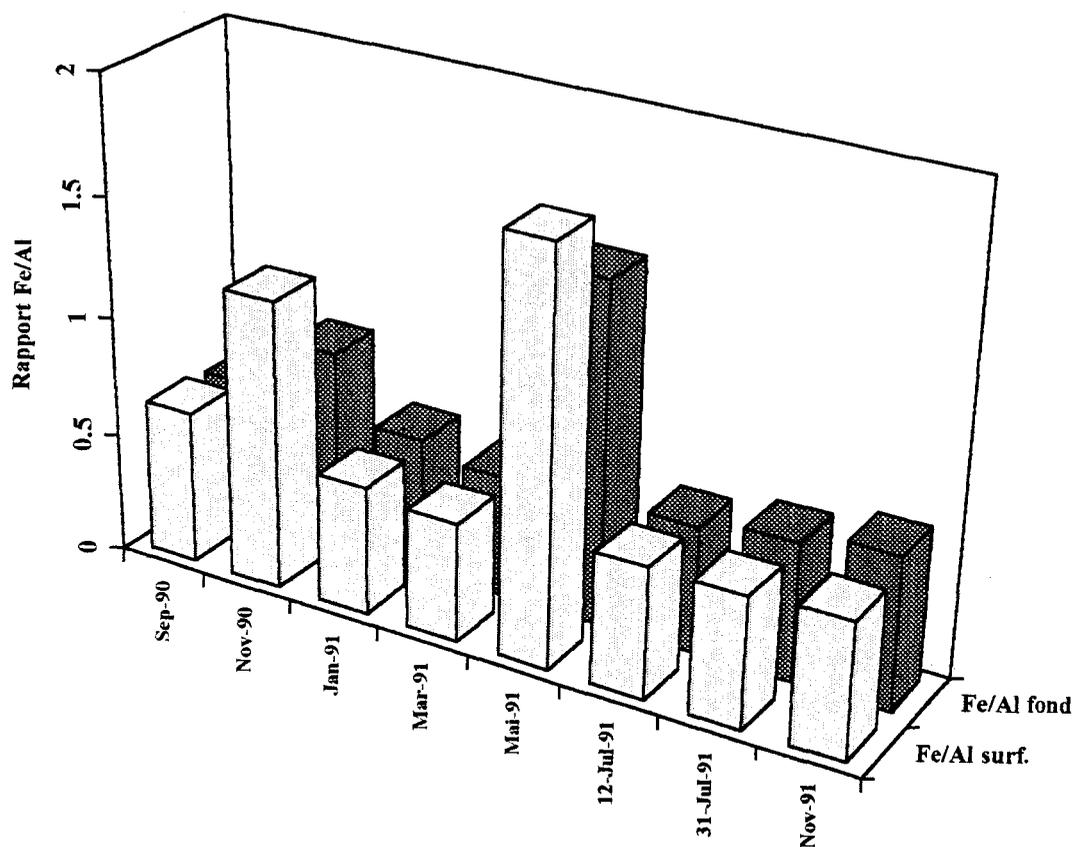


Figure II-15: Etude du rapport Fe/Al au cours des campagnes

<b>Fe/Al</b>	<b>Nov.90</b>	<b>Mai.91</b>	<b>Sept.90</b>	<b>Janv.91</b>	<b>Mars.91</b>	<b>12 Juil.</b>	<b>31 Juil.</b>	<b>Nov.91</b>	<b>moyenne</b>	<b>écart-type</b>
1S	1,67	1,88	0,64	0,56	0,48	0,65	0,59	0,57	<b>0,74</b>	<b>0,41</b>
2S	1,76	2,17	0,64	0,52	0,50	0,52	0,48	0,52	<b>0,71</b>	<b>0,47</b>
3S	0,97		0,60	0,54	0,50	0,50	0,68	0,63	<b>0,63</b>	<b>0,17</b>
4S	0,74	1,88	0,58	0,53	0,50	0,52	0,48	0,52	<b>0,55</b>	<b>0,09</b>
5S	0,58	1,21	0,58	0,51	0,50	0,52	0,45	0,50	<b>0,52</b>	<b>0,04</b>
6S	1,54	0,76	0,78	0,58	0,54	0,61	0,60	0,66	<b>0,76</b>	<b>0,35</b>
<b>moyenne</b>	<b>1,21</b>	<b>1,72</b>	<b>0,64</b>	<b>0,54</b>	<b>0,50</b>	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>	<b>0,57</b>		
<b>écart-type</b>	<b>0,51</b>	<b>0,73</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>0,07</b>		
1F	0,78	0,57	0,52	0,66	0,52	0,61	0,62	0,52	<b>0,60</b>	<b>0,10</b>
2F	1,86	1,35	0,59	0,50	0,50	0,63	0,65	0,64	<b>0,77</b>	<b>0,49</b>
3F	0,52	1,25	0,65	0,53	0,51	0,50	0,63	0,58	<b>0,56</b>	<b>0,06</b>
4F	0,36	2,25	0,54	0,49	0,50	0,49	0,54	0,56	<b>0,50</b>	<b>0,07</b>
5F	0,75	1,10	0,56	0,50	0,50	0,52	0,43	0,49	<b>0,54</b>	<b>0,10</b>
6F	0,79	2,06	0,78	0,74	0,55	0,46	0,58	1,06	<b>0,64</b>	<b>0,32</b>
<b>moyenne</b>	<b>0,84</b>	<b>1,43</b>	<b>0,61</b>	<b>0,57</b>	<b>0,51</b>	<b>0,53</b>	<b>0,58</b>	<b>0,64</b>		
<b>écart-type</b>	<b>0,53</b>	<b>0,63</b>	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>	<b>0,02</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>	<b>0,21</b>		

Tableau II-4: Rapports Fe/Al

Plusieurs observations peuvent être faites:

- les campagnes de janvier, mars juillet, et novembre 1991, réalisées par mer calme ou peu agitée, se caractérisent par des rapports Fe/Al faibles, sensiblement constants entre surface et fond. En effet, la décantation des particules, plus efficace en période de calme hydrodynamique, conduit à un "tri" granulométrique et densimétrique de la M.E.S. Celle-ci se trouve alors enrichie en une fraction fine où dominent les aluminosilicates et en flocons organominéraux dans la fraction silteuse. Parmi les campagnes concernées, la phase aluminosilicate apparaît plus abondante les mois d'hiver (janvier et mars), les concentrations étant plus élevées et le rapport Fe/Al plus faible. Toutefois, deux campagnes se distinguent par un rapport Fe/Al différent:

- novembre 1990, avec un rapport moyen de 1,2 en surface et de 0,8 en fond. Le rapport Fe/Al y est plus élevé près des côtes et son évolution suit celle des gradients côte-large déjà décrite.

- mai 1991, où les variations sont plus aléatoires, les valeurs moyennes du rapport Fe/Al étant de 1,7 en surface et de 1,4 en fond.

Dans ces deux cas, l'observation d'un rapport moyen Fe/Al plus élevé en surface est à rapprocher de celle faite d'une densité du matériel particulaire plus faible (Dupont et al., 1993). Ce dernier fait nous permet de conclure à un enrichissement relatif en flocons organominéraux et en matériel biologique ou d'origine biologique des eaux de surface, et donc à un caractère minéral plus marqué du matériel particulaire des eaux du fond (la concentration d'aluminium dans la M.E.S y est plus forte, ce qui n'est observé que pour ces deux campagnes).

D'autre part, en novembre 1990 comme en mai 1991, les concentrations de fer et surtout d'aluminium dans la M.E.S sont trouvées plus faibles. Hunt (1983), étudiant la réponse d'un écosystème à un bloom de diatomées durant 12 jours (le maximum se situant au 6ième jour), montre que le floc de matière organique particulaire dérivant du bloom est impliqué dans les processus de transfert, et estime en mesurant l'aluminium particulaire, que la contribution des argiles présentes dans la M.E.S diminue de 28% (jour 0) à 9% (jour 12). Or, pour les deux campagnes étudiées ici, les mesures de pigments photosynthétiques et les observations au microscope électronique à balayage (M.E.B) du matériel particulaire permettent d'affirmer que ces campagnes font suite à un bloom

phytoplanctonique de diatomées. Les observations de Hunt pourraient donc éventuellement rendre compte des diminutions des teneurs en fer et en aluminium dans la M.E.S. Cependant, elles n'expliquent pas l'accroissement du rapport Fe/Al. Des hypothèses peuvent être avancées:

- il est possible que l'agitation importante de la mer observée avant ces campagne ait facilité le "lavage" du sédiment: les formes hydrosolubles qui ont pris naissance dans les dépôts sont alors libérées et conduisent à des reprecipitations d'oxyhydroxydes ferriques en milieu oxygéné. Des microanalyses (M.E.B.) révèlent d'ailleurs l'existence de particules non silicatées, riches en fer et excluent la présence d'autres minéraux également riches en fer; telle la glauconie, qui auraient pu provenir de l'érosion littorale. A ce processus, doit être associé un mécanisme complémentaire d'enrichissement en fer des diatomées (Strickland, 1965). Le rapport Fe/Al dans ces diatomées est largement supérieur à celui des argiles (Windom et al., 1989). Il va donc en résulter un accroissement du rapport Fe/Al dans la matière particulaire d'autant plus important que la teneur en M.E.S, et donc la phase argileuse, est faible, ce qui est le cas de la campagne de novembre 1990.

- pour la campagne de mai 1991, le bloom ne peut justifier à lui seul l'accroissement du rapport Fe/Al, les teneurs en M.E.S étant ici au contraire parmi les plus élevées de l'ensemble de nos résultats (à l'exception du point 5). De plus, cette campagne, à la différence de celle de novembre 1990, se caractérise par des fortes teneurs en Ca et Mg. Alors que ces deux éléments semblent corrélés dans le tableau II-4, leurs sources principales diffèrent, comme en témoigne l'évolution des rapports Mg/Ca, suivant le site de prélèvement: dans cette campagne, les eaux océaniques de surface (point 5) se caractérisent par un rapport Mg/Ca 6 fois plus grand que celui des eaux côtières (3 fois plus en comparant les eaux du fond). L'augmentation du magnésium peut être liée au bloom phytoplanctonique alors que celle du calcium serait due à la fois, à la présence de coccolithophores actuels sur tous les sites de prélèvements (*Emiliana huxleyi* notamment) et à celle, importante dans les eaux côtières, de coccolites de la craie (conséquence de l'érosion littorale: Dupont et al., 1993) et de bioclastes provenant des sédiments marins subtidaux et littoraux.

Dans ces conditions, l'enrichissement du rapport Fe/Al au point 5 peut donc être attribué au bloom dont les effets sont particulièrement marqués en ce point. En ce qui concerne les valeurs élevées du rapport Fe/Al côté anglais (points 1 et 2), la diminution de salinité (décelable d'ailleurs jusqu'au point 4) montre que la M.E.S

est alors influencée par un apport fluvial résultant de la conjonction de deux phénomènes:

- une crue de la Tamise observée quelques temps auparavant (mise en évidence par l'observation de restes de diatomées benthiques et planctoniques d'eaux douces saumâtres) occasionnant un apport inhabituel de particules enrichies en fer d'origine naturelle ou anthropique.

- un déplacement des eaux ("flux négatif") induit par des vents persistants de nord-est les jours précédant la campagne ; ces conditions favorisent la libération déjà évoquée des formes hydrosolubles du fer au cours de la remise en suspension des dépôts fins de la baie méridionale de la Mer du Nord.

Enfin, au point 6, Dupont et al., (1993) observent des concentrations importantes de coccolites provenant de l'érosion côtière. Des valeurs élevées de la concentration du vanadium dissous dans ces eaux montrent que le "flux négatif" signalé près des côtes anglaises influence également le littoral français. Ces eaux s'enrichissent en calcite lors de leur passage près des falaises situées au nord. Les valeurs élevées du rapport Fe/Al (notamment au fond: 2,1) pourraient donc être imputées à la présence du fer dans le réseau cristallin de la calcite (Morse et al., 1990) et à celle d'hydroxydes de fer associés aux argiles de décalcification (Bonte, 1973). La même interprétation peut être apportée pour expliquer la valeur du rapport Fe/Al au point 6 (fond lors de la campagne de novembre 1991 (campagne où Douez (1993) a expliqué par simulation le retour des eaux de la mer du Nord vers la Manche)

## D- FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES

Les masses d'eau transitant dans le détroit du Pas de Calais représentent des apports importants en eaux et en matières en suspensions dans le sud de la Mer du Nord. A la différence des masses d'eau, les informations sur les quantités métalliques passant de la Manche à la Mer du Nord au cours d'une année, sont à notre connaissance inexistantes. C'est pourquoi, une étude des flux métalliques dissous et particulaire a été entreprise dans le détroit du Pas de Calais dans le cadre du programme FLUXMANCHE de septembre 1990 à novembre 1991. Cette étude a nécessité tout d'abord leur évaluation puis l'étude de leurs variations dans le temps et dans l'espace.

Afin d'avoir une estimation de la contribution des flux provenant de la Manche à la pollution en métaux de la Mer du Nord, une comparaison des apports anthropiques en Mer du Nord avec les apports du détroit du Pas de Calais, a été réalisée .

Une étude précise des flux de métaux dissous et particuliers contaminants nécessite la connaissance des flux d'eau et de matières en suspensions. De nombreuses études sur l'estimation des flux d'eau ont été entreprises. Pingree et Maddock (1977) ont trouvé un flux de  $142000 \text{ km}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $\pm 20\%$ . Prandle (1978) trouve un flux moyen de  $155000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et situe cette valeur dans un intervalle compris entre  $364000$  (dans le sens Manche-Mer du Nord) à  $-15000 \text{ km}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (dans le sens inverse). Comme l'a démontré la synthèse faite par Postma (1990) les résultats varient en fonction des méthodes de calculs utilisées. Les vents et plus généralement les conditions météorologiques influent beaucoup sur le résultat du calcul des flux. C'est pourquoi Salomon et Breton (1990) ont mis en place des modèles mathématiques bidimensionnels des courants de marée et des courants résiduels en Manche permettant la connaissance à long terme, des déplacements des masses d'eaux en fonction des conditions météorologiques. Nous utiliserons donc dans notre étude les flux de masses d'eau calculés par Salomon et Breton (1990) dans le cadre du programme FLUXMANCHE.

Pour le calcul des flux de matières en suspensions les résultats sont tout aussi diversifiés. Les premières estimations donnent un flux de  $11,5$  à  $15 \cdot 10^6$  tonnes/an de matières en suspensions transitant dans le détroit (Eisma et Kalf 1979). Une nouvelle estimation est donnée par ce même auteur en 1988 allant de  $22$  à  $30 \cdot 10^6$  tonnes/an. Van Alfen (1990) trouve un flux de  $17 \cdot 10^6$  tonnes/an. Postma (1990) concluait qu'aucune conclusion définitive ne pouvait être tirée sur les apports en

Latitude (degrès)	Longitude (degrès)	Stations utilisées pour l'estimation des concentrations métalliques	Cellules	Distance depuis la côte anglaise	Longueur des cellules (km)
51.06	1.19	1	1	2.550	4.589
51.04	1.24	1	2	6.628	4.081
51.03	1.29	2	3	10.711	3.288
51.01	1.32	2	4	13.203	2.361
50.98	1.32	3	5	15.434	3.713
50.94	1.37	(3+4)/2	6	20.629	3.897
50.93	1.40	(3+4)/2	7	23.228	3.898
50.89	1.45	5	8	28.425	5.196
50.86	1.50	5	9	33.619	5.196
50.83	1.56	6	10	38.818	7.848
					<b>Total=44.067</b>

Tableau II-6: Positions et dimensions des boîtes.

M.E.S de la Manche à la Mer du Nord. C'est pourquoi une caractérisation précise de la M.E.S associée aux différentes masses d'eaux a été entreprise dans le cadre du programme FLUXMANCHE (Brylinski et *al.* 1984, Dupont et *al.* 1990, Brylinski et *al.* 1991). Les résultats ont permis de proposer des schémas de circulation des flux particuliers (Lafite et *al.* 1992). Les données obtenues par Salomon et Lafite dans le cadre du programme FLUXMANCHE concernant les flux d'eaux et de M.E.S ont été utilisées pour le calcul des flux des métaux dissous et particuliers.

### 1- Calcul des flux (d'après les études effectuées à l'Université de Southampton)

Soit  $V$  la vitesse instantanée et  $D$  la concentration en un élément dissous donné, le flux de cet élément sera donné par la formule suivante:

$$F_{\text{diss.}} = \int \int \int_{x \ z \ t} V_{(x, z, t)} \times D_{(x, z, t)} \times dx \times dz \times dt$$

Soit  $V$  la vitesse instantanée,  $S$  la concentration en matière en suspension et  $P$  la concentration en un élément donné, le flux de cet élément particulaire sera donné par la formule:

$$F_{\text{part.}} = \int \int \int_{x \ z \ t} V_{(x, z, t)} \times S_{(x, z, t)} \times P_{(x, z, t)} \times dx \times dz \times dt$$

$z$  étant la profondeur,  $x$  la longueur et  $t$  le temps.

L'application directe de ces formules dans le but de calculer les flux des métaux dissous et particuliers est limitée et pose de nombreux problèmes. C'est pourquoi quelques simplifications ont été entreprises.

Les mesures des flux d'eau, de matières en suspensions et de concentrations métalliques étant discrètes, nous avons tout d'abord divisé le détroit du Pas de Calais en une série de cellules. De même, la durée des campagnes a été partagée dans le temps.

Selon les caractéristiques des lieux rencontrés, le détroit a été divisé en 10 boîtes, chacune d'elles s'étendant de la surface jusqu'au fond. Leur position et leurs dimensions sont présentées dans le tableau II-6. Les flux d'eaux traversant les stations 3 et 4 étant fort semblables, la station 4 a été remplacée par la moitié de la somme de celles-ci. La boîte n°10 prend en compte uniquement les résultats de la station 6, puisque l'on considère que l'influence de la zone côtière française est limitée à une distance de la côte équivalente à ce point.

Les flux d'eau pris en compte pour l'étude des flux de métaux traces concernent la période du 15 août 1990 (jour n°1) au 31 décembre 1991 (jour n°504)(Salomon 19 ). Les flux de matières en suspensions utilisés pour la détermination des flux de métaux traces particulières commencent le 21 Août 1990 (jour n°27) pour se terminer le 21 novembre 1991 (jour n°464).

Les données concernant les métaux dans la phase dissoute sont calculées sur une base journalière en multipliant les concentrations des métaux dissous pour la période concernée par le flux d'eau journalier puis ces flux sont additionnés afin d'obtenir les flux pour chaque période concernée. Les flux de métaux particuliers sont déterminés en multipliant les flux de M.E.S par la concentration des métaux dans la phase solide.

## **2- Résultats**

Les résultats sont donnés dans le tableau II-7. Les flux des métaux dissous et particuliers ont été calculés sur trois périodes différentes.

-la première est annuelle et couvre la période du 21/08/90 au 19/08/91.

-les deux autres sont automnales et couvrent respectivement les périodes du 21/08/90 au 19/11/90 et du 21/08/91 au 19/11/91.

### **a- Variation inter et intra-annuelle des flux**

Les flux ayant été calculés sur une base journalière, il est possible d'observer la variation de ces flux sur une période allant du 15 août 1990 jusqu'au 20 décembre 1991. De ce fait, nous avons observé dans un premier temps, la variation des flux métalliques tout au long de l'année. Dans un second temps, la période d'étude étant de 15 mois, nous avons pu comparer les deux saisons automnales de 1990 et 1991.

**FLUX DES ELEMENTS (tonnes)**

		Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	V
<b>DISSOUS</b>	Automne 1 (a)	185	401	205	79	16.8							
	Automne 2 (b)	148	376	268	63	24.8							
	Annuel (c)	452	1623	989	282	63.4							
<b>PARTICULAIRE</b>	Automne 1 (a)	4708	2816	61	155	2.2	762	266976	44841	118368	124416	12096	1512
	Automne 2 (b)	3395	1088	131	317	2.4	2306	514080	95040	199584	255744	16675	1149
	Annuel (c)	13305	6194	448	1062	12.2	4959	2013120	221184	681696	858816	62035	4829
<b>FLUX ANNUEL Diss. + part.total</b>		<b>13757</b>	<b>7817</b>	<b>1437</b>	<b>1344</b>	<b>75.6</b>							

(a): jours allant du 21/08/1990 au 19/11/1990

(b): jours allant du 20/08/1991 au 21/11/1991

(c): jours allant du 21/08/1990 au 19/08/1991

Tableau II-7: Estimation des flux des métaux dissous et particuliers à travers le détroit du Pas de Calais de août 1990 à novembre 1991.

### a1- variation intra-annuelle

Les facteurs intervenant dans les variations des flux dissous et particuliers sont les concentrations métalliques d'une part et les flux d'eau (pour les flux métalliques dissous) et de M.E.S.(pour les flux métalliques particuliers) d'autre part. Pour une meilleure interprétation des fluctuations des flux de métaux, nous avons représenté les évolutions des concentrations des métaux ainsi que les flux d'eau et de M.E.S. pour les périodes concernées (tableau II-7).

De plus, nous indiquons ci-dessous dans le tableau II-8, les estimations annuelles des flux d'eau et de M.E.S transitant par le détroit du Pas de Calais

FLUX		
Flux d'eau $10^9.m^3$	automne 1	889
	automne 2	780
	annuel	3165
Flux de M.E.S. $10^3$ tonnes	automne 1	5244
	automne 2	5189
	annuel	24943

Tableau II-8: Estimation du flux d'eau ( Salomon et *al.*, 1992) et de ME.S. (Lafite et *al.*, 1992) transitant dans le détroit du Pas de Calais.

Les profils annuels des flux des métaux dissous ainsi que celui du flux d'eau sont représentés sur la figure II-16,17,18.

Ceux des flux des métaux particuliers ainsi que celui du flux de M.E.S. sont représentés sur la figure II- 16,19,20,21,22.

L'observation générale des profils des flux des métaux dissous et particuliers montrent plusieurs périodes de fluctuations importantes.

#### **-du 15 septembre au 15 octobre 1990:**

Les flux du manganèse et du plomb dissous augmentent très fortement. Si nous observons l'évolution du flux d'eau, nous ne notons aucune variation. Les courbes de concentration en ces deux métaux présentent par contre une forte augmentation. Les flux de manganèse et de zinc particulière croient aussi très fortement alors que le flux de M.E.S. se situe dans la moyenne annuelle. L'étude des courbes de concentration révèle une augmentation considérable des teneurs en manganèse et zinc particuliers.

*- du 15 novembre au 15 décembre 1990:*

Les flux du cuivre et du cadmium dissous marquent une variation négative importante durant une courte période (quelques jours) puis augmente fortement jusqu'au 15 janvier. La concentration du cadmium ne varie pas alors que celle du cuivre augmente sensiblement. Ces fluctuations sont donc en majorité dominées par celles du flux d'eau. Par contre, le profil du flux de zinc et notamment de plomb et de manganèse est très peu influencé par le mouvement des masses d'eau.

Nous observons le même phénomène pour tous les flux des métaux particuliers et les concentrations métalliques augmentent considérablement pour le Cu, Cd, Pb et Mn.

Nous sommes donc en présence d'un flux ponctuel négatif des métaux dissous et particuliers engendrés par un flux négatif important d'eau et de M.E.S. suivi par une période de flux positif. Cette période pour les éléments dissous est dominée par le flux d'eau (même si la concentration en cuivre augmente légèrement).

La fluctuation positive importante observée pour les flux particuliers est engendrée par l'important flux positif de M.E.S. observé pendant cette période, mais est de plus accentuée par une forte augmentation des teneurs de la plupart des métaux.

*- du 15 mars au 15 mai 1991:*

Les flux du plomb, zinc et cuivre dissous subissent une série de fluctuations positives et négatives assez importantes. Si nous observons le flux d'eau durant cette période, nous remarquons des flux négatifs plus importants que la moyenne, alors que les flux positifs ne montrent pas d'augmentation significative.

L'observation des courbes de concentration des métaux plomb, zinc et cuivre montrent de fortes augmentations pendant cette période.

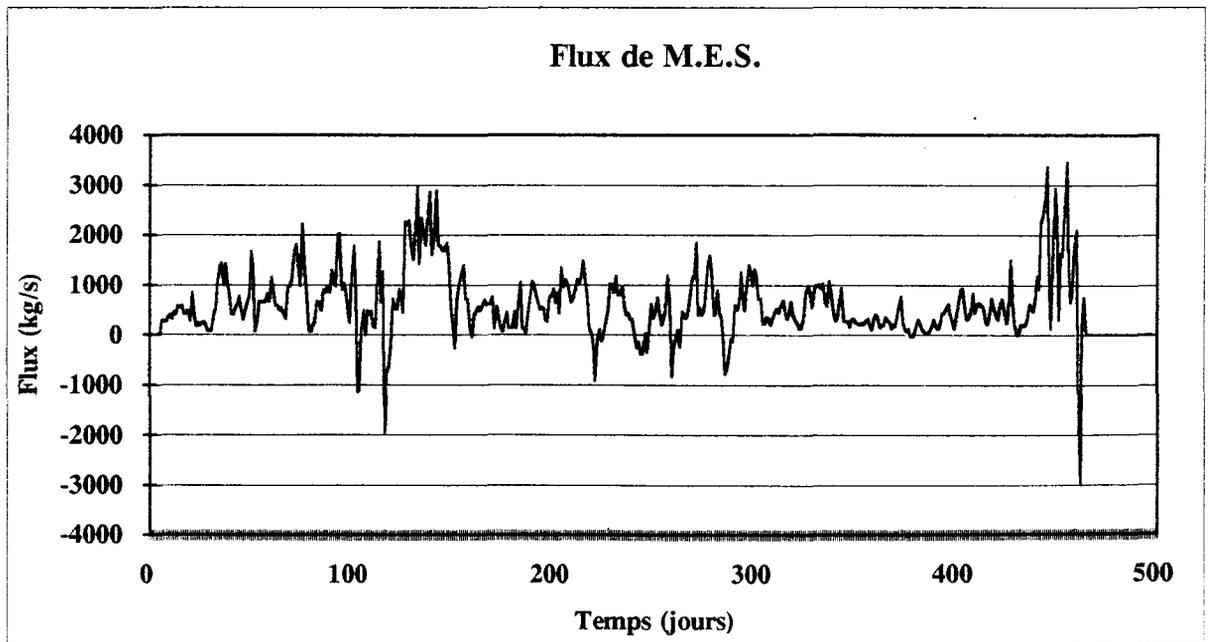
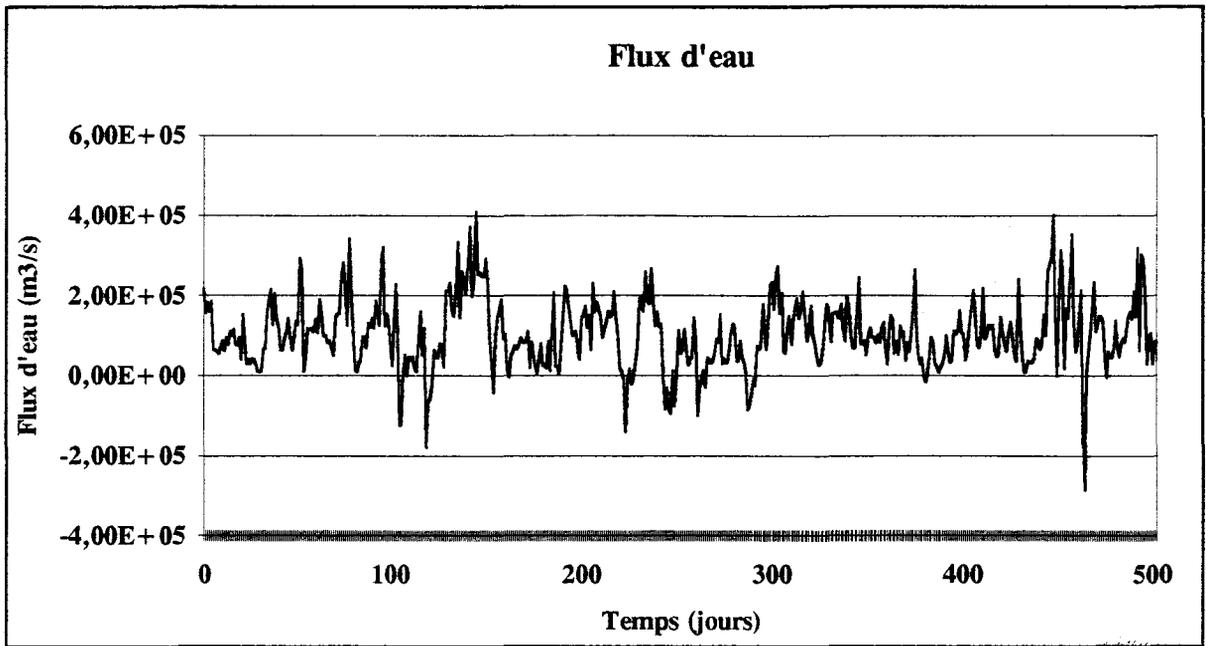
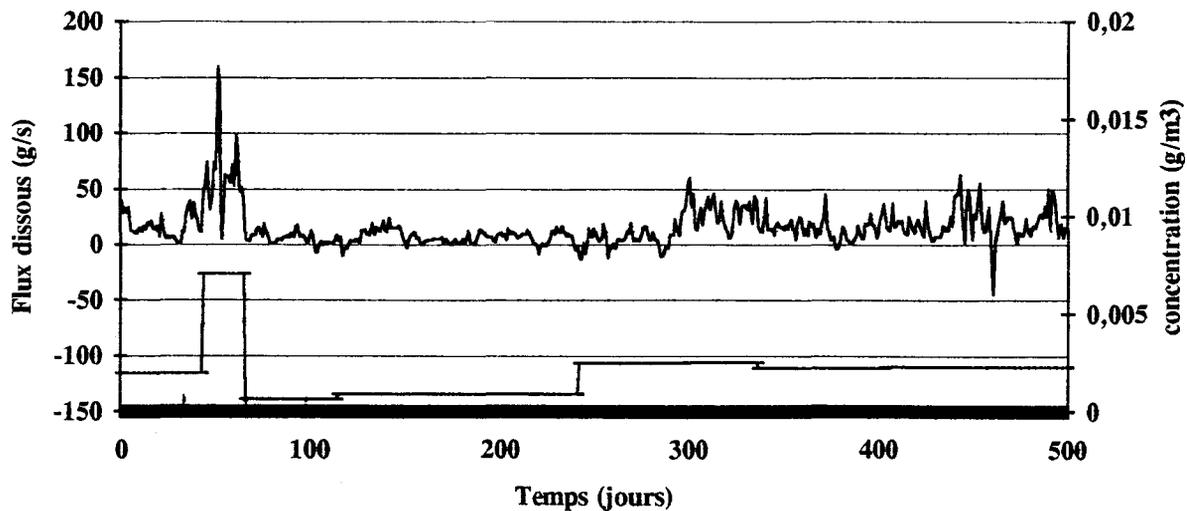
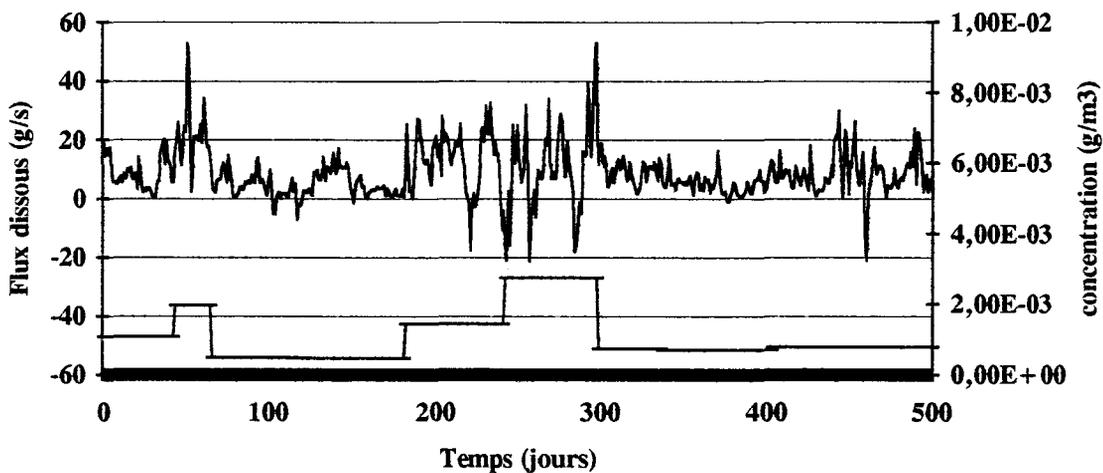


Figure II-16: Flux d'eau et de M.E.S. de août 1990 à novembre 1991.



## Pb dissous



## Zn dissous

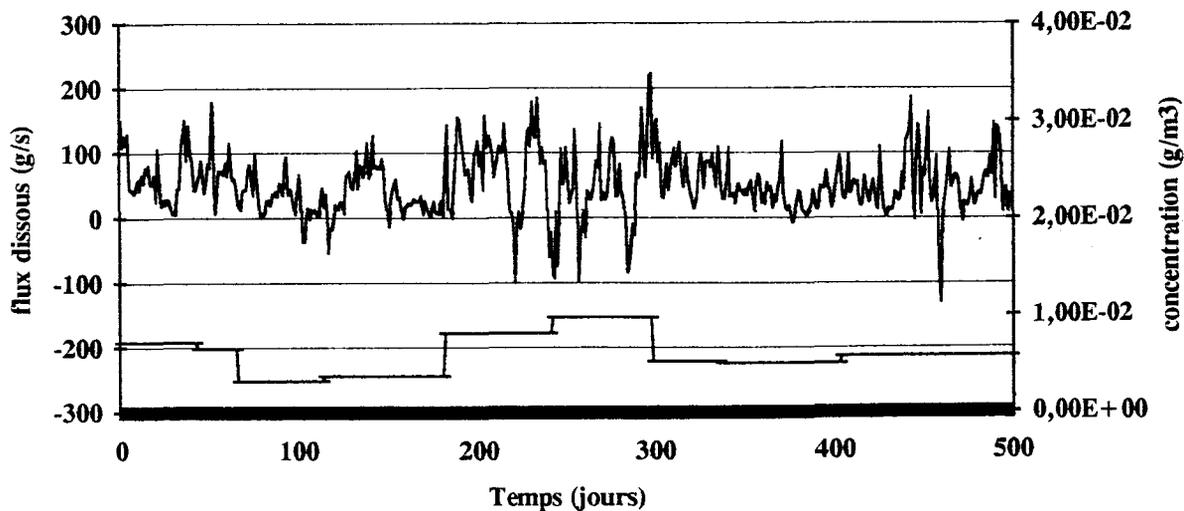
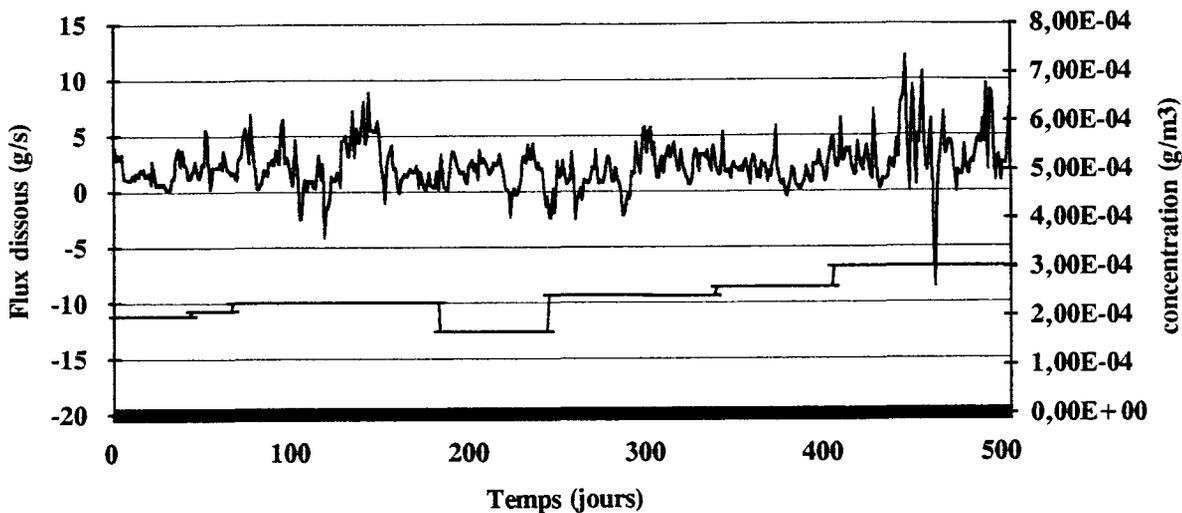


Figure II-17: Flux de Mn, Pb, Zn dissous de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.

Cd dissous



Cu dissous

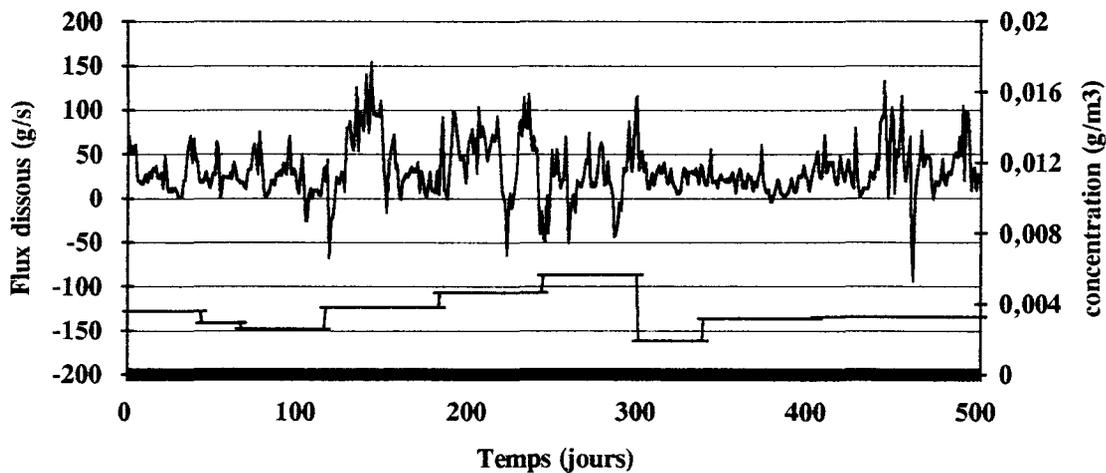
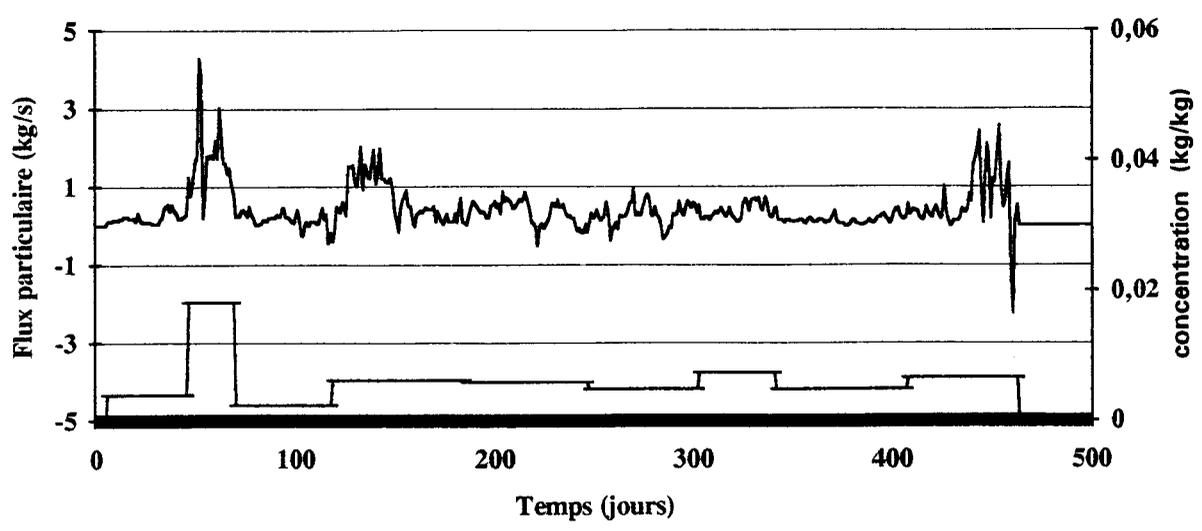
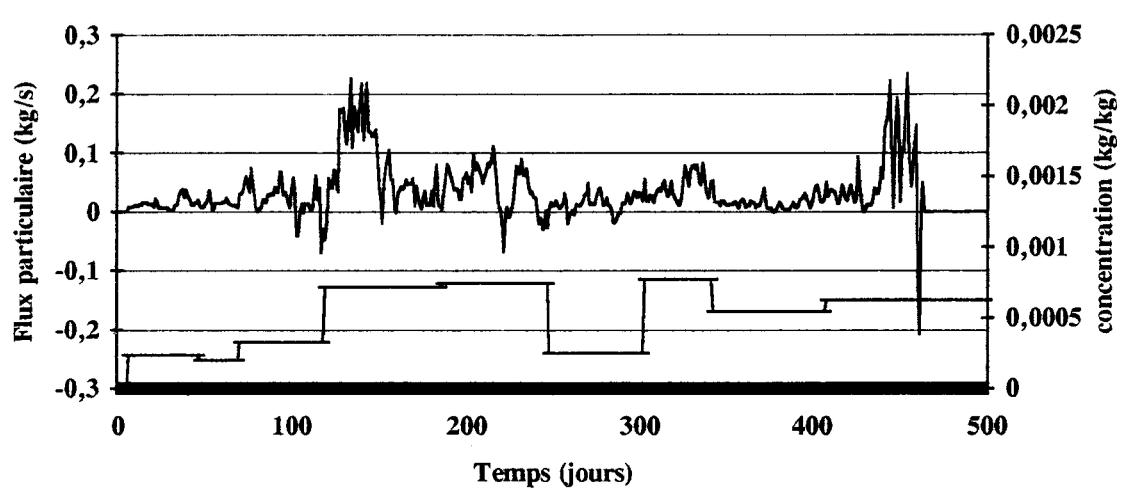


Figure II-18: Flux de Cd et Cu dissous de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.

### Mn particulaire



### Pb particulaire



### Zn particulaire

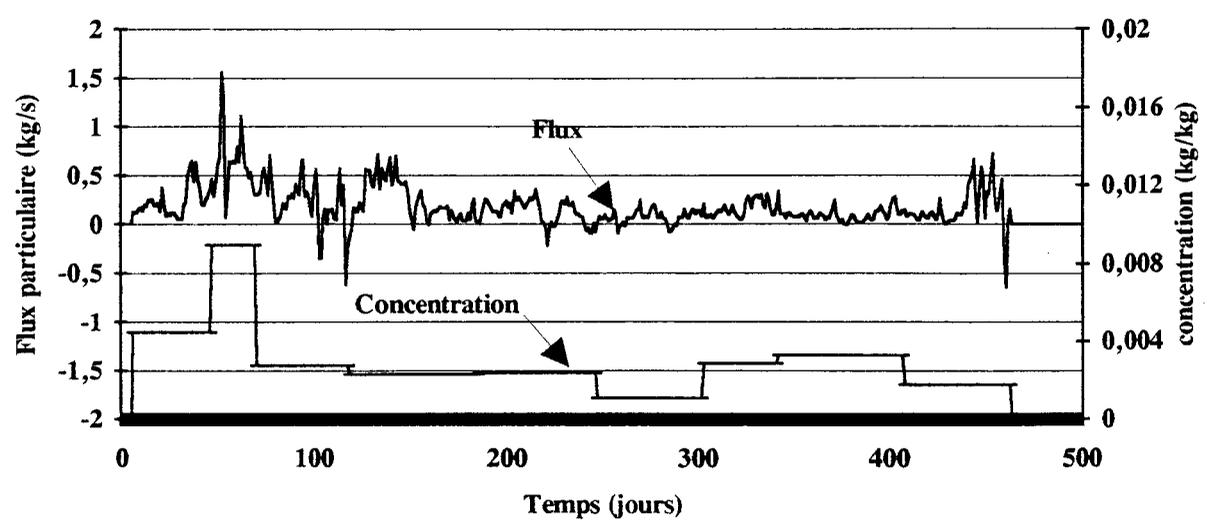


Figure II-19: Flux de Mn, Pb, Zn particulaire de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.

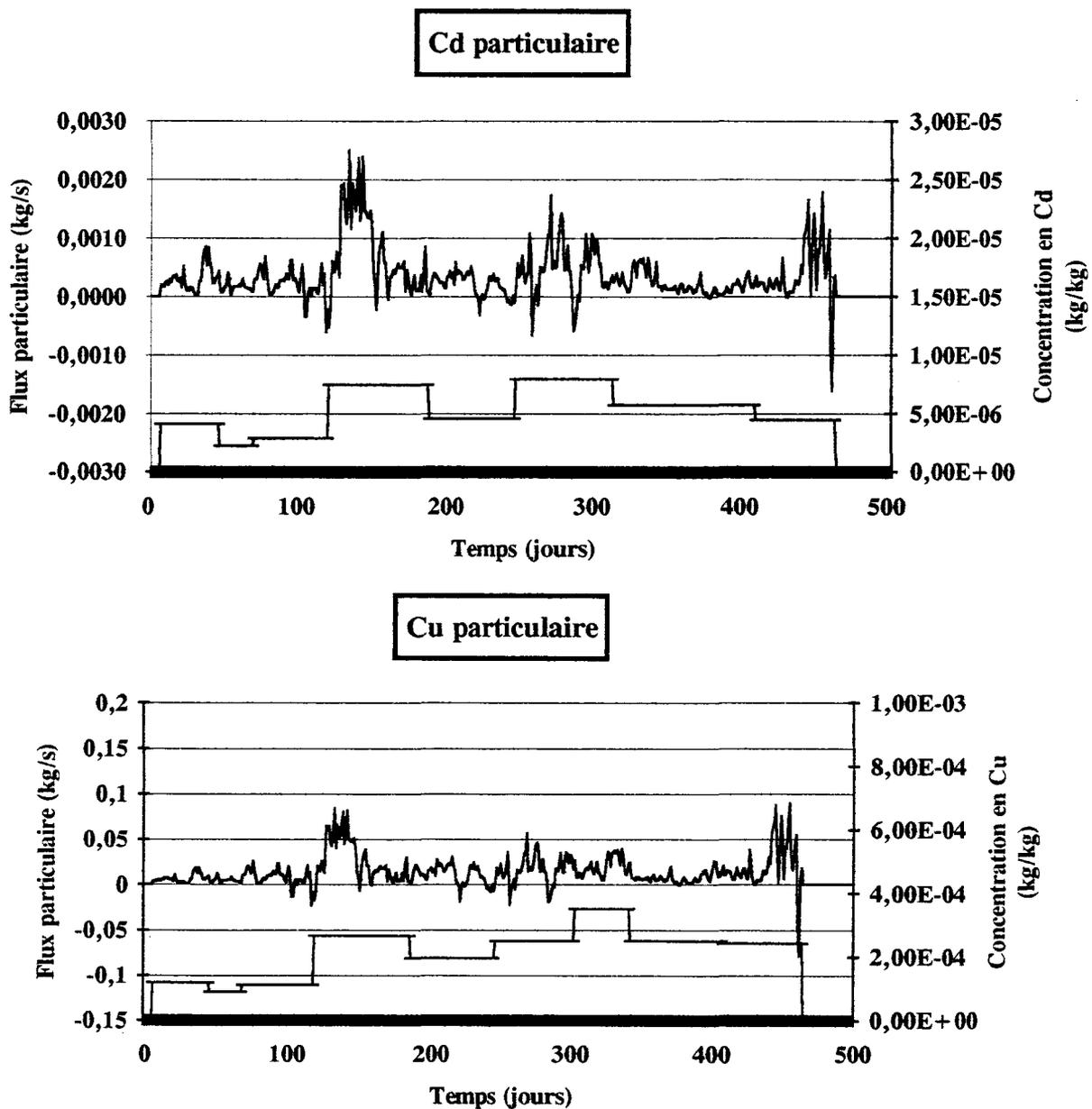
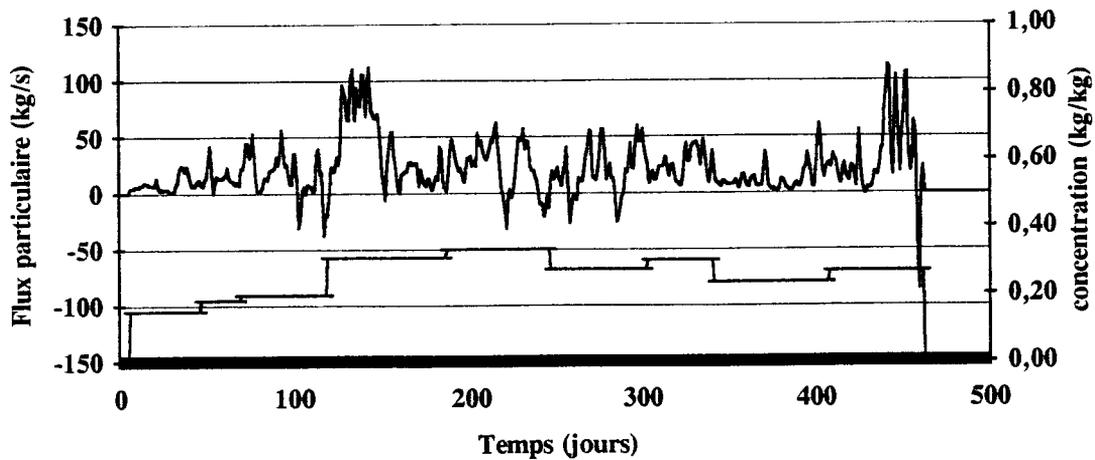
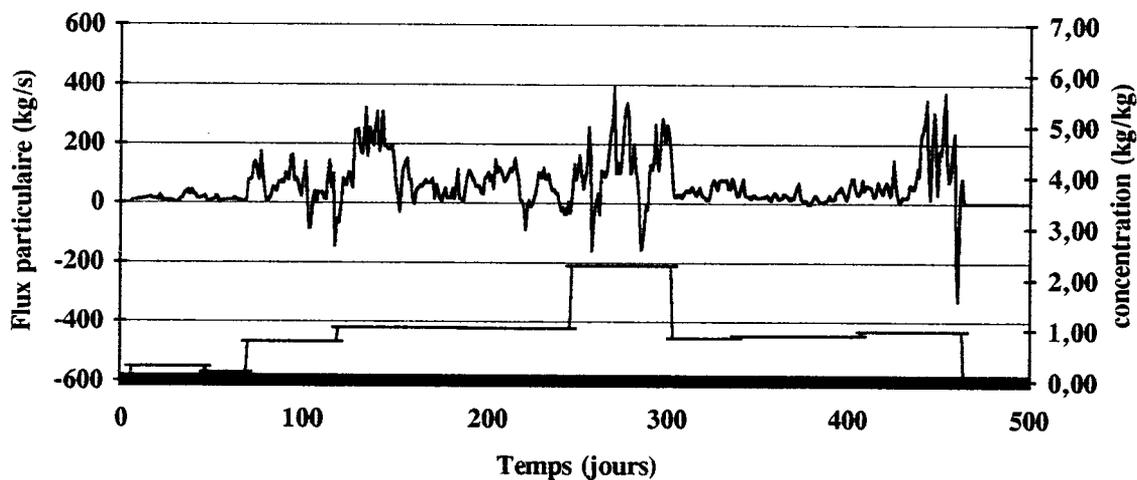


Figure II-20: Flux de Cd et Cu particulaire de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.



Ca particulaire



Mg particulaire

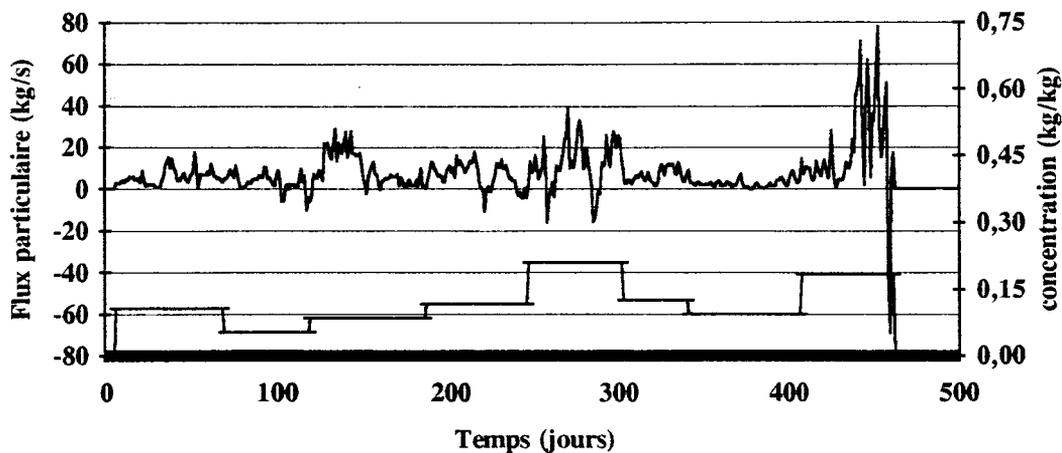
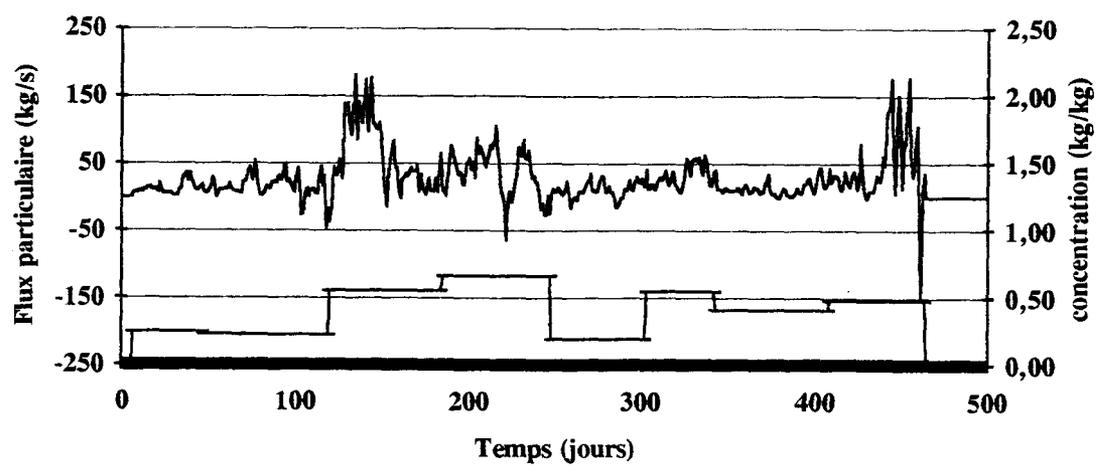
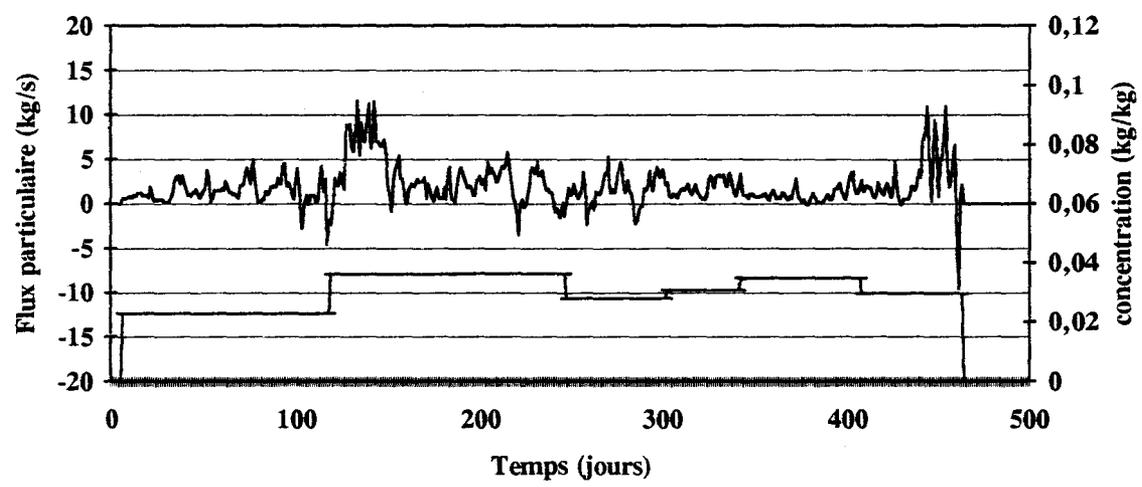


Figure II-21: Flux de Fe, Ca et Mg particulaire de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.

Al particulaire



Ti particulaire



V particulaire

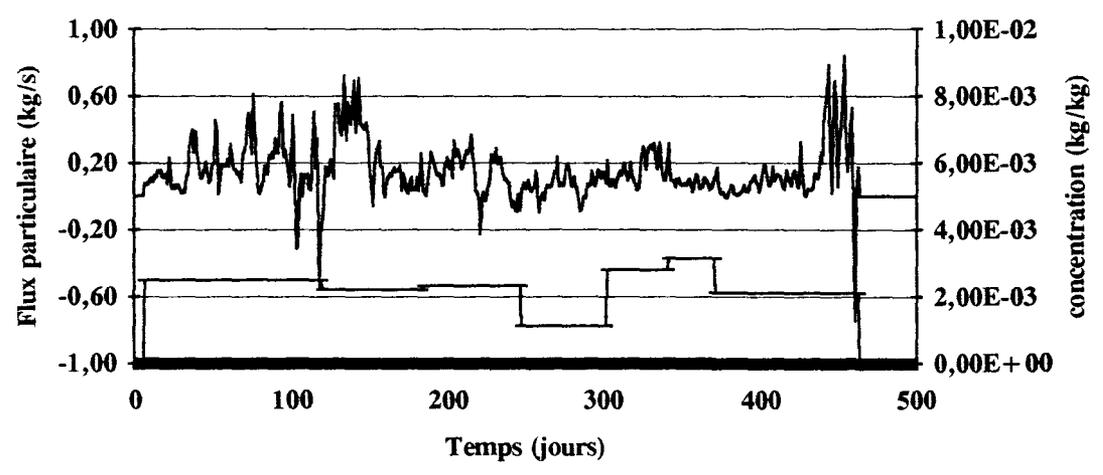


Figure II-22: Flux de Ti, Al et V particulaire de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentration moyennées sur chaque période.

Le flux du cadmium, du cuivre et du plomb particulaire subit aussi une série de fluctuations positives et négatives. Les constatations précédentes faites pour le flux d'eau ainsi que pour les concentrations des métaux dissous s'appliquent au flux de M.E.S. et aux concentrations des métaux particulaires, les métaux concernés étant dans ce cas le cadmium, le cuivre et le plomb.

*- du 15 novembre au 15 décembre 1991:*

Nous observons un important flux négatif pour tous les métaux dissous et particulaires. L'étude du profil de concentrations métalliques dissoutes et particulaires ne montre aucune variation significative pouvant expliquer cette fluctuation. Les courbes du flux d'eau et de M.E.S. montrent un important flux négatif.

Selon Salomon et *al.* (1992) les flux d'eau transitant dans le détroit du Pas de Calais sont très influencés par les conditions météorologiques. En effet, des flux négatifs d'eau peuvent être engendrés par des vents forts de direction nord-est/sud-ouest. Ce phénomène se produit également pour les flux métalliques des métaux dissous et est parfaitement observé lors de la période du 15 novembre au 15 décembre 1991 pour tous les métaux. De même, selon Lafite (Lafite et *al.* 1992), les flux de M.E.S. subissent l'effet des vents forts venant du nord, ce qui se retrouve dans le profil des flux particulaires métalliques. Ces importants flux métalliques négatifs engendrés par les vents n'entraînent aucune modification dans les concentrations des métaux pour cette période.

Pendant la période du 15 septembre au 15 octobre 1990, nous assistons à une forte augmentation du flux de manganèse et de plomb dissous engendrée par une augmentation des concentrations en ces deux métaux. Durant cette même période, la concentration en manganèse et en zinc particulaire devient également très importante. Globalement nous observons des flux positifs importants engendrés par une contamination en manganèse et en plomb dissous ainsi qu'en manganèse et zinc particulaire. Lors de cette campagne (octobre 1990) la mer était très agitée et les eaux ont subi un important brassage. Cela pourrait en partie expliquer les fortes quantités observées pour certains métaux.

Pour les autres périodes de fluctuations, les contaminations métalliques se combinent avec le vent de nord-est pour donner des alternances de flux positifs et négatifs. Cela est d'ailleurs bien illustré lors de la période du 15 mars au 15 mai 1991.

Nous retrouvons donc beaucoup de similitudes entre l'évolution des profils des flux dissous et particulaires même si ce ne sont pas les toujours les mêmes métaux dissous et particulaires qui sont mis en cause.

Les résultats montrent les précautions à prendre dans l'extrapolation des résultats obtenus sur 15 mois à des temps plus longs. En effet, les différentes contaminations métalliques observées ainsi que les conditions météorologiques (vent, tempêtes) ne sont pas régulières et de ce fait, non prévisibles. De plus les flux d'eau et de M.E.S. représentent, malgré les contaminations ponctuelles, un facteur dominant.

Toutefois, les prélèvements effectués sur 15 mois nous permettent de comparer les deux périodes automnales de 1990 et 1991 pour les métaux dissous et particulaires.

#### a2- variation inter-annuelle

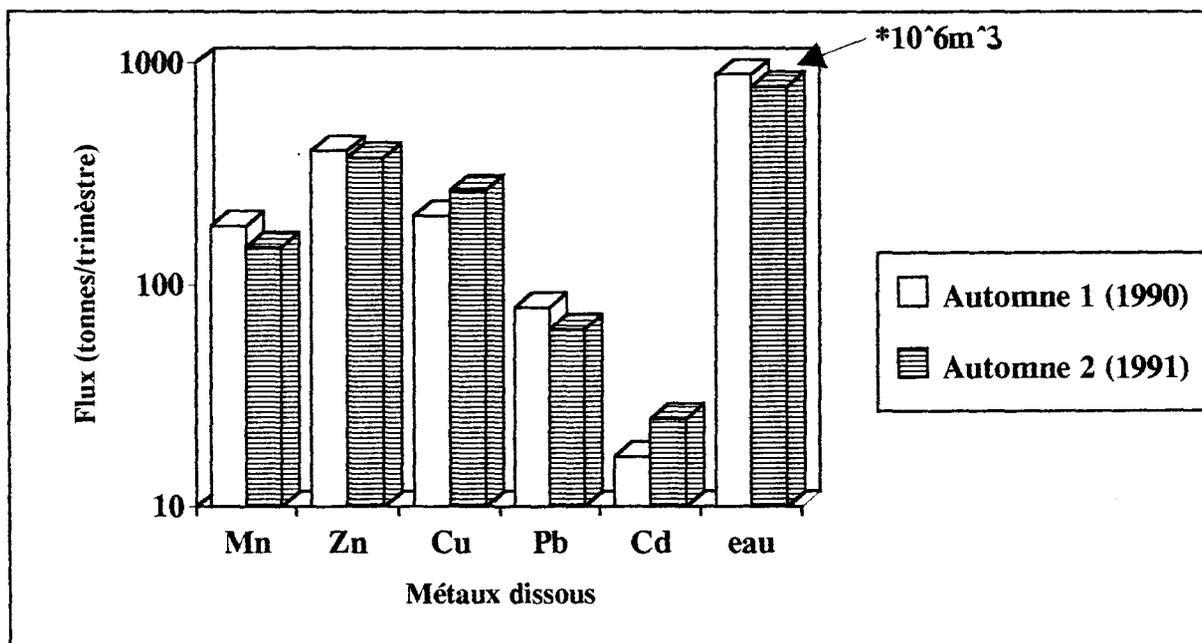


Figure II-23: Comparaison des flux métalliques dissous en automne 1990 et 1991.

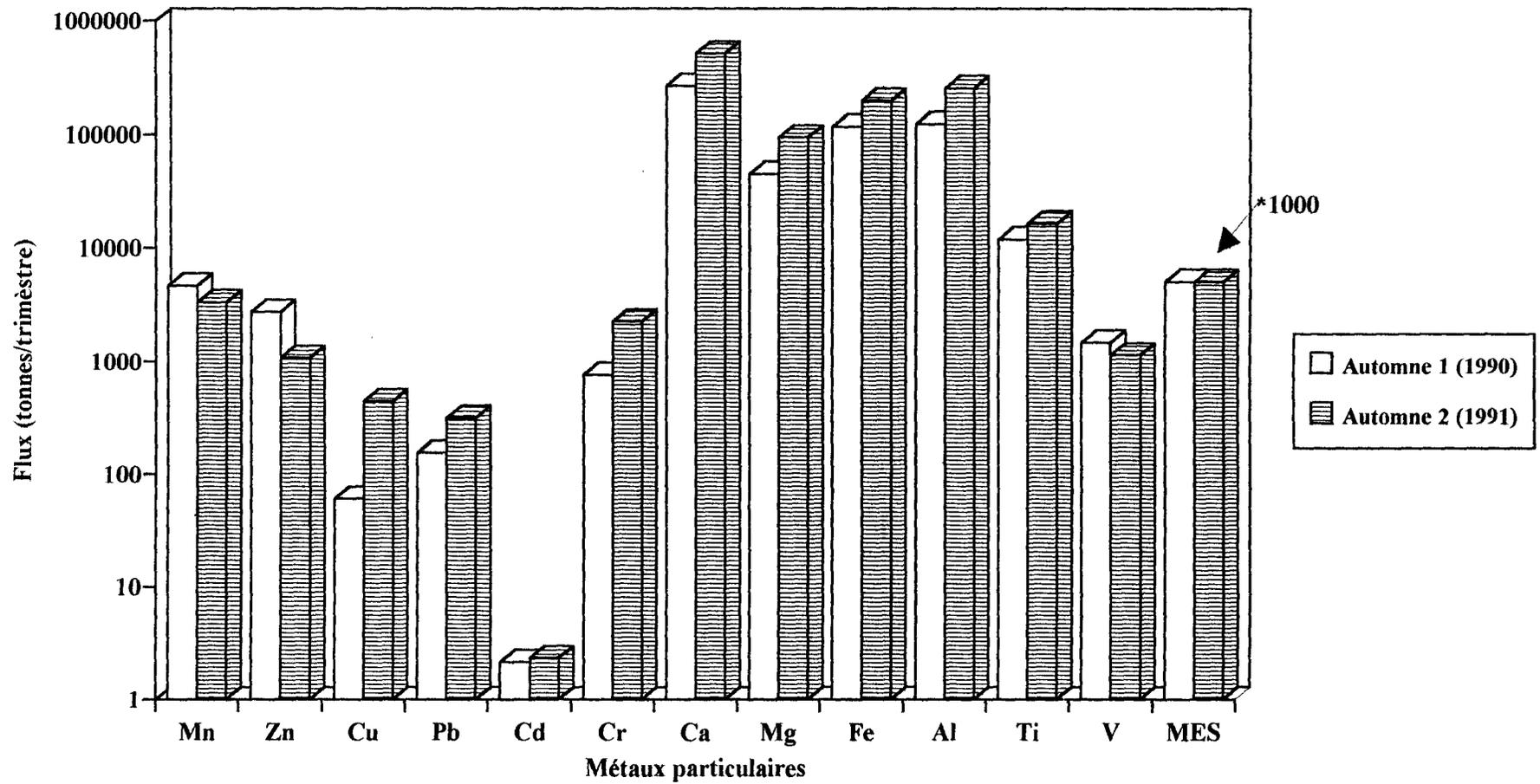


Figure II-24: Comparaison des flux métalliques particulaires en automne 1990 et 1991.



Les flux des éléments dissous sont représentés sur la figure (II-23) et particulaires sur la figure (II-24). Les variations entre les deux saisons des flux de métaux dissous sont faibles. Les légères différences observées sont dues à des changements de concentration dans la phase dissoute et (ou) particulaire car nous n'observons pratiquement aucune variation dans le flux d'eau d'un automne à l'autre. Une importante variation est cependant enregistrée pour le cadmium. Sa concentration passe de  $1,90 \cdot 10^{-4}$  g/m<sup>3</sup> à  $3,0 \cdot 10^{-4}$  g/m<sup>3</sup> de l'automne 1990 à l'automne 1991. Les données de Statham (Statham et al. 1992) montrent les mêmes différences pour ce métal. Cela peut s'expliquer par des phénomènes de pollution ponctuels et non réguliers dans le temps.

Les flux particulaires augmentent très sensiblement d'un automne à l'autre pour le Cd, Cu, Pb, Cr, Ca, Mg, Fe, Al et Ti alors que le flux de M.E.S. ne change pratiquement pas. Ils sont sensiblement plus faibles pour le Mn, Zn et V.

Les différences observées sont du même ordre de grandeur que les erreurs accumulées au cours de l'échantillonnage et du dosage des éléments dissous et particulaires.

Les métaux dissous et particulaires montrent dans l'ensemble une similitude d'un automne à l'autre.

### **b- Importance relative des différents points de prélèvement dans le flux global**

Les différents points de prélèvement ont été séparés selon leurs caractéristiques physico-chimiques (eaux, M.E.S.). Nous savons, de part les données fournies par Salomon et Dupont au sujet des flux d'eau et de M.E.S. que la majorité du flux d'eau et de M.E.S. passe par les stations centrales 3,4 et surtout 5 où la hauteur d'eau est maximum. Les stations côtières ne représentent qu'une faible partie du flux d'eau et de M.E.S. global. Si nous rappelons les formules du calcul du flux dissous et particulaire, nous avons:

$$F_{\text{diss.}} = \int \int \int_{x \ z \ t} V_{(x, z, t)} \times D_{(x, z, t)} \times dx \times dz \times dt$$

$$F_{\text{part.}} = \int \int \int_{x \ z \ t} V_{(x, z, t)} \times S_{(x, z, t)} \times P_{(x, z, t)} \times dx \times dz \times dt$$

Nous nous sommes alors demandés dans quelle mesure la composante "concentration métallique" (D pour la phase dissoute et P pour la phase particulaire) d'une station donnée jouait sur sa contribution au flux global.

Afin d'étudier l'importance relative de chaque station au flux global, nous avons calculé la participation en % des 6 stations pour les métaux dissous et particuliers ainsi que pour les flux d'eau et de M.E.S.. Les représentations du flux d'eau et métalliques dissous sont données figure II-24. Celles du flux de M.E.S. et métalliques particuliers sont données figure II-25 et 26.

La première constatation est la très forte proportion de flux métallique représentée par les stations 4 et 5 qui à elles seules représentent :

- entre 62 et 73% du flux global dissous.
- entre 46 et 70% du flux global particulaire.

Le flux d'eau représenté par les stations 4 et 5 est de l'ordre de 50%(30% pour la station 4 et 20% pour la 5), le flux de M.E.S. est de l'ordre de 46%(13% pour la station 4 et 33% pour la 5). L'importance relative de la station 5 dans le flux global métallique dissous et particulaire est pratiquement celle calculée dans le flux global d'eau et de M.E.S.. En effet, les concentrations y sont très faibles et la masse d'eau très importante (hauteur d'eau maximum) favorise leur dilution et leur dispersion. Les concentrations métalliques ont donc très peu d'influence sur le flux métallique global de la station 5.

Par contre, le fort pourcentage du flux métallique dissous et particulaire de la station 4 indique l'importance de la contribution des métaux dissous et particuliers à cet endroit.

Si la station 4 est identique à la station 3 en ce qui concerne le flux d'eau et de M.E.S., les flux métalliques y sont nettement plus importants (trois fois plus pour les flux dissous et deux à trois fois plus pour les flux particuliers).

Deux stations considérées comme identiques par Salomon (Salomon et *al.* 1992) lors de l'estimation des flux d'eau, se révèlent très différentes lorsqu'il s'agit des flux métalliques.

Les stations 2 et 3 représentent entre 5 et 10% du flux dissous et entre 15 et 20% du flux particulaire, ce qui représente approximativement la valeur du pourcentage du flux d'eau et de M.E.S à ces stations.

Les stations 1 et 6, tout comme la station 4, présentent aussi des variations.

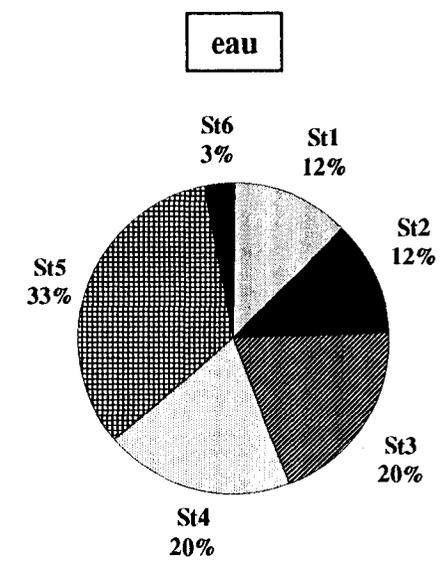
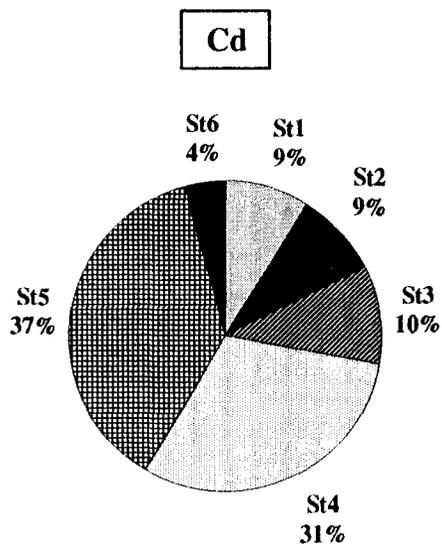
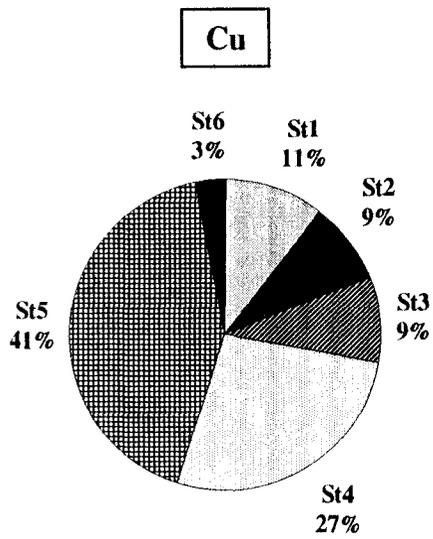
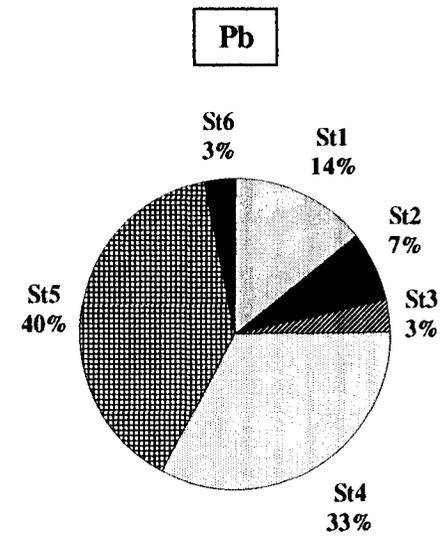
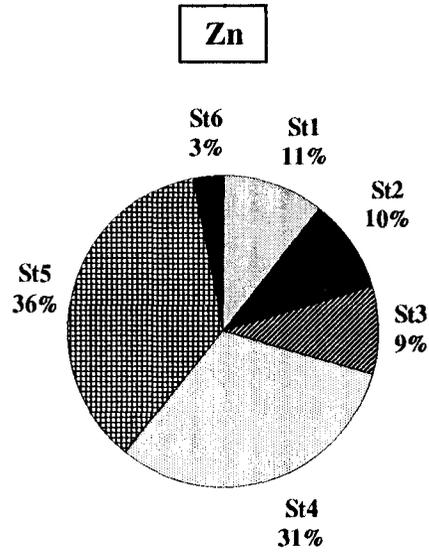
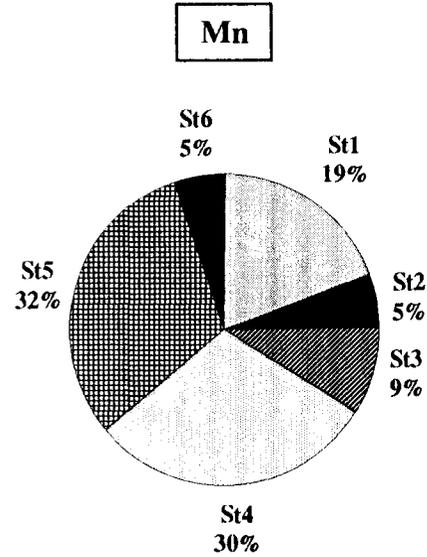


Figure II-25: Contribution en % des six stations au flux global des métaux dissous et de l'eau.

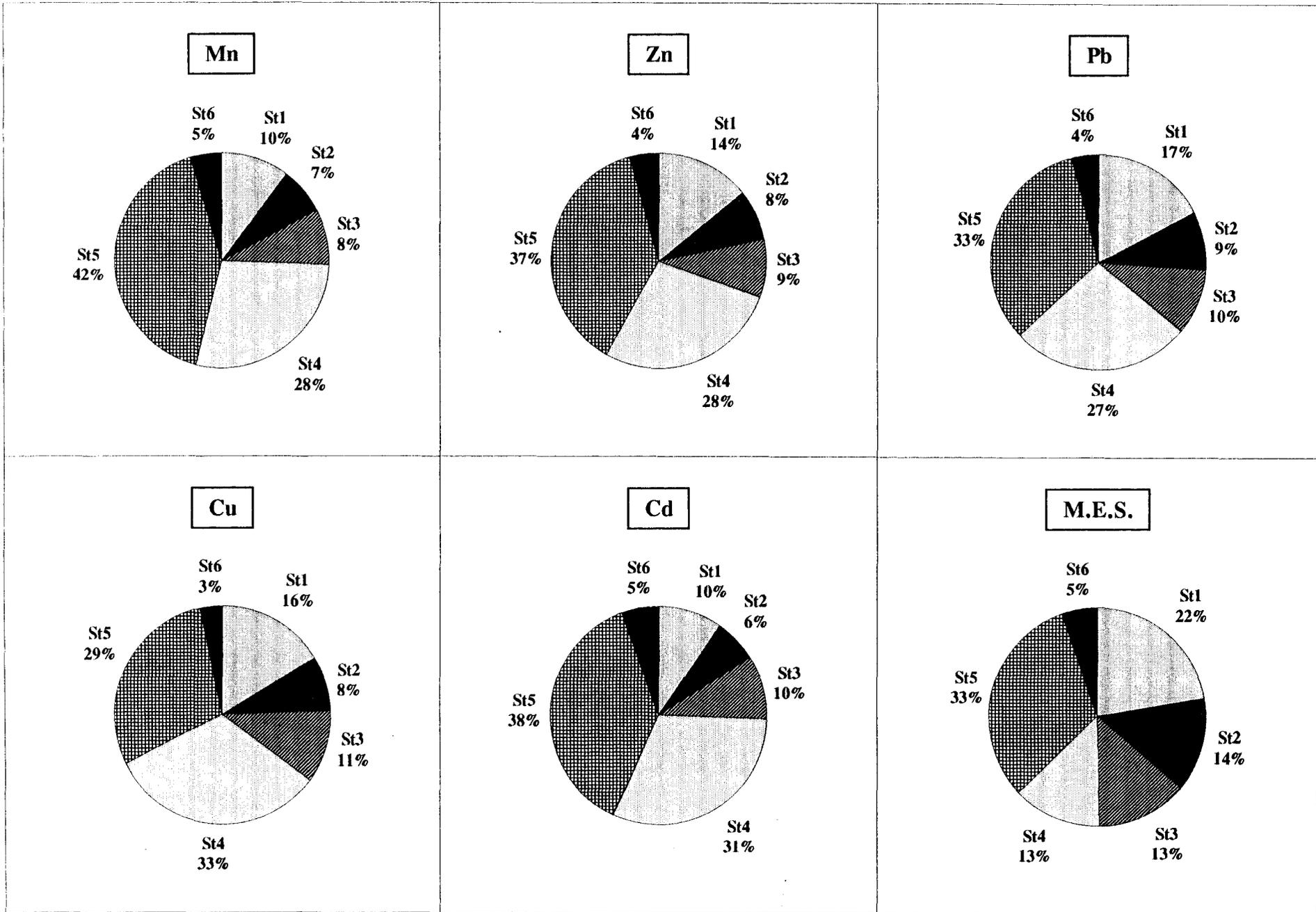
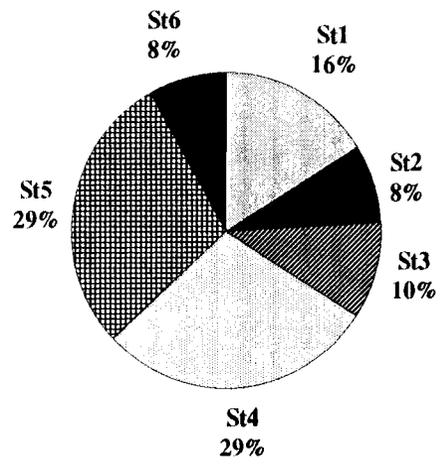
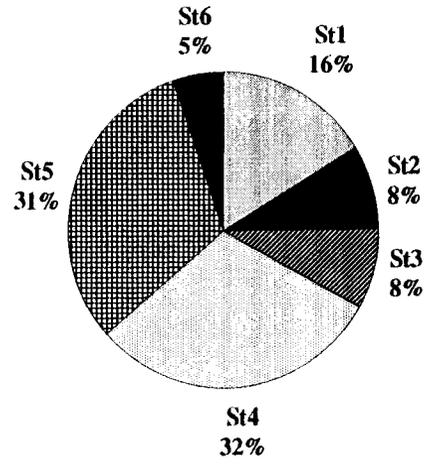


Figure II-26: Contribution en % des six stations au flux global des métaux particuliers Mn, Zn, Pb, Cu, Cd de de la M.E.S.

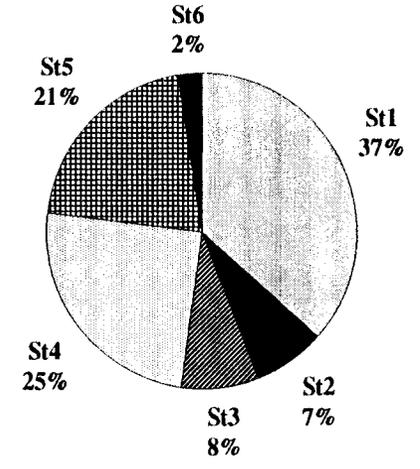
Ca



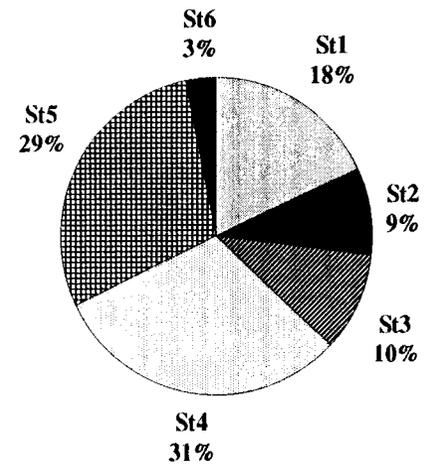
Mg



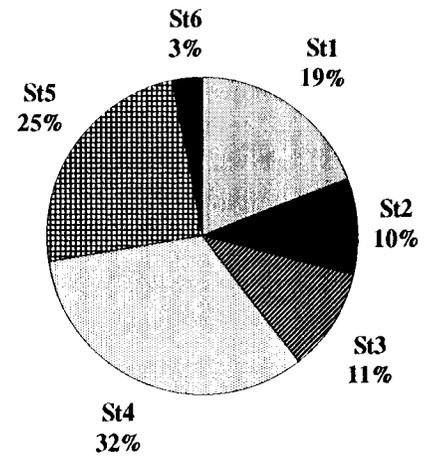
Fe



Al



Ti



V

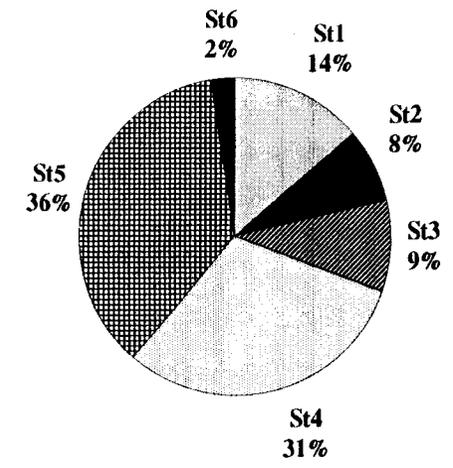


Figure II-27: Contribution en % des six stations au flux global des métaux particuliers Ca, Mg, Fe, Al, Ti, V.

De fortes augmentations sont observées dans la contribution du manganèse et du plomb dissous à la station 1 par rapport à la contribution du flux d'eau.

Les valeurs des contributions pour ces deux métaux sont:

- 19% pour le manganèse
- 14% pour le plomb

Le même phénomène est observé pour les métaux particulaires et notamment pour le fer, titane, aluminium et plomb. Les contributions observées sont de:

- 37% pour le fer
- 19% pour le titane
- 18% pour l'aluminium
- 17% pour le plomb

La contribution au flux global du manganèse et du cadmium dissous à la station 6 augmente. Les valeurs sont de

- 5% pour le manganèse
- 4% pour le cadmium

La contribution au flux global du Ca, Mg, Mn et Cd particulaire augmente également. Les valeurs sont de

- 8% pour le calcium
- 5% pour le manganèse
- 5% pour le magnésium
- 5% pour le cadmium

Si nous sommes les pourcentages des stations côtières 1 et 6 pour le Mn, Pb, Cu, Zn et Cd dissous et particulaire et Fe, Al, Ti, V, Ca et Mg particulaires, nous obtenons les pourcentages suivants:

- 25% du flux de manganèse dissous
- 17% du flux de plomb dissous
- 14% du flux de cuivre dissous
- 13% du flux de zinc dissous
- 12% du flux de cadmium dissous
  
- 39% du flux de fer particulaire
- 24% du flux de calcium particulaire

- 22% du flux de titane particulaire
- 21% du flux d'aluminium particulaire
- 21% du flux de magnésium particulaire
- 15% du flux de manganèse particulaire
- 15% du flux de cadmium particulaire

Les stations 1, 6 et 4 sont les plus influencées par les contaminations métalliques. Ces stations représentent donc une contribution importante au calcul du flux global. Nous connaissons déjà l'importance de la contribution des stations centrales au flux d'eau et de M.E.S. mais cette étude démontre que si dans le flux d'eau et de M.E.S. les stations côtières contribuaient peu au flux global, ce n'est plus le cas pour la plupart des métaux étudiés lorsqu'il s'agit du flux métallique.

L'augmentation de la contribution des stations côtières pour le Mn, Pb, Cd, Ca, Mg, Fe, Al et Ti est principalement due aux apports anthropiques et aux érosions côtières.

Les fortes concentrations métalliques observées à la station 4 peuvent s'expliquer par les fréquents phénomènes de remises en suspensions des sédiments superficiels observés dans le "South Varne" (Lafite et *al.* 1992, Skiker 1989). Bien que les flux de M.E.S. à la station 3 et 4 soient approximativement identiques, la quantité de métaux associée à celle-ci est nettement supérieure à la station 4. De plus, cet enrichissement est plus marqué au fond qu'en surface, ce qui conforte l'hypothèse de la remise en suspension.

### **c- Comparaison des flux métalliques transitant dans le détroit du Pas de Calais avec les apports à la Mer du Nord**

Les apports en métaux traces à la Mer du Nord sont nombreux et très diversifiés. Ils se font principalement, selon Kersten (Kersten et *al.* 1988):

- par les sources ponctuelles que sont les rivières, les décharges directes, les dragages et les entrées des eaux de l'Atlantique nord, de la Manche et de la Baltique.

- par les sources non ponctuelles que sont les apports atmosphériques (Liss, 1990). Toutes ces sources contribuent à la contamination de l'eau, de la M.E.S. et des sédiments de la Mer du Nord. Les particules solides (M.E.S. et sédiments) par des processus géochimiques (dissolution, désorption,...) peuvent devenir des sources secondaires de métaux traces.

Peu de travaux ont été publiés en ce qui concerne les apports en polluants à la Mer du Nord. Les écrits traitant des métaux traces concernent uniquement le plomb, le cuivre, le zinc et le cadmium. Van Aalst en 1982, est l'un des premiers à avoir estimé ces apports métalliques à la Mer du Nord. Les programmes ATMOS 4-1 et 4-4 en 1984 puis Kersten ( Kersten et *al.* 1988) estimeront également ces apports. C'est en 1990 que Liss établit une synthèse et une critique des travaux publiés depuis une dizaine d'années.

Le tableau II-9 compare les apports métalliques en plomb, cuivre, zinc et cadmium du détroit du Pas de Calais avec les autres apports à la Mer du Nord estimés par les différents auteurs.

L'étude des pourcentages des flux transitant par le détroit par rapport au flux total indiquent que l'apport en cuivre, zinc et cadmium est important et qu'il l'est moins pour le plomb. Le plus faible pourcentage observé pour le plomb est du au fait que les apports en ce métal à la Mer du Nord sont pour la majorité atmosphériques(Bruland 1980; Pacyna 1984).

D'après nos résultats, le flux métallique transitant par le détroit du Pas de Calais comparé aux apports anthropiques à la Mer du Nord est significatif. Toutefois, le tableau II-9 ne prend pas en compte les apports des eaux atlantiques nord et de baltique. Les apports en eaux de l'atlantique nord sont importants (90% des entrées en eaux s'effectue à cet endroit) et les concentrations en métaux dissous y sont faibles étant donné l'important volume d'eau. De même, la M.E.S. est de l'ordre de 0,01 à 0,03 mg/l alors qu'elles sont de 3 mg/l en Manche (30 à 40% de la M.E.S. passe par la Manche).

Toutefois les masses d'eau étant très importantes, l'apport en métaux traces dissous et particulaires l'est aussi au nord. Hydes et Kremling en 1993 ont d'ailleurs estimé ce type d'apports pour l'Al, Cd, Cu et Mn. Ces métaux seront ensuite dispersés dans la colonne d'eau et seront peu concentrés dans la partie nord de la Mer du Nord, celle-ci étant très peu concernée par les apports anthropiques car étant très éloignée de ceux-ci. De plus, la partie nord est beaucoup plus profonde que la partie sud ce qui renforce le phénomène de dilution des métaux.

Apports à la Mer du Nord selon les rapports scientifiques ATMOS 4-1 et ATMOS 4-4 (1984)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	123	110-900	133	75	300-1200	76	7 à 25
Cu	1600	1400-13500	2300	2080	7400-19500	1431	7 à 19
Pb	2400	3600-13000	2200	4200	12400-21800	1343	6 à 11
Zn	16500	7200-77500	5700	7400	36800-107100	7817	7 à 22

Apports à la Mer du Nord selon Kersten (1989)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	46-52	14-380	40	< 20	123-472	76	15 à 61
Cu	1290-1330	380-1600	< 400	< 1000	3000-4500	1431	32 à 48
Pb	920-980	1530-6400	< 165	< 2000	4600-10000	1343	13 à 29
Zn	7360-7370	3900-12000	< 1220	< 8000	20000-28000	7817	28 à 39

Apports à la Mer du Nord selon Van Aalst (1982 et 1983)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	230	110-430	-	-	340-660	76	12 à 22
Cu	1600	1400-10000	-	-	3000-11600	1431	12 à 47
Pb	2400	3600-13000	-	-	6000-15400	1343	9 à 22
Zn	17000	7200-58000	-	-	24200-75000	7817	10 à 32

Tableau II-9: Comparaison des flux de métaux dissous et particuliers (t/an) dans le détroit du Pas de Calais avec les estimations des apports à la Mer du Nord.

Par contre, plus localement, la partie sud de la Mer du Nord est très exposée aux sources de pollutions ponctuelles et non ponctuelles. Dans ces conditions, les apports du détroit du Pas de Calais sont d'autant plus significatifs et de ce fait plus conséquents. L'ensemble des métaux traces provenant des différentes sources contaminent alors fortement la partie sud-est de la Mer du Nord.

Cette partie de la Mer du nord est la moins profonde. Cette faible profondeur ne permet pas aux métaux de se disperser et les rend plus nocifs. Les apports métalliques du détroit du Pas de Calais comparés aux apports anthropiques du sud à la Mer du Nord sont toutefois moins importants.

Plusieurs travaux ont déjà évoqué ces gradients de concentration (Burton et *al.* 1993, Duinker 1983). Si nous considérons le haut degrés de contamination engendré par les apports anthropiques dans la partie sud de la Mer du Nord, les apports de la Manche ont un effet de dilution sur ces eaux.

#### **d- Partition des flux de métaux entre la phase dissoute et particulaire**

Nous avons quantifié dans le paragraphe précédent les flux des métaux dissous et particulaires du Mn, Zn, Pb, Cu et Cd transitant du détroit du Pas de Calais à la Mer du Nord. Le comportement et le devenir des flux métalliques seront liés au fait que les métaux se trouvent sous la forme dissoute ou particulaire.

Le comportement d'un élément dissous dépend de sa réactivité vis à vis de son environnement. La distribution naturelle des métaux en milieu marin fût pour la première fois étudiée par Fabricant et *al.* (1962) et Schutz et Turekian (1965 a,b). Ils démontrèrent que des métaux comme le Sr, Cs, Rb, U et Mo avaient un comportement conservatif en fonction de l'espace et du temps alors que le Co, Ag et Ni variaient en fonction de la zone d'étude. L'antimoine 125 fut d'ailleurs utilisé comme radiotraceur par le laboratoire du C.E.A de La Hague, ce composé étant conservatif, il peut être transporté sur de très longues distances (Guéguéniat et *al.* 1991). Tout comme le Co, Ag et le Ni, les métaux traces sont assez réactifs vis à vis de leur environnement et ont un comportement non conservatif. Cela est en partie du aux nombreuses sources extérieures qui perturbent leur cycle géochimique. Le métal dissous arrivant dans le milieu marin reste dans son état et subit des phénomènes de dispersion et de dilution dans la colonne d'eau ou bien réagit avec les phases solides (M.E.S. et sédiments)

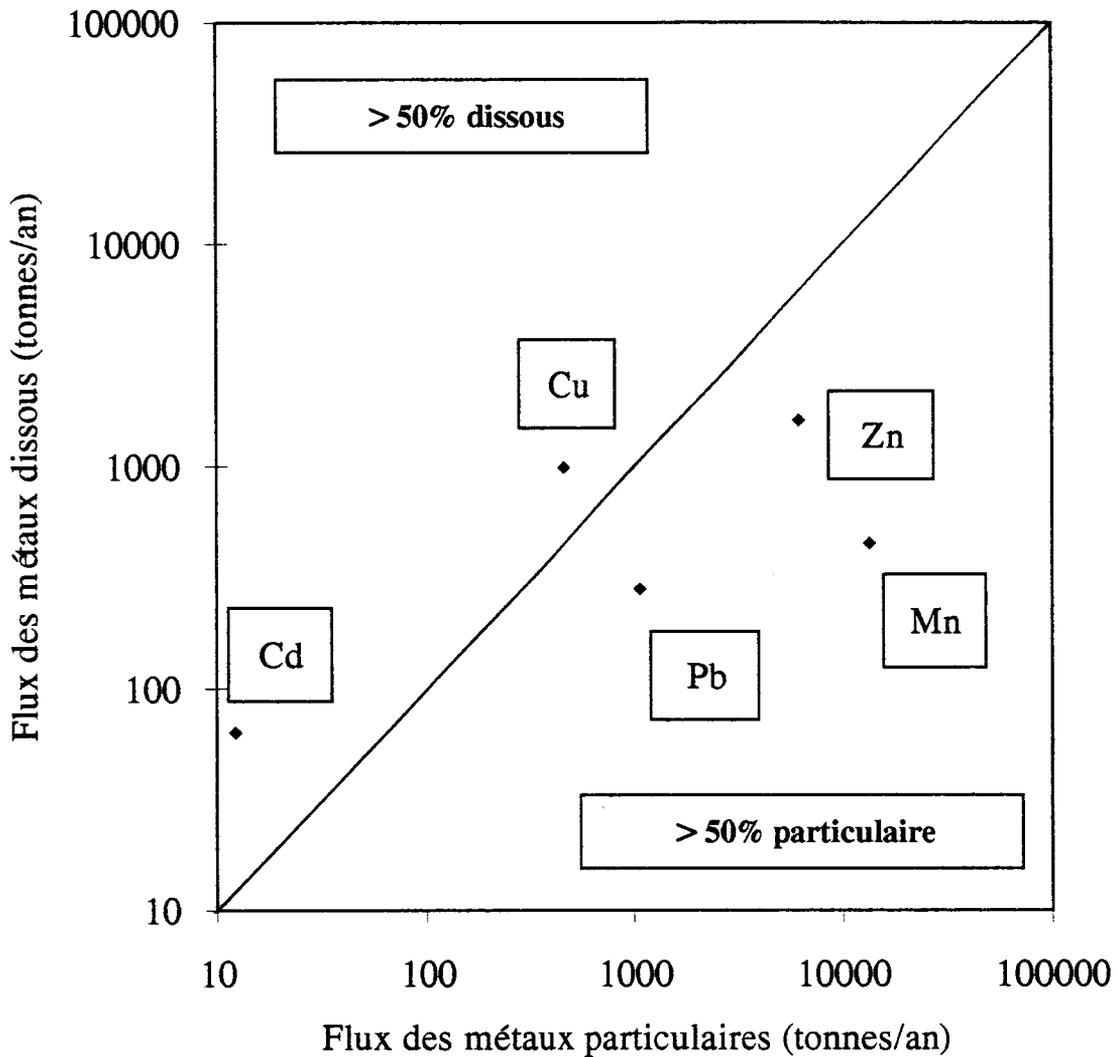


Figure II-28: Importance relative des flux dissous et particulaires.

Dans le cas où le métal réagit avec la M.E.S., de nombreux paramètres influencent les échanges eau/M.E.S. (nature des particules, importance des sources extérieures, processus internes tels que la précipitation, l'adsorption...).

Il est donc important de connaître les caractéristiques des flux entrant dans le sud de la Mer du Nord qui est un milieu très influencé par les apports anthropiques et donc étant susceptible de perturber la géochimie des métaux traces.

Pour cela, nous avons étudié l'importance relative entre les flux de métaux dissous et particulaires. Elle est représentée figure (II-28) ci-dessus.

Deux classes de métaux apparaissent:

- La première constituée par les métaux cadmium et cuivre dont le flux principal est représenté par la phase dissoute. L'importance relative du flux dissous est  $Cd > Cu$  et la valeur du rapport flux particulaire/flux dissous est respectivement de 5,20 et 2,21.
- La seconde est constituée par les métaux manganèse, zinc et plomb dont le flux principal est représenté par la phase particulaire. L'importance relative du flux particulaire est  $Mn > Zn = Pb$  soit 0,03; 0,26; 0,26.

#### *Partition du flux de cadmium et de cuivre*

Le flux dominant pour ces deux métaux est dissous ce qui veut dire qu'ils ont peu d'affinités pour la M.E.S. en Manche. D'une façon générale, la matière organique dissoute et particulaire est une phase avec laquelle le Cu et le Cd ont le plus d'affinités (Bruland 1980; Windom et *al.* 1989).

D'après une étude réalisée par Bodineau en 1993, la concentration globale de M.O.P (Matière Organique Particulaire) dans le détroit du Pas de Calais est inférieure à 150  $\mu\text{g/l}$ . Les concentrations données par Mackinnon (1981) dans le nord-ouest de l'atlantique vont de 40 à 145  $\mu\text{g/l}$ . Les eaux du détroit du Pas de Calais ont donc de faibles concentrations en M.O.P. et représentent alors un faible support pour des métaux comme le cuivre et le cadmium. Selon Windom et *al.* (1989) la matière organique recycle le cadmium dissous en cadmium particulaire. La teneur en matière organique n'étant pas élevée dans notre site d'étude (excepté pour les côtes), le recyclage sera probablement peu important.

Selon Bruland (1989), une partie du cuivre et du cadmium est liée à la phase carbonatée (partie authigène). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la phase organique est faible. Nolting et Eisma en 1988 ont trouvé de bonnes corrélations entre les phases authigènes, le cuivre et le cadmium particulaire. Ces mêmes auteurs ont trouvé, lors de prélèvements effectués en Mer du Nord et Manche, de fortes proportions de calcium particulaire dans le détroit du Pas de Calais. Une partie du cuivre et du cadmium particulaire pourrait donc être liée aux carbonates.

Pour ce qui est du cuivre dissous, il possède une grande affinité pour la matière organique dissoute mais aussi pour le phosphate (Bruland 1980). Le cadmium dissous peut être corrélé aux phosphates. Cependant, James et *al.* (1993) trouve que dans le détroit, le cadmium est peu corrélé avec les phosphates ( $r = 0,01$ ). Ces

taux de nutriments définissent la distribution naturelle du cadmium dans les océans (Bruland 1980).

Les nutriments étant assez abondants dans notre site d'étude (Bentley et al. 1992), il est possible que le cuivre et le cadmium soit majoritairement associés à ceux-ci.

#### *Partition du flux du manganèse*

Le flux du manganèse est majoritairement particulaire. Le manganèse, dans une zone normalement oxygénée et dans des conditions normales de pH et de salinité est majoritairement sous forme particulaire. En effet, il se trouve principalement dans les phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que dans la phase carbonatée (Grill 1982). L'origine du manganèse est essentiellement anthropique. Il est apporté par les fleuves, les apports directs et les apports atmosphériques (Bender et al. 1977). Sa géochimie est sensible aux sources extérieures ce qui le rend non conservatif (Douez et al. 1993). Dans notre zone d'étude, les sources principales sont les fleuves (Seine, Canche, Authie) et le site portuaire de Boulogne sur Mer. Wartel (Wartel et al. 1991) ont étudié l'importance relative de certaines phases vis à vis de l'adsorption du manganèse et il trouve une forte proportion dans les carbonates. Skiker (1989) et Ouddane (1990) ont aussi démontré l'affinité du manganèse pour cette phase qui est importante dans le détroit du Pas de Calais.

#### *Partition du flux de zinc*

Le flux de zinc est majoritairement sous forme particulaire. Le zinc est d'origine anthropique mais sa distribution est moins sensible aux sources extérieures (Landing et Bruland 1980). Il a des affinités pour la phase carbonatée, les systèmes Zn/Ca et Mn/Zn étant bien corrélés (Landing et Bruland 1980). Cependant on le trouve aussi dans la phase échangeable et dans la phase organique (Windom et al. 1989). Le zinc se trouvant dans la phase échangeable est très facilement mobilisable et peut être nocif pour l'environnement. La quantité de zinc associée à la phase échangeable et carbonatée devrait être conséquente dans les particules du détroit du Pas de Calais.

### *Partition du flux du plomb*

Comme le flux du zinc, celui du plomb est majoritairement particulaire. Son origine est essentiellement anthropique (rivières, atmosphère,...) (Mart et Nurnberg 1986). Le plomb particulaire est essentiellement contenu dans les phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèses ainsi que dans la phase résiduelle, une partie moins importante est associée aux carbonates (Ouddane, 1990).

L'ensemble des flux de métaux traces transitant du détroit du Pas de Calais à la Mer du Nord est essentiellement particulaire. Les métaux traces associés aux différentes phases particulières sont très réactifs vis à vis de leur environnement. Les équilibres eau-particule sont influencés par des variations physico-chimiques du milieu (pH, oxygène dissous, salinité...) rencontrées dans des zones perturbées (estuaires (Ouddane 1990); eaux profondes (Boust 1991), zones à fortes activités anthropiques).

La partition observée dans le détroit du Pas de Calais pour le Mn, Pb, Zn Cu et Cd peut être modifiée si les flux métalliques pénètrent dans une zone où les paramètres physico-chimiques sont très perturbés, ce qui est le cas du sud de la Mer du Nord. En effet, les apports fluviaux importants entraînent une modification des paramètres (baisse de la salinité de 35 à 33 ‰, conditions anoxiques), ainsi qu'une très forte concentration en polluants métalliques. Tout cela pourrait entraîner une désorption massive des métaux traces associés aux particules provenant du détroit du Pas de Calais. De plus, l'hydrodynamisme particulier de la zone côtière allemande (German Bight) favorise la sédimentation des particules, ce qui entraîne une dangereuse accumulation des métaux traces dans le sédiment.

Les métaux associés aux phases particulières n'ont pas tous le même comportement lors de variations des paramètres physico-chimiques du milieu. Une partie seulement (partie labile) sera susceptible de participer aux échanges entre les phases solides et dissoutes.

Dans le chapitre III, nous nous sommes donc intéressés à la fraction métallique disponible pour l'environnement.

**CHAPITRE III**

**DISTRIBUTION ET FLUX  
DES METAUX TRACES ASSOCIES  
A LA PHASE CARBONATEE**

### CHAPITRE III

#### DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX TRACES ASSOCIES A LA PHASE PARTICULAIRE CARBONATEE.

Dans les études d'impact des apports métalliques sur l'environnement, la plupart des auteurs ont une démarche commune: ils comparent les concentrations métalliques dissoutes et particulaires obtenues sur un site aux concentrations moyennes métalliques se trouvant dans des phases solides peu soumises aux diverses pollutions (Kock et Marquenie;1982). Ainsi, l'enrichissement des sédiments d'estuaires et littoraux par les métaux toxiques a fait l'objet de nombreuses études. Par exemple, Forstner et Wittman, en 1981, ont étudié les enrichissements en certains métaux traces dans les dépôts sédimentaires dans diverses parties du monde. Les facteurs d'enrichissement obtenus, étaient ensuite déduits par comparaison aux valeurs de fond sédimentaire naturel.

Afin que les études d'enrichissement métallique sur un site donné soient cohérentes, on a défini une base de comparaison idéale où les teneurs métalliques sont représentatives du "niveau de pré-civilisation" (Shimp et *al.*, 1971). Les roches sont, dans le monde entier, considérées, en milieu continental, comme de bons standards car elles contiennent les concentrations les plus basses pour la plupart des métaux. Les sédiments argileux fossiles ou schistes argileux communément appelés "schales" sont souvent utilisés en géochimie marine comme support de comparaison pour juger de l'état de pollution d'un site ( Förstner et Wittman, 1981), leur composition moyenne est donnée tableau III-1.

Dans les études d'éco-toxicité, il est important de définir la concentration maximale acceptable (M.A.C) en un polluant donné sur l'environnement (organismes vivants, plantes, etc...). Ces valeurs sont toutefois difficiles à estimer. Les teneurs métalliques totales ne sont pas toujours significatives de la nocivité des métaux. En effet, quelques études réalisées sur des organismes marins ont montré que ces derniers pouvaient être plus contaminés dans une zone faiblement polluée que dans un milieu soumis à des sources de pollution importantes. Kock et Marquenie (1982) affirment que la bioaccumulation de contaminants métalliques aquatiques dépend largement des formes chimiques et non de la concentration globale ambiante des contaminants confrontant l'organisme benthique.

Métal	Shales* (Turekian and Wedepohl, 1961).
Mn	850
Zn	95
Pb	20
Cu	45
Cd	0.3
Cr	90
Co	19
Ni	68
Al	80
Mo	2.6
V	130
Fe	47
Hg	0.4
As	13
Li	66

Tableau III-1: Teneurs métalliques moyennes contenues dans les Shales.

\* Tous les résultats sont donnés en ppm.

Ray et Mc Leese (1980) concluent de même que l'analyse des métaux contenus dans un sédiment marin n'apporte qu'une indication limitée au sujet de son influence sur le milieu. Ils pensent que dans les sédiments, seulement certaines formes chimiques de contaminants sont disponibles pour l'environnement. C'est pour cela que les recherches se sont dirigées sur l'évaluation de la fraction biodisponible pour l'écosystème.

La grande majorité des études ont porté sur l'accumulation des métaux traces dans les sédiments par les organismes vivants (végétaux, vers, mollusques, etc...). La biodisponibilité est alors définie par la fraction de la charge totale de contaminants pouvant être absorbés dans les tissus vivants (Kock Marquenie 1982). La biodisponibilité des métaux est de ce fait très influencée par leur répartition en leurs différentes formes solubles ou insolubles dans le milieu marin.(spéciation)

Cinq mécanismes majeurs régissent le comportement des métaux entre les phases dissoutes et particulaires (Salomons et Förstner, 1980):

- adsorption/désorption du métal sur les phases solides à grains fins
- précipitation/dissolution du métal
- coprécipitation du métal avec des phases oxydes et hydroxydes de Fe et Mn

- association avec des composés organiques
- insertion du métal dans les réseaux cristallins des silicates  
(minéraux argileux, feldspaths, quartz) présents dans les sédiments

Les techniques de détermination directe de spéciation sont basées sur des méthodes chimiques, électrochimiques et de radiotraceurs. Les équilibres d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution, de complexation et la détermination des constantes de stabilité sont importantes pour juger de la disponibilité du métal associé à la phase solide en milieu aqueux (Chester 1990).

Par exemple, dans le cas d'un complexe métallique, si la constante est faible, le complexe sera peu stable et le métal considéré comme labile. Si cette constante est élevée, le complexe sera stable et le métal considéré comme peu labile voir inerte.

La spéciation labile/non labile est donc extrêmement importante pour déterminer le comportement des métaux traces dans l'environnement (Chester 1990). La fraction biodisponible peut être déterminée par des techniques d'extractions chimiques (Salomons et Förstner 1980). La complexité de cette étude a entraîné un grand nombre de publications très diversifiées sur la méthode d'extraction à utiliser pour obtenir la quantité biodisponible.

Plusieurs auteurs ont été tentés de faire une relation avec les contaminants métalliques dans les sédiments et les concentrations trouvées dans les organismes vivants.

Les recherches ont surtout été consacrées au développement de techniques de lessivage chimique uniphase pour déterminer la biodisponibilité des métaux pour les organismes vivants (plantes, animaux). Les auteurs (Ray et Mac Leese 1980), préconisent une extraction modérée afin qu'elle soit la plus représentative des variations physico-chimiques pouvant intervenir dans le milieu naturel.

Nous avons regroupé dans le tableau III-2 quelques techniques d'extraction utilisées dans les études de biodisponibilité. Le tableau illustre bien la diversité des méthodes utilisées. Un protocole type ne peut être déduit, étant donné les nombreux agents chimiques d'extraction utilisés et la diversité des composés naturels.

Cela met en évidence la difficulté du choix de la méthode à utiliser. Cependant, de nombreux articles présentent l'attaque à l'acide acétique comme la mieux adaptée dans l'étude de la fraction disponible de matières en suspensions et de sédiments marins (Hirst et Nicholls en 1958, Loring et Nota (1968), Skei et Paus (1979), Davies et Roberts (1978), Webber et Beauchamp (1977). Cette procédure est d'ailleurs recommandée par une publication I.C.E.S. (Loring et Rantala 1990).

<b>Etudes</b>	<b>Techniques utilisées</b>	<b>Auteurs</b>
Séparation des phases authigènes des phases détritiques	E.D.T.A. HCl de 0,1M à 0,5M acide acétique	Goldberg et Arrhénius, 1958 Goldberg et Kortisch, 1959
Séparation des métaux lourds dans les phases carbonatées en fraction détritiques et non détritiques	acide acétique 25% à froid	Hirst et Nicholls, 1958
Extraction de la quantité de cuivre dans le sédiment représentative de la quantité absorbable par les huitres	E.D.T.A.	Tabata 1969
Extraction de la fraction biodisponible en métaux lourds dans les sédiments canadiens	acide acétique 25% à froid	Loring et Nota, 1968
Simulation des phénomènes de relargage du Cu, Zn, Pb, Cd, Ni et Cr dans les sédiments	E.D.T.A. acide acétique	Blomfield et Pruden, 1975
Extraction des quantité de Ag, Cd, Co, Cu et Zn dans le sédiment représentative de la quantité absorbable par la <i>Macoma Bathica</i>	Ethanol à 70% acetate d'ammonium M E.D.T.A./NaOH	Luoma et Jenne, 1976
Obtention de la fraction biodisponible en métaux contenus dans les sols	acide acétique	Webber, 1977
Obtention de la fraction biodisponible en cadmium dans les sols	acétate d'ammonium	John, 1977
Obtention de la fraction labile des métaux contenus dans les sols assimilables par les plantes	acétate d'ammonium acide acétique	Davies et al., 1975;1978
Obtention de la fraction labile en zinc contenue dans les sédiments assimilable par la <i>S.Plana</i>	acétate d'ammonium	Luoma et Bryan, 1979
Extraction de la fraction biodisponible des métaux lourds dans les sédiments des fjords norvégiens	acide acétique	Skei et Paus, 1979

Extraction de la fraction biodisponible des métaux traces dans les particules de la Manche	acide acétique à 25% pendant 150 h	Satham et al., 1990;1992
Extraction de la fraction biodisponible des métaux traces dans les particules en Mer Noire	acide acétique à 25% pendant 4 h température ambiante	Lewis et al., 1992

Tableau III-3: Présentation de quelques techniques d'extraction unique sur divers échantillons dans les études de biodisponibilité des métaux.

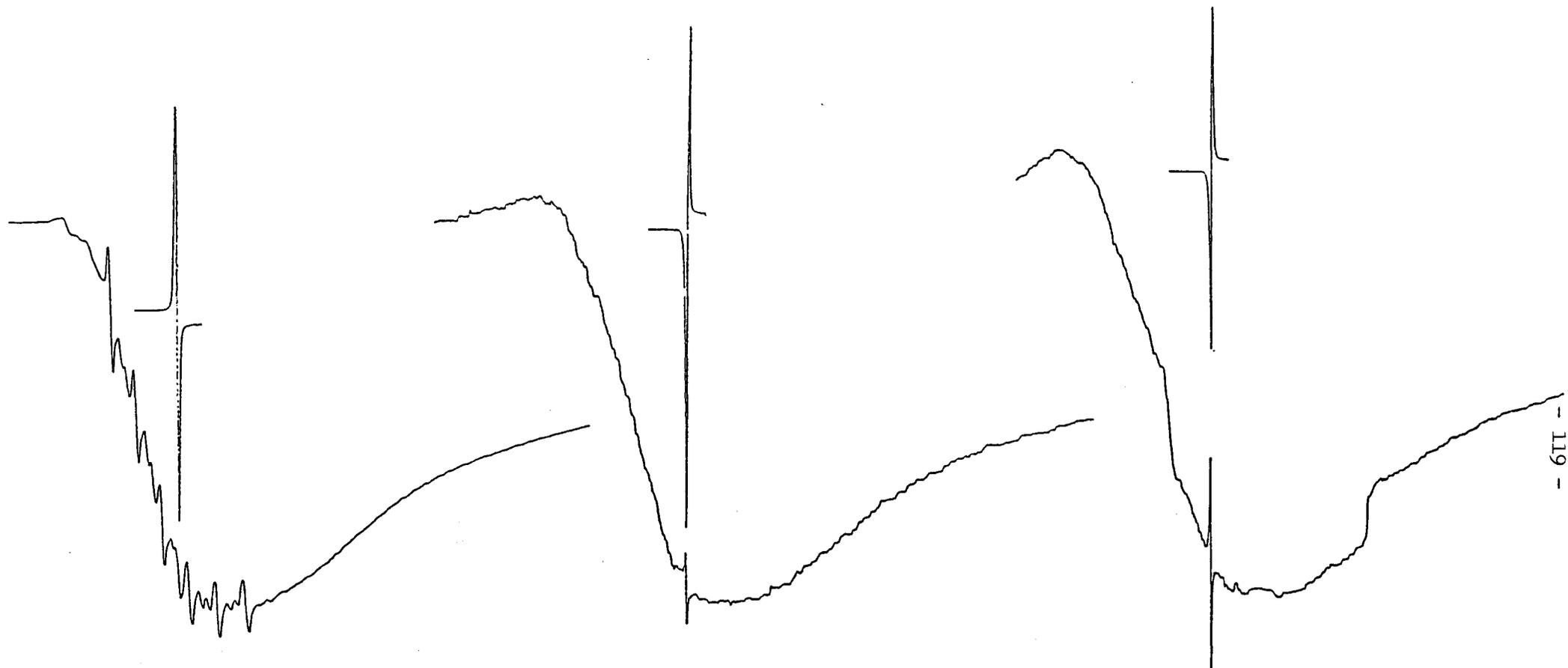
Dans le cadre du programme FLUXMANCHE, Satham et *al.* (1990,1992) a utilisé cette technique pour extraire la phase disponible des métaux traces associés aux particules en suspensions du détroit du Pas de Calais afin de calculer des flux métalliques biodisponibles transitant de la Manche à la Mer du Nord .

Loring et Nota (1968) pensent que le traitement par l'acide acétique libère les métaux présents dans les carbonates, dans les composés amorphes aisément solubles de manganèse et de fer contenus dans des positions d'échanges d'ions et faiblement attachés à la matière organique. De même, Landing et Bruland (1987) puis Lewis et Landing (1991) dans une étude sur les particules en suspensions en Mer Noire font l'hypothèse que par cette procédure, seuls les métaux liés à la phase carbonatée ainsi qu'à la partie la plus réactive des oxy-hydroxydes de manganèse sont libérés.

Cette méthode qui a l'avantage d'être simple d'utilisation, n'est pas sélective d'une phase. De plus, les quantités métalliques extraites dépendent de la température, de la concentration de l'acide et du temps de contact et il serait nécessaire de définir une norme. L'utilisation d'une méthode d'extraction plus modérée qui détruirait les carbonates et minimiserait l'attaque des oxyhydroxydes, serait préférable.

Les travaux consacrés à l'extraction des métaux contenus dans les carbonates utilisent une solution tampon d'acide acétique-acétate de sodium à pH=5 pendant 12 heures. Cette technique est d'ailleurs souvent intégrée dans des schémas d'extraction uniréactif (tableau III-3) mais aussi séquentielles. A l'origine, cette méthode a été utilisée par Grossman et Millet en 1961. Ils ont testé ce tampon sur un échantillon de sel non calcaire pendant 9 semaines et ont constaté que le carbone organique et le fer présents initialement dans l'échantillon ne sont pas attaqués.

Tessier et al.(1979) l'utilise ensuite dans une technique d'extraction séquentielle afin d'extraire les métaux associés aux phases carbonatées. Depuis plusieurs auteurs ont fait de même (Nembrini et Rapin, 1982; Dominik,1983; Kersten et Forstner,1986, Ouddane,1990)



a: spectre de l'échantillon brut

b: spectre après avoir subit l'extraction  
préconisée par Tessier

c: spectre après avoir subit l'extraction  
préconisée par Statham

Figure III-1 (a, b, c): Etude R.P.E. du sédiment après différentes attaques

Nous avons comparé cette méthode à celle utilisant une solution à 25% d'acide acétique pour le métal manganèse sur un échantillon de sédiment. On remarque que l'étude R.P.E des solides récupérés après attaque par les deux méthodes, présentée figure III-1 montre que dans tous les cas le manganèse initialement présent dans la phase carbonatée a disparu. Cependant, la quantité de manganèse extrait par l'acide acétique à 25% (voir tableau III-4 ci-dessous) est plus élevé (42%).

Ces résultats confirment les hypothèses de Loring et Nota (1968), Landing et Bruland (1987) et Lewis (1992), quant à la sélectivité moindre de la méthode à l'acide acétique (25%) pour l'attaque de la phase carbonatée. La phase oxyhydroxyde est partiellement attaquée, la quantité de manganèse libérée dépend de la température et du temps de contact.

Echantillon	Type d'attaque	[Mn] µg/l dans la phase attaquée
1	méthode Tessier acide acétique/acétate de sodium M pH=5 pendant 12 h.	58.3
2	méthode Statham acide acétique à 25% pendant 15 h.	100.3

Tableau III-3: concentrations en Mn (µg/l) obtenues avec les deux méthodes.

L'attaque est plus sélective par le tampon acide acétique/acétate de sodium à pH 5 et donc mieux adaptée à notre étude. Ce choix est renforcé:

- par la nature même des particules présentes dans le détroit du Nord pas de Calais.

- par la possibilité d'accéder aux constantes thermodynamiques grâce à l'attaque sélective de la phase carbonatée, qui nous permettent d'étudier les phénomènes d'échanges entre cette phase solide et la phase dissoute.

Martin (1993) a fixé des ions  $Mn^{2+}$  sur une argile (bentonite). L'argile dopée a ensuite été remise en solution afin d'observer l'influence du pH sur la déinsertion du métal. Martin a montré qu'en mélangeant une argile dopée en manganèse avec de la calcite, le métal passe dans la phase carbonatée. Une étude similaire a été réalisée par Davis et al. (1987) qui montre que le cadmium s'associe préférentiellement sur la calcite au détriment des argiles dans l'eau salée. On peut donc espérer qu'en présence de calcite, le manganèse et le cadmium liés aux argiles sont très faibles.

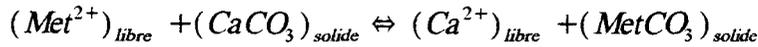
Etant donné la richesse en carbonates de notre site d'étude (côtes, falaises, sédiments) nous pensons que les métaux traces associés à la phase carbonatée représentent une partie importante de la quantité biodisponible. Selon une étude réalisée par Nolting et Eisma, la Manche est plus riche en calcium particulaire (10%) qu'en Mer du Nord (5%). Cela peut s'expliquer par les caractéristiques géologiques de la Manche.

L'étude sur le littoral menée par Delabre (1985), révèle qu'une partie importante du littoral depuis la baie de Seine jusqu'au Cap Blanc-Nez est riche en calcaire (Falaises du Pays de Caux, du Cap Gris-Nez, des côtes du Cap d'Alprech). Les falaises du Pays de Caux, du Cap Gris-Nez et Blanc-Nez influencent les eaux de la Manche sous certaines conditions météorologiques et sont soumises à d'intenses érosions qui enrichissent fortement la M.E.S. en carbonates (Delabre, 1985; Clabaut, 1988). Une étude sur la composition des sédiments en Manche a également été réalisée par Clabaut (1988). Il trouve une majorité sédimentaire litho-bioclastique qui possède entre 30 et 50% de carbonates et une phase bioclastique contenant plus de 70% de carbonates. Entre les bancs de sables se trouve le stock biogène qui est une couche de sable peu épaisse, hétérogène et très riche en carbonates. Ces sédiments sont remis en suspension par les courants de marée, fréquents dans notre site d'étude (Clabaut (1988); Dewez (1985)). La Manche orientale, mer épicontinentale, est soumise à l'action prépondérante des courants de marée, elle est donc de ce fait un site unique d'observation des processus d'érosion, de transports et de sédimentation (Dewez, 1985)).

Les côtes et les sédiments étant riches en carbonates, on peut s'attendre en raison de l'hydrodynamisme marqué de la Manche orientale, que la M.E.S. sera chargée d'une importante phase carbonatée provenant de l'érosion du littoral et de la remise en suspension des sédiments fins.

La limitation dans notre étude à l'extraction des métaux associés à la phase carbonatée nous permet, de plus, d'accéder à la détermination de constantes thermodynamiques

indispensables à la compréhension des phénomènes d'échanges entre la phase carbonatée et la phase aqueuse tel que:



$(Met^{2+}) = Mn, Cd, Zn, Pb, Cu.$

Afin de discerner les différents phénomènes impliqués dans le contrôle des métaux traces dissous (adsorption, précipitation, dissolution,...) Morse 1983, Skiker 1989, Dupont 1990, Ouddane 1990, ont défini un coefficient de distribution D :

$$D = \frac{(MetCO_3)_{solide}}{(CaCO_3)_{solide}} \times \frac{(Ca^{2+})_{libre}}{(Mn^{2+})_{libre}} = X_{MetCO_3} \times \frac{(Ca^{2+})_{libre}}{(Mn^{2+})_{libre}}$$

les parenthèses symbolisent les activités.

$X_{MetCO_3}$  = fraction molaire du métal dans la calcite.

le coefficient d'activité dans la phase solide est supposé égal à 1.

Pour le calcul de D, il faut donc connaître:

-dans la phase dissoute, la répartition des différentes espèces et leurs coefficients d'activité.

-dans la phase particulaire, la quantité de métal dans la phase carbonatée.

Notre étude comporte donc deux parties:

-la première, consacrée à l'étude de la distribution dans le temps et dans l'espace ainsi qu'à l'évaluation des flux des métaux associés à la phase carbonatée dans le détroit du Pas de Calais.

-la seconde, portant sur l'étude de la répartition des métaux entre les phases carbonatées et non carbonatées.

## **A- DISTRIBUTION ET FLUX DES METAUX ASSOCIES A LA PHASE CARBONATEE.**

### **1- Distribution spatio-temporelle des éléments particuliers liés à la phase carbonatée.**

Dans le but de mieux connaître les influences des différents phénomènes géochimiques et anthropiques sur la phase carbonatée, nous avons tracé, comme dans le cas des métaux associés à l'ensemble des phases, les profils horizontaux et verticaux des métaux associés aux carbonates.

Nous avons calculé et étudié, en surface et en fond pour chaque point de prélèvement, les valeurs moyennées sur toutes les campagnes. Les métaux Mn, Zn, Cu, Zn et Cd ont été étudiés. Les profils sont donnés figure III-2.

Ils présentent entre eux une grande similitude avec un minimum de concentrations aux points 3,4 et 5. C'est dans cette zone que la matière en suspension est la plus faiblement concentrée car elle subit l'influence des eaux océaniques peu chargées. Le point le plus représentatif est le point 5 où nous pouvons observer les minimums de concentrations. La distribution centrale aux points 3, 4 et 5 des métaux associés à la matière carbonatée subit l'influence du "fleuve central" représentatif des eaux atlantiques.

- l'étude verticale des profils au point 5 montre que les teneurs des éléments étudiés sont très voisines entre la surface et le fond. Cela indique la bonne homogénéité de la colonne d'eau centrale. Par contre, les valeurs de fond du point 4 sont nettement supérieures aux valeurs de surface, et surtout pour le Zn et le Mn. La remise en suspension des sédiments sableux de la Varne par les courants de marée provoquent un enrichissement net en carbonates ainsi qu'en certains métaux associés à celle-ci (zinc et manganèse). Cela renforce les propos énoncés dans l'introduction au sujet de la richesse des fonds sédimentaires en carbonates (Delabre 1985, Dewez 1985, Clabaut 1988).

-près des côtes, la distribution des teneurs métalliques varie fortement. Les zones côtières s'enrichissent en matières carbonatées par les remises suspension plus importantes près des côtes (faible profondeur) et par l'érosion du littoral. Le point 6

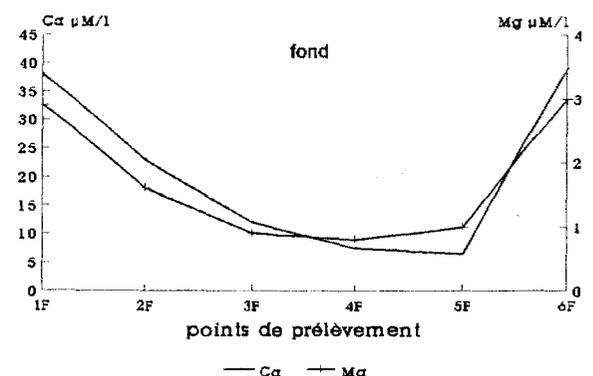
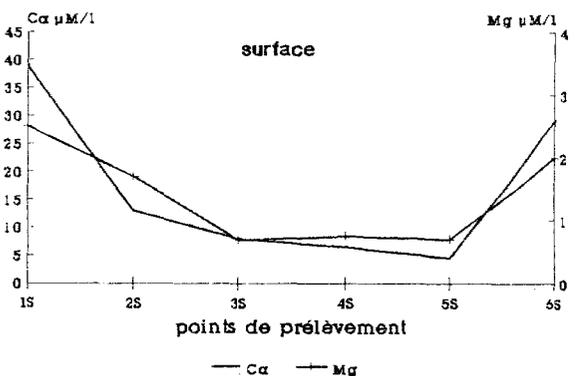
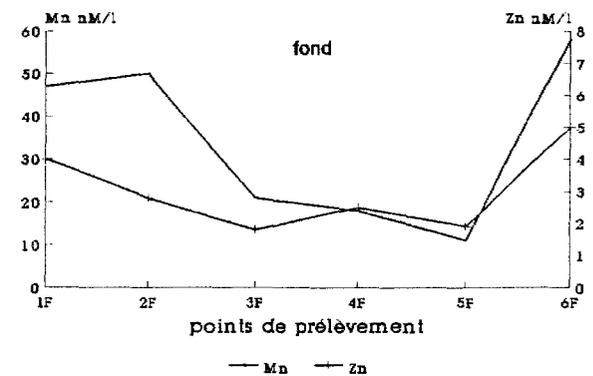
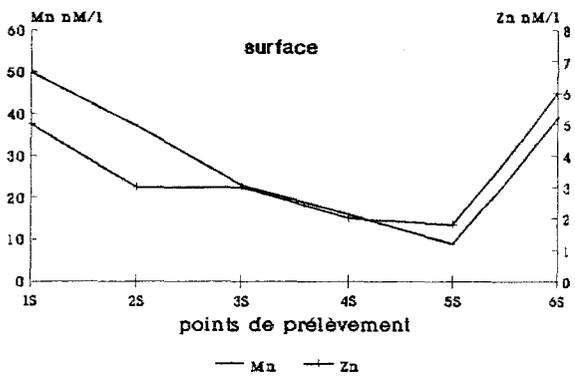
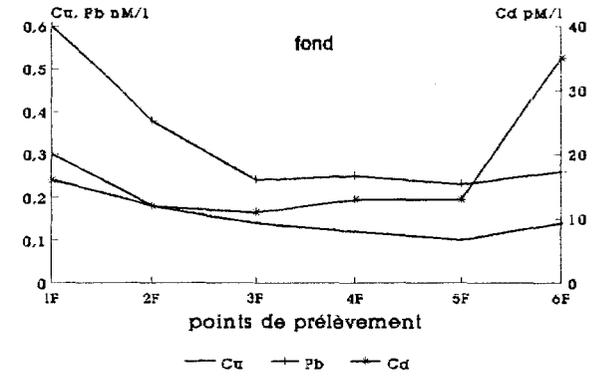
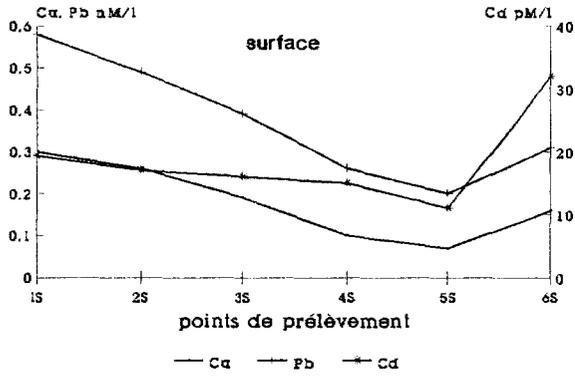


Figure III-2: Evolution des teneurs métalliques associées aux carbonates en fonction du point de prélèvement.

est très riche en calcium, magnésium, cadmium, manganèse et zinc. Ce point est représentatif du "fleuve côtier" qui est donc riche en carbonates ainsi qu'en métaux associés à cette phase.

-le gradient côte-large est très marqué pour le Ca, Mg, Cd, Mn et Zn et plus faiblement marqué pour le Cu et Pb. Nous avons comparé les gradients métalliques

obtenus lors de l'étude des profils concernant les métaux associés à la globalité de la M.E.S. avec ceux des métaux associés à la phase carbonatée. Après comparaison, les gradients métalliques n'évoluent pas dans le même sens pour tous les métaux. En effet, le gradient métallique des métaux associés à la phase carbonatée entre les points 5 et 6, est plus important que celui observé pour les métaux associés à la phase solide totale pour le manganèse, zinc et cadmium. A l'inverse, il est plus faible pour le cuivre et le plomb.

Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre la phase carbonatée et certains métaux traces liés à la phase carbonatée comme le manganèse, le zinc et le cadmium ce qui tenterait à prouver que ces métaux possèdent une affinité importante pour cette phase à la différence du plomb et du cuivre. En effet, le cuivre a d'avantage d'affinités pour la matière organique, le plomb pour sa part, s'associant préférentiellement avec les phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi qu'avec la phase résiduelle (Batley, 1989; Ouddane, 1990). L'affinité de ces différents métaux avec la phase carbonatée ainsi que les mécanismes intervenant dans les échanges phase solide/phase liquide seront étudiés dans la dernière partie de ce chapitre.

En résumé, les métaux, associés à la phase carbonatée, ont donc une distribution dans l'espace similaire à celle des métaux associés à l'ensemble de la phase solide.

- Les points 1 et 6 se distinguent des autres points par des valeurs métalliques disponibles pour l'environnement élevées.

- Les points centraux présentent de faibles valeurs et notamment le point 5 qui est représentatif des eaux océaniques.

- le gradient entre les points 5 et 6 est très important pour le manganèse, le cadmium et le zinc associés à la phase carbonatée, il est faible pour le cuivre et le plomb.

Les particules carbonatées sont acheminées par le fleuve côtier depuis la baie de Seine. Au cours de ce trajet, certains métaux traces d'origines naturelles ou anthropiques se fixent préférentiellement sur cette phase réactive. Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent, l'enrichissement subit par l'ensemble de la matière en suspension dans la zone du port de boulogne en Mn, Zn et Pb.

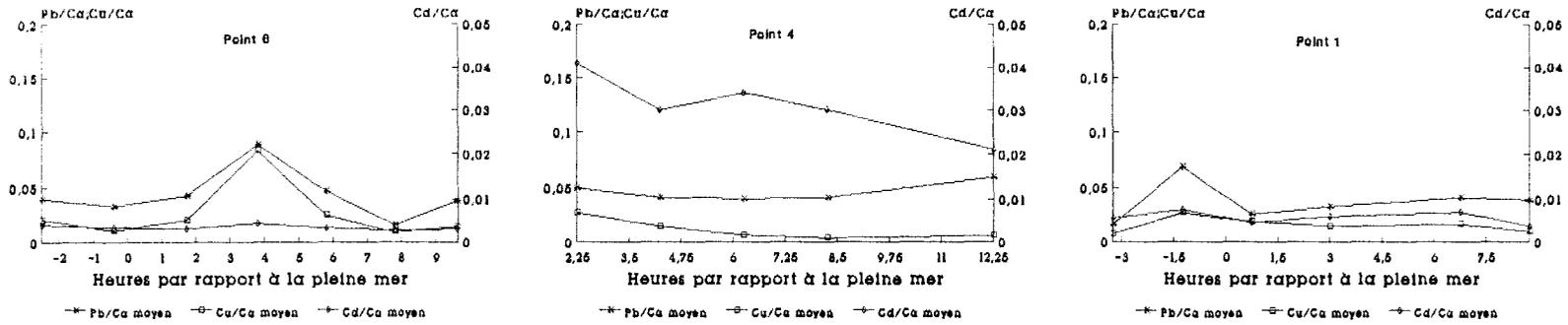


Figure III-3: évolution des teneurs métalliques liées à la phase carbonatée en fonction d'un cycle de marée.

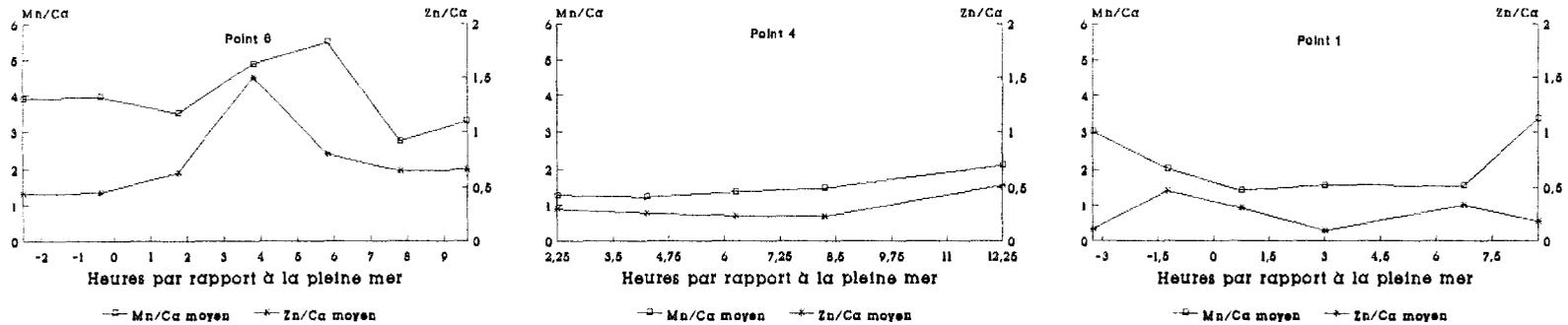


Figure III-3: Evolution des teneurs métalliques liées à la phase carbonatée en fonction d'un cycle de marée.

On peut se demander si la phase carbonatée subit aussi cette influence et si oui, dans quelle mesure et pour quel métal ? Pour définir dans quelle mesure le port de Boulogne influe sur les métaux associés aux carbonates, nous avons étudié les rapports métal/calcaium en fonction d'un cycle de marée lors de la campagne de juillet 1991.

L'étude du rapport Met/Ca en fonction d'un cycle de marée nous permettra de juger de l'enrichissement de la phase carbonatée induit par les rejets anthropiques du port de Boulogne.

Nous avons effectué une série de prélèvements au points 1 et 6 durant un cycle de marée en juillet 1991 et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus au point 4.

Le Mn, Pb, Cu, Cd et Zn particulaires carbonatés ont été étudiés. Les évolutions des teneurs métalliques sont représentées figure III-3.

Le profil du point 4 ne montre aucun enrichissement lors du cycle de marée. Bien que le profil du point 1 soit moins constant que celui du point 4, nous n'observons aucun enrichissement significatif pour l'ensemble des métaux. Par contre, le profil concernant le point 6 montre d'importantes variations du rapport Met/ Ca au cours du cycle de marée.

Un important enrichissement est observé pour la manganèse à 5,8 heures après la pleine mer. Le zinc augmente aussi considérablement dans la phase carbonatée à 3,8 heures après la pleine mer. Le plomb et le cuivre suivent la même évolution que le zinc et présentent un maximum d'enrichissement à 3,8 heures après la pleine mer. Le rapport cadmium/calcaium ne marque aucune variation au cours du cycle de marée. La différence observée dans le temps de l'apparition des maximums pour le manganèse et les autres métaux (Zn, Pb, Cu) peut s'expliquer par le fait que les sources de ces différents métaux sont différentes.

La quasi constance du rapport Ca/Al (voir chII) en fond comme en surface, nous assure que la constitution des particules varie peu au cours d'un cycle de marée. l'enrichissement des particules en Mn, Zn, Pb et Cu au point 6 apparaît donc comme un phénomène local caractéristique lié à l'activité anthropique du port de Boulogne.

La phase carbonatée semble donc être très réceptive et réactive vis à vis de certains métaux comme le Zn, Pb, Mn et Cu provenant de rejets anthropiques côtiers au cours d'un cycle de marée.

## 2- FLUX DES METAUX PARTICULAIRES DISPONIBLES POUR L'ENVIRONNEMENT.

La connaissance précise de la quantité de polluants métalliques arrivant en Mer du Nord ainsi que l'impact de ces derniers sur le site, est l'un des objectifs de ce travail. Dans ce but, nous avons quantifié et étudié dans le chapitre précédent les flux des métaux dissous et de la phase particulaire totale. L'une de nos conclusions était que la majorité des flux métalliques arrivaient en Mer du Nord majoritairement sous forme particulaire.

Comme nous l'avons expliqué dans le précédent chapitre, le flux de métal total arrivant en Mer du Nord ne représente pas la quantité effectivement assimilable par l'environnement lors de variations de processus physico-chimiques.

Certes, une estimation des flux particulaires totaux est indispensable, mais pas suffisante dans une étude d'impact de pollution métallique sur un site donné. Une quantification des flux particulaires facilement disponibles pour l'environnement, sera une meilleure estimation des flux métalliques nocifs arrivant dans le sud de la Mer du Nord. Pour cette raison, nous avons entrepris le calcul des flux particulaires disponibles pour l'environnement. Par la suite, afin d'alléger le texte, nous utiliserons pour simplifier les termes "facilement disponible pour l'environnement" le terme "disponible".

La connaissance des concentrations des métaux associés aux carbonates nous a donc permis de quantifier les flux métalliques disponibles transitant de la Manche à la Mer du Nord. Une étude précise de ces flux nécessite la connaissance des flux de M.E.S. Comme précédemment, nous avons utilisé les flux de M.E.S calculés par Dupont et al.(1991) dans ce site.

### a- Calcul des flux

Soit  $V$  la vitesse instantanée,  $S$  la concentration en matière en suspension et  $P$  la concentration particulaire disponible en un élément donné, le flux de cet élément particulaire sera donné par la formule:

$$F_{\text{disponible}} = \int \int \int V(x, y, t) * S(x, y, t) * P_{\text{disponible}}(x, y, t) * dx dz dt$$

$z$  étant la profondeur,  $x$  la longueur et  $t$  le temps.

## FLUX DES ELEMENTS (tonnes)

			Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Mg
<b>DISSOUS</b>	Automne 1	(a)	185	401	205	79	16,8		
	Automne 2	(b)	148	376	268	63	24,8		
	Annuel 1	(c)	452	1623	989	282	63,4		
<b>PARTICULAIRE carbonaté</b>	Automne 1	(a)	655	278	10	74	0,86	30,6	20220
	Automne 2	(b)	1445	185	6	72	1,5	53,1	17020
	Annuel 1	(c)	4475	864	42	300	8,64	110,0	140000
<b>PARTICULAIRE</b>	Automne 1	(a)	4708	2816	61	155	2,2	762	44841
	Automne 2	(b)	3395	1088	131	317	2,4	2306	95040
	Annuel 1	(c)	13305	6194	448	1062	12,2	4959	221184
<b>FLUX ANNUEL Diss. + part. carb.</b>			<b>4927</b>	<b>2487</b>	<b>1031</b>	<b>582</b>	<b>72,04</b>		
<b>FLUX ANNUEL Diss. + part. total</b>			<b>13757</b>	<b>7817</b>	<b>1437</b>	<b>1343</b>	<b>75,6</b>		

- (a): jours allant du 21/08/1990 au  
19/11/1990
- (b): jours allant du 20/08/1991 au  
21/11/1991
- (c): jours allant du 21/08/1990 au  
19/08/1991

Tableau III-4: Estimation des flux dissous, particuliers carbonatés et totaux transitant dans le détroit du Pas de Calais.

Comme pour les flux dissous et particulaires, l'application directe de ces formules dans le but de calculer les flux des métaux disponibles est limitée et pose de nombreux problèmes. C'est pourquoi les simplifications appliquées au calcul des flux dans le chapitre précédent ont été reprises ici. L'ensemble des démarches est indiqué dans le paragraphe précédent.

La période utilisée pour la détermination des flux de métaux traces particulaires disponibles commencent le 21 Août 1990 (jour n=°27) pour se terminer le 21 novembre 1991 (jour n=°464).

Les données concernant les métaux particulaires disponibles sont déterminés en multipliant les flux de M.E.S par la concentration des métaux dans la phase solide disponible (carbonatée).

## **b- Résultats**

Les résultats sont donnés dans le tableau III-4

Les flux des métaux disponibles ont été calculés sur trois périodes différentes.

-la première est annuelle et couvre la période du 21/08/90 au 19/08/91.

-les deux autres sont automnales et couvrent respectivement les périodes du 21/08/90 au 19/11/90 et du 21/08/91 au 19/11/91.

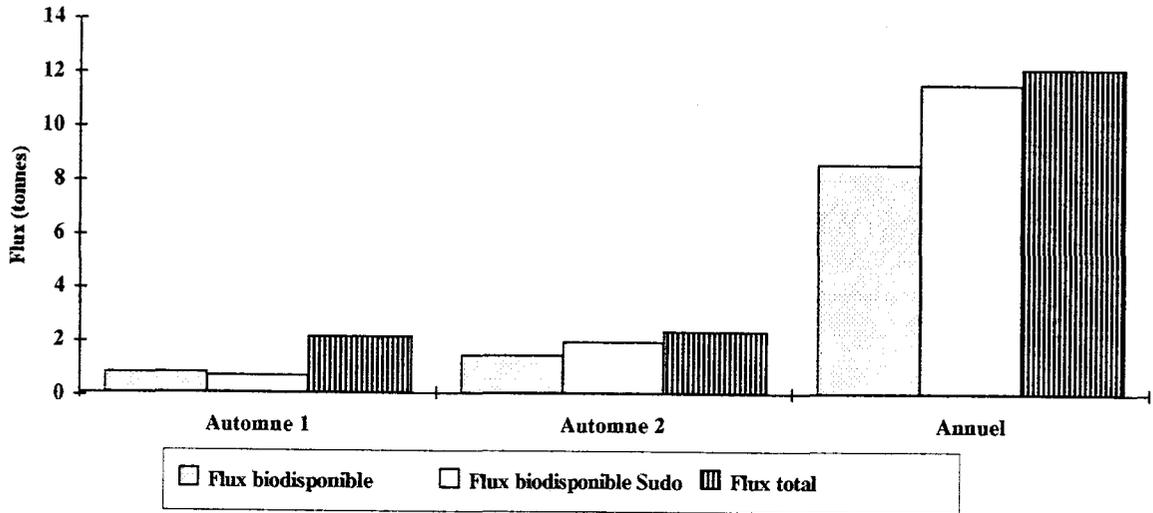
Les travaux effectués dans ce domaine dans les années antérieures sont inexistantes. Cependant, nous disposons des résultats obtenus par le laboratoire de Southampton qui a travaillé en collaboration avec nous sur le programme FLUXMANCHE. Il faut toutefois rappeler que l'étude de la fraction disponible pour ce laboratoire a été faite en utilisant comme extractant une solution d'acide acétique à 25%, ce qui entraîne un relargage légèrement plus important (voir chapitre I) des métaux.

Nous avons donc comparé nos flux disponibles et ceux obtenus par Statham sur des périodes annuelle et automnales de 1990 et 1991. Les figures III-4,5 et 6 illustrent cette étude.

Nos flux disponibles d'une part et ceux obtenus par Statham d'autre part sont du même ordre de grandeur pour la plupart des métaux (Cd, Mn, Pb et Zn) même s'ils sont légèrement supérieurs aux nôtres. Ceci n'est par contre pas le cas pour le cuivre dont le flux disponible est différent en fonction des deux études effectuées.

Donc, après comparaison, les flux disponibles de la plupart des métaux calculés sont en accord avec ceux trouvés par P.J.Statham dans le détroit du Pas de Calais.

### Flux de cadmium



### Flux de plomb

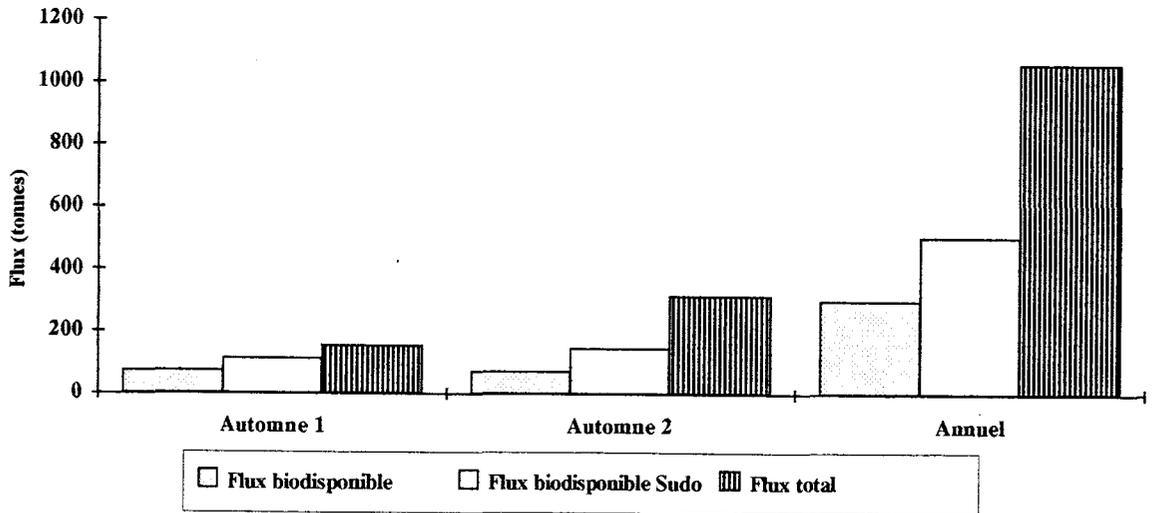


Figure III- 4: Comparaison pour Pb et Cd, des flux disponibles. (Lille et Southampton) avec les flux particuliers totaux (Lille).

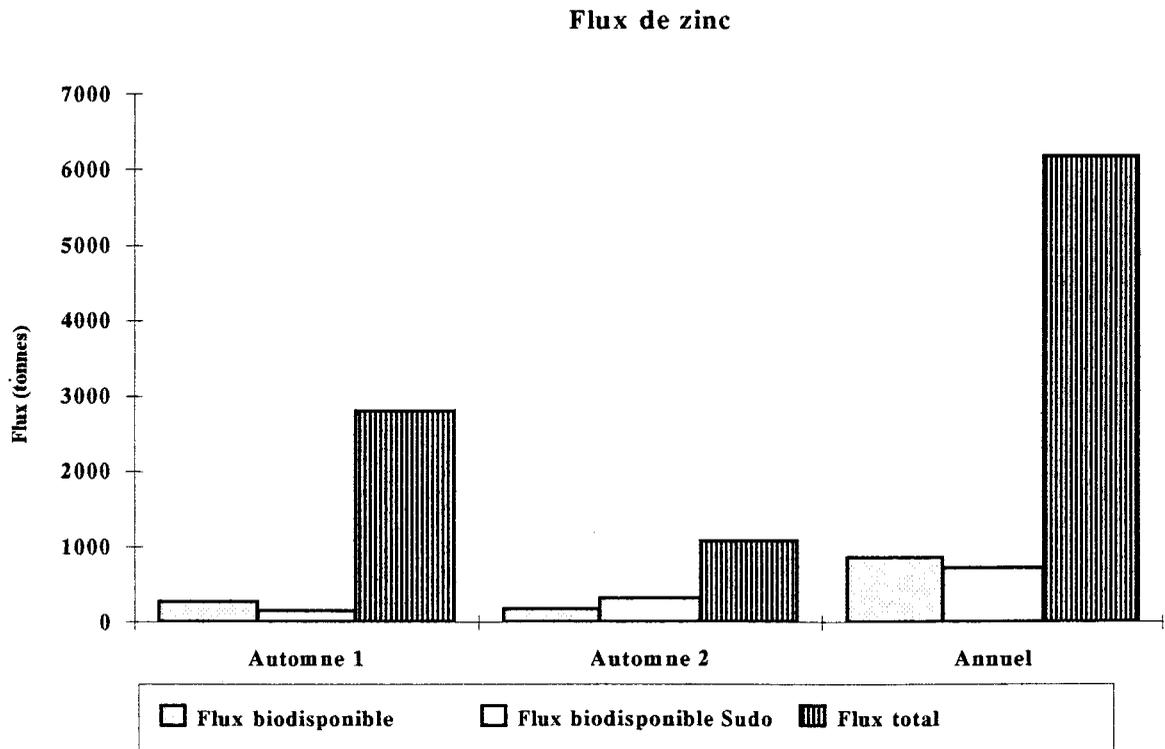
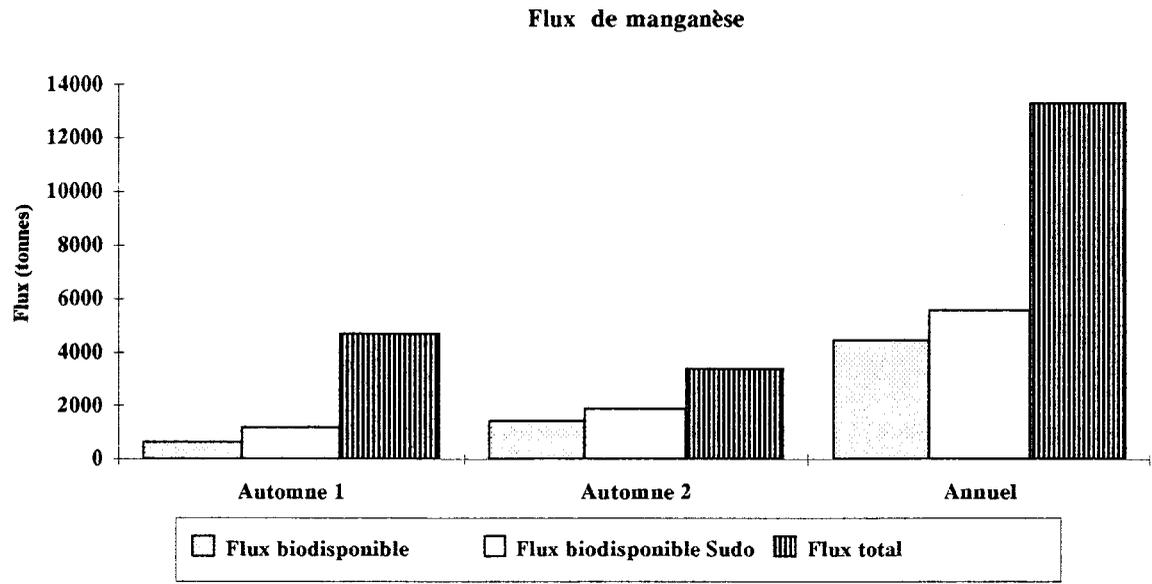


Figure III- 5: Comparaison pour Mn et Zn, des flux disponibles.(Lille et Southampton) avec les flux particuliers totaux (Lille).

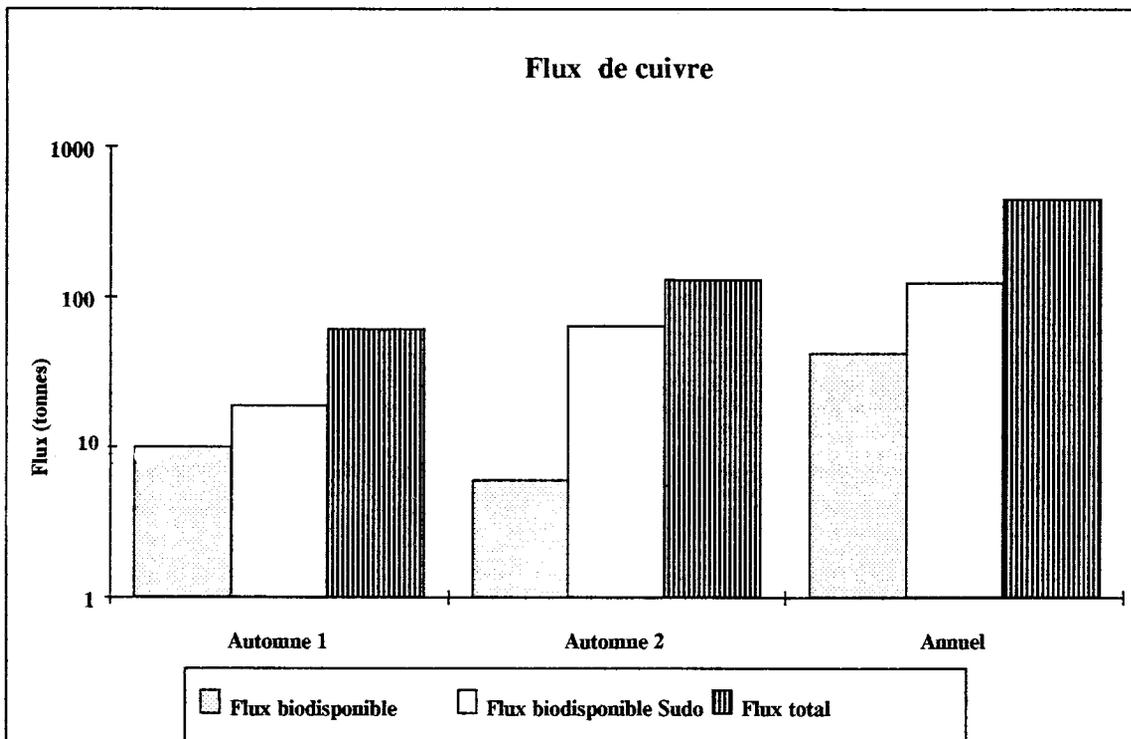


Figure III- 6: Comparaison pour Cu, des flux disponibles.(Lille et Southampton) avec les flux particulaires totaux (Lille).

Si nous comparons maintenant les flux disponibles (de Lille et de Southampton) par rapport aux flux totaux (de Lille), nous constatons que l'importance relative du flux de Cd par rapport au flux total est très importante. Le flux disponible obtenu (Lille et Southampton) est proche du flux total pour le cadmium. L'importance relative du manganèse est encore relativement importante, avec celle du plomb. Par contre, celles du zinc et du cuivre sont moins importantes.

Dans notre étude, nous disposons des quantités de flux particuliers totaux et disponibles, il est donc possible de connaître précisément l'importance relative des flux disponibles par rapport aux flux particuliers totaux. Les résultats sont indiqués figure III-7.

Le flux de cadmium disponible représente 70% du flux total particulaire, celui du manganèse 33%, du plomb 28%, du zinc 14% et du cuivre 9%. La phase disponible représente une partie importante du flux total notamment pour le cadmium, le manganèse et le plomb. Elle est moindre pour le zinc et le cuivre.

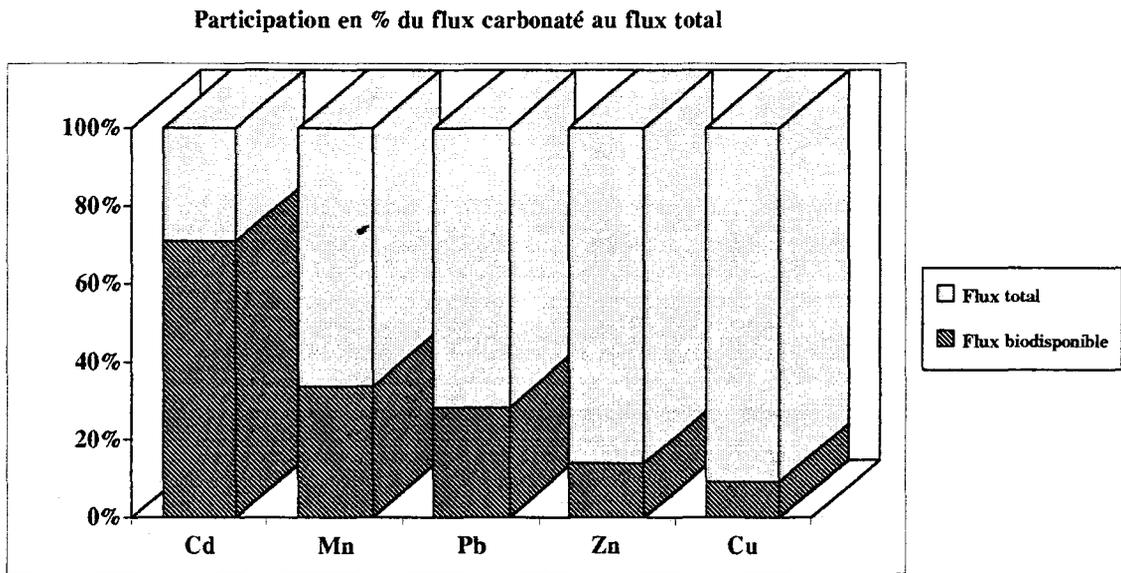


Figure III-7: Participation des flux disponibles au flux particulaire global.

### c- Variation inter et intra-annuelle des flux

Les flux disponibles sont calculés de la même manière que les flux dissous et particulaires sur une base journalière. Nous avons donc observé leurs variations sur la période allant du 15 août 1990 jusqu'au 20 décembre 1991. Nous avons tout d'abord observé la variation des flux métalliques disponibles tout au long de l'année, puis la période d'étude étant de 15 mois, nous avons pu comparer les deux saisons automnales de 1990 et 1991.

#### c1 -variation intra-annuelle

Les facteurs intervenants dans les variations des flux particulaires disponibles sont les concentrations métalliques disponibles d'une part et comme pour les flux particulaires totaux, le flux de M.E.S. d'autre part. L'étude faite sur la variation des flux dissous et particulaires totaux avaient démontré la forte influence des conditions météorologiques sur une grande partie du profil avec cependant quelques contaminations métalliques pendant certaines périodes. En ce qui concerne les flux disponibles, la spéciation de la phase carbonatée pour les campagnes de septembre et de mars n'ont pas été réalisées. Les contaminations observées sur les profils des flux totaux ne seront donc pas observables dans cette étude

L'observation générale des profils des flux des métaux disponibles. révèle naturellement de grandes similitudes avec profils des flux particuliers totaux.

Pour cette raison, nous avons mis les profils en annexe II. Ils subissent les mêmes influences météorologiques notamment pour la période de novembre 1991 où nous observons d'importants flux négatifs engendrés par de forts vents de direction nord-est; sud-ouest. De même, durant la période du 15 janvier, nous observons d'importantes fluctuations positives pour le cadmium et le manganèse. Elles sont moins importantes pour le zinc et le plomb. Ces fluctuations sont engendrées par un important flux positif de M.E.S. observé pendant cette période, accompagné du plus, par une forte augmentation des teneurs métalliques disponibles en cadmium, manganèse et dans une moindre mesure en cuivre.

Les nombreuses perturbations observées (contaminations métalliques, conditions météorologiques) sur les profils nous incitent à prendre des précautions quant à l'extrapolation des flux disponibles à des temps plus longs. Tout comme pour les métaux totaux, l'étude des concentrations disponibles ont été réalisées sur 15 mois. Ce qui nous permet de comparer les deux périodes automnales de 1990 et 1991 pour les métaux disponibles. et

### c2- variation inter-annuelle

Les flux des éléments disponibles. sont représentés sur la figure III-8.

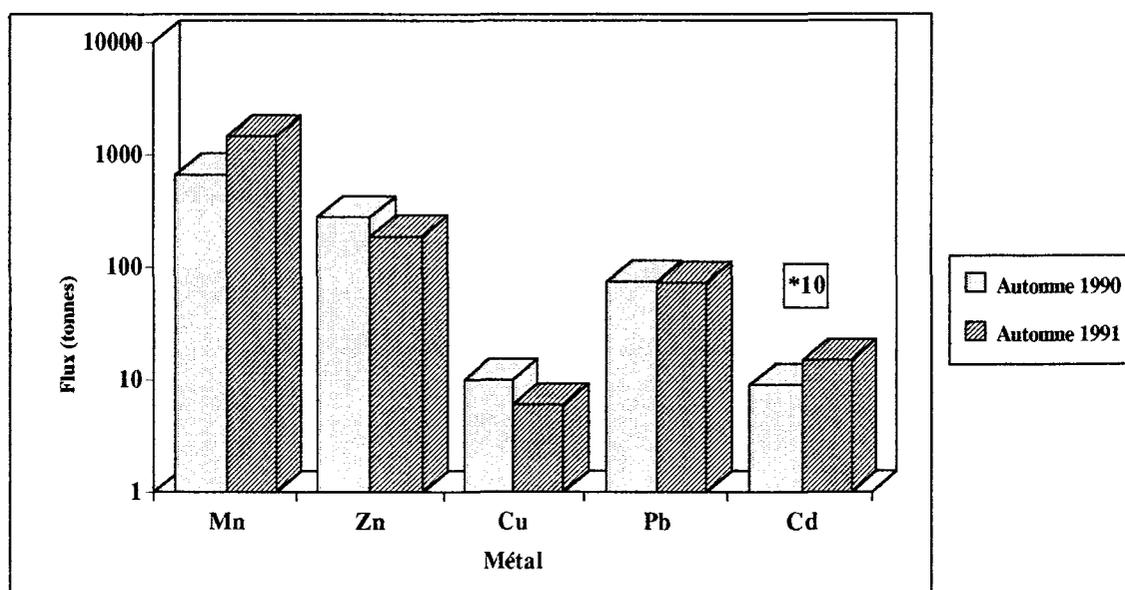


Figure III-8: Comparaison des flux particuliers disponibles pour deux automnes consécutifs.

Les variations entre les deux saisons en ce qui concerne les flux sont faibles. Le flux de manganèse et de cadmium sont sensiblement plus importants pour l'automne 1991 alors que ceux de zinc et cuivre sont plus faibles pour ce même automne. Le flux du plomb est pratiquement identique pour les deux périodes. Les légères différences observées sont dues en partie à des changements de concentration dans la phase particulaire carbonatée car nous n'observons pratiquement aucune variation dans le flux de MES d'un automne à l'autre (voir chapitre précédent).

Cependant, nous pensons qu'elles sont engendrées pour la majorité par l'accumulation de petites erreurs dues aux prélèvements et aux mesures. Nous avons estimés les variations en % des flux disponibles entre les deux automnes et nous les avons comparées aux erreurs engendrées par le protocole de prélèvement et d'analyse pour chaque métal. Ces pourcentages ont été calculés à partir des résultats d'analyses obtenus pour la phase carbonatée avec les sédiments standards canadiens (voir chapitre I). Les valeurs observées sont du même ordre de grandeur. La comparaison entre ces pourcentages nous permet de conclure que les deux périodes automnales de 1990 et 1991 subissent un transit équivalent de métaux disponibles.

Une extrapolation des flux particuliers disponibles peut alors, comme avec les flux dissous et particuliers totaux et avec beaucoup de prudence, être envisagée pour des périodes ultérieures à notre période d'étude (1990-1991).

#### **d- Comparaison des flux métalliques disponibles transitant dans le détroit du Pas de Calais avec les apports à la Mer du Nord**

Nous avons, dans le chapitre précédent, estimé en pourcentage la contribution des flux totaux (dissous et particuliers) aux flux de métaux globaux arrivant dans le sud de la Mer du Nord. Ces derniers proviennent soit de sources ponctuelles (rivières, décharges, dragages), soit de sources non ponctuelles (apports atmosphériques). Nous avons, dans le chapitre précédent, donné une description détaillée des différentes sources de pollutions métalliques arrivant en Mer du Nord. Nous avons conclu que les flux provenant du détroit étaient significatifs et qu'ils contribuaient à la pollution de la Mer du Nord. Toutefois, leur contribution était, comparée aux autres apports, moins importante.

Nous avons effectué la même étude avec les flux disponibles afin d'estimer en pourcentage la contribution des flux disponibles (dissous+disponibles particuliers) aux flux totaux des métaux arrivant en Mer du Nord. Nous avons pris comme support pour

Apports à la Mer du Nord selon les rapports scientifiques ATMOS 4-1 et ATMOS 4-4 (1984)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux biodisponible transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	123	110-900	133	75	300-1200	72	6 à 24
Cu	1600	1400-13500	2300	2080	7400-19500	1031	5 à 14
Pb	2400	3600-13000	2200	4200	12400-21800	582	3 à 5
Zn	16500	7200-77500	5700	7400	36800-107100	2487	3 à 7

Apports à la Mer du Nord selon Kersten (1989)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux biodisponible transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	46-52	14-380	40	< 20	123-472	72	15 à 58
Cu	1290-1330	380-1600	< 400	< 1000	3000-4500	1031	23 à 35
Pb	920-980	1530-6400	< 165	< 2000	4600-10000	582	5 à 13
Zn	7360-7370	3900-12000	< 1220	< 8000	20000-28000	2487	9 à 13

Apports à la Mer du Nord selon Van Aalst (1982 et 1983)					Nos résultats détroit du Pas-de-Calais	% de flux biodisponible transitant par le détroit par rapport au flux total	
Métal	rivières	atmosphère	apports directs	dragages	Total (t/an)	(t/an)	
Cd	230	110-430	-	-	340-660	72	11 à 21
Cu	1600	1400-10000	-	-	3000-11600	1031	9 à 35
Pb	2400	3600-13000	-	-	6000-15400	582	4 à 10
Zn	17000	7200-58000	-	-	24200-75000	2487	3 à 10

Tableau III-9: Comparaison des flux des métaux dissous et particuliers disponibles dans le détroit du Pas de Calais.

la comparaison les mêmes références utilisées dans l'étude précédente (Van Aalst 1982, 1983; ATMOS 4-1,4-4, 1984; Kersten, 1989) pour le Pb, Cu, Zn et Cd. Le tableau III-9 indique les résultats.

L'étude générale des résultats indique que les pourcentages des flux disponibles transitants par la Manche restent significatifs. Deux groupes de métaux se distinguent:

- Le cadmium et le cuivre qui représentent respectivement 6 à 58% et 5 à 35% des apports globaux.

- Le plomb et le zinc qui représentent respectivement 3 à 13% des apports globaux.

Le flux disponible de cadmium est presque aussi important que le flux total de cadmium arrivant en Manche. Il peut participer jusqu'à 58% au flux global arrivant en Mer du Nord. Le flux total de cadmium participait au maximum pour 61%. Cela s'explique tout d'abord par le fait que le cadmium arrive majoritairement en Mer du Nord sous forme dissoute et que cette donnée reste constante dans l'estimation du flux disponible global. Ensuite, le flux de cadmium disponible représente 41% du flux total particulière, la phase carbonatée fixant une partie importante du cadmium. La participation du flux disponible du cuivre à la pollution de la Mer du Nord, tout comme celui du cadmium, est important. Il peut participer jusqu'à 35% de la pollution globale arrivant en Mer du Nord. La quantité de flux disponible en cuivre est assez faible, et ne représente que 7% du flux particulière total. La forte participation est surtout expliquée par le fait que, comme pour le cadmium, le flux de cuivre arrive majoritairement sous forme dissoute et que cette donnée reste constante.

La participation du flux disponible du plomb et du zinc est assez faible mais reste toujours significative. Elle peut atteindre à son maximum 13% pour ces deux métaux. Une des raisons de ce faible pourcentage est du au fait que le flux global pour ces deux métaux est essentiellement sous forme particulière. Pour le plomb, le flux particulière disponible représente toutefois 22% du flux particulière total. Cependant, le faible pourcentage de participation à la pollution de la Mer du Nord est due au fait que l'apport principal est atmosphérique.

Le faible pourcentage observé pour le zinc s'explique par le fait que le flux disponible ne représente que 14% du flux particulière total. De plus, le zinc est apporté en très grandes quantités par les fleuves, l'atmosphère, ce qui minimise le flux de zinc disponible provenant de la Manche.

En résumé, pour les flux de cuivre et de cadmium, les apports sont sensiblement les mêmes pour les flux disponibles et totaux. Pour les flux de zinc et de plomb, ils sont moins importants mais restent tout aussi significatifs en ce qui concerne les apports en polluants métalliques à la Mer du Nord.

#### **e- Partition des flux de métaux disponibles entre la phase dissoute et carbonatée**

Nous connaissons l'importance de connaître la forme sous laquelle se trouve un flux métallique dans le comportement et le devenir des métaux (voir chapitre II).

Dans ce but, nous avons voulu connaître les caractéristiques des flux disponibles entrant dans le sud de la Mer du Nord. Cette étude est d'autant plus utile que le métal associé à la M.E.S. est par définition, beaucoup plus susceptible d'être influencé par des processus internes tels que la précipitation, l'adsorption, la désorption, que le métal non disponible. Les métaux dissous et associés à la phase disponible seront soumis à un milieu très perturbé dans le sud de la Mer du Nord et la répartition sera susceptible d'être perturbée. Dans ce but, nous avons étudié l'importance relative entre les flux de métaux dissous et disponibles particulaires.

Les résultats sont présentés figure III-9.

Deux classes de métaux apparaissent:

-La première constituée par les métaux Cd, Cu et Zn dont le flux principal est représenté par la phase dissoute. L'importance relative est Cd>Cu>Zn .

-La seconde est constituée par les métaux Mn et Pb dont le flux principal est représenté par la phase particulaire disponible. L'importance relative du flux particulaire disponible est Mn>Pb.

Ces indices, déjà cités dans la chapitre précédent, sont en fait assimilables à des valeurs de constantes de partition qui sont données par la formule:

$$K_d = \frac{(\text{Met})_{\text{part.}}}{(\text{Met})_{\text{diss.}}}$$

(Met) = concentration du métal étudié

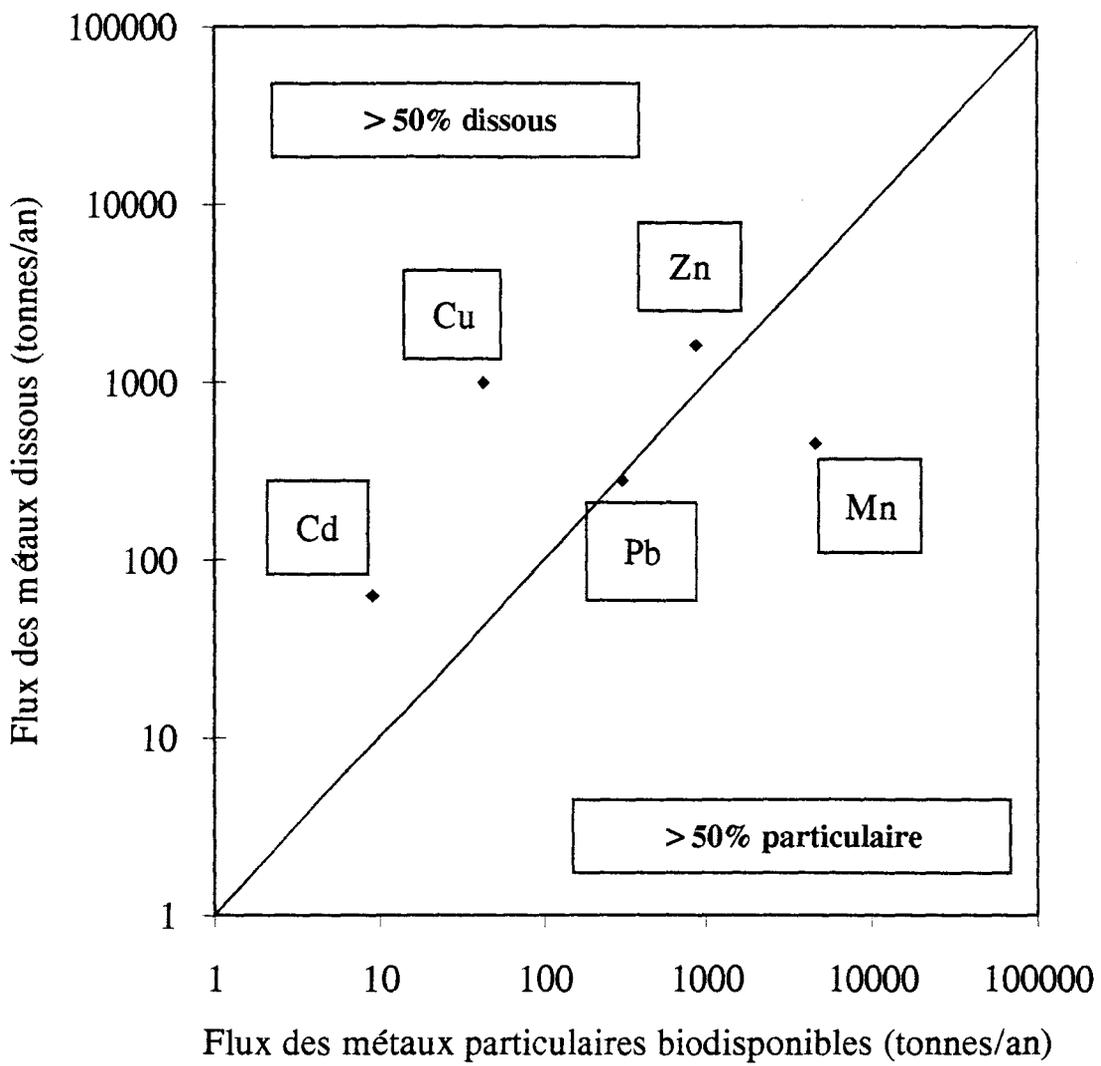


Figure III-10: Partition entre flux de métaux dissous et particulaires disponibles.

Ce coefficient traduit l'affinité relative du métal étudié pour l'ensemble des phases particulières. A la différence de l'étude faite dans le chapitre II, la phase solide est représentée par la phase carbonatée.

En étudiant le rapport du flux métallique disponible d'un métal X sur le flux dissous du même métal, nous obtenons uniquement une information sur la partition du métal entre la phase dissoute et carbonatée. Il s'agit d'une pseudo- constante, elle ne permet pas de discerner les différents phénomènes impliqués dans le contrôle des métaux dissous (adsorption, désorption, précipitation, dissolution, ...) (Ouddane, 1990).

Afin de mieux comprendre les mécanismes gouvernant les échanges metal-phase carbonatée, nous avons entrepris l'étude des coefficients de distribution pour le Mn, Zn, Pb, Cu et Cd.

## **B- Distribution des métaux entre la phase dissoute et carbonatée**

Les minéraux jouent un rôle important dans la régulation des métaux dissous dans les sols, les rivières, les océans (Jenne 1968 et 1977; Turekian 1977, Luoma et Davis 1983). Dans le milieu naturel, les concentrations des métaux dissous sont en général bien en dessous des concentrations nécessaires pour atteindre des phases solides pures par précipitation, et les processus d'adsorption et d'absorption sont alors fréquents (Morel 1983, Drever 1982). Beaucoup d'études se sont dirigées sur l'adsorption des métaux sur les phases hydroxydes et les argiles, ces phases étant considérées comme les plus adsorbantes dans le milieu naturel (Jenne, 1968). De nombreux modèles ont d'ailleurs été présentés pour décrire les caractéristiques physiques et chimiques des processus se produisant aux interfaces eau/oxydes (Hayes et Leckie 1986, Shindler 1981). Les carbonates ont aussi un rôle majeur dans l'environnement marin (sédiments, particules en suspension) et des études sur les capacités d'adsorption et d'absorption ont été publiées.

Depuis ces vingt dernières années, des recherches actives ont été menées sur la géochimie des carbonates aussi bien sur des phases pures synthétisées en laboratoire que sur des carbonates naturels (Reeder, 1983; Morse, 1983; Veizer, 1983; etc...). Contrairement à Stumm (1987) qui signale que le carbonate de calcium est une phase qui engendre peu de phénomènes de coprécipitation ou d'absorption avec les métaux traces tels que le Zn, le Pb, le Cu et le Cd, la réactivité des carbonates a été mise en évidence notamment vis à vis des métaux traces comme le Mn (McBride 1979, Wartel et al 1991, Franklin et Morse 1983, Ouddane 1990), le Cd (Davis et al. 1987, Lorens 1981, Kozar et al. 1992), le Zn (Dardenne 1967), le Pb (Kozar et al. 1992).

Davis et Fuller en 1987 ont montré que les phénomènes d'adsorption et d'absorption du  $Cd^{2+}$  sur la calcite est le processus dominant, alors que l'adsorption sur les hydroxydes également présents dans les échantillons étudiés est faible. De même, Martin (1992) constate qu'en présence de carbonates, le manganèse associé aux argiles se désorbe pour se fixer à la surface des carbonates.

Les propriétés adsorbantes des carbonates varient avec la structure cristallographique. On distingue :

- trois types de carbonates de calcium:
  - la calcite à structure rhomboédrique
  - l'aragonite à structure orthorhombique

- la vatérite à structure hexagonale
- et un type de carbonate mixte de calcium et de magnésium:
  - la dolomite à structure rhomboédrique

qui représentent 90% des carbonates. La calcite et l'aragonite sont les structures les plus rencontrées dans les sédiments récents. La dolomite se trouve surtout dans les sédiments anciens. Par contre la vatérite est très rare dans le milieu naturel.

Parmi les carbonates autres que ceux de calcium il existe sous la structure de type calcite, la magnésite  $MgCO_3$ , la rhodocrosite  $MnCO_3$ , l'otavite  $CdCO_3$ , la smithsonite  $ZnCO_3$ , la sphaerocobaltite  $CoCO_3$ , la gaspérite  $NiCO_3$ , etc.... Dans les structures de type aragonite, on trouve surtout les carbonates de strontium et de baryum. Ces phases pures ne représentent pas réellement ce que l'on rencontre dans le milieu naturel. Ce sont en général des phases intermédiaires. En effet, la structure rhomboédrique (calcite) forme beaucoup de solutions solides avec les métaux traces et le magnésium. Selon Reeder (1983), cette propriété dépend de la taille des ions. En effet, la calcite incorpore, à différentes concentrations, plus facilement des petits cations comme le  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  alors que l'aragonite accepte des ions plus gros ( $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ , ...).

La solution solide de  $MgCO_3 - CaCO_3$  est l'une des plus importantes et a été très étudiée dans le milieu naturel. Chave (1954) divise les calcites magnésiennes en deux catégories : les "LMC" (Low Mg Calcites) qui contiennent une quantité inférieure à 4% en moles de  $MgCO_3$ , et les "HMC" (High Mg Calcite) qui contiennent entre 4 et 30% en moles de  $MgCO_3$  dans la structure de la calcite. La catégorie HMC est divisée, par Milliman (1974), en deux groupes : les "iHMC" (intermédiaire Mg Calcite) qui contiennent de 4 à 12% en moles de  $MgCO_3$  et les "hHMC" (high Mg Calcite) contenant 12 à 28% en moles de  $MgCO_3$ . En général, dans le milieu marin, les calcites magnésiennes appartiennent à la catégorie "iHMC" excepté dans les zones très profondes où l'on trouve d'avantage de formes "LMC" (Veizer, 1983). Selon Berner (1975b) et Mackenzie et Bischoff (1983), les calcites magnésiennes marines contiennent entre 2 et 8% de  $MgCO_3$ . Althoff (1977) donne pour les calcites magnésiennes biogéniques une concentration moyenne de 10% de  $MgCO_3$ . Cette composition peut être différente dans le squelette de certains organismes marins. Mackenzie et al (1983) donnent des valeurs de 7 à 29% pour les algues calcaires.

Ce pourcentage a été trouvé inférieur pour les coccolithes de la craie le long du littoral Nord-Pas de Calais, ( $6\% \pm 2\%$ ). La connaissance de l'évolution du magnésium lié aux carbonates (libéré à  $pH=5$ ) devrait apporter des renseignements quant à la nature et l'origine des fractions calcaires.

### 1- Etude de la fraction molaire du magnésium dans la phase carbonatée des particules en suspension.

Alors que le calcium est majoritairement à l'état de carbonates, seule une fraction du magnésium est libérable à pH=5. Nous avons reporté dans les figures III-11(a,b,c,d) les teneurs en calcium et en magnésium en surface et en fond pour les radiales réalisées les 8 novembre 1990, 12 janvier 1991, 14 mai 1991, 11 et 12 juillet 1991, 31 juillet 1991 et 21 novembre 1991. Les mêmes résultats sont présentés en trois dimensions figure III-12 (a,b,c,d). Les teneurs en ces deux métaux sont plus élevées aux points 1 et 6 (comme pour la M.E.S.) avec un maximum au mois de mai. Les observations sont en accord avec les résultats de Lafite et al. (1992) tirés d'une étude, par microscopie électronique à balayage, des particules en suspension, figures III-3 (a,b) .

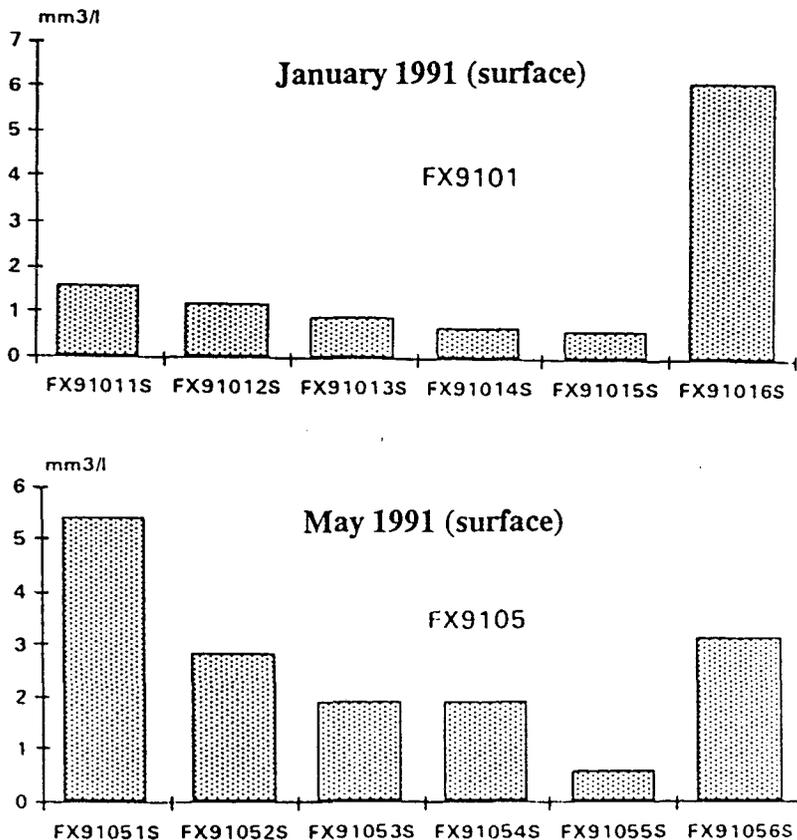


Figure III-10: Distribution des coccolithes de la craie.

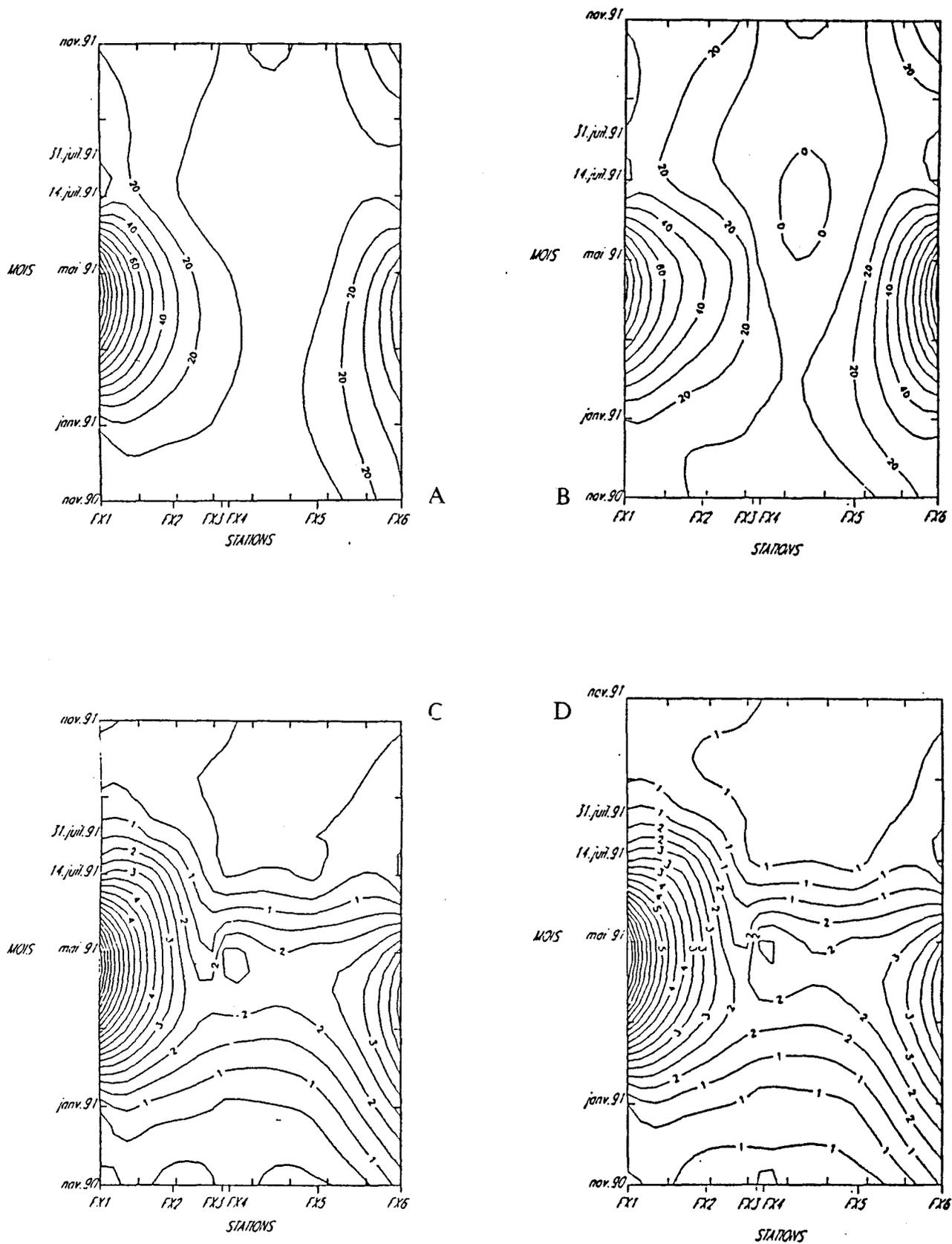


Figure III-11: Teneurs en surface et en fond en calcium et magnésium en  $\mu\text{moles/l}$ .

(A): calcium en surface; (B): calcium en fond

(C): magnésium en surface; (D): magnésium en fond

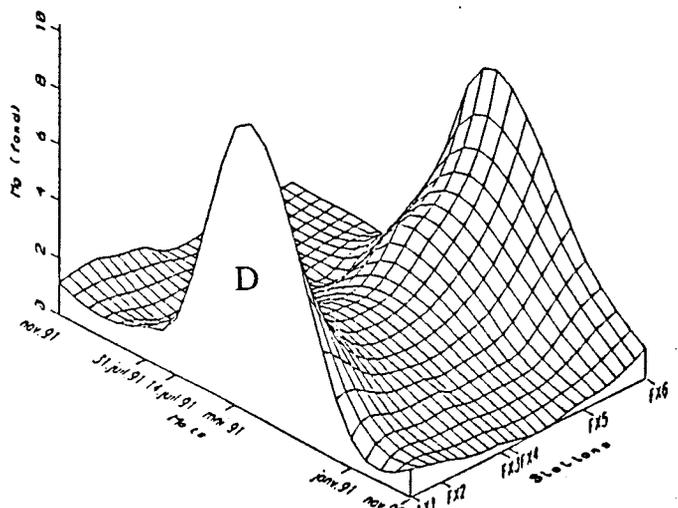
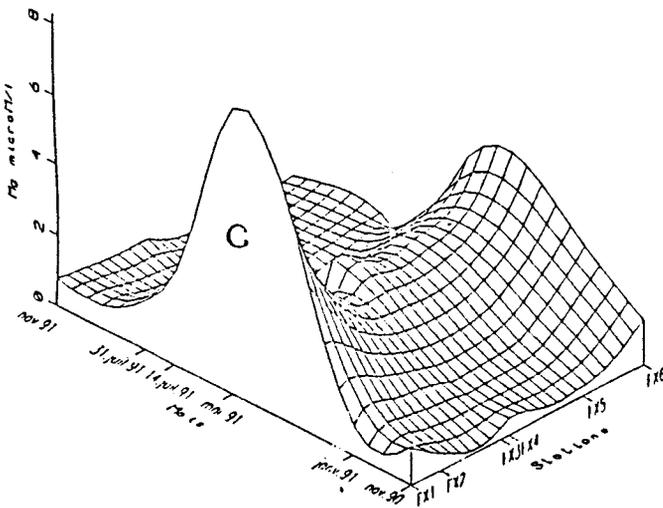
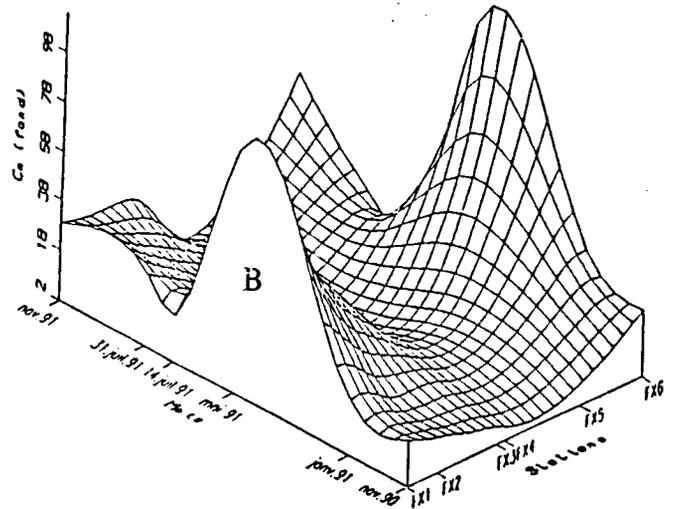
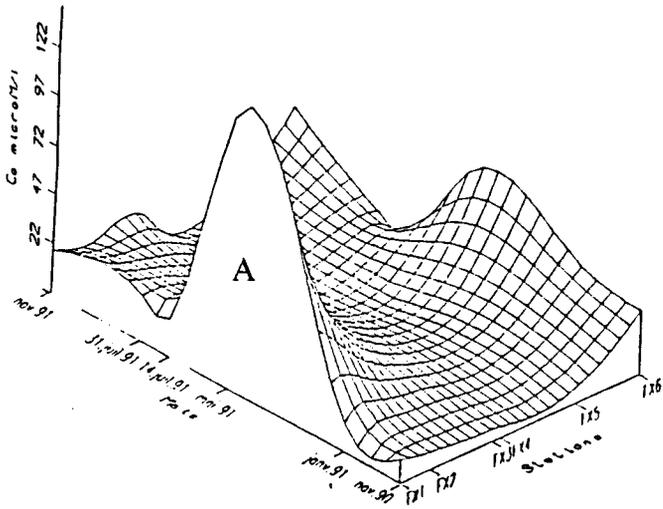


Figure III-12: Teneurs en surface et en fond des teneurs en calcium et magnésium en 3 dimensions en  $\mu\text{moles/l}$ .  
(A): calcium en surface; (B) calcium en fond  
(C): magnésium en surface; (D) magnésium en fond

On observe également lors de la radiale de mai 1991 une augmentation de la concentration en magnésium aux points 3 et 4. Afin de s'affranchir de la teneur en M.E.S., nous avons reporté dans les figures III-13 (a,b) les fractions molaires  $Mg/(Mg+Ca)$  dans la phase carbonatée en deux dimensions et figure III-14 (a,b) ces mêmes résultats en trois dimensions.

On observe des valeurs plus élevées:

- au mois de mai pour les stations 4 et 5
- en mi-juillet près des côtes anglaises
- fin-juillet au point 5
- au mois de novembre 90 à la station 4.

Ces observations peuvent être rapprochées de celles de Lafite et al (1992) et de Brunet (1994) qui constatent une augmentation de la biomasse en mai pour les stations 2 à 5, augmentation caractérisée par une élévation de la teneur en chlorophylle "a" et une perte de poids plus importante lors du chauffage de la MES à 550°C (dégradation de la matière organique). Une poussée algale au niveau de la station 4 près du banc du Varne est aussi mise en évidence (Brunet, 1994). L'augmentation des teneurs en magnésium en juillet près des côtes anglaises peut s'expliquer par les conclusions de Brunet qui signale un bloom unique et annuel, plus tardif près des côtes anglaises. Le pic visible le 31 juillet 1991 au point 5 correspond au début de la deuxième poussée algale d'ailleurs confirmée par la perte de poids importante après dégradation de la matière organique par chauffage des matières en suspension (Dupont 1993). Le maximum observé en novembre 1990 ne peut être attribué à un phénomène phytoplanctonique par manque de données bibliographiques. On n'observe pas de phénomènes notables au point 6, la fraction molaire du magnésium étant nivelée par les coccolithes de la craie provenant des falaises.

L'ensemble de ces constatations montre une corrélation étroite entre l'évolution du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  et les communautés phytoplanctoniques. L'augmentation des teneurs en magnésium ne peut provenir uniquement de la chlorophylle (formule donnée figure III-15) qui pourrait libérer l'ion  $Mg^{2+}$  à  $pH=5$ .

En effet, il est connu que la chlorophylle "a" se dégrade très facilement, en milieu acide par perte de l'atome de magnésium et d'une chaîne phytol, en phéopigments (phéophytine ou phéophorbide) selon les schémas résumés par Yentsch (1967) :

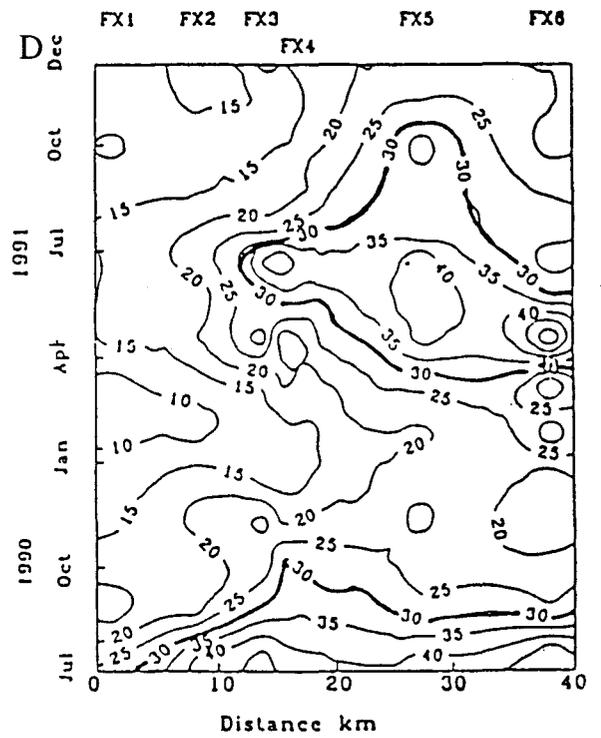
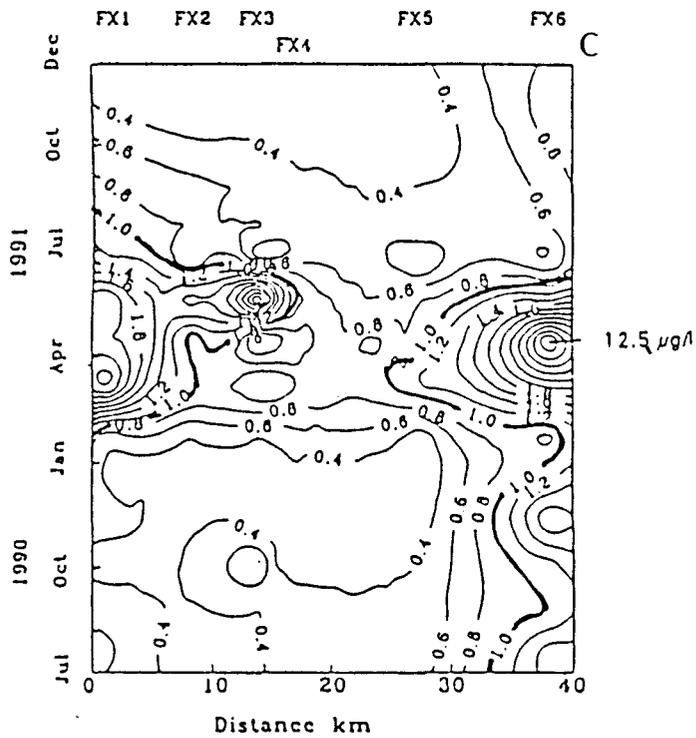
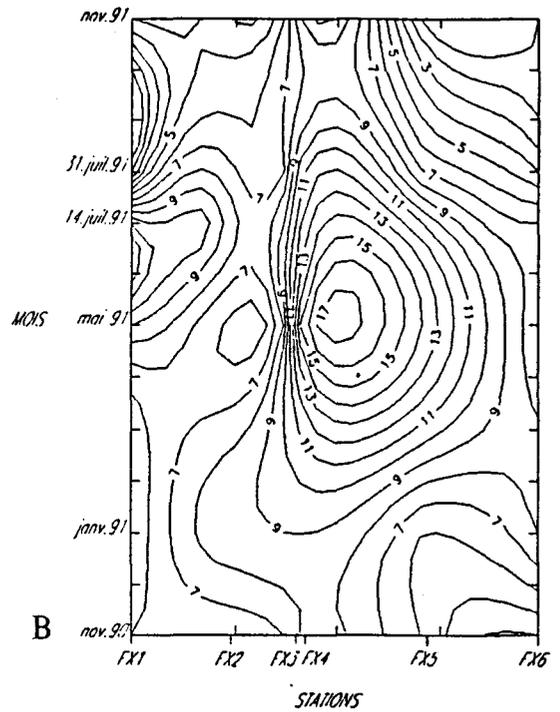
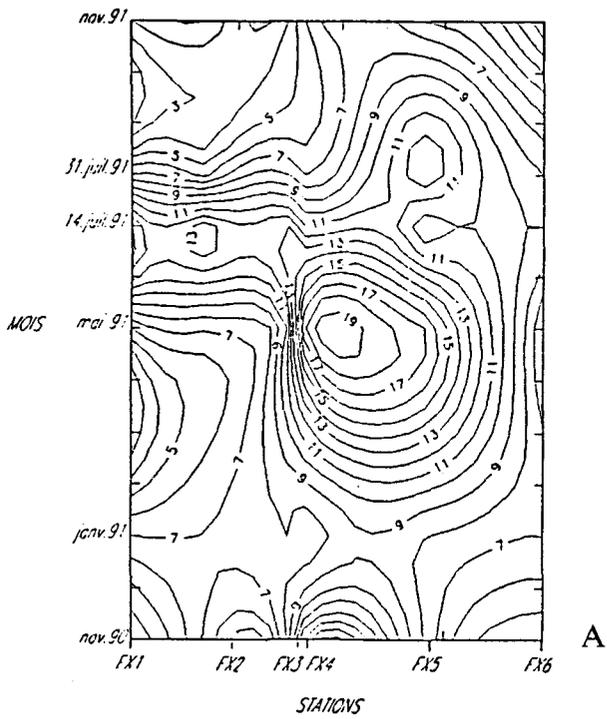
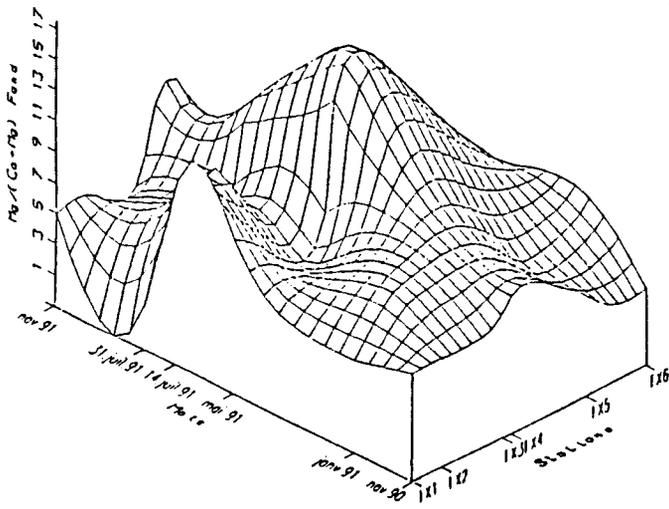
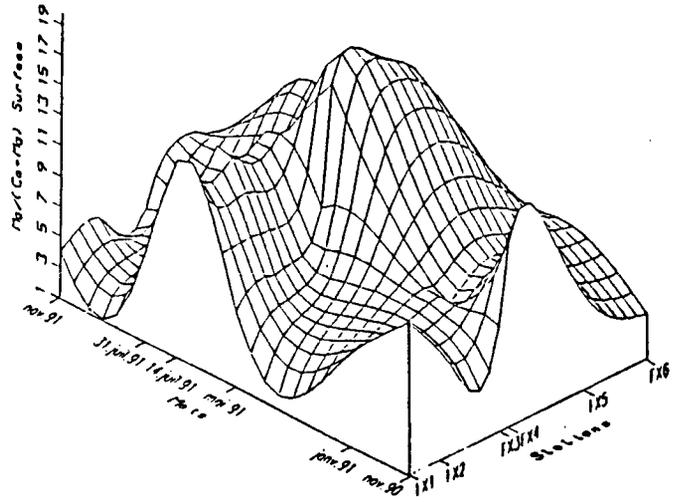


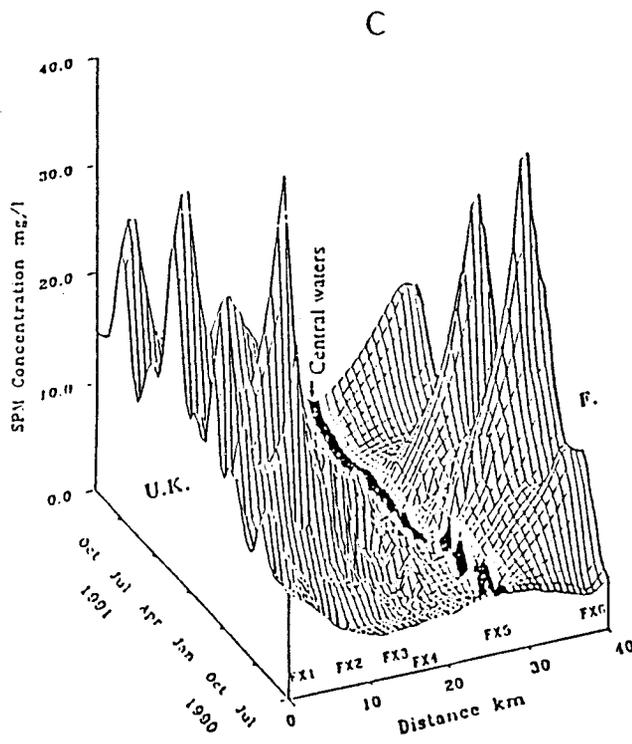
Figure III- 13 (A, B): Fraction molaire en magnésium en surface et en fond.  
 (C): distribution de la chlorophylle ( $\mu\text{g/l}$ ) (Brunet, 1994).  
 (D): % de matière après séchage ( $510^{\circ}\text{C}$ ) Lafite et al (1992)



A



B



C

Figure III-14 (A, B): Fraction molaire du magnésium en fond et en surface en 3 dimensions.  
(C): distribution de la M.E.S. (mg/l)

Chlorophylle · a —  $\xrightarrow{-\text{chaîne phytol}}$  chlorophyllide · a —  $\xrightarrow{-\text{Mg}}$  phéophorbide a

Chlorophylle · a —  $\xrightarrow{-\text{Mg}}$  phéophytine a —  $\xrightarrow{-\text{chaîne phytol}}$  phéophorbide a

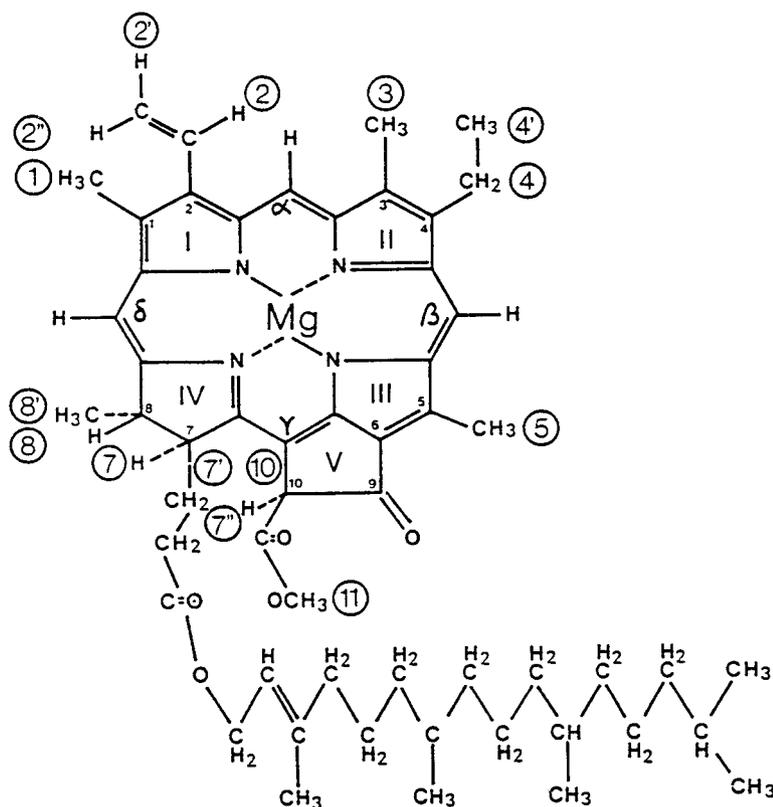


Figure III-15: Formule développée de la chlorophylle (Neveux, 1973).

Pour éviter la dégradation de la chlorophylle, il est d'ailleurs conseillé d'ajouter du carbonate de magnésium pour prévenir une acidification des matières en suspension avant et pendant l'extraction. Le maximum de chlorophylle observé sur le site est voisin de 10  $\mu\text{g/l}$ , ce qui produirait une augmentation très faible de magnésium (environ 0,012  $\mu\text{moles/l}$ ), la masse molaire de la chlorophylle étant égale à 843g.

L'augmentation de la fraction molaire en magnésium peut alors être principalement due:

- à des squelettes d'organismes planctoniques comme les coccolithophorides appartenant à la classe des *Prymnesiophycées*.
- à du magnésium associé à certaines molécules organiques provenant de la dégradation d'organismes. Westbroek (communication personnelle) signale que les

squelettes des "*Emiliana Huxléi*" sont entourés par des membranes de polysaccharides, molécules complexant les ions alcalino-terreux.

Ce rapport plus faible près des côtes françaises lors des blooms, en raison de la présence majoritaire de diatomées (squelette siliceux) et de la dilution par les coccolithes fossiles, est en faveur d'une faible influence de la complexation par les molécules organiques dans l'enrichissement en magnésium. L'augmentation de la fraction molaire en magnésium, fortement corrélée aux blooms phytoplanctoniques, doit être majoritairement due à la composition du squelette minéral des organismes.

## 2- Le magnésium dans les autres phases particulières

Une partie importante du magnésium contenu dans les particules en suspension n'est pas libéré à pH=5 contrairement au calcium. En effet, le magnésium est un constituant de certaines argiles. L'aluminium étant un des constituants principaux des argiles, nous avons étudié les relations entre l'aluminium et le magnésium dans la partie non libérée à pH=5. Les rapports moyens Mg/Al pour les différentes campagnes ainsi que les écarts-types correspondants sont donnés dans le tableau III-6.

On constate une très bonne corrélation entre le magnésium et l'aluminium pour les campagnes d'été et de novembre 1991 avec une valeur moyenne du rapport Mg/Al de 0.14 (écart-type de 0.03). Les droites se trouvent figure III-16.

Ces résultats montrent que le cortège argileux est quasi constant durant ces prélèvements. Ce cortège serait constitué d'illite et de kaolinite interstratifiées, d'illite, de smectite et de beidellite en proportions voisines et, en plus faible teneur, de chlorite plus riche en magnésium. Pour les eaux prélevées au fond en janvier 1991 et aux stations 3, 4 et 5 en novembre 1990, on n'observe plus de relation nette entre les deux métaux. Les eaux durant ces campagnes sont chargées d'argiles pauvres en magnésium, ce qui serait en faveur d'une diminution du taux de chlorite. Signalons qu'en janvier 1991, la campagne a été précédée d'une tempête provoquée par des vents forts de sud-ouest.

En mai 1991, le rapport Mg/Al est plus élevé, ce qui serait en faveur de la présence d'un cortège argileux enrichi en chlorite. Dupont et al. (1992) signalent la présence, dans les particules en suspensions prélevées entre les côtes anglaises et le banc du Varne, de diatomées caractéristiques des eaux estuariennes. Une période de tempête, avec des vents du nord, les jours précédant la campagne serait responsable d'apports

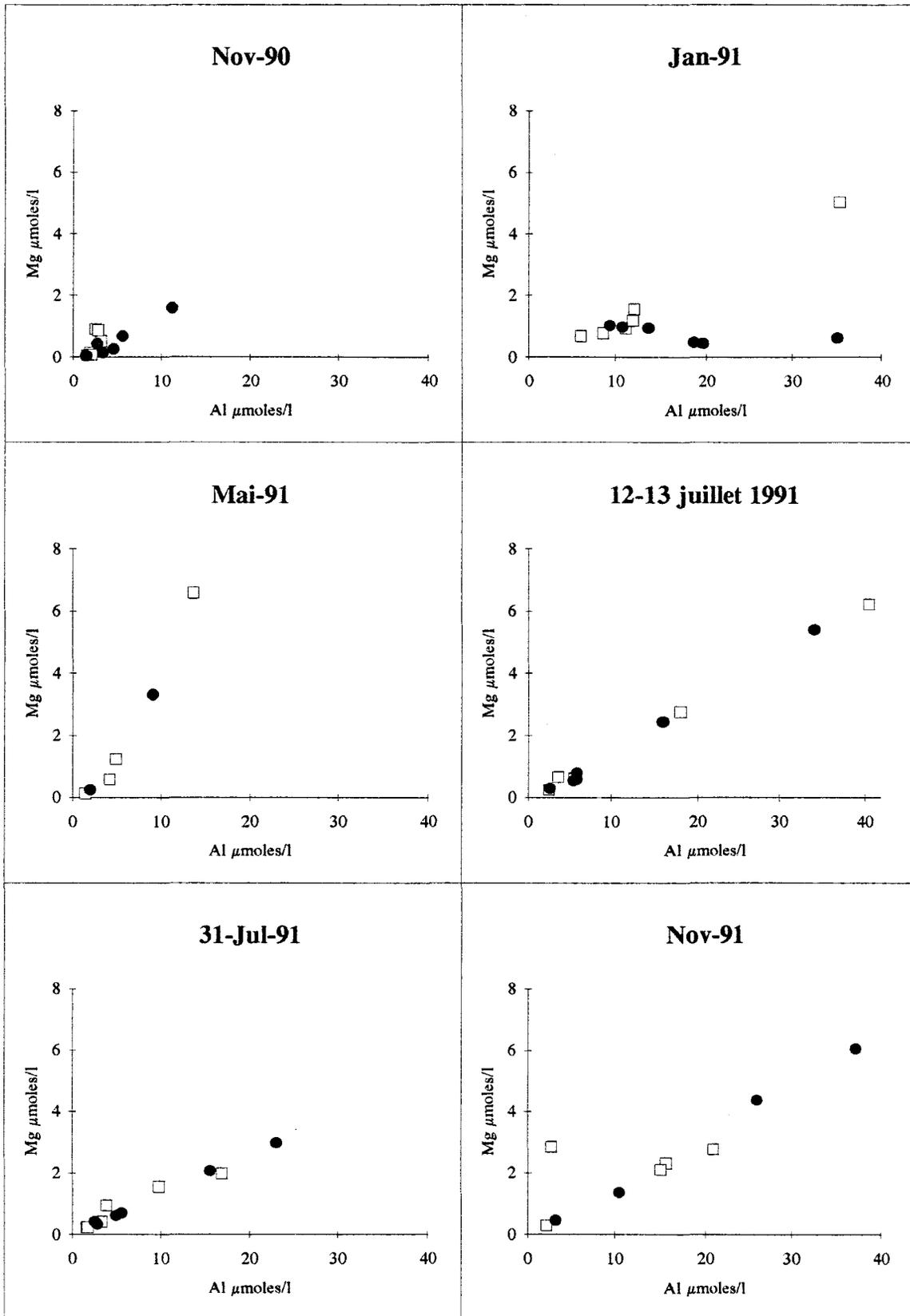
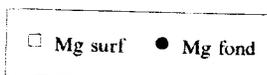


Figure III-16: droites de corrélation entre Mg et Al pour différents mois.

Légende:



Rapport Mg/Al dans les phases résiduelles	08-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 juil 91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-type
1S	0.16	0.13	0.48	0.15	0.12	0.15	<b>0.20</b>	<b>0.13</b>
2S	0.36	0.11	0.25	0.15	0.16	0.13	<b>0.19</b>	<b>0.09</b>
3S	0.07	0.09		0.11		0.14	<b>0.10</b>	<b>0.03</b>
4S	0.03	0.09	0.08	0.11	0.12		<b>0.09</b>	<b>0.03</b>
5S	0.03	0.1		0.10	0.13		<b>0.09</b>	<b>0.04</b>
6S	0.31	0.14	0.14	0.19	0.14	0.14	<b>0.18</b>	<b>0.06</b>
1 F	0.14	0.03		0.16	0.13	0.16	<b>0.12</b>	<b>0.05</b>
2 F	0.15	0.02	0.37	0.15	0.13	0.17	<b>0.17</b>	<b>0.10</b>
3 F	0.06	0.07		0.10	0.13		<b>0.09</b>	<b>0.03</b>
4 F	0.04	0.09	0.13	0.10	0.13	0.13	<b>0.10</b>	<b>0.03</b>
5 F	0.03	0.11		0.12	0.12	0.15	<b>0.11</b>	<b>0.04</b>
6 F	0.12	0.02		0.14	0.17		<b>0.11</b>	<b>0.06</b>
<b>Moyenne</b>	<b>0.13</b>	<b>0.08</b>	<b>0.24</b>	<b>0.13</b>	<b>0.13</b>	<b>0.15</b>		
<b>Ecart-type</b>	<b>0.11</b>	<b>0.04</b>	<b>0.16</b>	<b>0.03</b>	<b>0.02</b>	<b>0.01</b>		

Tableau III-6: valeurs moyennes et écart-types du rapport Mg/Al dans les phases résiduelles.

provenant de la Tamise. L'intrusion de ces eaux douces pourraient donc être à l'origine de la modification du cortège argileux.

### 3- Etude du Mn, Zn, Pb, Cu, Cd dans les carbonates

Les principaux processus mis en jeu lors de réaction entre un composé dissous et une phase solide sont selon Corey 1981 et Sposito 1986:

- l'adsorption
- l'absorption
- la précipitation à la surface du solide

Lorsque le processus n'est pas connu, Sposito (1984) préconise l'utilisation du terme "sorption". L'adsorption est un phénomène bidimensionnel, l'absorption et la précipitation se produisent dans les trois dimensions. L'absorption correspond à la diffusion de l'élément dissous dans le solide afin de former une éventuelle solution solide (Sposito 1986). Pour qu'il y ait précipitation à la surface, il est nécessaire que la solution soit sursaturée en l'élément concerné. Dans le milieu marin, les concentrations des métaux traces dissous sont en général faibles, le produit de solubilité de la phase carbonatée contenant le métal est donc rarement atteint et en général seuls les deux premiers phénomènes sont observés.

Les métaux Mn, Zn, Pb, Cu et Cd ont une affinité connue pour la calcite (Mc Bride 1979 et 1980 ; Davis et Fuller 1987; Zacharia et al.1988, Kozar et al.1992, Compton et Pritchard 1990). Ce type de carbonate de calcium joue un rôle important dans la régulation des métaux traces dissous dans les océans. Luoma et Davis (1983), McIntire (1963) et Zemann (1969) interprètent le rôle joué par la calcite à l'aide des mécanismes suivants :

- adsorption suivie d'une substitution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réseau de la calcite
- insertion entre les plans
- occupation de sites vacants provenant de défauts de réseau
- adsorption due à la présence de charges résiduelles.

Somasundaran et Agar (1967) ont montré que dans les eaux naturelles la charge de surface de la calcite est quasi nulle. ( $8 < \text{pH}_{\text{zpc}} < 9,5$ ). Veizer (1983). fait l'hypothèse que le premier mécanisme est prépondérant

Les processus de substitution se produisent pour les ions métalliques de taille voisine de celle de l'ion calcium (Mn, Zn, Cd) (Mc Bride 1979 et 1980, Wartel et al. 1991,

Zacharia 1988, Davis et *al.* 1987). En effet, ils s'adsorbent rapidement dans un premier temps puis dans un second, sont absorbés dans les couches hydratées de la calcite, se substituent à un atome de calcium ou de magnésium et peuvent donner lieu à la formation d'une solution solide. En solution sursaturée en carbonates métalliques, Kitano et al. 1976, Mc Bride 1979 et Lorens 1981 concluent que le processus dû à l'adsorption du métal et la substitution du calcium est rapide et que le processus, dû à la nucléation et à la cristallisation du précipité à la surface ( $MnCO_3$ ,  $CdCO_3$ ,  $ZnCO_3$ ) est beaucoup plus lent. Ce processus a été décrit par Davis et *al.* pour le cadmium en 1987

Dans les études de répartition d'éléments entre les phases dissoutes et solides de nombreux auteurs (Statham 1992, Burton 1993, etc...) utilisent le coefficient de partition  $K_d$  tel que:

$$K_d = \frac{(Met)_{solide}}{(Met)_{dissous}}$$

$(Met)_i$  représente la concentration du métal dans la phase "i".

Ce coefficient de partition est une constante conditionnelle qui varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (Sigg et al. 1992). Il fournit uniquement des informations sur la répartition de l'élément entre les deux phases (Burton et al. 1993, Ouddane 1990). Pour comprendre les mécanismes qui régissent l'incorporation des éléments étrangers dans les calcites magnésiennes, Mc Intire 1963, Veizer 1983, Kertz 1982, Skiker 1989, Ouddane 1990, Dupont 1989, Dromgoole 1990, Davis et al. 1987 ont utilisé le coefficient de distribution  $D$  défini ci-dessous.

#### a- Etude et calcul du coefficient de distribution

L'équilibre entre une solution solide et le milieu dissous ne peut être caractérisé par une simple constante d'équilibre. L'incorporation d'un élément divalent dans la calcite peut s'écrire d'une façon générale par l'équilibre suivant:



Si l'on considère une solution solide composée de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MetCO}_3$ , l'équilibre de solubilité de la solution solide est décrit par deux équations, une relative à l'activité des ions calcium et carbonates en solution, telle que:

$$\text{Ps}(\text{CaCO}_3) = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{CaCO}_3)_{\text{solide}}} \quad (1)$$

et l'autre relative à l'activité de  $\text{MetCO}_3$  dans la solution solide avec l'activité de  $\text{Met}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en solution telle que:

$$\text{Ps}(\text{MetCO}_3) = \frac{(\text{Met}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{MetCO}_3)_{\text{solide}}} \quad (2)$$

$(\text{Ca}^{2+}); (\text{Met}^{2+}); (\text{CO}_3^{2-})$  sont les activités du calcium, du métal et du carbonate dans la phase dissoute.

$(\text{CaCO}_3)_{(\text{solide})}; (\text{MetCO}_3)_{(\text{solide})}$  sont les activités des composés solides dans la solution solide

$\text{Ps}(\text{CaCO}_3); \text{Ps}(\text{MetCO}_3)$  sont les produits de solubilité du carbonate de calcium et du carbonate de métal purs.

Si la solution solide est homogène, l'équilibre (I) peut être décrit par :

$$K_x = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{MetCO}_3)_{\text{solide}}}{(\text{Met}^{2+})(\text{CaCO}_3)_{\text{solide}}} = \frac{\text{Ps}_{(\text{CaCO}_3)}}{\text{Ps}_{(\text{MetCO}_3)}} \quad (7)$$

$(\text{Ca}^{2+}); (\text{Met}^{2+})$  représentent les espèces à l'état libre.

Les activités des solides sont reliées à la fraction molaire  $\chi$  et au coefficient d'activité  $\lambda$  par:

$$\text{MetCO}_3_{(\text{solide})} = \chi_{\text{MetCO}_3} \times \lambda_{\text{MetCO}_3}$$

$$\text{CaCO}_3_{(\text{solide})} = \chi_{\text{CaCO}_3} \times \lambda_{\text{CaCO}_3}$$

Si on admet que les coefficients d'activité de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Met}^{2+}$  dans la solution sont similaires et si  $\chi_{\text{MetCO}_3} \ll \chi_{\text{CaCO}_3}$  alors on peut admettre que  $\chi_{\text{CaCO}_3}$  et  $\lambda_{\text{CaCO}_3}$  sont voisins de l'unité. On obtient alors :

$$\boxed{K_x = \chi_{\text{MetCO}_3} * \lambda_{\text{MetCO}_3} * \frac{(\text{Ca}^{2+})}{(\text{Met}^{2+})}} \quad (4)$$

Comme  $\lambda$  est difficilement déterminable, on a défini D tel que:

$$\boxed{D = \chi_{\text{MetCO}_3} * \frac{(\text{Ca}^{2+})}{(\text{Met}^{2+})}} \quad (5)$$

D'où

$$\boxed{K_x = \lambda_{\text{MetCO}_3} * D} \quad (6)$$

D est égal à  $K_x$  si  $\lambda_{\text{MetCO}_3}$  est égal à 1, c'est-à-dire si la solution solide est idéale.

Le magnésium contenu dans les carbonates influence les réactions d'échanges métal-carbonates (Davis et al. 1987, Morse et Mackenzie 1990, etc...), en agissant en particulier sur le produit de solubilité de la calcite. L'équilibre d'échange d'un cation métallique  $\text{Met}^{2+}$  avec une calcite magnésienne peut être représenté par:



Si l'on considère la phase solide  $\text{MetCO}_3$  comme une solution solide de  $\text{MetCO}_3$  pur dans la calcite magnésienne, la constante d'équilibre peut s'écrire:

$$K_x = \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} (\text{Mg}^{2+})^x (\text{MetCO}_3)_{\text{solide}}}{(\text{Met}^{2+}) (\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3)_{\text{solide}}} = \frac{\text{Ps}_{\text{Mg-calcite}}}{\text{Ps}_{\text{MetCO}_3}} \quad (7)$$

avec 
$$\text{Ps}_{\text{Mg-calcite}} = \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} (\text{Mg}^{2+})^x (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{Mg}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{CO}_3)_{\text{solide}}}$$

En supposant que la solution solide de magnésium dans la calcite est idéale, son activité peut être considérée égale à l'unité. On obtient alors:

$$\boxed{K_x = \chi_{\text{MetCO}_3} \times \lambda_{\text{MetCO}_3} \times \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} (\text{Mg}^{2+})^x}{(\text{Met}^{2+})}} \quad (8)$$

Comme précédemment,  $\lambda$  est difficilement déterminable et nous avons défini:

$$\boxed{D = \chi_{\text{MetCO}_3} \times \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} \times (\text{Mg}^{2+})^x}{(\text{Met}^{2+})}} \quad (9)$$

D'où 
$$\boxed{K_x = \lambda_{\text{MetCO}_3} \times D} \quad (10)$$

D est égal à  $K_x$  si  $\lambda_{\text{MetCO}_3}$  est égal à 1, c'est-à-dire si la solution solide du métal dans la calcite magnésienne est idéale. Cette relation (10) sera utilisée par la suite pour comparer les résultats expérimentaux avec les valeurs calculées de  $K_x$  afin de savoir si il y a ou non formation d'une solution solide homogène avec les différents métaux traces étudiés.

### b- Calcul expérimental de D

Le coefficient de distribution D a été calculé pour chaque prélèvement à partir de l'expression:

$$D = \chi_{\text{MetCO}_3} \times \frac{(\text{Ca}^{2+})^{1-x} \times (\text{Mg}^{2+})^x}{(\text{Met}^{2+})} \quad (11)$$

soit

$$\boxed{D = \chi_{\text{MetCO}_3} \times \frac{\{[\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}}\}^{1-x} \times \{[\text{Mg}^{2+}] \gamma_{\text{Mg}^{2+}}\}^x}{\{[\text{Met}^{2+}] \gamma_{\text{Met}^{2+}}\}}} \quad (12)$$

[i] représente la concentration (mole/l) de l'espèce "i"

$\gamma_i$  représente le coefficient d'activité de l'espèce "i" dissoute

Nous avons utilisé les valeurs des coefficients d'activité des espèces en solution données par Whitfield (1975)

Selon Turner et al. (1981), les pourcentages des espèces libres en milieu marin pour une salinité de 35 sont: 3% pour le  $\text{Cd}^{2+}$ , 1% pour le  $\text{Cu}^{2+}$ , 58% pour le  $\text{Mn}^{2+}$ , 3% pour le  $\text{Pb}^{2+}$  et 46% pour le  $\text{Zn}^{2+}$ . Selon Sunda (1984), ils sont de 3% pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et 75% pour le  $\text{Mn}^{2+}$ . Ne disposant pas des valeurs relatives aux ions calcium et magnésium, l'application du programme de spéciation, mise au point par Fischer (1987), nous permet de déterminer les concentrations de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  libres en solution.

Métaux	Coefficient d'activité défini selon Whitfield en 1975.
Mn	0,204
Pb	0,181(a)-
Cu	0,182
Zn	0,188
Cd	0,163
Ca	0,199
Mg	0,217

Tableau III-7: Valeurs de coefficients d'activité.

(a) valeur calculée pour l'eau de mer d'après Whitfield et Turner (1980)

Les résultats sont de 74% pour le  $\text{Ca}^{2+}$  et 76 % pour le  $\text{Mg}^{2+}$  si l'on tient compte des complexes matière organique-métal, sulfate, hydrogénocarbonate, carbonate, et hydroxyde (Ouddane, 1990).

Les coefficients de distribution ont été calculés pour tous les prélèvements (Tableau III-8).

### **c- Distribution spatio-temporelle du coefficient de distribution du manganèse, zinc, cadmium, cuivre et plomb.**

#### **c1- évolution du coefficient de distribution au cours de la campagne Fluxmanche**

Nous avons calculé pour chaque métal le coefficient de distribution en fonction du point et de la date de prélèvement (Tableau III-8).

Les valeurs des coefficients de distribution sont très variables, elles dépendent du métal, du mois et des points de prélèvement. Les valeurs de D aux points 1,6 et quelquefois 2 sont généralement plus faibles en raison de la pollution anthropique (concentrations métalliques dissoutes plus importantes dans les zones côtières que dans les eaux du large). et de l'érosion des côtes calcaires proches (coccolithes fossiles grossiers et d'aire spécifique faible). Les faibles valeurs observées pour le Mn, Cd, Cu au point 6 confirment la particularité de ces eaux voisines du fleuve côtier, plus riches en métaux dissous et subissant tout particulièrement la pollution anthropique, notamment celle du port de Boulogne sur Mer. Le plomb présente les plus grandes

		Manganèse	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	
<b>Nov-90</b>	<b>1S</b>	7787	1078	30111	1581	614	
	<b>2S</b>	-	1029	58001	5688	1317	
	<b>3S</b>	-	5207	53703	10947	1660	
	<b>4S</b>	-	5317	69199	5417	2576	
	<b>5S</b>	-	3397	39216	4324	1548	
	<b>6S</b>	-	315	4175	406	663	
	<b>1 F</b>	-	719	20598	1637	1037	
	<b>2 F</b>	-	706	37449	1614	768	
	<b>3 F</b>	-	1631	32880	3766	985	
	<b>4 F</b>	-	5609	88663	4210	973	
	<b>5 F</b>	-	841	18446	3039	1084	
	<b>6 F</b>	-	648	10912	495	238	
	<b>Janv.91</b>	<b>1S</b>	11193	167	31967	4935	5343
		<b>2S</b>	-	626	5608	5796	3942
<b>3S</b>		-	991	54534	1505	4501	
<b>4S</b>		-	434	49271	5003	6303	
<b>5S</b>		-	766	72137	672	3493	
<b>6S</b>		507	162	8700	1565	611	
		-					
<b>1 F</b>		11698	39	19770	1335	792	
<b>2 F</b>		-	439	37558	1273	1289	
<b>3 F</b>		-	561	30402	828	1805	
<b>4 F</b>		-	888	-	449	5282	
<b>5 F</b>		-	388	51403	1507	4029	
<b>6 F</b>		7370	182	6117	1016	446	
<b>Mai-91</b>		<b>1S</b>	770	23	3892	103	220
	<b>2S</b>	1011	10	3616	222	430	
	<b>3S</b>	-	323	3780	530	1446	
	<b>4S</b>	-	203	3511	438	2341	
	<b>5S</b>	-	674	13011	1392	1416	
	<b>6S</b>	932	57	1071	82	392	
	<b>1 F</b>	646	27	294	132	264	
	<b>2 F</b>	-	38	2780	211	644	
	<b>3 F</b>	-	164	2493	345	2165	
	<b>4 F</b>	-	199	3797	274	1700	
	<b>5 F</b>	-	266	6058	974	709	
	<b>6 F</b>	736	44	558	126	352	

		Manganèse	Zinc	Plomb	Cuivre	Cadmium	
<b>12-13 juil 91</b>	<b>1S</b>	-			-	-	
	<b>2S</b>	12044	544	-	8945	-	
	<b>3S</b>	18876	3090	22699	59248	-	
	<b>4S</b>	17107	2405	176206	19008	-	
	<b>5S</b>	10976	1696	84189	5315	-	
	<b>6S</b>	-	-	38605	-	-	
	<b>1 F</b>	-	-	-	-	-	
	<b>2 F</b>	16862	485	2350	-	-	
	<b>3 F</b>	15180	1441	65793	21691	-	
	<b>4 F</b>	12253	1456	73626	20981	-	
	<b>5 F</b>	7576	905	35254	16212	-	
	<b>6 F</b>	-	-	21421	-	-	
	<b>31-Jul-91</b>	<b>1S</b>	4442	459	36346	2174	2460
		<b>2S</b>	-	846	53217	1895	1546
<b>3S</b>		-	3802	105354	6086	4513	
<b>4S</b>		-	2424	157543	-	5368	
<b>5S</b>		6072	7291	106873	9301	6841	
<b>6S</b>		2340	2102	28322	2094	684	
<b>1 F</b>		3250	238	-	1051	726	
<b>2 F</b>		16879	429	48394	1658	941	
<b>3 F</b>		-		5511	8722	5106	
<b>4 F</b>		-	1824	60182	4294	6646	
<b>5 F</b>		7023	1462	74614	5392	4710	
<b>6 F</b>		2589	1882	42377	1076	1731	
<b>Nov-91</b>		<b>1S</b>	10566	182	8888	614	963
		<b>2S</b>	4422	409	22251	1818	909
	<b>3S</b>	-	266	2681	1013	1578	
	<b>4S</b>	-	704	40514	2958	1529	
	<b>5S</b>	-	2097	61578	382	1942	
	<b>6S</b>	2912	157	3219	431	763	
	<b>1 F</b>	-	57	5621	661	260	
	<b>2 F</b>	-	141	11025	454	345	
	<b>3 F</b>	1904	221	12905	673	178	
	<b>4 F</b>	-	524	14549	2348	3476	
	<b>5 F</b>	-	533	29200	1213	1814	
	<b>6 F</b>	2447	143	452	355	451	

Tableau III-8: Valeurs des coefficients de distribution pour tous les points.

valeurs de D, en raison d'une forte affinité pour l'ion carbonate tout au moins en solution.

Afin d'observer l'évolution des coefficients de distribution en fonction du temps, nous avons supprimé dans nos calculs de moyennes, les valeurs obtenues aux stations 1,2 et 6 pour les métaux: Zn, Cu, Pb et Cd et 1 et 6 pour Mn. Les résultats sont donnés tableau (III-9).

<b>METAUX</b>	<b>MOIS</b>	<b>MOYENNE</b>	<b>ECART</b>	<b>NOMBRE DE MESURES</b>
<b>Manganèse</b>	Mai-91	819	646 - 1011	5
	11-12 Jul- 91	13859	7576 - 18876	8
	31-Jul-91	6085	2340 - 7023	7
<b>Zinc</b>	Nov-90	2994	841 - 5609	6
	Jan-91	671	388 - 991	6
	Mai-91	305	164 - 674	6
	11-12 Jul- 91	1832	905 - 3090	6
	31-Jul-91	3360	1462 - 7291	5
	Nov-91	450	221 - 2097	6
<b>Plomb</b>	Nov-90	39610	12441 - 60358	6
	Jan-91	34423	14815 - 48501	6
	Mai-91	3739	1645 - 8506	6
	11-12 Jul- 91	60106	25983 - 119274	6
	31-Jul-91	67952	6289 - 96927	6
	Nov-91	18450	8686 - 41513	5
<b>Cuivre</b>	Nov-90	5284	3039 - 10947	6
	Jan-91	1650	672 - 5003	6
	Mai-91	659	274 - 1392	6
	11-12 Jul- 91	16642	5315 - 59248	6
	31-Jul-91	5781	4294 - 9301	5
	Nov-91	1431	382 - 2958	6
<b>Cadmium</b>	Nov-90	1471	973 - 2576	6
	Jan-91	3383	1805 - 6303	6
	Mai-91	1630	709 - 2341	6
	31-Jul-91	5028	4513 - 6841	6
	Nov-91	2068	1529 - 3476	6

Tableau III-9: Evolution des coefficient de distribution en fonction des mois.

Nous constatons que le coefficient de distribution est très faible au mois de mai pour tous les métaux étudiés. On observe des valeurs plus importantes en été (12-13 et 31 juillet) qu'en hiver (novembre 90 et 91, janvier 91). L'augmentation du coefficient est très importante lorsque l'on passe de mai 91 à la période du 12-13 juillet 91. Elle est d'un facteur 2,5 pour le manganèse, 4 pour le cadmium, 6 pour le zinc, 14 pour le plomb et 25 pour le cuivre. Nous avons, afin de mieux comprendre l'évolution de D, tracé les valeurs moyennes mensuelles des concentrations des métaux libres, des métaux associés aux carbonates et des valeurs de D en fonction du temps. Les données en Mn dissous étant peu nombreuses, nous n'avons représenté que les mois où les concentrations étaient mesurables. Les tracés sont donnés figures III-18, 19, 20, 21, 22 respectivement pour le zinc, plomb, cadmium, manganèse et cuivre, figure III-17 pour le calcium et la M.E.S..

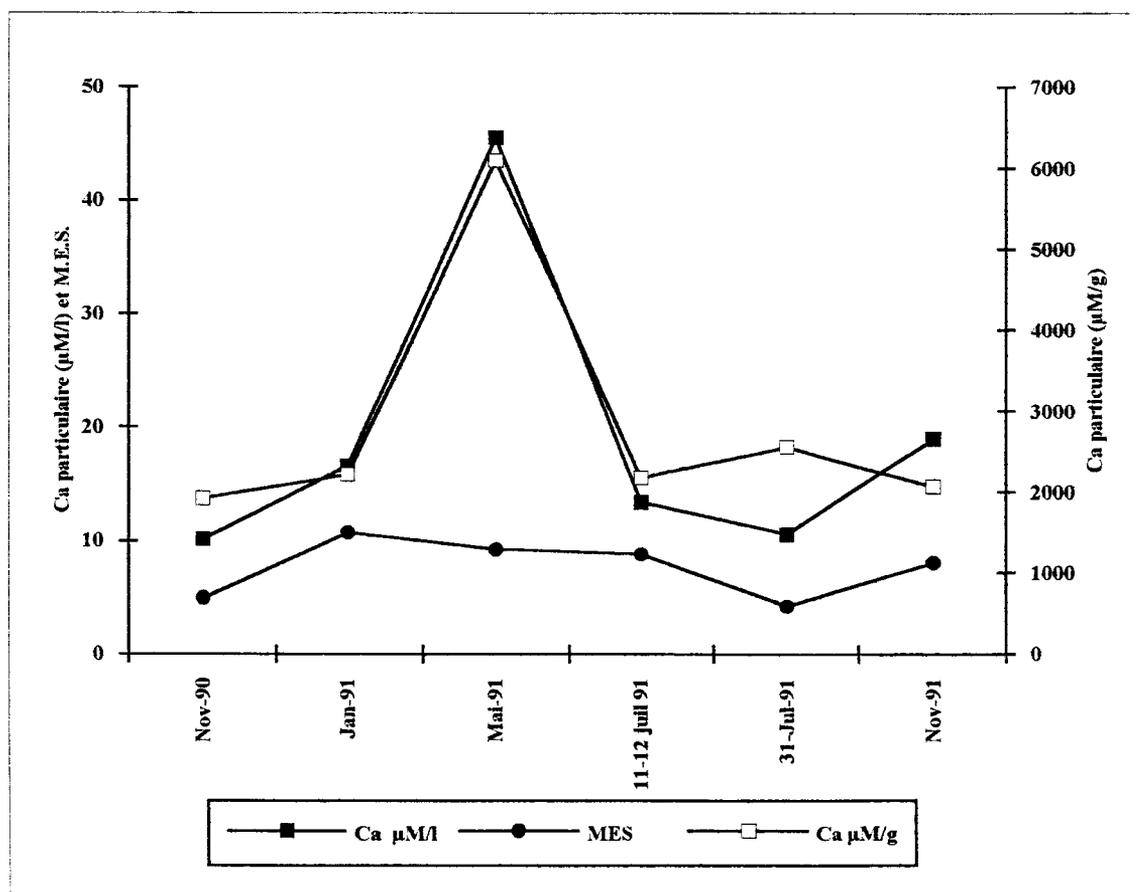


Figure III-17: Evolution des teneurs en calcium particulaire et de M.E.S. en fonction des mois.

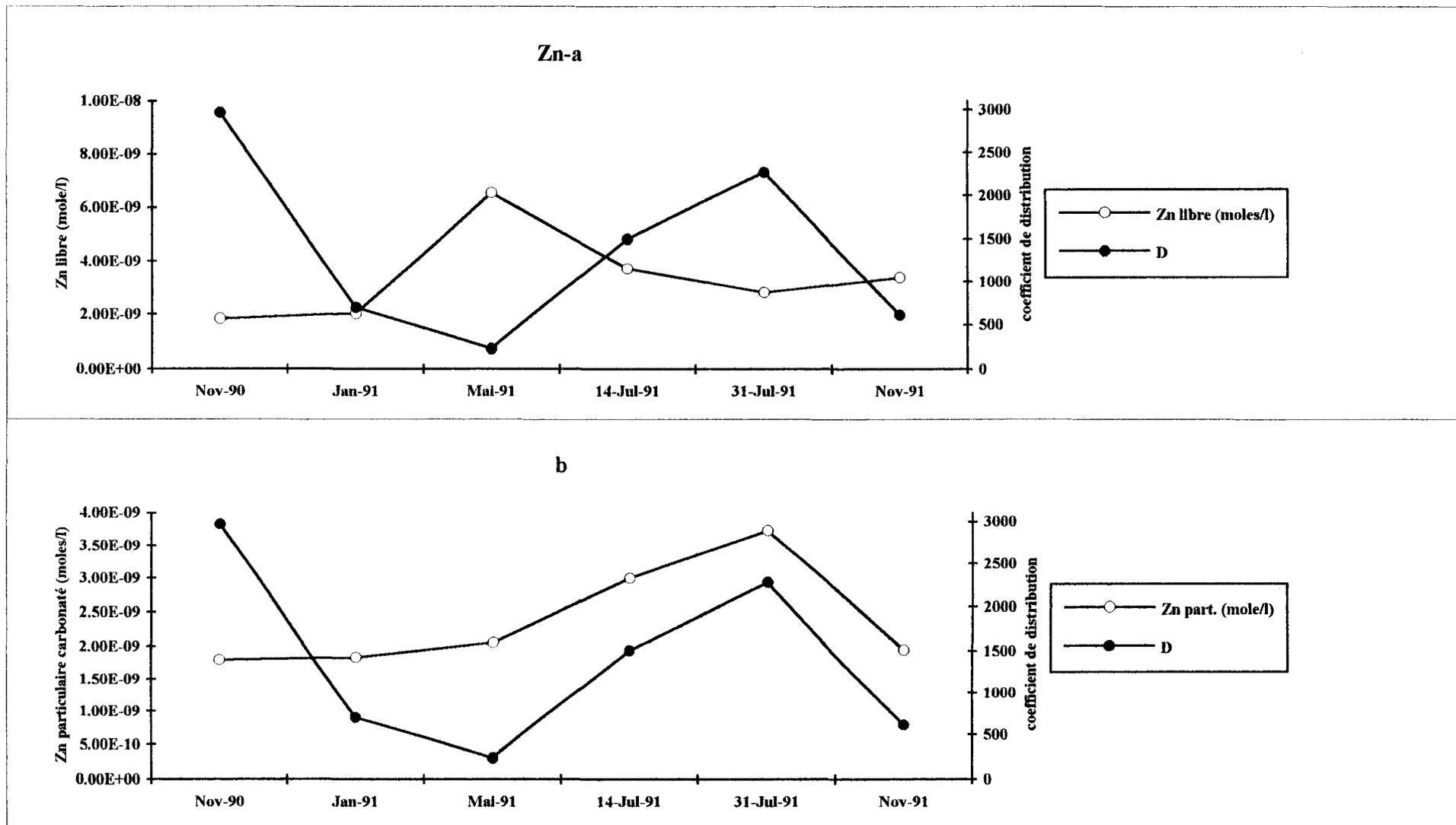


Figure III-18: Evolution de D et des teneurs en zinc libres (a) et particulaires carbonatées (b) en fonction des mois.

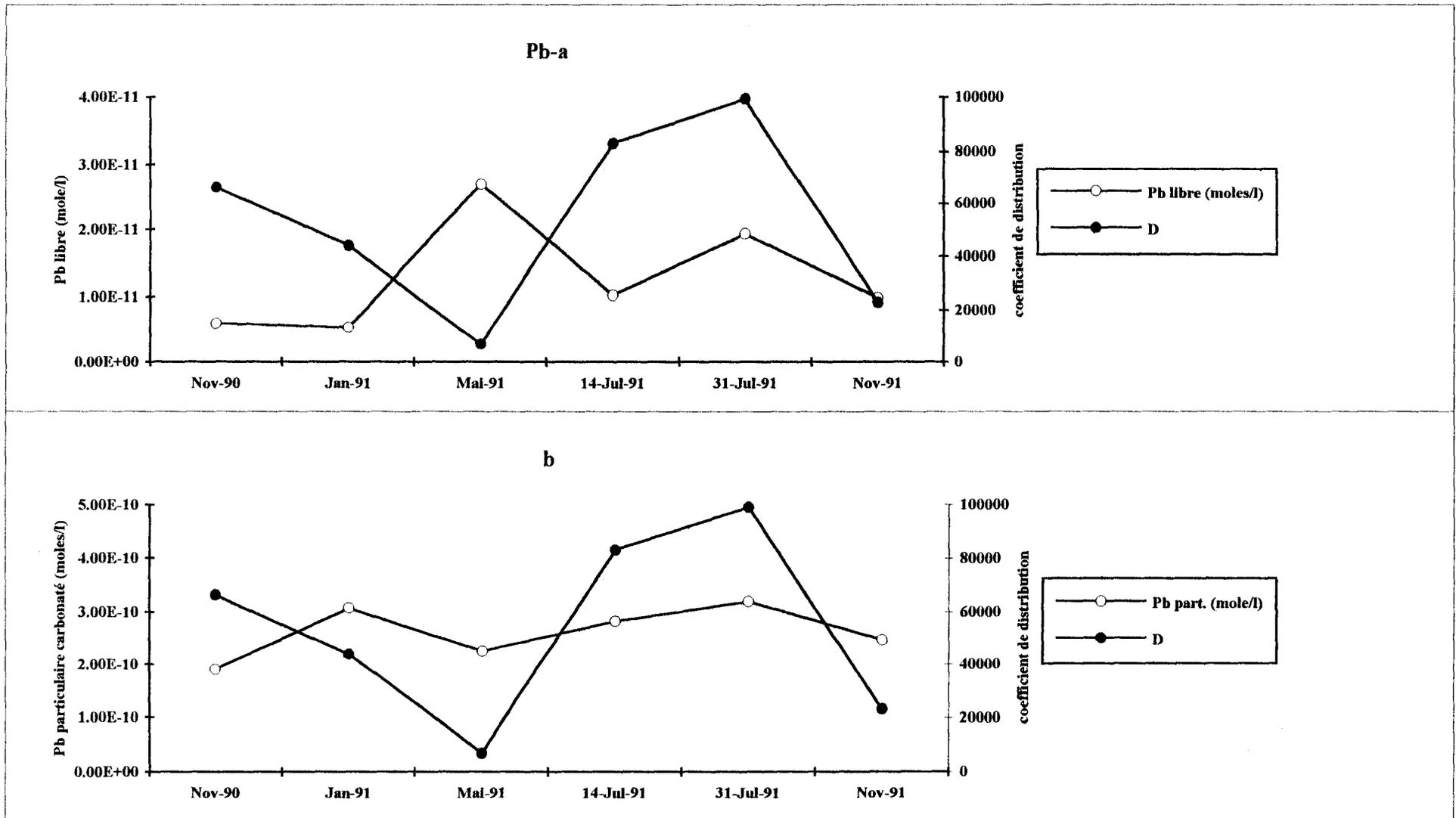


Figure III-19: Evolution de D et des teneurs en plomb libres (a) et particulaires carbonatées (b) en fonction des mois.

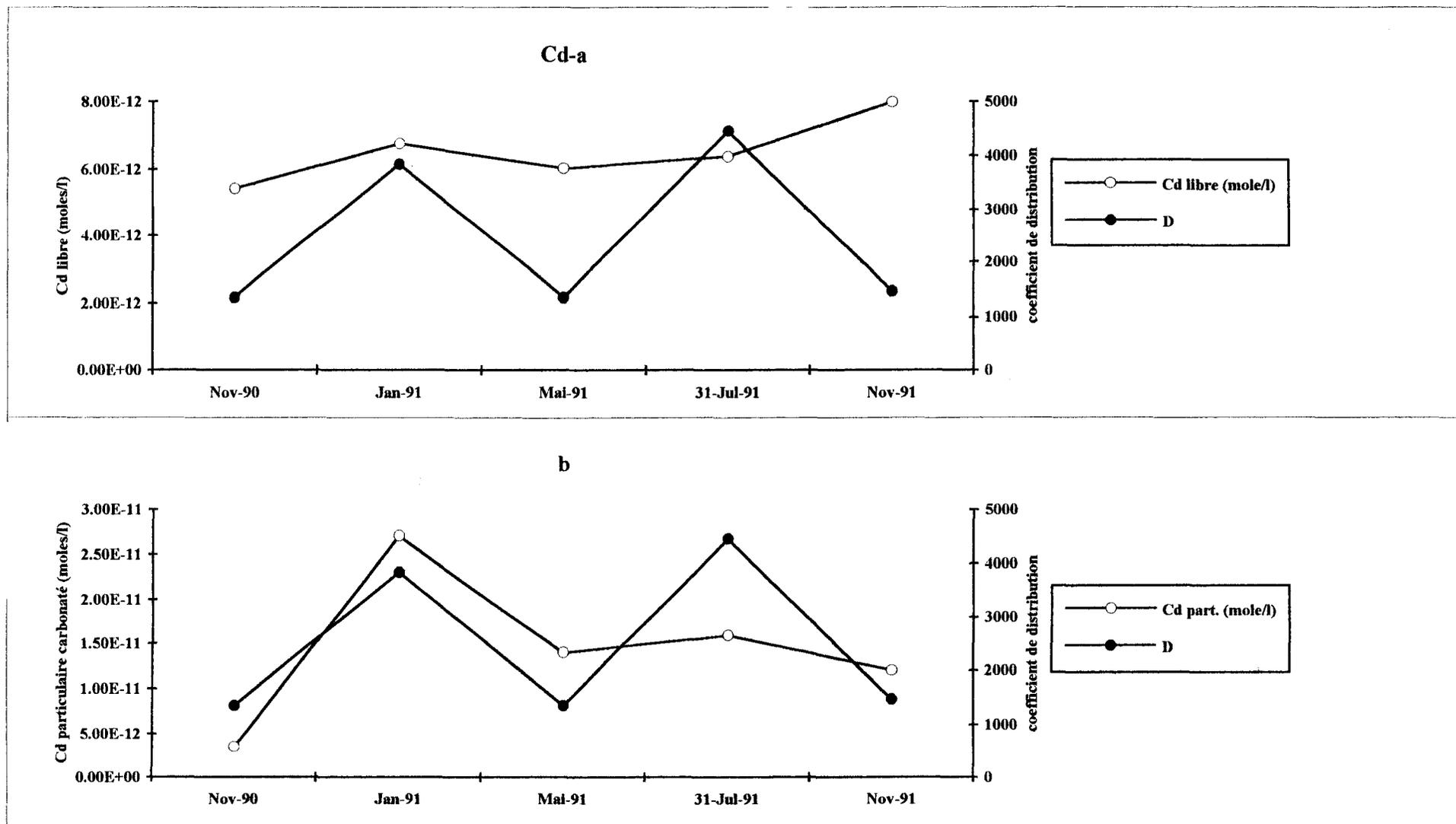


Figure III-20: Evolution de D et des teneurs en cadmium libres (a) et particulaires carbonatées (b) en fonction des mois.

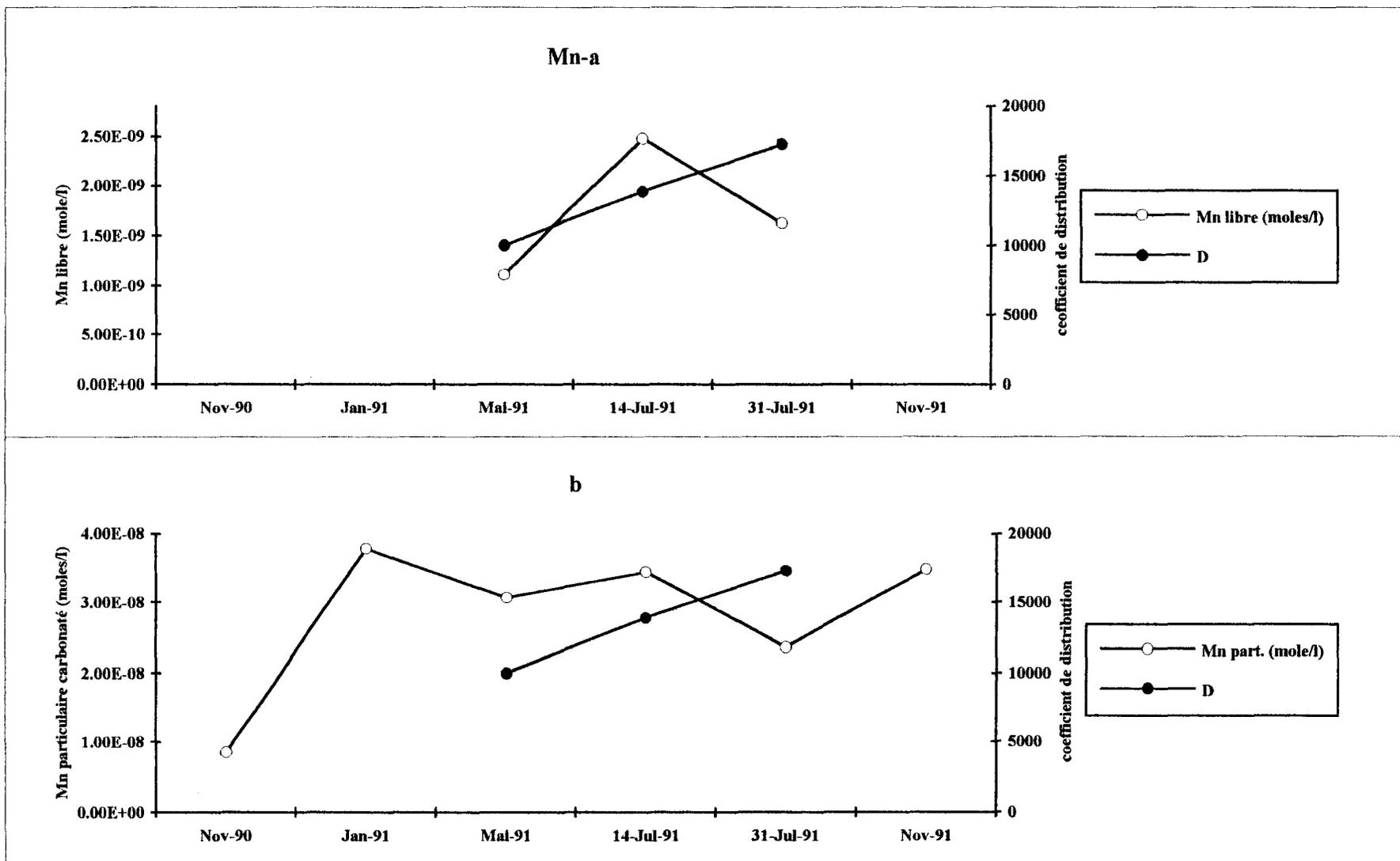


Figure III-21: Evolution de D et des teneurs en manganèse libres (a) et particulaires carbonatées (b) en fonction des mois.

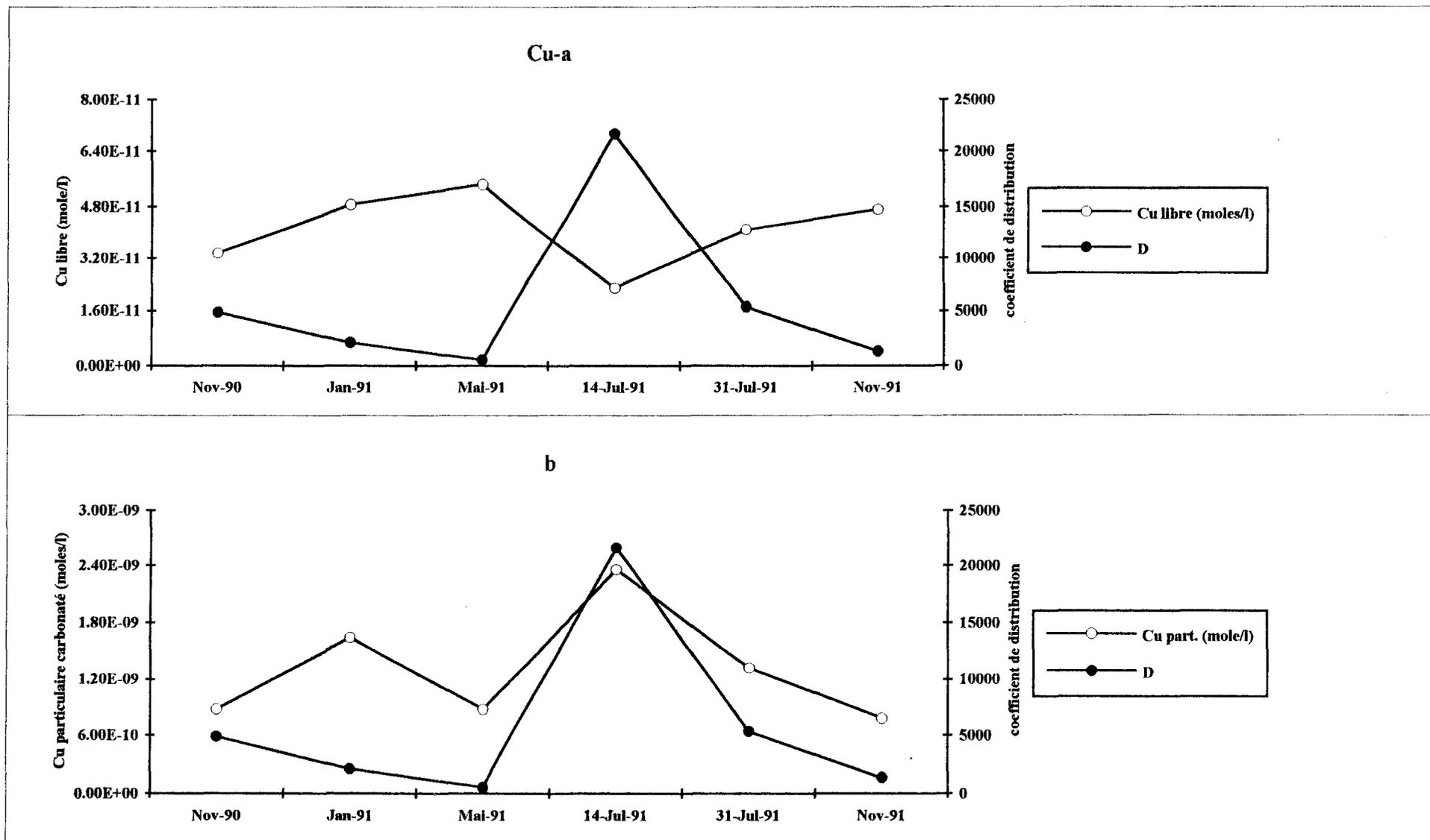


Figure III-22: Evolution de D et des teneurs en cuivre libres (a) et particulaires carbonatées (b) en fonction des mois.

## c2- Discussion sur les valeurs de D obtenues en mai 91

Contrairement au cadmium dont les concentrations à l'état dissous varient peu au cours du temps (observation déjà signalée par James et al (1993) Tappin et al (1993), Burton et al (1993)) en raison de la formation de chlorocomplexes stables (97% du cadmium est associé au chlorure dans l'eau de mer (Turner et al 1981)), les métaux Pb, Cu et Zn ont à l'état dissous des teneurs plus élevées en mai 1991. En supposant que le coefficient d'activité du solide  $\lambda_{\text{MetCO}_3}$  et la température varient peu on peut admettre que le coefficient de distribution est une constante. Les faibles valeurs de D en mai peuvent être attribuées d'une part à une surestimation du pourcentage de la concentration des métaux libres dissous et d'autre part à une diminution (excepté pour le zinc) des propriétés adsorbantes de la calcite vis à vis des métaux

La surestimation de la concentration des métaux libres peut être due à la présence à l'état dissous d'espèces carbonées complexantes, non prises en compte dans le calcul, provenant d'exudats du phytoplancton. Cette hypothèse est confortée par:

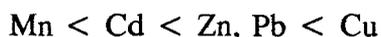
-la présence d'un bloom phytoplanctonique mise en évidence par une forte diminution des nitrates en mai (Bentley et al.1993)

-les résultats de Mague et al (1980), Jorgensen (1982) et Carlucci (1984) qui observent un relargage de carbone organique dissous (COD), par le plancton, sous forme d'acides aminés de faible poids moléculaire. La quantité de COD ainsi émise peut atteindre, suivant les auteurs, 5 à 45% de la masse de carbone transformée par photosynthèse. Ces acides aminés ont des propriétés complexantes vis à vis des métaux.

Métaux	Glycocolle	Acides aminés		
		Glycine amide	Alanine	Serine
Cu	8.29	5.16	8.51	14.60
Zn	5.52	3.28	5.21	-
Pb	5.47	-	5.00	-
Cd	4.80	5.2	4.2	-
Mn	3.44	1.3 - 1.8	3.02	-
Ca	1.38	-	1.24	1.43
Mg	3.44	-	1.96	-

Tableau III-10: Constantes de stabilité ( $\log\beta$ ) de quelques acides aminés (Martel 1964).

Le tableau III-10 regroupe les valeurs de constantes de stabilité de complexes formés par les métaux étudiés avec quelques acides aminés simples. Hubberten et *al* (1994) montrent que le glyco-colle ou glycine, l'alanine et la serine sont les trois acides aminés majoritaires dans les eaux du Groenland. Les constantes de stabilité sont du même ordre, du moins pour le zinc, le plomb et le cuivre, que celles des complexes minéraux utilisés par Whitfield dans le calcul des espèces libres et ne peuvent donc être négligés dans le calcul du métal libre. Les concentrations réelles des métaux libres sont donc plus faibles que celles utilisées dans le calcul de D, ce qui explique la diminution observée en mai. La stabilité des complexes aminoacide-métal formés augmente dans le sens :



En admettant que l'ensemble des composés rejetés se comporte comme les aminoacides simples figurant dans le tableau III, on retrouve bien (dans une moindre mesure peut être pour le zinc) l'ordre des variations de D observé en mai. D'autres complexants peuvent aussi être présents. Ainsi des protéines à plus haut poids moléculaire provenant de mucus sécrétés par certaines algues ont été signalées en Mer du Nord en période déficitaire en nitrates par Lancelot (1983) et Lancelot et Billen (1984).

La présence de ces complexants peut donc être responsable de l'augmentation des teneurs métalliques dissoutes en mai par déplacement des équilibres hétérogènes particule - solution. Ainsi, Burton et *al.* (1993) ont constaté, lors d'une étude sur les variations saisonnières des métaux dissous, une nette augmentation du zinc lié au bloom phytoplanctonique de l'algue *Phaeocystis*. Les teneurs en cadmium dissous sont peu affectées en raison de la forte concentration en chlorure et d'une compétition moins grande entre la formation de chlorocomplexes et de complexes acide aminé - cadmium (rapport des constantes de stabilité des chlorocomplexes sur constantes des complexes acides aminés plus faible)

Le deuxième paramètre pouvant influencer sur la valeur de D est la concentration du métal dans la calcite dont la capacité d'adsorption dépend de son état de surface. Durant le bloom phytoplanctonique, au mois de mai 1991, on observe un maximum de calcium dans la phase particulaire. Si, près des côtes une partie de la calcite provient de l'érosion côtière en raison de masses d'eaux provenant de la Mer du Nord les jours précédant le prélèvement, une grande partie du carbonate de calcium présent dans les particules en suspension prélevées aux points 3,4,5 a pour origine les squelettes calcaires d'organismes tels les d'algues vertes (*Emiliana huxleyi* appartenant à la classe des *Prymnesiophycées*). Lorsque l'algue est vivante, son squelette calcaire

est entouré d'une membrane de polysaccharides qui limite les échanges avec le milieu dissous. Ce carbonate de calcium "protégé", détruit lors de l'analyse à pH 5, n'est donc pas en équilibre avec les métaux susceptibles d'être adsorbés ce qui entraîne une diminution de la fraction molaire du métal dans la phase calcite et par conséquent de la valeur de D.

### c3- Comparaison des valeurs de D entre l'été et l'hiver

Les valeurs de D sont maximales en été, le 14 juillet 1991 pour le cuivre et le 31 juillet pour les autres métaux. Les concentrations en métaux dissous ne peuvent expliquer cette augmentation de D. En effet:

- les teneurs en cadmium varient peu avec la saison
- les teneurs en manganèse sont maximales en juillet. (elles ne dépassent la limite de détection de notre appareillage ( $0,1\mu\text{g/l}$ ) qu'en mai et juillet. Cette augmentation durant les périodes estivales a déjà été signalée par Burton et *al.* (1993), Tappin et *al.* (1993)
- les teneurs en Cu, Pb et Zn sont comprises entre celles de mai et d'hiver

La croissance de D en été ne peut donc s'expliquer que par une augmentation des fractions molaires des métaux dans la calcite induite par une exaltation de ses propriétés adsorbantes pouvant être due à une aire spécifique plus élevée. Mc Bride (1979) montre que le coefficient de distribution D augmente avec l'aire spécifique. Cette dernière est voisine de  $0,03\text{ m}^2/\text{g}$  pour une calcite de synthèse de taille  $81\mu\text{m}$  et  $0,45$  pour une taille de  $5\mu\text{m}$ . (Walter et Morse 1984) Dans une observation au microscope électronique à balayage (MEB) de particules prélevées au mois de juillet 1991 Dupont et *al.* mettent en évidence la présence de débris de coccolithes d'*Emiliana huxleyi* inférieur à  $5\mu\text{m}$ , provenant d'un bloom récent. Ces débris débarrassés de leur enveloppe organique doivent posséder une aire spécifique élevée due à leur formation récente. En faisant l'hypothèse que la calcite est homogène, ces résultats obtenus pendant les mois d'été permettent de classer la capacité des métaux à s'adsorber sur la calcite naturelle en milieu marin:



On retrouve, comme à l'état dissous, la forte affinité du plomb pour les carbonates (47% du plomb dissous est associé aux carbonates (Turner et *al.* 1981)).

On peut se demander quels sont les mécanismes qui régissent les équilibres entre les métaux traces étudiés et la calcite. S'agit-il simplement d'adsorption ou alors

d'adsorption accompagnée d'absorption, ce qui conduit dans ce cas à la formation de solution solide?

Afin de mieux comprendre les mécanismes entre les métaux dissous Mn, Zn, Pb, Cu et Cd et la phase carbonatée, nous avons comparé nos valeurs expérimentales de D avec les constantes théoriques  $K_x$ .

#### d- comparaison des valeurs de D avec celles de $K_x$

Nous avons vu que l'équilibre entre la calcite et les ions métalliques pouvaient s'écrire:



La constante de cet équilibre étant égale au rapport des produits de solubilité

$$K_x = \frac{P_{S_{\text{Mg-calcite}}}}{P_{S_{\text{MetCO}_3}}}$$

$K_x$  est reliée à D par

$$K_x = \lambda_{\text{MetCO}_3} * D$$

Plummer et Mackenzie en 1974 ont déterminé les valeurs des constantes d'équilibre de calcites magnésiennes en fonction de la quantité de magnésium contenue dans divers échantillons dans l'eau pure. Les calcites magnésiennes étant très importantes dans la constitution des matériels géologiques et biologiques (Mackenzie et Bischoff, 1983), nous avons déduit de la courbe donnée par Plummer et Mackenzie la valeur du produit de solubilité de la calcite magnésienne pour la teneur moyenne, hors poussée algale, de 7% en magnésium (en moles). Cette valeur est de  $10^{-8,3}$  dans l'eau pure, valeur très proche de celle relative à la calcite pure. Pour une teneur de 7%, le magnésium a peu d'incidence sur la solubilité de la calcite. Nous avons donc recalculé le produit de solubilité de la calcite pure dans l'eau de mer à partir de la constante de solubilité apparente déterminée par Morse et al (1980) et des coefficients d'activité des ions concernés (Whitfield et al (1981)). Cette valeur est  $10^{-8,0}$ . Les produits de

solubilité des carbonates de métaux traces ont été relevés dans la littérature et sont indiqués dans le tableau III-11

Produits de solubilité	D'après Charlot (19 63)	D'après Stumm et Morgan (1981)	
des carbonates de métaux	(I=0, 20 à 25°C)	(I=0, 25°C)	
MnCO <sub>3</sub>		10 <sup>-10.4</sup>	10 <sup>-11,2</sup> Skiker (1989)
ZnCO <sub>3</sub>	10 <sup>-10.8</sup>	10 <sup>-10.2</sup>	
PbCO <sub>3</sub>	10 <sup>-13.5</sup>	10 <sup>-13.1</sup>	
CdCO <sub>3</sub>	10 <sup>-11.3</sup>		10 <sup>-11.3</sup> Davis et al (1987)
CuCO <sub>3</sub>	10 <sup>-9.6</sup>		

Tableau III- 11: produits de solubilité des carbonates de métaux d'après différents travaux.

Excepté pour le manganèse, on ne dispose pas des valeurs des produits de solubilité déterminés dans l'eau de mer. Nous avons choisi la valeur moyenne pour Zn, Pb et Cd, Cu. des produits de solubilité donnés dans le tableau III-10 et celle donnée par Skiker (1989) pour le manganèse, cette dernière valeur a été déterminée directement dans l'eau de mer. Les moyennes de D ont été calculées pour les mois d'hiver et d'été afin de s'affranchir des perturbations engendrées par le bloom de printemps. Les résultats sont donnés tableau III.12

Element	Valeur moyenne de D en hiver	Valeur moyenne de D en été	K <sub>x</sub>	valeur moyenne de λ (hiver)	valeur moyenne de λ (été)
<b>Mn</b>		11790	1585		0,13
<b>Zn</b>	1463	2596	316	0,22	0,12
<b>Pb</b>	50274	113135	199526	4	1,76
<b>Cd</b>	2307	5028	1995	0,86	0.40
<b>Cu</b>	2788	11211	40	0,014	0.004

Tableau III-12: Résultats obtenus pour les calculs de K<sub>x</sub> et λ

Les valeurs de K<sub>x</sub> montrent que l'affinité des métaux dans la calcite devrait être:



Les valeurs de  $K_x$  montrent que l'affinité des métaux dans la calcite devrait être:



Ce résultat est en désaccord avec nos résultats expérimentaux pour le cuivre et on observe une inversion entre manganèse et cadmium. Il faut signaler que les valeurs des produits de solubilité diffèrent beaucoup selon les auteurs et que des facteurs de 100 et même 1000 sont parfois observés. Il serait donc nécessaire de redéterminer ces constantes pour une comparaison plus objective. Enfin la calcite peut avoir une morphologie très variée, ce qui complique beaucoup l'interprétation des phénomènes. Ainsi Chave et Schmalz (1966) signalent que l'interaction entre les carbonates et l'eau de mer est influencée par la minéralogie, la taille et l'histoire des particules .

Nous avons néanmoins voulu savoir comment se comportait le métal inséré dans la calcite.

Driessens (1986) propose une méthode faisant intervenir non seulement  $K_x$  et  $D$ , mais aussi la fraction molaire du métal dans la calcite et un paramètre d'interaction ionique  $W$  afin de déterminer s'il y a formation de solution solide régulière. Il propose :

$$D = K_x \exp\left[-(1 - 2\chi_{\text{MetCO}_3}) \times W / 2.303RT\right]$$

La fraction molaire du métal dans la calcite étant faible, on montre que :

$$W/2.303RT = \ln \lambda$$

Pour que la solution solide soit régulière et en équilibre avec le milieu, il faut que le terme  $W/2.303RT$  soit compris entre 1 et -2 (Driessens 1986). Les valeurs de  $W/2.303RT$  sont de -2 pour Mn, de -1,5 à -2 pour Zn, de 1,4 à 0,66 pour Pb, de -0,2 à -0,9 pour Cd et de -4,4 à -5,5 pour Cu.

Seul le cuivre ne se situe pas dans l'intervalle (1; -2). Il ne formerait donc pas de solution solide régulière avec la calcite.

Il est connu que le cadmium, le zinc et le manganèse donnent des solutions solides régulières avec la calcite en raison de leurs rayons ioniques très proches de celui de l'ion calcium (Mn 0,82Å, Zn 0,74Å, Cd 0,98Å et Ca 0,99Å), ce qui facilite la substitution (Kozar 1992, Zachara 1988). De plus leur faible affinité pour les ions carbonates facilite leur diffusion à travers les couches hydratées de la calcite.

La formation d'une solution régulière dans le cas du plomb, plus difficilement explicable par la taille de l'ion  $\text{Pb}^{++}$  (1,20Å), est due à la forte affinité du métal pour l'ion carbonate présent à la surface de la calcite ( Yamamoto 1972, Bilinski et

Shindler (1982). Fulghum et al (1988), montrent par des analyses de surface que le plomb pénètre dans les sites vacants du réseau s'il est utilisé en faible concentration et donne une solution solide pour des concentrations plus élevées.

Franklin et Morse (1982) montrent que l'adsorption du cuivre sur la calcite est rapide et donne des solutions solides dans l'eau distillée. Dans l'eau de mer il se formerait un précipité de malachite à la surface de la calcite si la concentration du cuivre est supérieure à  $13\mu\text{mole}$ , (valeur très supérieure à celle rencontrée en milieu marin) et une adsorption du cuivre pour de plus faibles concentrations, la cinétique d'adsorption est cependant plus lente. Le cuivre forme aussi avec le carbonate des liaisons fortes (Symes et Kester 1985), mais ce métal a une capacité beaucoup plus élevée à s'entourer de molécules d'eau que les autres métaux.. Selon la classification des acides-bases de Pearson, les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont des acides durs alors que  $\text{Cu}^{2+}$  est un acide moyen (Huheey 1972), ce qui implique que le  $\text{Mn}^{2+}$  préférera se substituer à  $\text{Ca}^{2+}$  et à  $\text{Mg}^{2+}$  alors que le cuivre formera plus facilement des liaisons covalentes (Mac Bride 1979).

Le manganèse et le cadmium se deshydratent rapidement en s'adsorbant dans la calcite alors que le cuivre se séparera plus difficilement de ses molécules d'eau d'hydratation, le zinc semble rester hydraté plus longtemps en surface jusqu'à la formation de la solution solide.

Les résultats obtenus ne permettent pas d'expliquer les fortes valeurs du coefficient de distribution D pour le cuivre et une étude plus pointue est nécessaire si l'on veut comprendre ce phénomène.

En conclusion, cette étude montre l'importance de la phase carbonatée dans le milieu marin, en particulier en Manche où les teneurs de carbonates sont élevées. De façon plus ou moins marquée, Mn, Zn, Pb, Cd et Cu s'adsorbent à la surface de la calcite. Ce processus, pour tous les métaux est rapide (Mc Bride 1979 et 1980, Skiker 1989, Martin et Knauer 1983). et de plus en partie réversible (Lorenz 1981). Cette réversibilité a été montrée dans le cas du manganèse par Bacon et Anderson (1982) et par Fuller et Davis (1987) dans le cas du cadmium où la plus grande partie du métal inséré dans le carbonate est libérée en présence d'EDTA après 4 heures.

Les carbonates contenus dans les particules en suspension sont donc une source importante de contaminants métalliques en raison des phénomènes réversibles dont ils sont le siège. Ils jouent un rôle fondamental dans le devenir des métaux et dans les équilibres hétérogènes solide solution. Ces résultats montrent l'importance et justifient les calculs des flux de métaux liés à la phase carbonatée des particules en suspension.

Ces flux peuvent en première approximation être reliés à la biodisponibilité des contaminants.

**RESUME-CONCLUSION**

## CONCLUSION

Ce travail est la première contribution du laboratoire de Chimie Analytique et Marine au programme européen Marine Science and Technology (MAST). Dans le cadre de l'opération Fluxmanche, dont l'objectif principal est d'évaluer les apports de la Manche à la Mer du Nord. Nous nous sommes intéressés pour notre part au flux de métaux dissous, et associés aux particules transitant par le détroit du Pas de Calais.

Ces flux ont pu être établis:

- Grâce à la mise au point de techniques analytiques adaptées, en particulier par l'analyse directe du manganèse dissous par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique avec correction des absorptions non spécifiques par effet Zeeman transversal. La limite de dosage atteinte est de  $0,1 \mu\text{g/l}$ . Ces techniques ont été validées grâce à des standards internationaux et par des exercices d'intercalibration avec le département d'Océanographie de l' Université de Southampton.

- Par une étude préalable de la distribution dans le temps (de septembre 1990 à novembre 1991) et dans l'espace (6 stations de prélèvement représentatives des différentes masses d'eau ont été choisies) des teneurs métalliques. Nous avons utilisé les modèles mathématiques de déplacement des masses d'eau mis au point par le centre Ifremer de Brest, et d'un programme de calcul élaboré par le département d'Océanographie de l'Université de Southampton.

Les principaux résultats concernant les flux sont donnés en tonnes par an dans le tableau ci-dessous.

	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	V
<b>Dissous</b>	452	1623	989	282	63.4							
<b>Particulaires</b>	13305	6194	448	1062	12.2	4959	2013120	221184	681696	858816	62035	4829

Les résultats tiennent compte non seulement des conditions hydrodynamiques, mais aussi des vents qui dans certaines conditions (des directions nord/nord-est) induisent des flux négatifs (retour d'eau de la Mer du Nord vers la Manche).

Les flux métalliques sont remarquablement comparables d'un automne à l'autre

Le cadmium et le cuivre sont principalement transportés en solution, alors que le plomb, le zinc et le manganèse sont plus particulièrement véhiculés par les particules en suspensions.

La majeure partie des éléments transitent par les eaux centrales, en raison de la colonne d'eau importante. Les eaux côtières malgré les contaminations anthropiques, contribuent pour : 25% du manganèse dissous, 39% du fer particulaire en raison de la présence de complexes sidérurgiques, 24% du calcium particulaire venant de l'érosion côtière). Elle est moindre pour les autres métaux.

Afin d'affiner l'impact des métaux lourds sur le milieu marin, nous nous sommes intéressés aux contaminants liés à la phase carbonatée, majoritaire dans les particules en suspensions. En raison des équilibres réversibles existant entre cette phase et la solution, et sa dissolution aisée par un simple abaissement du pH. Ces métaux ont été qualifiés de mobilisables ou disponibles.

L'étude des teneurs métalliques en magnésium associées aux carbonates a montré la forte corrélation de ce métal avec les blooms phytoplanctoniques alors que les teneurs associées aux autres phases sont bien corrélées avec l'aluminium provenant des argiles.

L'étude des variations des coefficients de distribution faisant intervenir les activités des ions en solution et la fraction molaire du métal dans la phase carbonatée justifie:

- qu'en période de bloom phytoplanctonique, on observe, excepté pour le cadmium, une augmentation des teneurs métalliques dissoutes. Le pourcentage des ions métalliques " libres" est plus faible en raison de la capacité complexante des eaux, et à la présence probable d'acides aminés.

- la présence de deux sortes de calcite, l'une fossile et l'autre détritique récente à aire spécifique et propriétés adsorbantes plus élevées.

Les carbonates contenus dans les particules en suspensions sont donc une source importante de contaminants métalliques en raison des phénomènes réversibles dont ils sont le siège. Ils jouent un rôle fondamental; dans le devenir des métaux et dans les équilibres hétérogènes solide-solution. Ces résultats montrent l'importance et justifient les calculs de flux de métaux liés à la phase carbonatée des particules en suspension.

Les flux de métaux dissous et liés aux carbonates sont comparés avec ceux calculés par le Laboratoire d'Océanologie de Southampton qui utilise une technique différente de détermination de la biodisponibilité.

**BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

Aeebrecht D., D'Hieres G.C. Tidal rectification along a vertical coastline. In : hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the Eastern Channel, Fluxes into the North Sea. Second annual progress report. June 1991-september 1992, Fluxmanche, MAST 0053, C (EDB).

Althoff P.L. (1977). Structural refinements of dolomite and a magnesium calcite and implication for dolomite formation in the marine environment. *Am. Mineral*, **62**, 772-783.

Anon (1968). Courants de marée dans la Manche et sur les côtes françaises de l'Atlantique. Services hydrographiques et océanographiques de la marine. Paris, 287 p. Dans : Analyse des pigments photosynthétiques par HPLC : communautés phytoplanctoniques et productivité primaire en Manche Orientale. Brunet, 1994. Thèse à l'Université de Lille I.

Anonymous (1991). A review of measurements of trace metals in coastal and shelf sea water samples collected by ICES and J.M.P. laboratories during 1985-1987. ICES Coop Research Report, 178, Copenhagen 1991.

Baeyens W., Gillain G., Decadt G., Elskens I. (1987). Trace metals in the eastern North Sea I: Analyses and short-term distributions. *Oceanologica acta*, **10**, 2, 169-179.

Balls P.W. (1985). Copper, lead and cadmium in coastal waters of the Western North Sea. *Marine Chemistry*, **15**, 363-378.

Batley G.E. (1989). Trace element speciation : analytical methods and problems. CRC Press. Boca Raton, Florida.

Beach L.M., Douglas E. Shrader (1987). Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol **2**, 45-51.

Bender M.L., Klinkhammer G.P., Spencer D.W. (1977). Manganese in seawater and the marine manganese balance. *Deep Sea Res.*, **24**, 799-812.

Bentley D., Lafite R., Morley N.H., James R., Statham P.J., Guaty J.C. (1992). Flux de nutriments entre la Manche et la Mer du Nord. In «hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the Eastern Channel : fluxes into the north Sea. Second annual progress report. June 1991-September 1992. Fluxmanche, MAST 0053, C(EB).

Berner R.A. (1975 b). The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 489-504.

Bilinski H., Schindler P. (1982). Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25°C, I=0.3 mole dm<sup>-3</sup>). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 921-928.

Bloomfield C., Pruden G. (1975). The effects of aerobic and anaerobic incubation on the extractibilities of heavy metals in digested sewage. *Environ. Poll.*, **8**, 217-232.

Bonte A., Debrabant P. (1973). Etude géochimique de l'argile résiduelle de la craie. *Ann. Soc. Géol. Nord*, **93**, 2, 95-115.

Boust (1991).

Bowen H.J.M. (1979). Environmental Chemistry of the elements. *Academic Press, London*, 333pp.

Bruland K.W. (1980). Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **47**, 76-108.

Bruland K.W., Franks R.P. (1983). Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western North Atlantic. in : Wong CS, Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Golberg E.D. (eds). Trace metals in the sea water. Plenum, New-York, 395-414.

Brunet C. (1994). Analyse des pigments photosynthétiques par HPLC, communautés phytoplanctoniques et productivité primaire en Manche orientale. Thèse à l'Université de Paris VI.

Brylinski J.M., Dupont J., Bentley D. (1984). Conditions hydrobiologiques au large du Cap Gris-Nez (France) : premiers résultats. *Oceanologica Acta*, **7**, (3) 315-322.

Brylinski J.M., Lagadeuc Y., Gentilhomme V., Dupont J.P., Lafite R., Dupeuple P.A., Huault M.F., Auger Y., Puskaric E., Wartel M., Cabioch L. (1991). Le fleuve côtier: un phénomène hydrobiologique important en Manche Orientale. Exemple du Pas de Calais. *Oceanologica Acta*, vol SP, n°11, 197-204.

Burton J.D., Althaus M., Millward G.E., Morris AW, Statham P.J., Tappin A.D., Turner A. (1993). *Phil Trans R. Soc. Lond. A*; **343**, 557-568.

Burton J.D., Althaus M., Milward G.E., Morns A.W., Statham P.J., Tappin A.D., Turner A. (1993). Processes influencing the fate of trace metals in the North Sea. **343**, 557-568.

Cabon J.Y., Le Bihan A., Courtot-Coupez J. (1986). Effets du platine sur les conditions d'atomisation de différents éléments métalliques en spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme. *Analytical Letters*, **19** (3-4), 267-281.

Carlson H. (1986). Quality status of the North Sea Deutsches hydrographisches institut. Hambourg. ISSN 0070-4172. Dt hydrogr.Z.Erg.H.B., Nr. 16.

Carlucci A.F., Craven D.B., Henrichs S.M. (1984). *Appl. Environ. Microbiol.* (48). 165. In « Chemical Oceanography », vol.9, eds Riley J.P., 1989, p 2-51, Lee C and Wakeham S.G.

Charlot G. (1963). L'analyse qualitative, les réactions en solution. Eds Masson et Cie.

Chave K.E., Schmalz R.F. (1966). Carbonate seawaters interaction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 1037-1048.

Chavet K.E. (1954 a et b). Aspect of the biogeochemistry of magnesium, 1- Calcareous and marine organisms; 2- Calcareous sediments and rocks. *J. Geol.*, **62**, 226-283; 587-599.

Chester R. (1990). Marine Geochemistry, Unwin Hyman Ltd. London, Winchester, Sydney, Wellington. 698 pp

Choisy P. (1990). Dosage du manganèse dissous dans l'eau de mer par spectrométrie d'absorption atomique à effet Zeeman. D.E.A. à l'Université de Lille I.

Clabaut P. (1988). Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas de Calais (large des côtes françaises). Thèse de doctorat à l'Université de Lille.

Clabaut P. (1988). Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas-de-Calais (large des côtes françaises). Thèse de doctorat de Lille I, 251 pages.

Corey R.B. (1981). Adsorption vs precipitation. In adsorption of inorganics solid-liquid interfaces (eds M.A. Anderson and A.J. Rubin) pp 161-182, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

Dardenne M; (1967). Etude expérimentale de la distribution du zinc dans les carbonates de calcium. *Bull. BRGM*.

Davies B.E. (1975). The role of organic materials in heavy metal problems of soil and water. *Welsh Soils Discussion Group Report "Soil Organic Matter"*, 16, 120-123.

Davies B.E., Roberts L.J. (1978). The distribution of heavy metal contaminated soils in north west clewyd, Wales. *Water Air Soil Pollut.*, 9, 507-518.

Davis J.A., Fuller C.C., Cook A.D. (1987). A model for trace metal sorption processes at the calcite surface : adsorption of  $Cd^{2+}$  and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1477-1490.

Dehairs F.A., Baeyens W. (1989). Tight coupling between enrichment of Fe and Mn in North Sea suspended matter and sedimentary redox processes : evidence for seasonal variability. *Estuarine Coastal Shelf Science*, 29, (5), 457-471.

Delabre D. (1985). Les métaux lourds dans les sédiments du littoral nord de la France et leur biodisponibilité lors des rejets de dragages. Thèse de doctorat à l'université de Lille I.

Dewez S. (1985). Dynamique sédimentaire et rejets de dragages au large de Boulogne-sur-mer. D.E.A., Lille, 51 pages.

Dietrich G. (1963). General oceanography. John Wiley and sons, Inc.

Douez C. (1993). Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme du littoral Nord Pas de Calais : recherche de traceurs et modélisation. Thèse de doctorat en Sciences, Université des Sciences et Technologies de Lille, 163 pp.

Drever J.I. (1982). The geochemistry of naturel waters, Prentice Hall, 388p.

Driessens F.C.M. (1986). Ionic solid solutions in contact with aqueous solutions . In Geochemical processes at mineral surfaces ( eds J.A. Davis and K.F. Hayes), ACS symposium series 323, 524-560.

Dromgoole E.L., Walter L.M. (1990). Iron and manganese incorporation into calcite : effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chemical geology*, 81, 311-336.

Duinker J.C. (1983). Effects of particules size and density on the transport of metals to the oceans. In : Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D., Golberg E.D. (eds). Trace metals in the sea water. Plenum, New-York, 209-226.

Dupont J.P., Collins M.B., Lafite R., Nash L., Huault M.F., Shimwell S.J., Chaddock S., Brunet C., Wartel M., Lamboy M. (1993). Annual variation in suspended particulate matter within the Strait of Dover. *Oceanologica Acta*, ce volume.

Dupont J.P., Lafite R., Huault M.F., Dupeuble P.A., Brylinski J.M., Guegueniat P., Lamboy M., Cabioch L. (1990). La dynamique des masses d'eaux et des matières en suspension en Manche Orientale. *Oceanologica Acta*, vol SP, n°11.

Dupont V. (1990). Le vanadium en Mer du Nord. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, 165 pp.

Dupont V., Auger Y., Jeandel C., Wartel M. (1991). Determination of vanadium in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using chelating resin column preconcentration. *Anal Chem.*, **63**, 520-522.

Ediger R.D., Peterson G.E., Kerber (1974). Application of the graphite furnace to saline water analysis. *Atom. Abs. Newsl.*, **13**, 61-64.

Eisma D., Irion G. (1988). Suspended matter and sediment transport. in: *Pollution of the North Sea : an assessment*. W. Salomons *et al.*, éditeurs, Springer Verlag, Berlin, 20-35.

Eisma D., Kalf J. (1979). Distribution and particle size of suspended matter in the southern bight of the North Sea and the Eastern Channel. *Neth. J. Sea Res.*, **13**, 2, 298-324.  
Flushing times of the North Sea. Cooperative research ICES Charlottenlund n°123. Denmark.

Förstner U. (1982). Accumulation phases for heavy metals in limnic sediments. *Hydrobiologia*, **91**, 269-284.

Förstner U., Wittman G.T.W. (1981). Metal pollution in the aquatic environment, 2nd revised edition. *Springer. Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York*, 486 pp.

Franklin M.L. and Morse J.W. (1983). The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and in seawater. *Mar. Chem.*, **12**, 241-245.

Franklin M.L., Morse J.W. (1982). The interactions of copper with the surface of calcite. *Ocean Science and Engineering*, **7** (2), 147-174.

Fulghum J.E., Scott R.B., Richard W. Linton, Bauer C.F., Griffis D.P. (1988). Discrimination between adsorption and coprecipitation in aquatic particle standards by surface analysis techniques : lead distributions in calcium carbonates. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 463-467.

Fuller C.C., Dawis J.A. (1987). Processes and kinetics of Cd<sup>2+</sup> sorption by a calcareous aquifersand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1491-1502.

Grill E.V. (1982). Kinetic and thermodynamic factor controlling manganese concentrations in oceanic waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 2435-2446.

Guegueniat P., Bailly P. du Bois, Salomon J.C., Gandon R., Leon R. Sb125, a radiotracer of water flow in the English Channel : an overview of recent results, with consideration of some preliminary data issued from the fluxmanche cruises. In : Hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the Eastern Channel. Fluxes into the North Sea. First annual report progress, June 1990-May 1991.

Guegueniat P., Bailly du Bois, Salomon J.C., Gandon R., Fraizier A., Leon R. Fluxmanches radiotracers measurements : a contribution to the dynamics of the Channel and the North Sea. In : hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the Eastern Channel, Fluxes into the North Sea. Second annual progress report. June 1991-september 1992, Fluxmanche, MAST 0053, C (EDB).

Harrison R.M., Laxen D.P.H., Wilson S.J. (1981). Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and road side soils. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1378.

Hayes K.F., Leckie J.O. (1986). Mechanism of lead ion adsorption at the goethite/water interface. in *Geochemical Processes at mineral surfaces* (eds J.A. Davis and K.F. Hayes) pp 114-141, ACS symposium Serres 323.

Hirst D.M., Nicholls G.D. (1958). Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and non detrital fractions of limestone. *J. Sediment. Petrol.*, **28**, 461-468.

Hoening M., Choisy P., Puskaric E., Wartel M. (1991). Direct determination of high and mid-volatile elements (Cd, Pb, Mn) in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry: existing approaches and critical parameters. *Analusis*, **19**, 285-291.

Hoening M., Dupire S. (1980). Influence des matrices complexes sur la détermination des éléments en trace par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. *Analusis*, **8** (1), 16-22.

Hoening M., Meeus-Verdine K., Scokart P.O. (1984). L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique : développements récents, performances et limitations. *Analusis*, **12** (6), 279-284.

Hoening M., Puskaric E., Choisy P., Wartel M. (1990). Direct determination of high and mid-volatile elements (Cd, Pb, In) in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry : existing approaches and critical parameters. *Analusis*,

Hoening M., Van Hoeyweghen P., De Kersabiec A.M. (1988). Plateformes et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique : dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser l'analyse des éléments traces dans des matrices complexes? *Analusis*, **16** (1), 18-26.

Hoening M., Wollast R. (1982). Les possibilités et limitations de l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique lors de l'analyse directe des métaux lourds dans l'eau de mer. *Spectrochimica Acta*, **37 B** (5), 399-415.

Hubberten U., Lara R.J., Kattner G. (1994). Amino acid composition of seawater and dissolved humic substances in the Groenland Sea. *Marine Chemistry*, **45**, 121-128.

Hunt C.D. (1983). Incorporation and deposition of Mn and other trace metals by flocculent organic matter in a controlled marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, (2), 302-308.

Hydes D.J., Kremling K. (1993). Patchiness in dissolved metals (Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni) in North Sea surface waters : seasonal differences and influence of suspended sediment. *Cont. Shelf. Research*. (13), n°10, 1083-1101.

ICES (1983).

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

Ivanoff A. (1972). Introduction à l'océanographie : propriétés physiques et chimiques des eaux de mer. Tome 1, Vuibert.

James R.H., Statham P.J., Morley N.H., Burton J.D. (1993). Aspects of geochemistry of dissolved and particulate Cd, Cu, Ni, Co and Pb in the Dover Strait. *Oceanologica Acta*, 5-6 (16) 553-564.

Jenne E.A. (1968). Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides in trace inorganics in water. (ed R.A. Baker) ACS symposium Serres 73, pp 337-387.

Jennee A; (1977). Trace element sorption by sediments and soil, sites and processes. In Molybdenum in the environment, vol 2 (eds W.R. Chappel and K.K. Petersen), pp 425-553, Marcel- Dekker.

Jorgensen N.O.G. *Limnol. Oceanogr.* 10, 434, 1982. In « Chemical Oceanography», vol.9, eds Riley J.P., 1989, p 2-51, Lee C and Wakeham S.G.

Kersten M. (1988). Geobiological effects on the mobility of contaminants in marine sediments. In : Salomons W et al. (eds). *Pollution of the North Sea, an assesment.* Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, 36-58.

Kersten M., Dicke M., Kriews M., Naumann K., Schmidt D., Schulz M., Schwikowski M., Steiger M. (1988). Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. In : Salomons W et al. (eds). *Pollution of the North Sea, an assesment.* Springer, Berlin, Heildeberg, New-York, 300-347.

Kersten M., Inion O., Förstner U. (1991). Particulate trace metals in surface waters of the North Sea. In : Vernet J.P. (ed). *Heavy metals in the environment*, Elsevier, Amsterdam, 137-159.

Kitano Y., Kanamori N., Yoshioka S. (1976). Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochemical Journal*, 10, 175-179.

Klotz I.M. (1950). *Chemical thermodynamics*. Prentice-Hall, Inc Englewood Gliffs, N.J., p 331.

Kock W.C., Marquenie J.M. (1982). Biodisponibilité de métaux traces sélectionnés et d'hydrocarbures chlorures de sédiments. Rapport n° CL 82/97a. Division of technology for society.

Kozar S., Bilinski H., Branica M; (1992). Adsorption of lead and cadmium ions in calcite in the Krka estuary. *Marine Chemistry*, 40, 215-230.

Kozar S., Bilinski H., Branica M., Schwuger M.J. (1992). Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on bentonite under estuarine and seawater conditions. *The Science of the Total Environment*, 121, 203-216.

Kramer J.R., Herbert E. Allen (1988). Metal speciation : theory and analysis and application. Lewis publishers, Chelsea, Michigan 48118.

Kremling K. (1983). Trace metal fronts in European shelfwaters nature (Lond), 303 : 225-227.

Kretz R. (1982). A model for the distribution of trace elements between calcite and dolomite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **46**, 1979-1981.

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

Lafite R., Shimwell S.J., Nash L.A., Dupont J.P., Huault M.F., Grochowski N., Lamboy M., Collins M.B. (1992). Suspended material fluxes through the strait of Dover. Second annual report. June 1991-September 1992, Fluxmanche, MAST 0053, C (EDE)

Lancelot C. (1983). Mar. Ecol. Prog. Ser. 12-115. In « Chemical Oceanography», vol.9, eds Riley J.P., 1989, p 2-51, Lee C and Wakeham S.G.

Lancelot C., Billen G. (1984). Limnol. Ocean. 29-721. In « Chemical Oceanography», vol.9, eds Riley J.P., 1989, p 2-51, Lee C and Wakeham S.G.

Landing W.M., Bruland K.W. (1980). Manganèse in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **49**, 45-56.

Lee and Ramster (1981).

Lewis B.L. Landing W.M. (1991) The biogeochemistry of manganese and iron in the black sea. *Pergamon Press, Deep Sea Research.*, **38**, n°52A, pp S773-S803.

Liss P.S. (1990). Land to ocean transport of contaminants : comparison of river and atmospheric fluxes. In «Technical Annexes to the report on the state of the marine environment.» UNEP Regional Seas. Reports and studies, n°114/2. Annexe IX, 417-446.

Lorens R.B. (1981). Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 553-561.

Loring D.H., Nota D.J.G. (1968) Occurrence and significance of iron, manganese and titanium in glacial marine sediments from the estuary of the St Lawrence. *J. Fish. Res. Board Can.*, **25**, 2237-2347.

Loring D.H., Rantala R.J., (1977). Geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Fish. Mar. Serv. Tech. Rept.* 700, 58 p.

Loring D.H., Rantala R.T.T. (1989). Teflon bomb decomposition of silicate materials in a microwave oven. *Analytica Chimica Acta*, **220**, 263-267.

Losno R. (1989). Chimie d'éléments en trace dans les pluies méditerranéennes. Thèse de Doctorat en Sciences, Univ. Paris VII, 215 pp.

Luoma S.N., Davis J.A. (1983) Requirements for modeling trace metals partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.*, **12**, 159-181.

Lyle M., Heath G.R., Robbins J.M. (1984). Transport and release of transition element during early diagenesis : sequential leaching of sediments from Manon site M and H; Part I, pH 5, acetic acid leach. *Geochim. Cosmo. Acta*, 48, 1705-1715. In «Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais ». Thèse à l'Université de Lille I, 1989. Mackenzie F.T., Bischoff W.B., Bishop F.C.,

Loyens M., Schoonmaker J., Wollast R. (1983). Magnesian calcites : low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. In : *Carbonates : mineralogy and chemistry* (eds R.J. Reeder), 97-144.

Mackenzie F.T., Bischoff W.D. (1983). Magnesian calcites : low-temperature occurrence, solubility and solid solution behavior. In *carbonates* :

Mackinnon M.D. (1981). The measurement of organic carbon in sea water. In : *Marine organic chemistry* (Duursma E.K., Dawson K., eds) Elsevier, Amsterdam, 415-443.

Mague T.H., Friberg E., Hughes D.J., Morris I. (1980). *Limnol. Oceanogr.* (25), 262. In « *Chemical Oceanography* », vol.9, eds Riley J.P., 1989, p 2-51, Lee C and Wakeham S.G.

Manov G.G., Bates R.G., Hamer W.J., Acrec S.F. (1943). Valeurs des constantes en solution aqueuse. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1765.

Mart L., Nürnberg H.W. (1986). Cd, Pb, Cu, Ni and Co distribution in the German Bight. *Mar. Chem.*, 18, 197-213.

Martell A.E. (1964). Stability constants of metal ion complexes. Section II : organic ligands. SP, n°17.

Martin E. (1992). Spéciation du fer et du manganèse dans les particules aquatiques. D.E.A. à l'Université de Lille I.

Martin J.H., Knauer G.A. (1983). Vertex : Manganese transport with CaCO<sub>3</sub>. *Deep sea research*, 30, n°4A, 411-425.

Maupas A. (1977). Courants de marée (13 cartes heure par heure) Edit. cartographiques maritimes, 14 p.

Mc Intire W.L. (1963). Trace element partition coefficients, a review of theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1209-1264.

McBride M.B. (1979). Chemisorption and precipitation of Mn<sup>2+</sup> at CaCO<sub>3</sub> surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, 693-698.

McBride M.B. (1980). Chemisorption of Cd<sup>2+</sup> on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer.*, J.44, 26-28.

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

Milliman J.D. (1974). *Marine carbonates. Part 1 of recent sedimentary carbonates.* Springer. Verlag Berlin, 375 p.

Morel F.M.M. (1983). *Principles of aquatic chemistry.* John Willy and sons, 446 p.

- Morse J.W., Mucci A., Millero F.J. (1980). The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35 salinity at 25°C and atmospheric pressure. *Geochim Cosmochim.*, **44**, 85-94.
- Morse J.W. (1983). The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. in Carbonates mineralogy and chemistry. (eds R.J. Reeder) Reviews in mineralogy, vol 11.
- Morse J.W. (1983). The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. Carbonates : mineralogy and chemistry. Reviews in mineralogy, **11**, series editor : Paul H. Ribbe, Virginia.
- Morse J.W., Mackenzie F.T. (1990). Secular trends in sedimentary rock properties in: *Geochemistry of sedimentary carbonates*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 706pp.
- Morse J.W., McKenzie F.T. (1990). Geochemistry of sedimentary carbonates. Eds Elsevier. Developments in sedimentology 48.
- Mucci A., Morse J.W. (1990). Chemistry of low-temperature abiotic calcites : experimental studies on coprecipitation, stability and fractionation. *Aquatic sciences*, **3**, 217-254.
- Nolting R.F., Eisma D. (1988). Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* **22**, (3), 219-236.
- Nriagu J.D. (1980). Cadmium in the environment. Part I : Ecological cycling. John Wiley and sons, New-York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- 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 à l'Université de Lille I.
- Pacyna J.M. (1984). Estimation of the atmospheric emission of traces elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmos. Environ.*, **18**, 41-50.
- Palmer R. D. and Boxall S. R. Ocean surface current radar (OSCR). In: hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the eastern channel, fluxes into the North Sea. Second annual report progress June 1991- september 1992, Fluxmanche, MAST 0053, C (EDB).
- Papon P. (1990). Environnement des mers épicontinentales. Edité par Chamley H. *Oceanologica Acta*, vol SP n°11.
- Pingree R.D., Griffiths D.K. (1980). Currents driven by a steady uniform wind stress on the shelf seas around the British Isles. *Oceanol. Acta* (3) 227-236. (In « ICES, 1983, Flushing times of the North Sea Cooperative Research. Charlottenlund n°123, Denmark).
- Pingree R.D., Maddock K. (1977). Tidal residuals in the English Channel. *J. Mar. Biol. Ass. UK* (58), 965-973.
- Plummer L.N., MacKenzie F.T. (1974). Predicting mineral solubility from data : application to the dissolution of magnesian calcites. *Am. J. Sci.*, **274**, 61-83.
- Postma (1990). Transport of water and sediment in the Strait of Dover. In Facets of modern biogeochemistry. V. Ittekkot et al. eds. 147-154. Springer, Verlag, Berlin.
- Prandle D. (1978). Residual flows and elevations in the Southern North Sea. *Proc. R. Soc. Lond. A* (359), 189-228.

Quétel C.R. (1991). Etude du cycle biogéochimique du fer en Méditerranée Occidentale. Thèse de Doctorat en Sciences, Univ. Paris VI, 192 p.

Ramster J.W., Medler K.J., Jones S.R. (1976). Residual drift regimes in the Southern Bight of the North Sea Data. Acquisition Project of 1973. Internal Council for the Exploration of the Sea. CM 1976/ C5.

Ray S., McLeese D.W. (1980). Bioavailability of chlorinated hydrocarbons and heavy metals in sediments to marine invertebrates. International council of the exploration of the sea 68 th Statutory Mtg. Copenhagen, Denmark, 6-15 oct. 1980. ICES CM 1980/ E : 20, 13pp

Reeder R.J. (1983). Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates (eds R.J. Reeder) in Carbonates mineralogy and chemistry. Reviews in mineralogy, vol 11.

Sackett W.M., Arrhénius G. (1962). Distribution of Al species in the hydrosphere. I. Al in the oceans. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 26, 955-968.

Salomon J.C. (1989). Modélisation de la courantologie côtière en région Nord - Pas de Calais. *Convention Ifremer - Région Nord Pas de Calais* N 89350060.

Salomon J.C., Breton M. (1990). Courants résiduels de marée dans la Manche. *Oceanologica acta*, vol SP, n°11.

Salomon J.C. (1992). Numerical hydrodynamic modelling. In : hydrodynamics and biogeochemical fluxes in the eastern channel, fluxes into the North Sea. Second annual progress report. June 1991-september 1992, Fluxmanche. MAST 0053, C (EDB).

Salomon J.C., Breton M., Guéguéniat P. (1992). Computed residual flows through the Strait of Dover. *Symposium Manche*, 2-4 septembre, Brest.

Salomons W., Förstner U. (1980). Trace metals analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.*, 1, 506-517.

Schutz D.F. and Turekian. (1965). The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis. *Geochim Cosmochim Acta*. 29. 259.

Segar D.A., Gonzales J.B. (1972). Evolution of atomic absorption with a heated graphite atomizer for direct determination of trace transition metals in seawater. *Anal. Chim. Acta.*, 58, 7-14.

Shimp N.F., Schleicher J.A., Ruch R.R., Heck D.B., Leland H.V. (1971). Trace element and organic carbon accumulation in the most recent sediments of southern lake Michigan. *Environ. Geol. Notes*, 41, 25

Shimwell S.J, Lafite R., Dupont J.P., Huault M.F., Lamboy M., Collins M.B. (1991). Suspended material fluxes through the Strait of Dover. *Flux Manche, first annual progress report*, 69-91.

Shindler P.W. (1981). Surfaces complexes at the oxide-water interfaces. In Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces (eds M.A. Anderson and A.J. Rubin) pp 1-52, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.

Sigg L., Stumm W., Behra P. (1992). Chimie des milieux aquatiques. Eds Masson, 353.

Skei J., Paus P.E. (1979). Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian Fjord. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2**, (43), 239-246.

Skiker M. (1989). Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat, Université de Lille I.

Somasundaran P., Agar G.E. (1967). The zero point of charge of calcite. *J. Colloid Interface Science*, **24**, 433-440. In : *Geochemistry of sedimentary carbonates*, Morse J.W., Mackenzie F.T., 1990.

Sposito G.A. (1984). *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, 234 p.

Sposito G.A. (1986). On distinguishing adsorption from surface precipitation. In *geochemical processes at mineral surfaces* (eds J.A. Davis and K.H. Hayes) pp 217-228, ACS Symposium series 323.

Statham P.J., Auger Y., Burton J.D., Choisy P., Fisher J.C., James R.H., Morley N.H., Ouddane B., Puskaric E., Wartel M. Fluxes of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn through the strait of Dover into the Southern North Sea. *Second Annual Progress Report of Flux-Manche. MAST*, 0053.C (EDB) (June 1991-September 1992)

Strickland J.D.H. (1965). Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain. *Chemical Oceanography*, Academic Press, 477-610.

Stumm W., Morgan J.J. (1981). *Aquatic chemistry ; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd ed. John Wiley and sons.

Stumm W., Morgan J.J. (1981). *Aquatic chemistry ; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd ed. John Wiley and sons.

Stumm W. (1987). *Aquatic surface chemistry, chemicals processes at the particle-water interface*. Wiley, New-York.

Sündermann J. (1994). *Circulation and contaminant fluxes in the North Sea*. Eds J.Sündermann Springer. Verlag.

Symes J.L., Kellster D.R. (1985). Copper (II) interaction with carbonate species based on malachite solubility in perchlorate medium at the ionic strength of seawater. *Mar. Chem.*, **16**, 189-211.

Tappin A.D., Hydes D.J., Burton J.D., Statham P.J. (1993). Concentrations, distributions and seasonal variability of dissolved Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in the English Channel. *Conf. Shelf. Research*, (13) n° 8/9, 941-969.

Taylor S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **28**, 1273-1285.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51/7**, 844-850.

Topping G., Bowers J.M., Jones P.G.W. (1980). A review of past and present measurements of selected trace metal in sea water in the Oslo commission and ICNAF (NAFO) areas. *Coop. Res. Rep. Const. Int. Explor. Mer*, **97**, Copenhagen.

Turekian K.K. (1977). The fate of metals in the oceans . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1139-1144.

Turekian K.K., Wedepohl K.H., (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**, 175-192

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

Valenta P., Duursma E.K., Merks AGA, Rutzel H., Nurnberg H.W. (1986). Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Sheldt and Western Sheldt estuary. *Sci. Total Env.*, **53**, 41-46.

Van Aalst R.M., Van Ardenne R.A.M., Dekreuk J.F., Lane T. (1982). Pollution of the North Sea from the atmosphere. Netherlands organisation for applied scientific research, Delft, 124p.

Van Alfen J.S.L.J. (1990). A mud balance for Belgium-Dutch coastal waters between 1969 and 1986. *Neth. J. Sea Res.*, **25**, 1-2, 19-30.

Veizer J; (1983). Trace elements and isotopes in deimentary carbonates. in Carbonates mineralogy and chemistry. (eds R.J. Reeder) Reviews in mineralogy, vol 11.

Walter C.M., Morse J.W. (1984 b). Specific surface areas as a function of grainsize. In : Geochemistry of sedimentary carbonates. Morse J.W.,

Mackenzie F.T. Developments in sedimentology, 48, 1990.

Wangersky P.J., Moran S.B., Pett R.J., Slauenwhite D.E., Zhou X. (1989). Biological control of trace metal residence times; an experimental approach. *Marine Chemistry*, **28**, 215-226.

Wartel M., Skiker M., Auger Y., Boughriet A. (1990). Interaction of Mn (II) with carbonates in sea water : assessment of the solubility product of  $MnCO_3$  and Mn distribution coefficient between the liquid phase and  $CaCO_3$  particles. *Marine Chemistry*, **29**, 99-117.

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

Webber L.R., Beauchamp E.G. (1977). Heavy metals in corn grown on waste amended soils. *Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environ.*, Toronto, 1975, II, 443-452.

Webber L.R., Corneau D.G.M. (1977). Metal extractability from sludge-soil mixtures. *Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environ.*, Toronto, 1975, I, 205-225.

Weisbut G., Langmyhr F.J. (1981). Thermal stabilisation of inorganic and inorganically-bound tellurium for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta.*, **122**, 23-29

Wells A.F. (1962). Structure inorganic chemistry. Third edition. rayons ioniques dans les solides.

Whitfield M. (1975). Seawater as an electrolyte solution. In *Chemical Oceanography*, J.P. Riley and G. Skirrows Eds.vol 1, 2nd ed. Academic New-York, 44-162.

Whitfield M. (1975). The extension of chemical models for seawater to include trace component at 25°C and 1 atm pressure, *39*, 1545-1557.

Whitfield M., Turner D.R. (1977). Chemical speciation of lead in seawater. In : *Lead in the marine environment*. Branica M., Zdenka C., 109-147.

Whitfield M., Turner D.R. (1981). Sea water as an electrochemical medium. In : *Marine electrochemistry, a practical introduction*, Eds J. Wiley et sons

Windom H.L., Smith R.G., Rawlinson C. (1989). Particulate trace metal composition and flux across the southeastern U.S. continental shelf. *Marine Chemistry*, *27*, 283-297.

Yentsch C.S. (1967). The measurement of chloroplastic pigments. Thirty years of progress? p 225-270 in H.C. Golterman and R.S. Clymo (eds). *Chemical environment in the aquatic habitat*. Noord-Hollandische, Amsterdam.

Yinf F., Gan Wuer, Wei Fushen (1985). Zeeman effect electrothermal atomic absorption of arsenic with platinum as a matrix modifier. *Analytical Letters*, *18 (A10)*, 1245-1250.

Zachara J.M., Kittrich J.A., Harsh J.B. (1988). The mechansim of zinc adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *52*, 2281-2291.

**ANNEXE 1**

## Métaux Dissous

Mn nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	3,54	37,86	2,73	2,55	2,91	11,85	3,28	6,37	2,18	8,12	11,55
2S	0,90	2,91	1,00	1,00	1,00	2,37	4,91	1,82	7,46	2,60	2,24
3S	3,27	10,56	1,00	1,00	1,00	1,09	4,55	1,27	1,00	2,75	3,20
4S	3,91	9,10	1,00	1,00	1,00	1,84	4,73	1,46	1,00	2,76	2,76
5S	4,36	5,28	1,00	1,00	1,00	1,46	2,55	5,28	1,00	2,55	1,90
6S	5,27	6,37	1,00	5,10	4,00	9,10	9,10	10,20	6,18	6,26	2,89
<b>Moyenne</b>	<b>3,54</b>	<b>12,01</b>	<b>1,29</b>	<b>1,94</b>	<b>1,82</b>	<b>4,55</b>	<b>4,85</b>	<b>4,40</b>	<b>3,14</b>	<b>4,17</b>	<b>2,41</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>1,47</b>	<b>12,95</b>	<b>0,71</b>	<b>1,67</b>	<b>1,31</b>	<b>4,60</b>	<b>2,28</b>	<b>3,56</b>	<b>2,92</b>	<b>3,21</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	8,41		1,27	2,18	3,46	12,00	4,73	8,00	1,10	5,14	3,95
2 F	0,90		1,00	1,00	1,00	1,64	4,19	2,00	1,00	1,59	1,12
3 F	2,36		1,00	1,00	1,00	1,00	4,91	1,00	14,92	3,40	4,85
4 F	3,09		1,00	1,00	1,00	1,27	5,10	1,46	1,00	1,87	1,49
5 F	2,73		1,00	1,00	1,00	1,00	3,46	2,91	1,00	1,76	1,07
6 F	7,28		1,00	4,55	3,10	11,10	8,19	10,00	13,28	7,31	4,19
<b>Moyenne</b>	<b>4,13</b>		<b>1,05</b>	<b>1,79</b>	<b>1,76</b>	<b>4,67</b>	<b>5,10</b>	<b>4,23</b>	<b>5,38</b>	<b>3,51</b>	<b>2,31</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>2,99</b>		<b>0,11</b>	<b>1,43</b>	<b>1,18</b>	<b>5,34</b>	<b>1,63</b>	<b>3,80</b>	<b>6,77</b>	<b>1,71</b>	
<hr/>											
Zn nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	8,57	12,85	5,35	14,22	19,97	18,81	8,10	8,87	9,02	11,75	5,06
2S	7,50	9,02	5,35	5,20	17,43	14,88	9,02	10,55	5,86	9,38	4,27
3S	8,00	15,29	1,38	2,45	7,95	8,87	8,42	6,88	8,10	7,48	3,99
4S	15,50	8,10	1,88	6,42	14,68	17,43	6,42	5,35	5,20	8,98	5,49
5S	10,10	5,66	2,75	3,82	5,35	13,61	6,88	4,13	4,43	6,30	3,47
6S	7,40	6,58	6,73	9,63	9,94	14,37	8,26	7,19	12,23	9,15	2,69
<b>Moyenne</b>	<b>9,51</b>	<b>9,58</b>	<b>3,87</b>	<b>6,96</b>	<b>12,55</b>	<b>14,63</b>	<b>7,85</b>	<b>7,16</b>	<b>7,44</b>	<b>8,84</b>	<b>1,85</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>3,09</b>	<b>3,75</b>	<b>2,23</b>	<b>4,32</b>	<b>5,71</b>	<b>3,45</b>	<b>0,99</b>	<b>2,32</b>	<b>2,94</b>	<b>3,21</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	18,10		8,26	3,21	16,97	14,37	9,17	10,55	22,63	12,91	6,27
2 F	15,00		6,73	5,05	18,20	19,73	5,05	10,10	10,86	11,34	5,77
3 F	8,70		4,13	4,13	7,80	11,00	9,48	10,55	8,10	7,99	2,62
4 F	11,10		1,38	3,67	9,02	17,13	8,41	4,43	8,72	7,98	4,93
5 F	11,20		8,41	5,20	12,08	18,05	11,18	5,86	7,80	9,95	4,16
6 F	14,50		4,89	10,25	10,55	14,83	4,89	4,74	13,30	9,74	4,38
<b>Moyenne</b>	<b>13,10</b>		<b>5,63</b>	<b>5,25</b>	<b>12,44</b>	<b>15,85</b>	<b>8,03</b>	<b>7,67</b>	<b>11,90</b>	<b>9,98</b>	<b>1,92</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>3,39</b>		<b>2,71</b>	<b>2,57</b>	<b>4,26</b>	<b>3,11</b>	<b>2,53</b>	<b>3,02</b>	<b>5,65</b>	<b>3,86</b>	

Pb nMl	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	0,39	0,71	0,34	0,24	1,01	2,46	0,35	0,32	0,54	0,71	0,70
2S	0,44	0,60	0,24	0,16	0,48	0,58	0,47	0,54	0,26	0,42	0,16
3S	0,14	0,70	0,24	0,15	0,47	1,14	0,20	0,22	0,32	0,40	0,33
4S	0,34	0,53	0,24	0,22	0,30	1,16	0,27	0,22	0,29	0,40	0,30
5S	0,44	0,47	0,25	0,12	0,61	0,70	0,34	0,24	0,27	0,38	0,19
6S	0,39	0,77	0,32	0,17	0,29	1,14	0,38	0,26	0,23	0,44	0,31
									0,46	0,12	
<b>Moyenne</b>	<b>0,36</b>	<b>0,63</b>	<b>0,27</b>	<b>0,18</b>	<b>0,53</b>	<b>1,20</b>	<b>0,34</b>	<b>0,30</b>	<b>0,32</b>	<b>0,46</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,27</b>	<b>0,67</b>	<b>0,09</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,31</b>	

*Fond*

1 F	0,69		0,32	0,39	1,06	3,31	0,36	0,46	0,41	0,88	1,01
2 F	0,95		0,16	0,22	0,46	0,67	0,33	0,46	0,28	0,44	0,26
3 F	0,84		0,20	0,24	0,39	1,30	0,28	0,27	0,41	0,49	0,38
4 F	0,20		0,24	0,38	0,39	0,87	0,47	0,17	0,59	0,41	0,23
5 F	0,43		0,14	0,14	0,70	0,80	0,36	0,23	0,23	0,38	0,25
6 F	0,96		0,40	0,25	0,26	1,61	0,65	0,23	0,66	0,63	0,47
									0,54	0,19	
<b>Moyenne</b>	<b>0,68</b>		<b>0,24</b>	<b>0,27</b>	<b>0,54</b>	<b>1,43</b>	<b>0,41</b>	<b>0,30</b>	<b>0,43</b>	<b>0,54</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,31</b>		<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,29</b>	<b>0,99</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>	<b>0,17</b>	<b>0,39</b>	

Salinité	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
----------	-----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	--------------	-----------	-----------	---------	------------

<i>Surface</i>											
1S	35,08	35,33	35,23	35,13	34,93	34,58	35,34	34,88	35,05	35,06	0,24
2S	35,08	35,24	35,37	35,29	35,04	34,87	35,27	35,05	35,15	35,15	0,16
3S	35,12	35,37	35,32	35,39	35,21	34,96	35,29	35,06	35,12	35,20	0,15
4S	35,12	35,39	35,35	35,36	35,25	35,03	35,34	35,03	35,11	35,22	0,15
5S	35,11	35,37	35,21	35,32	35,18	35,07	35,37	34,78	34,98	35,15	0,19
6S	34,66	35,24	35,06	32,46	35,28	34,60	35,03	34,56	34,24	34,57	0,86
									35,06	0,25	
<b>Moyenne</b>	<b>35,03</b>	<b>35,32</b>	<b>35,26</b>	<b>34,83</b>	<b>35,15</b>	<b>34,85</b>	<b>35,27</b>	<b>34,89</b>	<b>34,94</b>	<b>35,06</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,18</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	<b>1,16</b>	<b>0,14</b>	<b>0,21</b>	<b>0,12</b>	<b>0,20</b>	<b>0,35</b>	<b>0,19</b>	

*Fond*

1 F			35,30	35,16	34,95	34,56	35,33	35,03	35,10	35,06	0,26
2 F			35,31	35,21	35,12	34,77	35,29	35,07	35,10	35,12	0,18
3 F			35,35	35,28	35,16	34,89	35,30	34,42	35,10	35,07	0,33
4 F			35,33	35,41	35,37	34,98	35,33	35,03	35,15	35,23	0,17
5 F			35,23	35,36	35,23	35,02	35,37	35,00	35,03	35,18	0,16
6 F			35,13	33,93	34,28	34,57	35,03	34,78	34,24	34,57	0,44
									35,04	0,24	
<b>Moyenne</b>			<b>35,28</b>	<b>35,06</b>	<b>35,02</b>	<b>34,80</b>	<b>35,28</b>	<b>34,89</b>	<b>34,95</b>	<b>35,04</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>0,08</b>	<b>0,56</b>	<b>0,39</b>	<b>0,20</b>	<b>0,12</b>	<b>0,25</b>	<b>0,35</b>	<b>0,18</b>	

Cd pM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	247	180	250	180	140	160	200	140	270	196	49
2S	200	220	220	190	150	210	350	330	240	234	65
3S	90	180	190	200	120	160	180	180	270	174	51
4S	165	130	200	180	90	160	170	200	230	169	41
5S	130	160	130	280	160	230	150	200	220	184	51
6S	280	280	210	240	250	270	380	740	300	328	162
<b>Moyenne</b>	<b>185</b>	<b>192</b>	<b>200</b>	<b>212</b>	<b>152</b>	<b>198</b>	<b>238</b>	<b>298</b>	<b>255</b>	<b>214</b>	<b>60</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>71</b>	<b>52</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>54</b>	<b>46</b>	<b>100</b>	<b>226</b>	<b>30</b>	<b>43</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	200		280	260	150	280	160	160	310	225	65
	200		140	230	160	200	180	280	250	205	47
3 F	200		190	200	120	150	260	190	420	216	92
4 F	145		230	220	90	170	190	130	250	178	55
5 F	170		150	300	180	330	140	190	250	214	71
6 F	145		350	300	230	300	340	270	360	287	72
<b>Moyenne</b>	<b>177</b>		<b>223</b>	<b>252</b>	<b>155</b>	<b>238</b>	<b>212</b>	<b>203</b>	<b>307</b>	<b>221</b>	<b>36</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>27</b>		<b>81</b>	<b>42</b>	<b>48</b>	<b>75</b>	<b>75</b>	<b>60</b>	<b>71</b>	<b>47</b>	

Cu nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	9,8	5,8	6,8	6,0	5,7	8,9	4,2	4,9	6,2	6,5	1,8
2S	6,8	8,6	3,0	4,4	6,5	16,9	1,8	5,4	4,6	6,4	4,4
3S	1,6	3,5	2,6	5,0	8,5	6,7	1,8	3,4	6,1	4,4	2,4
4S	3,9	2,4	4,2	2,3	3,5	9,4	2,1	4,5	2,8	3,9	2,2
5S	7,2	2,1	2,4	4,5	9,7	6,3	4,7	2,6	5,4	5,0	2,5
6S	3,6	4,2	5,4	6,8	15,6	7,8	4,9	6,9	4,1	6,6	3,7
<b>Moyenne</b>	<b>5,5</b>	<b>4,4</b>	<b>4,1</b>	<b>4,8</b>	<b>8,3</b>	<b>9,3</b>	<b>3,3</b>	<b>4,8</b>	<b>4,9</b>	<b>5,5</b>	<b>1,2</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>3,0</b>	<b>2,4</b>	<b>1,8</b>	<b>1,5</b>	<b>4,2</b>	<b>3,9</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,3</b>	<b>2,0</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	8,5		6,4	7,7	8,6	12,5	4,4	5,7	5,2	7,4	2,6
2 F	5,9		3,2	7,2	6,5	10,4	2,2	5,9	4,2	5,7	2,6
3 F	7,8		4,7	11,3	3,4	7,1	2,5	4,3	5,5	5,8	2,8
4 F	1,5		3,8	7,5	3,5	7,7	2,2	3,5	3,4	4,1	2,3
5 F	5,7		3,1	8,0	8,5	6,1	3,2	3,3	5,9	5,5	2,1
6 F	7,8		5,3	5,7	10,8	5,7	2,3	5,6	8,1	6,4	2,5
<b>Moyenne</b>	<b>6,2</b>		<b>4,4</b>	<b>7,9</b>	<b>6,9</b>	<b>8,3</b>	<b>2,8</b>	<b>4,7</b>	<b>5,4</b>	<b>5,8</b>	<b>1,1</b>
<b>Ecart-Type</b>	<b>2,6</b>		<b>1,3</b>	<b>1,8</b>	<b>3,0</b>	<b>2,7</b>	<b>0,9</b>	<b>1,2</b>	<b>1,6</b>	<b>1,9</b>	

### Métaux Particulières Totaux

Cd pM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	32,38	7,92	10,41	47,42	15,21	53,91		29,36	23,58	27,52	16,75
2S	16,81	9,88	9,61	47,24	10,77	35,32		36,48	17,17	22,91	14,61
3S	14,86	3,91	6,49	34,07	11,30	20,46		18,06	34,16	17,92	11,41
4S	11,83	7,92	9,34	40,39	16,10	28,83		15,66	14,32	18,05	11,06
5S	77,22	7,65	5,25	46,35	9,34	10,14		14,32	9,79	22,51	25,74
6S	49,56	17,79	25,80	143,95	60,94	46,71		13,79	38,08	49,58	41,46
										26,41	11,90
<b>Moyenne</b>	<b>33,78</b>	<b>9,18</b>	<b>11,15</b>	<b>59,91</b>	<b>20,61</b>	<b>32,56</b>		<b>21,28</b>	<b>22,85</b>	<b>26,41</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>25,56</b>	<b>4,65</b>	<b>7,45</b>	<b>41,50</b>	<b>19,93</b>	<b>16,29</b>		<b>9,41</b>	<b>11,28</b>	<b>16,11</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	47,51		24,02	23,04	33,10	79,18		21,71	20,28	35,55	21,47
2 F	14,86		10,68	20,91	29,72	48,13		21,53	101,42	35,32	31,59
3 F			8,45	19,57	14,77	34,79		17,35	11,92	17,81	9,20
4 F	67,35		6,58	17,44	28,58	21,09		15,57	30,60	26,74	19,65
5 F	82,21		7,21	47,33	7,21	13,52		12,63	12,72	26,12	28,38
6 F	34,61		21,98	166,37		63,79		10,68	126,33	70,63	62,57
										35,36	18,50
<b>Moyenne</b>	<b>49,31</b>		<b>13,15</b>	<b>49,11</b>	<b>22,67</b>	<b>43,42</b>		<b>16,58</b>	<b>50,55</b>	<b>34,97</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>26,52</b>		<b>7,78</b>	<b>58,49</b>	<b>11,12</b>	<b>25,23</b>		<b>4,54</b>	<b>50,14</b>	<b>16,76</b>	
<hr/>											
Cu nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	3,83	1,59	1,13	2,77	2,39	4,30	6,09	5,02	2,98	3,35	1,61
2S	3,01	1,40	1,37	1,56	1,78	2,96	3,94	1,94	3,87	2,43	1,04
3S	1,18	0,25	0,38	1,78	1,97	1,70	1,73	1,20	3,15	1,48	0,87
4S	1,32	0,28	0,27	2,05	1,86	1,73	1,26	0,76	1,86	1,27	0,69
5S	2,24	0,11	0,43	2,28	0,52	0,57	0,79	0,66	0,68	0,92	0,78
6S	2,46	0,55	0,76	8,20	1,50	1,51	1,42	1,23	0,88	2,06	2,37
										1,92	0,89
<b>Moyenne</b>	<b>2,34</b>	<b>0,70</b>	<b>0,72</b>	<b>3,11</b>	<b>1,67</b>	<b>2,13</b>	<b>2,54</b>	<b>1,80</b>	<b>2,24</b>	<b>1,92</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1,01</b>	<b>0,64</b>	<b>0,45</b>	<b>2,53</b>	<b>0,63</b>	<b>1,31</b>	<b>2,06</b>	<b>1,64</b>	<b>1,30</b>	<b>0,80</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	5,32		2,38	4,03	3,62	4,28	6,71	4,71	6,33	4,67	1,43
2 F	1,73		0,71	3,24	2,11	4,58	3,31	1,56	5,24	2,81	1,56
3 F	0,79		0,17	2,44	2,27	1,39	1,26	1,31	2,93	1,57	0,91
4 F	0,50		0,38	2,03	1,97	1,86	1,42	1,28	1,92	1,42	0,66
5 F	1,69		0,25	1,65	1,02	0,50	0,79	0,61	0,71	0,90	0,52
6 F	2,43		1,07	11,24	1,78	1,46	1,46	0,82	2,06	2,79	3,45
										2,36	1,37
<b>Moyenne</b>	<b>2,08</b>		<b>0,83</b>	<b>4,11</b>	<b>2,13</b>	<b>2,35</b>	<b>2,49</b>	<b>1,71</b>	<b>3,20</b>	<b>2,36</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1,74</b>		<b>0,83</b>	<b>3,60</b>	<b>0,85</b>	<b>1,68</b>	<b>2,24</b>	<b>1,51</b>	<b>2,15</b>	<b>0,98</b>	



**Metaux Particulaires Taux**

Pb nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	1,07	1,12	1,18	1,79	2,61	0,63	4,62	2,02	2,13	1,91	1,19
2S	1,57	3,54	1,17	1,26	2,85	0,61	2,46	1,66	2,33	1,92	0,90
3S	0,91	0,20	0,22	1,81	2,05	0,35	1,11	1,14	2,79	1,18	0,89
4S	0,47	0,18	0,23	1,69	1,93	0,25	0,87	0,64	1,29	0,84	0,66
5S	2,15	0,31	0,36	1,90	0,68	0,22	0,58	0,62	0,70	0,83	0,70
6S	1,86	0,49	0,20	10,81	1,62	0,93	1,37	1,07	0,70	2,11	3,30
									1,46		0,58
<b>Moyenne</b>	<b>1,34</b>	<b>0,97</b>	<b>0,56</b>	<b>3,21</b>	<b>1,92</b>	<b>0,50</b>	<b>1,83</b>	<b>1,19</b>	<b>1,66</b>	<b>1,46</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,63</b>	<b>1,31</b>	<b>0,48</b>	<b>3,73</b>	<b>0,73</b>	<b>0,27</b>	<b>1,51</b>	<b>0,56</b>	<b>0,89</b>	<b>0,83</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	1,46		1,67	3,10	7,05	5,94	6,23	1,81	4,06	3,91	2,25
2 F	1,36		1,16	2,33	2,40	2,59	2,27	1,88	3,94	2,24	0,86
3 F	0,67		0,56	1,71	2,21	0,50	0,92	0,52	1,98	1,13	0,71
4 F	0,70		0,38	1,25	2,64	0,39	1,06	0,71	1,51	1,08	0,75
5 F	1,50		0,26	1,73	0,75	0,22	0,24	0,41	0,63	0,72	0,59
6 F	1,54		0,49	12,11	2,35	0,44	1,35	0,53	2,41	2,65	3,90
									1,96		1,21
<b>Moyenne</b>	<b>1,20</b>		<b>0,75</b>	<b>3,71</b>	<b>2,90</b>	<b>1,68</b>	<b>2,01</b>	<b>0,97</b>	<b>2,42</b>	<b>1,96</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,41</b>		<b>0,55</b>	<b>4,17</b>	<b>2,14</b>	<b>2,27</b>	<b>2,17</b>	<b>0,68</b>	<b>1,36</b>	<b>1,02</b>	

Cr nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	11,88	16,71	20,77	41,54	24,81	102,50	82,88	69,42	53,85	47,15	32,17
2S	11,38	18,63	10,73	24,23	20,96	38,08	25,96	31,15	70,00	27,90	18,05
3S	5,23	4,79	1,00	31,35	29,62	9,79	13,96	22,31	87,31	22,82	26,54
4S	5,06	8,25	8,75	30,96	22,12	9,81	9,37	17,92	79,04	21,25	23,20
5S	15,94	10,08	9,96	39,23	9,23	4,10	7,48	21,54	69,62	20,80	21,12
6S	7,38	12,29	20,38	122,69	12,88	24,62	11,04	25,00	46,92	31,47	36,20
									28,56		10,01
<b>Moyenne</b>	<b>9,48</b>	<b>11,79</b>	<b>11,93</b>	<b>48,33</b>	<b>19,94</b>	<b>31,48</b>	<b>25,12</b>	<b>31,22</b>	<b>67,79</b>	<b>28,56</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>4,32</b>	<b>5,21</b>	<b>7,54</b>	<b>36,96</b>	<b>7,58</b>	<b>36,94</b>	<b>29,05</b>	<b>19,23</b>	<b>75,14</b>	<b>19,21</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	18,71		23,08	52,88	48,65	104,81	91,15	74,62		59,13	32,75
2 F	6,08		11,25	43,46	22,88	53,85	26,54	76,35		34,34	25,01
3 F	4,44		6,56	33,46	31,35	42,31	7,37	22,12		21,09	15,20
4 F	15,17		4,40	29,23	27,31	35,96	11,27	23,08		20,92	11,10
5 F	10,75		5,12	28,27	9,42	14,21	7,17	17,88		13,26	7,87
6 F	12,46		15,52	121,92	19,23	21,73	11,90	8,85		30,23	40,67
										29,83	16,18
<b>Moyenne</b>	<b>11,27</b>		<b>10,99</b>	<b>51,54</b>	<b>26,47</b>	<b>45,48</b>	<b>25,90</b>	<b>37,15</b>		<b>29,83</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>5,40</b>		<b>7,27</b>	<b>35,74</b>	<b>13,21</b>	<b>32,35</b>	<b>32,75</b>	<b>30,12</b>		<b>15,79</b>	

Ca $\mu$ M/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	5,34	3,74	9,55	13,99	18,58	135,66	41,77	21,05	20,02	29,97	41,21
2S	7,98	4,64	6,11	16,18	12,24	54,86	16,96	19,45	14,41	16,98	15,09
3S	5,19	1,30	4,09	10,32	14,11	14,21	3,49	5,61	16,16	8,28	5,49
4S	4,86	0,90	3,39	9,08	12,62	12,72	2,99	3,47	14,16	7,13	5,04
5S	8,58	0,35	3,99	11,40	6,48	4,24	2,99	2,87	6,53	5,27	3,34
6S	17,76	1,00	32,92	110,97	20,85	52,12	9,48	7,31	40,40	32,53	33,76
									16,69	12,00	
<i>Moyenne</i>	8,28	1,99	10,01	28,66	14,15	45,64	12,95	9,96	18,62	16,69	
<i>Ecart-Type</i>	4,90	1,76	11,45	40,41	5,08	49,02	15,14	8,14	11,54	13,14	
<i>Fond</i>											
1 F	7,73		17,68	22,09	32,92	109,98	45,91	27,43	32,67	37,05	31,59
2 F	7,98		11,20	14,96	12,42	55,11	16,71	19,90	26,18	20,56	15,04
3 F	4,79		5,21	12,09	16,83	23,89	3,74	5,56	18,75	11,33	7,65
4 F	26,93		3,19	10,35	15,71	12,22	3,99	5,06	9,35	10,85	7,80
5 F	4,14		5,21	17,56	6,91	9,23	3,24	4,24	5,84	7,04	4,64
6 F	9,35		24,94	132,42	31,42	102,74	13,74	7,78	50,62	46,63	46,61
									22,24	16,10	
<i>Moyenne</i>	10,15		11,24	34,91	19,37	52,16	14,56	11,66	23,90	22,24	
<i>Ecart-Type</i>	8,46		8,56	47,95	10,51	45,08	16,40	9,67	16,50	14,66	

Mg $\mu$ M/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	3,91	3,17	1,65	2,47	3,74	14,81	10,04	3,50	3,17	5,16	4,34
2S	4,77	2,63	1,32	1,77	2,67	5,35	5,60	2,67	3,50	3,37	1,55
3S	3,33	0,82	0,49	1,60	3,17	1,60	1,15	1,44	2,80	1,82	1,03
4S	2,51	1,15	0,58	1,65	2,76	2,67	0,95	0,66		1,62	0,92
5S	1,03	1,11	0,37	2,10	1,11	2,22	0,53	0,62	3,09	1,35	0,92
6S	4,57	2,47	2,22	7,61	2,18	3,99	2,35	0,82	0,62	2,98	2,15
									2,72	1,44	
<i>Moyenne</i>	3,35	1,89	1,19	2,87	2,61	5,11	3,44	1,62	2,63	2,74	
<i>Ecart-Type</i>	1,41	0,98	0,75	2,35	0,90	4,94	3,72	1,20	1,15	1,18	
<i>Fond</i>											
1 F	5,88		2,63	1,56	5,93	23,66	8,89	4,20	7,24	7,50	6,95
2 F	4,07		1,11	1,73	2,80	7,33	4,49	2,47	5,72	3,71	2,10
3 F	3,05		0,62	2,10	3,62	2,02	0,91	1,07		1,91	1,13
4 F	5,84		0,41	1,93	3,37	2,26	1,07	1,07	1,98	2,24	1,71
5 F	1,03		0,37	2,14	1,19	3,58	0,70	0,78	1,03	1,35	1,04
6 F	2,88		1,81	3,79	3,05	7,28	2,55	0,91	1,23	2,94	2,00
									3,28	2,23	
<i>Moyenne</i>	3,79		1,16	2,21	3,33	7,69	3,10	1,75	3,44	3,31	
<i>Ecart-Type</i>	1,88		0,90	0,80	1,53	8,17	3,18	1,35	2,85	1,99	

### Métaux Particulaires Totaux

Fe µM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	5,05	3,39	2,51	3,28	5,14	12,37	12,49	4,84	4,32	5,93	3,79
2S	5,88	2,96	2,15	1,52	3,84	5,18	4,57	2,29	5,22	3,73	1,57
3S	2,31	0,57	0,90	2,22	4,53	1,43	1,33	1,25	4,59	2,13	1,49
4S	1,40	0,59	0,56	2,85	3,89	1,34	1,36	0,77	2,33	1,68	1,13
5S	2,10	0,59	0,59	2,97	0,99	0,63	0,61	0,34	0,65	1,05	0,89
6S	4,05	0,82	2,06	9,78	1,76	1,52	1,06	0,50	0,66	2,47	2,95
									2,83		1,76
<b>Moyenne</b>	<b>3,46</b>	<b>1,49</b>	<b>1,46</b>	<b>3,77</b>	<b>3,36</b>	<b>3,75</b>	<b>3,57</b>	<b>1,67</b>	<b>2,96</b>	<b>2,83</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1,80</b>	<b>1,32</b>	<b>0,88</b>	<b>3,01</b>	<b>1,63</b>	<b>4,52</b>	<b>4,60</b>	<b>1,71</b>	<b>2,03</b>	<b>1,00</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	5,45		4,25	5,95	8,39	18,46	10,00	7,17	9,48	8,64	4,44
2 F	3,26		2,38	4,71	4,00	6,15	5,02	4,87	8,33	4,84	1,82
3 F	1,76		1,15	3,53	5,16	1,54	1,29	1,47	2,10	2,25	1,40
4 F	7,83		0,57	2,53	4,86	2,06	1,38	1,43	2,85	2,91	2,34
5 F	1,15		0,54	2,28	1,11	0,77	0,63	0,57	0,73	0,97	0,57
6 F	2,83		2,13	12,51	2,60	1,99	1,27	0,68	23,12	5,89	7,92
									4,25		2,79
<b>Moyenne</b>	<b>3,71</b>		<b>1,84</b>	<b>5,25</b>	<b>4,32</b>	<b>5,16</b>	<b>3,26</b>	<b>2,70</b>	<b>7,77</b>	<b>4,25</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>2,50</b>		<b>1,41</b>	<b>3,81</b>	<b>2,48</b>	<b>6,78</b>	<b>3,66</b>	<b>2,70</b>	<b>8,30</b>	<b>1,84</b>	
<hr/>											
V nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S			25,34	24,95	32,81	32,02	55,40	40,86	31,43	34,69	10,57
2S			23,38	17,29	26,52	21,41	33,60	22,00	35,17	25,62	6,59
3S			16,50	17,88	30,45	9,43	20,24	15,91	31,83	20,32	8,10
4S			13,16	21,41	26,13	9,04	16,31	12,57	20,43	17,01	5,96
5S			11,59	24,17	12,57	6,09	9,82	11,59	13,38	12,74	5,57
6S			23,38	52,06	16,50	8,84	15,72	11,20	15,72	20,49	14,66
									21,81		7,61
<b>Moyenne</b>			<b>18,89</b>	<b>26,29</b>	<b>24,17</b>	<b>14,47</b>	<b>25,18</b>	<b>19,02</b>	<b>24,66</b>	<b>21,81</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>5,89</b>	<b>13,01</b>	<b>7,96</b>	<b>10,13</b>	<b>16,81</b>	<b>11,43</b>	<b>9,31</b>	<b>4,38</b>	
<i>Fond</i>											
1 F			33,40	36,74	52,65	50,69	53,24	50,69	56,19	47,66	8,85
2 F			25,15	31,04	26,52	19,45	35,78	39,88	49,51	32,47	10,14
3 F			16,50	25,34	33,40	8,45	15,91	16,70	26,33	20,38	8,37
4 F			11,79	19,84	30,06	11,39	19,25	3,14	22,59	16,87	8,81
5 F			12,57	19,65	12,77	6,09	11,59	10,81	12,77	12,32	4,00
6 F			18,07	68,57	19,84	10,41	15,72	11,39	178,39	46,06	61,75
									29,29		15,17
<b>Moyenne</b>			<b>19,58</b>	<b>33,53</b>	<b>29,21</b>	<b>17,75</b>	<b>25,25</b>	<b>22,10</b>	<b>57,63</b>	<b>29,29</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>8,29</b>	<b>18,39</b>	<b>13,66</b>	<b>16,76</b>	<b>16,09</b>	<b>18,78</b>	<b>61,43</b>	<b>13,64</b>	

## Métaux Particulaires Totaux

Ti nM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S			334	401	630	1712	1900	678	501	880	646
2S			324	189	524	731	585	317	668	477	203
3S			135	290	595	188	177	198	585	310	197
4S			80	382	507	167	188	121	292	248	154
5S			85	347	133	50	75	58	81	119	104
6S			292	1100	221	188	115	77	104	300	361
<b>Moyenne</b>									389		267
<b>Ecart-Type</b>			208	451	435	506	507	242	372	389	
			121	327	207	637	707	234	250	121	
<i>Fond</i>											
1 F			501	729	1217	2693	1273	1023	1253	1241	703
2 F			313	620	505	785	585	731	1044	655	231
3 F			135	935	687	182	167	238	459	400	308
4 F			73	330	616	284	190	236	344	296	169
5 F			78	280	138	71	77	102	98	121	74
6 F			305	1413	336	294	142	100	3466	865	1231
<b>Moyenne</b>									596		411
<b>Ecart-Type</b>			234	718	583	718	406	405	1111	596	
			169	420	369	998	462	382	1233	288	
<hr/>											
Al µM/l	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jul.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	16,41	8,85	3,11	12,11	21,96	13,63	40,48	16,89	15,67	16,57	10,43
2S	18,96	9,04	2,52	6,04	15,85	4,93	18,00	9,78	20,85	11,77	6,77
3S	8,00	1,93	1,89	8,56	18,67	1,15	5,48	3,81	15,07	7,17	6,15
4S	5,00	1,00	1,56	11,15	16,07	1,48	5,44	3,33	9,19	6,02	5,14
5S	7,48	0,37	2,11	11,96	4,04	1,07	2,44	1,56	2,67	3,74	3,72
6S	10,67	4,70	2,78	35,11	6,74	4,15	3,56	1,74	2,07	7,95	10,55
<b>Moyenne</b>	11,09	4,31	2,33	14,15	13,89	4,40	12,57	6,19	10,92	8,87	4,60
<b>Ecart-Type</b>	5,48	3,88	0,58	10,53	7,00	4,81	14,79	6,04	7,59	4,56	
<i>Fond</i>											
1 F	21,52		11,19	18,56	33,56	67,04	34,48	23,78	37,96	31,01	17,14
2 F	11,48		2,67	19,59	16,52	9,41	16,56	15,52	26,93	14,83	7,21
3 F	5,59		4,52	13,67	20,89	2,56	5,33	4,85	7,52	8,12	6,13
4 F	30,00		3,33	10,78	19,26	1,89	5,78	5,52	10,44	10,88	9,48
5 F	4,26		1,48	9,30	4,59	1,44	2,48	2,74	3,07	3,67	2,54
6 F	7,48		5,56	34,85	9,74	2,00	5,74	2,41	45,19	14,12	16,41
<b>Moyenne</b>	13,39		4,79	17,79	17,43	14,06	11,73	9,14	21,85	13,77	9,39
<b>Ecart-Type</b>	10,24		3,44	9,31	10,00	26,13	12,15	8,63	17,42	5,36	

Métaux Particulaires Totaux

Mn µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	7,87	8,82	5,00	11,88	7,63	6,38	7,87	9,27	10,88	<b>8,40</b>	<b>2,12</b>
2S	14,87	10,40	5,61	10,20	7,21	4,57	12,08	25,45	20,11	<b>12,28</b>	<b>6,88</b>
3S	16,54	3,42	5,84	14,80	9,57	###	12,82	12,56	14,21	<b>11,22</b>	<b>4,58</b>
4S	10,99	68,74	5,78	13,32	13,31	7,53	10,57	14,89	17,16	<b>18,03</b>	<b>19,34</b>
5S	16,03	90,70	2,80	17,89	7,48	7,67	8,36	10,46	17,35	<b>19,86</b>	<b>27,06</b>
6S	20,30	35,07	2,60	5,47	17,97	12,34	26,55	8,07	5,84	<b>14,91</b>	<b>10,94</b>
										<b>14,12</b>	<b>9,59</b>
<b>Moyenne</b>	<b>14,43</b>	<b>36,19</b>	<b>4,61</b>	<b>12,26</b>	<b>10,53</b>	<b>7,70</b>	<b>13,04</b>	<b>13,45</b>	<b>14,26</b>	<b>14,05</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>4,39</b>	<b>36,11</b>	<b>1,51</b>	<b>4,24</b>	<b>4,31</b>	<b>2,88</b>	<b>6,90</b>	<b>6,36</b>	<b>5,19</b>	<b>10,67</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	8,60	###	4,22	6,15	7,62	3,41	6,95	7,70	8,75	<b>6,67</b>	<b>1,70</b>
2 F	11,81	###	5,92	10,36	7,58	6,62	13,81	10,64	10,81	<b>9,69</b>	<b>2,27</b>
3 F	12,92	###	4,26	12,21	8,57	7,18	13,80	7,48	9,77	<b>9,53</b>	<b>2,51</b>
4 F	20,30	###	2,51	15,24	8,27	19,18	10,61	9,81	10,79	<b>12,09</b>	<b>4,47</b>
5 F	9,20	###	3,52	16,05	23,81	5,46	16,60	7,23	15,71	<b>12,20</b>	<b>5,99</b>
6 F	11,35	###	3,11	4,22	18,85	14,60	16,71	6,80	3,12	<b>9,85</b>	<b>5,77</b>
										<b>10,00</b>	<b>1,87</b>
<b>Moyenne</b>	<b>12,36</b>		<b>3,93</b>	<b>10,71</b>	<b>12,45</b>	<b>9,41</b>	<b>13,08</b>	<b>8,28</b>	<b>9,83</b>	<b>10,00</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>4,21</b>		<b>1,18</b>	<b>4,78</b>	<b>7,06</b>	<b>6,11</b>	<b>3,75</b>	<b>1,56</b>	<b>4,06</b>	<b>2,01</b>	
<b>Zn µMg</b>											
<i>Surface</i>											
1S	9,21	9,06	2,84	8,97	2,71	0,55	1,93	4,21	1,83	<b>4,59</b>	<b>3,50</b>
2S	10,00	15,95	2,79	2,24	3,53	0,78	2,07	8,74	2,35	<b>5,38</b>	<b>5,07</b>
3S	20,25	6,15	4,21	3,38	3,30	###	6,13	6,40	2,44	<b>6,53</b>	<b>5,74</b>
4S	29,12	13,85	5,10	3,50	4,62	1,61	3,67	7,23	2,90	<b>7,95</b>	<b>8,71</b>
5S	9,88	19,86	7,39	4,93	5,15	2,62	5,14	10,09	6,03	<b>7,90</b>	<b>5,09</b>
6S	13,19	20,61	2,72	1,75	3,61	1,57	7,92	5,71	0,92	<b>6,44</b>	<b>6,59</b>
										<b>6,47</b>	<b>1,75</b>
<b>Moyenne</b>	<b>15,28</b>	<b>14,25</b>	<b>4,18</b>	<b>4,13</b>	<b>3,82</b>	<b>1,43</b>	<b>4,48</b>	<b>7,06</b>	<b>2,74</b>	<b>6,37</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>7,93</b>	<b>5,79</b>	<b>1,85</b>	<b>2,62</b>	<b>0,90</b>	<b>0,81</b>	<b>2,38</b>	<b>2,11</b>	<b>1,75</b>	<b>2,38</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	9,54	###	3,62	2,48	3,32	0,28	2,30	2,91	2,13	<b>3,32</b>	<b>2,71</b>
2 F	11,41	###	4,43	2,13	3,55	0,79	1,75	4,01	2,26	<b>3,79</b>	<b>3,30</b>
3 F	17,49	###	3,67	2,54	2,84	1,59	4,39	3,73	2,27	<b>4,81</b>	<b>5,18</b>
4 F	18,59	###	4,57	3,96	2,71	3,92	4,42	4,42	2,80	<b>5,67</b>	<b>5,25</b>
5 F	3,05	###	5,70	4,11	4,63	2,13	3,85	5,99	4,13	<b>4,20</b>	<b>1,12</b>
6 F	4,84	###	2,71	0,88	3,28	1,58	4,29	3,28	0,31	<b>2,65</b>	<b>1,60</b>
										<b>4,07</b>	<b>1,75</b>
<b>Moyenne</b>	<b>10,82</b>		<b>4,12</b>	<b>2,68</b>	<b>3,39</b>	<b>1,71</b>	<b>3,50</b>	<b>4,06</b>	<b>2,32</b>	<b>4,07</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>6,37</b>		<b>1,02</b>	<b>1,21</b>	<b>0,68</b>	<b>1,27</b>	<b>1,18</b>	<b>1,09</b>	<b>1,23</b>	<b>1,87</b>	

Métaux Particulaires Totaux

Cd nMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	2,69	1,14	1,59	8,64	1,87	2,17	###	3,20	2,84	<b>3,02</b>	<b>2,37</b>
2S	2,12	1,94	1,70	7,37	1,61	3,41	###	12,71	2,63	<b>4,19</b>	<b>3,93</b>
3S	4,02	1,05	2,45	7,69	1,86	###	###	6,52	4,37	<b>3,99</b>	<b>2,44</b>
4S	3,76	2,99	4,94	10,05	4,34	12,16	###	10,58	3,62	<b>6,55</b>	<b>3,71</b>
5S	23,76	3,17	2,88	13,59	4,62	4,45	###	10,16	6,66	<b>8,66</b>	<b>7,13</b>
6S	7,57	2,14	2,52	4,79	10,12	9,42	###	5,05	2,83	<b>5,55</b>	<b>3,14</b>
										<b>5,33</b>	<b>1,76</b>
<b>Moyenne</b>	<b>7,32</b>	<b>2,07</b>	<b>2,68</b>	<b>8,69</b>	<b>4,07</b>	<b>6,32</b>		<b>8,04</b>	<b>3,83</b>	<b>5,38</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>8,28</b>	<b>0,89</b>	<b>1,22</b>	<b>2,96</b>	<b>3,25</b>	<b>4,27</b>		<b>3,67</b>	<b>1,53</b>	<b>2,37</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	2,77	###	3,06	2,41	2,37	2,27	###	1,93	1,03	<b>2,26</b>	<b>1,00</b>
2 F	2,13	###	2,21	2,49	4,56	3,70	###	2,51	7,41	<b>3,57</b>	<b>2,18</b>
3 F	0,00	###	2,47	3,07	1,91	6,44	###	6,31	1,45	<b>3,61</b>	<b>2,44</b>
4 F	9,75	###	2,52	4,18	3,86	18,66	###	5,70	5,97	<b>7,23</b>	<b>5,73</b>
5 F	16,41	###	3,40	11,46	3,16	3,49	###	6,51	6,73	<b>7,31</b>	<b>5,28</b>
6 F	3,85	###	2,35	3,96	19,00	9,17	###	3,47	1,73	<b>6,22</b>	<b>6,09</b>
										<b>5,03</b>	<b>2,17</b>
<b>Moyenne</b>	<b>6,98</b>		<b>2,67</b>	<b>4,60</b>	<b>5,81</b>	<b>7,29</b>		<b>4,40</b>	<b>4,05</b>	<b>5,11</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>6,08</b>		<b>0,46</b>	<b>3,44</b>	<b>6,54</b>	<b>6,10</b>		<b>2,02</b>	<b>2,95</b>	<b>2,35</b>	
<b>-----</b>											
Cu µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	0,32	0,23	0,17	0,50	0,29	0,17	0,32	0,55	0,36	<b>0,32</b>	<b>0,13</b>
2S	0,38	0,28	0,24	0,24	0,27	0,29	0,41	0,67	0,59	<b>0,38</b>	<b>0,16</b>
3S	0,32	0,07	0,14	0,40	0,32	###	0,60	0,43	0,40	<b>0,34</b>	<b>0,17</b>
4S	0,42	0,11	0,14	0,51	0,50	0,73	0,47	0,51	0,47	<b>0,43</b>	<b>0,19</b>
5S	0,69	0,05	0,23	0,67	0,26	0,25	0,65	0,47	0,46	<b>0,41</b>	<b>0,23</b>
6S	0,38	0,07	0,07	0,27	0,25	0,30	0,57	0,45	0,07	<b>0,27</b>	<b>0,18</b>
										<b>0,36</b>	<b>0,03</b>
<b>Moyenne</b>	<b>0,42</b>	<b>0,14</b>	<b>0,17</b>	<b>0,43</b>	<b>0,32</b>	<b>0,35</b>	<b>0,50</b>	<b>0,51</b>	<b>0,39</b>	<b>0,36</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,14</b>	<b>0,10</b>	<b>0,06</b>	<b>0,16</b>	<b>0,09</b>	<b>0,22</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,18</b>	<b>0,05</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	0,31	###	0,30	0,42	0,26	0,12	0,36	0,42	0,32	<b>0,31</b>	<b>0,10</b>
2 F	0,25	###	0,15	0,39	0,32	0,35	0,33	0,18	0,38	<b>0,29</b>	<b>0,09</b>
3 F	0,18	###	0,05	0,38	0,29	0,26	0,56	0,48	0,36	<b>0,32</b>	<b>0,16</b>
4 F	0,07	###	0,14	0,49	0,27	1,64	0,52	0,47	0,37	<b>0,50</b>	<b>0,49</b>
5 F	0,34	###	0,12	0,40	0,45	0,13	0,54	0,32	0,37	<b>0,33</b>	<b>0,15</b>
6 F	0,27	###	0,11	0,27	0,23	0,21	0,34	0,27	0,03	<b>0,22</b>	<b>0,10</b>
										<b>0,33</b>	<b>0,15</b>
<b>Moyenne</b>	<b>0,24</b>		<b>0,15</b>	<b>0,39</b>	<b>0,30</b>	<b>0,45</b>	<b>0,44</b>	<b>0,35</b>	<b>0,31</b>	<b>0,33</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,10</b>		<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>0,08</b>	<b>0,59</b>	<b>0,11</b>	<b>0,12</b>	<b>0,14</b>	<b>0,17</b>	

Métaux Particulaires Totaux

Pb µM/g	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Juill.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	0,09	0,16	0,18	0,33	0,32	0,03	0,24	0,22	0,26	0,20	0,10
2S	0,20	0,70	0,21	0,20	0,40	0,06	0,26	0,58	0,36	0,33	0,20
3S	0,25	0,05	0,08	0,41	0,34	###	0,39	0,41	0,36	0,29	0,14
4S	0,15	0,07	0,12	0,42	0,52	0,10	0,33	0,43	0,33	0,27	0,17
5S	0,66	0,13	0,20	0,56	0,33	0,10	0,47	0,44	0,48	0,37	0,20
6S	0,28	0,06	0,02	0,36	0,27	0,19	0,55	0,39	0,05	0,24	0,18
										0,28	0,04
<b>Moyenne</b>	<b>0,27</b>	<b>0,20</b>	<b>0,14</b>	<b>0,38</b>	<b>0,36</b>	<b>0,09</b>	<b>0,37</b>	<b>0,41</b>	<b>0,30</b>	<b>0,28</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,20</b>	<b>0,25</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>	<b>0,14</b>	<b>0,06</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	0,08	###	0,21	0,32	0,50	0,17	0,34	0,16	0,21	0,25	0,13
2 F	0,19	###	0,24	0,28	0,37	0,20	0,23	0,22	0,29	0,25	0,06
3 F	0,15	###	0,16	0,27	0,28	0,09	0,41	0,19	0,24	0,23	0,10
4 F	0,10	###	0,15	0,30	0,36	0,35	0,39	0,26	0,29	0,27	0,10
5 F	0,30	###	0,12	0,42	0,33	0,06	0,16	0,21	0,33	0,24	0,12
6 F	0,17	###	0,05	0,29	0,30	0,06	0,31	0,17	0,03	0,17	0,12
										0,24	0,03
<b>Moyenne</b>	<b>0,17</b>		<b>0,16</b>	<b>0,31</b>	<b>0,36</b>	<b>0,15</b>	<b>0,31</b>	<b>0,20</b>	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,08</b>		<b>0,07</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,04</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>	
<hr/>											
Cr µM/g	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Juill.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	0,99	2,41	3,17	7,57	3,06	4,13	4,38	7,56	6,50	4,42	2,33
2S	1,43	3,67	1,90	3,78	3,14	3,67	2,71	10,85	10,74	4,65	3,57
3S	1,41	1,28	0,38	7,08	4,88	###	4,86	8,05	11,16	4,89	3,77
4S	1,61	3,11	4,63	7,70	5,96	4,14	3,51	12,11	19,96	6,97	5,76
5S	4,91	4,18	5,47	11,50	4,57	1,80	6,13	15,28	47,36	11,24	14,16
6S	1,13	1,48	1,99	4,08	2,14	4,96	4,43	9,16	3,48	3,65	2,47
										5,97	4,49
<b>Moyenne</b>	<b>1,91</b>	<b>2,69</b>	<b>2,92</b>	<b>6,95</b>	<b>3,98</b>	<b>3,74</b>	<b>4,34</b>	<b>10,50</b>	<b>16,53</b>	<b>5,95</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1,48</b>	<b>1,17</b>	<b>1,89</b>	<b>2,83</b>	<b>1,42</b>	<b>1,18</b>	<b>1,17</b>	<b>2,90</b>	<b>16,10</b>	<b>4,83</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	1,09	###	2,94	5,53	3,48	3,00	4,94	6,63	###	3,94	2,22
2 F	0,87	###	2,33	5,18	3,52	4,14	2,68	8,90	###	3,95	2,77
3 F	1,02	###	1,92	5,25	4,05	7,83	3,30	8,04	###	4,49	2,98
4 F	2,20	###	1,69	7,01	3,69	31,82	4,13	8,45	###	8,43	10,26
5 F	2,15	###	2,41	6,84	4,13	3,67	4,88	9,22	###	4,76	2,88
6 F	1,38	###	1,66	2,90	2,47	3,12	2,74	2,87	###	2,45	1,06
										4,67	3,29
<b>Moyenne</b>	<b>1,45</b>		<b>2,16</b>	<b>5,45</b>	<b>3,56</b>	<b>8,93</b>	<b>3,78</b>	<b>7,35</b>		<b>4,67</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>0,58</b>		<b>0,50</b>	<b>1,48</b>	<b>0,60</b>	<b>11,38</b>	<b>1,02</b>	<b>2,37</b>		<b>3,94</b>	

Métaux Particulaires Totaux

Ca µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jull.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	444	541	1456	2548	2288	5466	2205	2293	2416	2184	1468
2S	1004	913	1081	2525	1836	5291	1768	6777	2211	2601	2056
3S	1402	348	1543	2331	2325	###	1216	2026	2066	1657	675
4S	1544	339	1794	2258	3401	5366	1121	2342	3577	2416	1508
5S	2640	145	2192	3342	3210	1859	2453	2034	4445	2480	1188
6S	2711	120	3215	3693	3463	10508	3806	2676	2999	3688	2784
										2504	729
<b>Moyenne</b>	<b>1624</b>	<b>401</b>	<b>1880</b>	<b>2783</b>	<b>2754</b>	<b>5698</b>	<b>2095</b>	<b>3025</b>	<b>2952</b>	<b>2578</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>900</b>	<b>294</b>	<b>751</b>	<b>590</b>	<b>689</b>	<b>3090</b>	<b>989</b>	<b>1854</b>	<b>921</b>	<b>852</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	450	###	2252	2309	2355	3148	2490	2436	1667	2138	792
2 F	1145	###	2318	1783	1908	4236	1689	2319	1914	2164	916
3 F	1096	###	1524	1899	2175	4387	1677	2022	2281	2133	988
4 F	3898	###	1223	2482	2123	10814	1462	1854	1823	3210	3180
5 F	826	###	2458	4251	3030	2384	2205	2185	3088	2553	976
6 F	1039	###	2664	3151	4034	14762	3159	2526	694	4004	4487
										2700	1563
<b>Moyenne</b>	<b>1409</b>		<b>2073</b>	<b>2646</b>	<b>2604</b>	<b>6622</b>	<b>2114</b>	<b>2224</b>	<b>1911</b>	<b>2700</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1246</b>		<b>568</b>	<b>925</b>	<b>798</b>	<b>4991</b>	<b>638</b>	<b>255</b>	<b>784</b>	<b>1528</b>	
<b>Mg µMg</b>											
<i>Surface</i>											
1S	325	458	252	450	461	597	530	381	382	426	104
2S	600	518	233	276	401	516	584	932	536	511	205
3S	901	221	189	362	522	###	401	520	358	434	224
4S	797	435	309	409	743	1129	354	445	###	680	285
5S	317	461	197	615	550	975	439	438	###	570	232
6S	697	297	217	253	362	805	942	301	46	436	303
										506	70
<b>Moyenne</b>	<b>606</b>	<b>398</b>	<b>233</b>	<b>394</b>	<b>507</b>	<b>804</b>	<b>542</b>	<b>503</b>	<b>331</b>	<b>480</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>243</b>	<b>114</b>	<b>44</b>	<b>132</b>	<b>136</b>	<b>255</b>	<b>213</b>	<b>222</b>	<b>206</b>	<b>71</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	343	###	334	163	424	677	482	373	370	396	146
2 F	585	###	227	206	430	563	454	288	418	396	144
3 F	697	###	185	329	468	373	406	389	###	407	155
4 F	846	###	160	464	456	2003	392	392	385	637	584
5 F	205	###	169	518	523	925	476	403	544	471	234
6 F	320	###	191	90	391	1047	587	294	17	367	327
										446	172
<b>Moyenne</b>	<b>499</b>		<b>211</b>	<b>295</b>	<b>449</b>	<b>931</b>	<b>466</b>	<b>356</b>	<b>347</b>	<b>444</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>249</b>		<b>64</b>	<b>171</b>	<b>45</b>	<b>578</b>	<b>69</b>	<b>52</b>	<b>226</b>	<b>180</b>	

Métaux Particulaires Totaux

Fe µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jull.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	420	489	382	597	693	498	660	527	521	525	93
2S	739	582	381	238	575	499	477	799	800	566	192
3S	625	154	338	502	747	###	462	453	587	483	182
4S	444	223	294	709	1048	567	510	521	588	545	240
5S	645	245	325	872	488	275	499	241	439	448	210
6S	618	99	201	326	292	307	425	184	49	278	173
										474	50
<b>Moyenne</b>	<b>582</b>	<b>299</b>	<b>320</b>	<b>541</b>	<b>631</b>	<b>429</b>	<b>505</b>	<b>454</b>	<b>497</b>	<b>473</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>124</b>	<b>193</b>	<b>67</b>	<b>237</b>	<b>255</b>	<b>130</b>	<b>81</b>	<b>222</b>	<b>250</b>	<b>74</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	317	###	541	622	600	528	542	637	484	534	102
2 F	468	###	493	562	614	472	507	568	609	537	59
3 F	402	###	335	554	667	285	579	534	255	451	152
4 F	1133	###	220	606	630	1824	499	525	555	749	503
5 F	229	###	254	551	487	199	427	296	389	354	129
6 F	315	###	228	298	334	286	293	221	317	286	41
										485	171
<b>Moyenne</b>	<b>477</b>		<b>345</b>	<b>532</b>	<b>555</b>	<b>599</b>	<b>474</b>	<b>464</b>	<b>435</b>	<b>485</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>332</b>		<b>140</b>	<b>118</b>	<b>124</b>	<b>613</b>	<b>102</b>	<b>165</b>	<b>138</b>	<b>176</b>	
<b>-----</b>											
V µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jull.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	###	###	3,86	4,54	4,04	1,29	2,93	4,45	3,79	3,56	1,13
2S	###	###	4,14	2,70	3,98	2,07	3,50	7,67	5,39	4,21	1,86
3S	###	###	6,23	4,04	5,02	###	7,05	5,74	4,07	5,36	1,21
4S	###	###	6,96	5,33	7,04	3,81	6,11	8,50	5,16	6,13	1,53
5S	###	###	6,37	7,09	6,22	2,67	8,05	8,22	9,09	6,82	2,10
6S	###	###	2,28	1,73	2,74	1,78	6,31	4,10	1,17	2,87	1,78
										4,82	0,38
<b>Moyenne</b>			<b>4,97</b>	<b>4,24</b>	<b>4,84</b>	<b>2,32</b>	<b>5,66</b>	<b>6,45</b>	<b>4,78</b>	<b>4,75</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>1,82</b>	<b>1,90</b>	<b>1,59</b>	<b>0,97</b>	<b>2,02</b>	<b>1,94</b>	<b>2,59</b>	<b>0,49</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	###	###	4,25	3,84	3,77	1,45	2,89	4,50	2,87	3,37	1,05
2 F	###	###	5,21	3,70	4,07	1,49	3,62	4,65	3,62	3,77	1,17
3 F	###	###	4,83	3,98	4,32	1,56	7,14	6,07	3,20	4,44	1,83
4 F	###	###	4,52	4,76	4,06	10,08	7,05	1,15	4,40	5,15	2,78
5 F	###	###	5,93	4,76	5,60	1,57	7,89	5,57	6,76	5,44	1,98
6 F	###	###	1,93	1,63	2,55	1,50	3,61	3,70	2,45	2,48	0,89
										4,11	0,72
<b>Moyenne</b>			<b>4,44</b>	<b>3,78</b>	<b>4,06</b>	<b>2,94</b>	<b>5,37</b>	<b>4,27</b>	<b>3,88</b>	<b>4,11</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>1,36</b>	<b>1,15</b>	<b>0,98</b>	<b>3,50</b>	<b>2,22</b>	<b>1,74</b>	<b>1,56</b>	<b>0,86</b>	

Métaux Particulaires Totaux

Tl µMg	22-Sep-90	5-Oct-90	8-Nov-90	12-Jan-91	22-Mar-91	14-Mai-91	11-12 Jull.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>											
1S	###	###	50,92	73,01	77,65	68,97	100,31	73,91	60,44	72,17	15,41
2S	###	###	57,27	29,44	78,56	70,46	60,95	110,57	102,46	72,82	27,71
3S	###	###	50,81	65,51	98,02	###	61,83	71,60	74,75	70,42	15,90
4S	###	###	42,31	95,04	136,74	70,47	70,37	81,81	73,81	81,51	29,09
5S	###	###	46,57	101,63	65,94	21,98	61,60	41,46	55,39	56,37	24,73
6S	###	###	28,54	36,61	36,76	37,88	46,11	28,29	7,75	31,71	12,19
										64,17	7,20
<b>Moyenne</b>			<b>46,07</b>	<b>66,87</b>	<b>82,28</b>	<b>53,95</b>	<b>66,86</b>	<b>67,94</b>	<b>62,43</b>	<b>63,77</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>9,93</b>	<b>29,52</b>	<b>33,43</b>	<b>22,65</b>	<b>18,16</b>	<b>29,43</b>	<b>31,39</b>	<b>8,48</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	###	###	63,83	76,13	87,06	77,08	69,06	90,85	63,91	75,42	10,68
2 F	###	###	64,83	73,90	77,61	60,34	59,11	85,16	76,30	71,04	9,78
3 F	###	###	39,43	146,83	88,74	33,63	74,89	86,54	55,87	75,14	38,35
4 F	###	###	28,08	79,10	83,23	251,26	69,59	86,41	67,15	94,97	71,63
5 F	###	###	36,73	67,74	60,43	18,34	52,55	52,73	51,92	48,63	16,36
6 F	###	###	32,56	33,64	43,15	42,29	32,64	32,54	47,51	37,76	6,35
										67,16	25,34
<b>Moyenne</b>			<b>44,24</b>	<b>79,56</b>	<b>73,37</b>	<b>80,49</b>	<b>59,64</b>	<b>72,37</b>	<b>60,44</b>	<b>67,16</b>	
<b>Ecart-Type</b>			<b>16,03</b>	<b>36,93</b>	<b>18,00</b>	<b>86,14</b>	<b>15,49</b>	<b>23,98</b>	<b>10,67</b>	<b>26,32</b>	
<b>Al µMg</b>											
<i>Surface</i>											
1S	1364	1279	474	2206	2705	549	2135	1840	1890	1605	754
2S	2385	1779	446	942	2377	475	1877	3407	3198	1876	1089
3S	2162	516	717	1931	3075	###	1910	1377	1928	1702	822
4S	1587	377	825	2773	4333	625	2039	2252	2319	1903	1235
5S	2302	154	1166	3508	1999	471	2004	1103	1814	1613	1019
6S	1628	566	271	1168	1120	836	1428	638	154	868	507
										1595	262
<b>Moyenne</b>	<b>1905</b>	<b>779</b>	<b>650</b>	<b>2088</b>	<b>2601</b>	<b>591</b>	<b>1899</b>	<b>1769</b>	<b>1884</b>	<b>1574</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>430</b>	<b>619</b>	<b>322</b>	<b>968</b>	<b>1081</b>	<b>151</b>	<b>249</b>	<b>980</b>	<b>992</b>	<b>367</b>	
<i>Fond</i>											
1 F	1253	###	1425	1939	2400	1919	1870	2112	1937	1857	364
2 F	1647	###	549	2335	2537	723	1674	1809	1968	1655	703
3 F	1280	###	1321	2145	2699	473	2392	1764	915	1624	763
4 F	4342	###	1277	2585	2603	1672	2116	2021	2036	2331	922
5 F	850	###	699	2251	2014	373	1688	1413	1626	1364	663
6 F	831	###	594	829	1250	287	1320	782	619	814	340
										1608	230
<b>Moyenne</b>	<b>1700</b>		<b>977</b>	<b>2014</b>	<b>2251</b>	<b>908</b>	<b>1843</b>	<b>1650</b>	<b>1517</b>	<b>1608</b>	
<b>Ecart-Type</b>	<b>1329</b>		<b>404</b>	<b>618</b>	<b>545</b>	<b>707</b>	<b>375</b>	<b>490</b>	<b>605</b>	<b>302</b>	

Metaux Particulaires Echangeables

Mn nM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	15,48	27,69	95,99	79,05	46,81	35,52	50,09	31,20
2S	13,30	42,62	10,38	76,14	48,82	36,07	37,89	24,37
3S	8,56	26,41	11,80	22,95	18,40	37,70	22,81	10,69
4S	7,47	23,68	10,38	18,76	8,93	27,50	16,12	8,41
5S	1,46	22,59	8,20	6,56	6,92	9,47	9,20	7,10
6S	4,01	79,05	34,24	46,08	12,93	52,82	38,19	27,45
							29,05	15,52
Moyenne	8,38	37,01	31,84	41,59	23,80	33,18	29,30	
Ecart-Type	5,34	21,84	37,42	30,70	19,02	14,24	11,83	
<i>Fond</i>								
1 F	9,11	7,29	58,11	76,50	56,65	76,87	47,42	31,59
2 F	10,93	42,08	38,62	91,44	53,92	64,66	50,27	27,08
3 F	8,93	32,06	20,04	21,86	5,10	40,07	21,34	13,31
4 F	5,28	27,87	13,48	19,31	14,03	27,14	17,85	8,72
5 F	5,83	30,42	10,38	6,56	6,74	12,02	11,99	9,35
6 F	4,01	94,72	66,48	49,73	14,03	118,94	57,98	44,84
							34,48	19,62
Moyenne	7,35	39,07	34,52	44,23	25,08	56,62	34,48	
Ecart-Type	2,69	29,55	23,79	34,18	23,70	38,71	16,92	

Zn nM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	3,06	1,68	3,36	10,86	10,86	1,83	5,28	4,37
2S	1,83	2,91	0,46	4,59	4,59	1,83	2,70	1,65
3S	1,68	1,38		5,05	5,05	1,99	3,03	1,86
4S	1,68	1,38	2,45	2,60	2,60	1,68	2,06	0,54
5S	1,99	1,83	1,99	1,99	1,99	2,14	1,99	0,10
6S	3,67	3,21	2,45	9,79	9,79	4,13	5,50	3,36
							3,43	1,57
Moyenne	2,32	2,06	2,14	5,81	5,81	2,27	3,40	
Ecart-Type	0,84	0,80	1,08	3,70	3,70	0,92	1,87	
<i>Fond</i>								
1 F	5,66	0,15	2,14	10,70	3,98	2,14	4,13	3,72
2 F	2,91	1,83	2,29	2,29	5,05	2,29	2,78	1,16
3 F	1,99	1,53	2,45	2,91	0,31	1,83	1,83	0,89
4 F	1,38	1,83	2,29	2,75	2,29	2,45	2,17	0,49
5 F	2,14	1,99	2,29	1,83	1,99	1,38	1,94	0,32
6 F	4,59	3,98	3,82	8,56	3,52	5,05	4,92	1,87
							2,96	1,28
Moyenne	3,11	1,89	2,55	4,84	2,85	2,52	2,96	
Ecart-Type	1,67	1,23	0,63	3,79	1,68	1,29	1,01	

Metaux Particulaires Echangeables

Cr nM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	0,70	0,81	0,50	1,74	2,25	1,63	1,27	0,70
2S	0,33	0,71	0,37	0,46	1,33	1,37	0,76	0,47
3S	0,29	0,42		0,37	0,75	1,21	0,61	0,38
4S	0,28	0,60	0,33	0,23	0,37	0,83	0,44	0,23
5S	0,32	0,47	0,25	0,21	0,67	0,73	0,44	0,22
6S	0,57	0,37	0,62	0,65	0,27	0,81	0,55	0,20
							0,68	0,31
Moyenne	0,41	0,56	0,41	0,61	0,94	1,10	0,67	
Ecart-Type	0,18	0,17	0,15	0,58	0,74	0,36	0,28	
<i>Fond</i>								
1 F	0,55	0,33	0,37	0,88	2,48		0,92	0,90
2 F	0,33	0,51	0,27	0,29	0,85		0,45	0,24
3 F	0,24	0,42	0,46	0,17	0,08		0,28	0,16
4 F	0,17	0,29	0,35	0,23	0,31		0,27	0,07
5 F	0,24	0,32	0,31	0,25	0,23		0,27	0,04
6 F	0,56	0,20	0,81	0,71	0,21		0,50	0,28
							0,45	0,25
Moyenne	0,35	0,34	0,43	0,42	0,69		0,45	
Ecart-Type	0,17	0,11	0,20	0,30	0,92		0,14	
<hr/>								
Ca µM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	9,43	12,24	134,41	41,15	20,87	19,15	39,54	47,79
2S	5,79	15,49	5,49	16,96	19,15	13,64	12,75	5,80
3S	4,09	9,90		3,49	5,61	15,74	7,77	5,11
4S	3,39	8,63	12,72	2,99	3,47	7,93	6,52	3,91
5S	3,99	10,95	4,24	2,99	2,82	3,97	4,83	3,05
6S	29,58	35,61	51,37	11,72	6,88	35,89	28,51	16,60
							16,65	14,15
Moyenne	9,38	15,47	41,65	13,22	9,80	16,05	17,59	
Ecart-Type	10,14	10,14	55,33	14,83	8,06	11,14	12,11	
<i>Fond</i>								
1 F	16,43	20,57	96,26	39,90	27,06	28,23	38,08	29,80
2 F	11,10	14,49	52,62	16,71	19,58	25,64	23,35	15,16
3 F	5,11	11,60	23,69	3,74	5,51	17,58	11,21	8,02
4 F	3,12	9,90	12,22	3,99	4,94	9,25	7,24	3,71
5 F	5,21	14,01	9,23	3,24	4,24	5,84	6,96	4,01
6 F	24,74	35,94	102,74	13,97	6,83	44,24	38,08	34,52
							20,82	14,64
Moyenne	10,95	17,75	49,46	13,59	11,36	21,80	20,82	
Ecart-Type	8,35	9,62	41,73	14,13	9,60	14,07	14,63	

Metaux Particulaires Echangeables

Mg $\mu$ M/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	1,15	0,91	8,23	3,83	1,52	0,86	2,75	2,91
2S	0,42	1,11	4,12	2,84	1,11	0,74	1,72	1,44
3S	0,35	0,82		0,53	0,49	0,70	0,58	0,18
4S	0,53	0,70	2,55	0,37	0,25	0,53	0,82	0,86
5S	0,30	0,91	2,22	0,29	0,41	0,25	0,73	0,77
6S	1,35	2,59	3,42	1,69	0,58	0,33	1,66	1,18
							1,38	0,83
Moyenne	0,68	1,17	4,11	1,59	0,73	0,57	1,48	
Ecart-Type	0,45	0,71	2,42	1,47	0,49	0,24	1,34	
<i>Fond</i>								
1 F	1,05	1,07	9,92	3,50	1,23	1,19	2,99	3,52
2 F	0,70	1,28	4,03	2,06	0,41	1,36	1,64	1,30
3 F	0,36	1,15	2,02	0,37	0,45	0,91	0,88	0,65
4 F	0,28	0,95	2,02	0,49	0,37	0,62	0,79	0,65
5 F	0,33	1,11	3,58	0,41	0,45	0,58	1,08	1,26
6 F	1,14	3,17	7,28	1,77	0,49	0,99	2,47	2,53
							1,64	0,91
Moyenne	0,64	1,45	4,81	1,43	0,57	0,94	1,64	
Ecart-Type	0,38	0,85	3,16	1,25	0,33	0,31	1,60	

Metaux Particulaires Echangeables

Cu nM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	0,12	0,44	0,15	0,79	0,27	0,15	0,32	0,26
2S	0,12	0,48	0,25	0,31	0,24	0,14	0,26	0,13
3S	0,14	0,09		0,47	0,14	0,12	0,19	0,16
4S	0,09	0,12	0,06	0,16	0,08	0,08	0,10	0,04
5S	0,05	0,04	0,04	0,16	0,12	0,01	0,07	0,06
6S	0,08	0,26	0,04	0,31	0,20	0,08	0,16	0,11
<i>Moyenne</i>	<i>0,10</i>	<i>0,24</i>	<i>0,11</i>	<i>0,37</i>	<i>0,17</i>	<i>0,10</i>	<i>0,18</i>	<i>0,09</i>
<i>Ecart-Type</i>	<i>0,03</i>	<i>0,19</i>	<i>0,09</i>	<i>0,24</i>	<i>0,07</i>	<i>0,05</i>	<i>0,18</i>	<i>0,11</i>
<i>Fond</i>								
1 F	0,21	0,46	0,19	0,79	0,24	0,12	0,33	0,25
2 F	0,07	0,26	0,14	0,31	0,25	0,06	0,18	0,11
3 F	0,11	0,16	0,07	0,31	0,09	0,08	0,14	0,09
4 F	0,06	0,13	0,03	0,31	0,09	0,09	0,12	0,10
5 F	0,06	0,04	0,06	0,31	0,05	0,05	0,10	0,11
6 F	0,08	0,25	0,09	0,16	0,09	0,16	0,14	0,07
<i>Moyenne</i>	<i>0,10</i>	<i>0,22</i>	<i>0,10</i>	<i>0,37</i>	<i>0,13</i>	<i>0,09</i>	<i>0,17</i>	<i>0,09</i>
<i>Ecart-Type</i>	<i>0,05</i>	<i>0,14</i>	<i>0,06</i>	<i>0,22</i>	<i>0,09</i>	<i>0,04</i>	<i>0,11</i>	
<hr/>								
Pb nM/l	8-Nov-90	12-Jan-91	14-Mai-91	11-12 Juil.91	31-Jul-91	21-Nov-91	Moyenne	Ecart-Type
<i>Surface</i>								
1S	0,36	0,37	0,45	1,35	0,56	0,36	0,58	0,39
2S	0,27	0,50	0,40	0,63	0,83	0,29	0,49	0,22
3S	0,18	0,30		0,43	0,59	0,47	0,39	0,16
4S	0,18	0,35	0,17	0,24	0,29	0,31	0,26	0,07
5S	0,12	0,36	0,12	0,14	0,36	0,23	0,22	0,11
6S	0,16	0,17	0,22	0,58	0,60	0,11	0,31	0,22
<i>Moyenne</i>	<i>0,21</i>	<i>0,34</i>	<i>0,27</i>	<i>0,56</i>	<i>0,54</i>	<i>0,30</i>	<i>0,37</i>	<i>0,14</i>
<i>Ecart-Type</i>	<i>0,09</i>	<i>0,11</i>	<i>0,15</i>	<i>0,43</i>	<i>0,19</i>	<i>0,12</i>	<i>0,37</i>	<i>0,15</i>
<i>Fond</i>								
1 F	0,22	0,57	0,34	1,74	0,68	0,23	0,63	0,57
2 F	0,29	0,42	0,33	0,05	0,90	0,29	0,38	0,28
3 F	0,16	0,30	0,27	0,29	0,05	0,35	0,24	0,11
4 F	0,15	0,31	0,15	0,29	0,31	0,29	0,25	0,08
5 F	0,20	0,43	0,15	0,19	0,22	0,16	0,23	0,10
6 F	0,22	0,21	0,32	0,48	0,25	0,06	0,26	0,14
<i>Moyenne</i>	<i>0,21</i>	<i>0,37</i>	<i>0,26</i>	<i>0,51</i>	<i>0,40</i>	<i>0,23</i>	<i>0,33</i>	<i>0,16</i>
<i>Ecart-Type</i>	<i>0,05</i>	<i>0,13</i>	<i>0,09</i>	<i>0,62</i>	<i>0,32</i>	<i>0,10</i>	<i>0,33</i>	<i>0,12</i>

**Particulaires Echangeables**

<b>Cd nM/g</b>	<b>Rad. Nov. 90</b>	<b>Rad. Janv. 91</b>	<b>Rad. Mai 91</b>	<b>Rad. Juil. 91</b>	<b>Rad. Août 91</b>	<b>Rad. Nov. 91</b>
SURFACE 1	0,71	7,16	0,64	17,88	2,22	2,04
2	0,99	6,05	1,59	15,25	3,71	1,54
3	1,61	6,68	6,15	91,39	5,45	2,91
4	2,96	8,10	6,34	28,77	8,41	2,35
5	1,46	10,40	1,79	66,91	8,19	3,89
6	1,36	2,25	3,67	21,64	3,91	2,13
<b>Moyennes</b>	<b>1,52</b>	<b>6,77</b>	<b>3,36</b>	<b>40,31</b>	<b>5,32</b>	<b>2,48</b>
<b>Ecart-types</b>	<b>0,78</b>	<b>2,69</b>	<b>2,44</b>	<b>31,40</b>	<b>2,53</b>	<b>0,82</b>
FOND 1	2,04	1,81	0,67	13,74	1,57	0,39
2	0,83	1,70	1,73	12,03	2,07	0,54
3	0,93	2,23	4,72	36,14	5,17	0,53
4	0,88	3,30	10,00	38,61	4,40	5,26
5	1,33	9,19	1,67	39,09	3,77	4,64
6	1,21	1,65	5,21	14,75	2,37	0,34
<b>Moyennes</b>	<b>1,20</b>	<b>3,31</b>	<b>4,00</b>	<b>25,73</b>	<b>3,23</b>	<b>1,95</b>
<b>Ecart-types</b>	<b>0,45</b>	<b>2,94</b>	<b>3,45</b>	<b>13,45</b>	<b>1,43</b>	<b>2,33</b>
<b>Mn µM/g</b>	<b>Rad. Nov. 90</b>	<b>Rad. Janv. 91</b>	<b>Rad. Mai 91</b>	<b>Rad. Juil. 91</b>	<b>Rad. Août 91</b>	<b>Rad. Nov. 91</b>
SURFACE 1	2,37	5,04	3,86	4,08	5,10	4,30
2	2,37	6,64	0,98	7,92	5,50	5,53
3	3,22	5,95	6,75	13,70	2,04	4,82
4	3,95	5,88	4,37	7,03	6,12	6,97
5	0,84	2,46	3,59	5,35	4,97	6,41
6	0,39	2,62	6,90	17,42	1,06	3,93
<b>Moyennes</b>	<b>2,19</b>	<b>4,77</b>	<b>4,41</b>	<b>9,25</b>	<b>4,13</b>	<b>5,33</b>
<b>Ecart-types</b>	<b>1,36</b>	<b>1,80</b>	<b>2,21</b>	<b>5,20</b>	<b>2,06</b>	<b>1,20</b>
FOND 1	1,16	0,75	1,66	4,33	5,01	3,91
2	2,28	5,01	2,97	9,22	6,26	4,75
3	2,58	5,02	3,69	9,75	1,84	4,88
4	2,00	6,66	11,90	7,05	4,99	5,31
5	2,73	7,35	2,68	4,44	3,53	6,39
6	0,42	2,24	9,61	12,19	4,59	1,64
<b>Moyennes</b>	<b>1,86</b>	<b>4,51</b>	<b>5,42</b>	<b>7,83</b>	<b>4,37</b>	<b>4,48</b>
<b>Ecart-types</b>	<b>0,90</b>	<b>2,55</b>	<b>4,25</b>	<b>3,13</b>	<b>1,52</b>	<b>1,61</b>

		Particulaires Echangeables					
Zn µM/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	0,46	0,30	0,14	0,57	0,54	0,23
	2	0,32	0,45	0,05	0,60	1,12	0,28
	3	0,63	0,29	1,28	3,08	3,00	0,24
	4	0,87	0,36	1,03	0,96	1,76	0,43
	5	1,13	0,52	0,87	1,64	3,32	1,45
	6	0,35	0,11	0,50	3,58	2,20	0,31
<b>Moyennes</b>		<b>0,63</b>	<b>0,34</b>	<b>0,65</b>	<b>1,74</b>	<b>1,99</b>	<b>0,49</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>0,32</b>	<b>0,14</b>	<b>0,50</b>	<b>1,30</b>	<b>1,07</b>	<b>0,48</b>
FOND	1	0,72	0,01	0,06	0,56	0,35	0,11
	2	0,61	0,22	0,18	0,24	0,58	0,17
	3	0,60	0,25	0,46	1,27	0,11	0,23
	4	0,54	0,45	2,07	0,99	0,78	0,46
	5	0,98	0,49	0,60	1,27	1,01	0,73
	6	0,49	0,09	0,55	1,95	1,12	0,08
<b>Moyennes</b>		<b>0,66</b>	<b>0,25</b>	<b>0,65</b>	<b>1,05</b>	<b>0,66</b>	<b>0,30</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>0,18</b>	<b>0,19</b>	<b>0,73</b>	<b>0,60</b>	<b>0,39</b>	<b>0,25</b>
Pb nM/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	55,0	67,1	18,3	65,0	62,7	43,4
	2	46,8	77,2	38,4	65,0	91,7	43,4
	3	67,6	67,1	121,0	266,1	212,0	62,7
	4	94,1	86,9	72,4	99,2	193,0	79,6
	5	67,6	106,0	48,3	133,7	251,0	157,0
	6	15,9	5,8	44,9	246,4	217,0	8,4
<b>Moyennes</b>		<b>57,83</b>	<b>68,35</b>	<b>57,22</b>	<b>145,89</b>	<b>171,23</b>	<b>65,75</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>26,05</b>	<b>33,93</b>	<b>35,77</b>	<b>89,41</b>	<b>75,76</b>	<b>50,63</b>
FOND	1	28,0	60,3	9,7	88,4	62,7	11,8
	2	59,8	48,3	25,1	0,9	101,0	21,2
	3	48,3	47,8	48,3	131,1	19,3	42,5
	4	57,9	73,6	135,0	106,1	106,0	57,9
	5	93,1	105,0	38,6	119,8	111,0	82,0
	6	23,6	4,9	46,3	117,9	82,0	0,8
<b>Moyennes</b>		<b>51,78</b>	<b>56,65</b>	<b>50,50</b>	<b>94,06</b>	<b>80,33</b>	<b>36,03</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>25,22</b>	<b>33,06</b>	<b>43,85</b>	<b>47,87</b>	<b>34,83</b>	<b>30,60</b>

		Particulaires Echangeables					
Ca mM/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	1,44	2,23	5,43	2,13	2,30	2,33
	2	1,03	1,78	5,33	1,77	2,18	2,10
	3	1,55	2,23	8,13	2,10	2,05	2,00
	4	1,81	2,15	5,38	1,14	2,35	2,00
	5	2,21	3,20	1,85	2,44	2,00	2,70
	6	2,90	1,18	10,40	4,04	2,53	2,68
<b>Moyennes</b>		<b>1,82</b>	<b>2,13</b>	<b>6,09</b>	<b>2,27</b>	<b>2,24</b>	<b>2,30</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>0,66</b>	<b>0,66</b>	<b>2,91</b>	<b>0,97</b>	<b>0,20</b>	<b>0,32</b>
FOND	1	2,10	2,15	2,83	2,22	2,40	1,45
	2	2,30	1,73	4,05	1,69	2,30	1,88
	3	1,50	1,83	4,38	1,65	2,00	2,15
	4	1,20	2,38	10,80	1,44	1,75	1,80
	5	2,47	4,13	2,38	2,12	2,18	3,08
	6	2,57	0,85	14,90	3,21	2,23	0,63
<b>Moyennes</b>		<b>2,02</b>	<b>2,18</b>	<b>6,56</b>	<b>2,06</b>	<b>2,14</b>	<b>1,83</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>0,55</b>	<b>1,09</b>	<b>5,10</b>	<b>0,64</b>	<b>0,23</b>	<b>0,81</b>
Mg µW/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	172	164	329	183	166	103
	2	74	173	411	297	125	115
	3	132	185	905	315	178	90
	4	284	173	1069	141	167	127
	5	167	265	946	228	292	169
	6	132	86	658	558	211	23
<b>Moyennes</b>		<b>160,17</b>	<b>174,33</b>	<b>719,67</b>	<b>287,00</b>	<b>189,83</b>	<b>104,50</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>70,05</b>	<b>57,00</b>	<b>303,09</b>	<b>148,28</b>	<b>57,13</b>	<b>48,23</b>
FOND	1	134	111	288	178	109	60
	2	144	152	288	208	48	101
	3	105	177	370	163	164	107
	4	107	227	1769	174	132	119
	5	153	267	905	280	234	308
	6	121	75	1028	371	160	14
<b>Moyennes</b>		<b>127,33</b>	<b>168,17</b>	<b>774,67</b>	<b>229,00</b>	<b>141,17</b>	<b>118,17</b>
<b>Ecart-types</b>		<b>19,66</b>	<b>71,44</b>	<b>584,35</b>	<b>81,47</b>	<b>62,12</b>	<b>100,69</b>

		Particulaires Echangeables					
Cr µM/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	0,11	0,15	0,02	0,07	0,25	0,19
	2	0,06	0,11	0,04	0,06	0,15	0,21
	3	0,11	0,09	0,24	0,22	0,27	0,15
	4	0,15	0,15	0,14	0,09	0,25	0,21
	5	0,18	0,14	0,11	0,18	0,48	0,50
	6	0,06	0,01	0,12	0,28	0,10	0,06
	<b>Moyennes</b>	<b>0,11</b>	<b>0,11</b>	<b>0,11</b>	<b>0,15</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>
	<b>Ecart-types</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,08</b>	<b>0,09</b>	<b>0,13</b>	<b>0,15</b>
FOND	1	0,07	0,03	0,01	0,05	0,22	0,02
	2	0,07	0,06	0,02	0,03	0,10	0,04
	3	0,07	0,07	0,08	0,08	0,03	0,09
	4	0,03	0,07	0,31	0,08	0,11	0,13
	5	0,11	0,08	0,08	0,16	0,12	0,36
	6	0,06	0,01	0,12	0,17	0,07	0,01
	<b>Moyennes</b>	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>	<b>0,11</b>
	<b>Ecart-types</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,06</b>	<b>0,13</b>
Cu nM/g		Rad. Nov. 90	Rad. Janv. 91	Rad. Mai 91	Rad. Juil. 91	Rad. Août 91	Rad. Nov. 91
SURFACE	1	18,0	79,9	6,1	15,7	29,1	18,6
	2	21,0	74,6	24,4	7,1	26,6	20,6
	3	53,0	19,8	34,3	9,8	51,0	15,4
	4	45,0	30,5	24,2	3,2	55,2	20,9
	5	28,0	11,5	17,8	2,2	82,5	5,4
	6	8,0	8,5	7,7	7,9	74,9	5,7
	<b>Moyennes</b>	<b>28,83</b>	<b>37,47</b>	<b>19,08</b>	<b>7,63</b>	<b>53,22</b>	<b>14,43</b>
	<b>Ecart-types</b>	<b>17,08</b>	<b>31,79</b>	<b>10,82</b>	<b>4,89</b>	<b>22,92</b>	<b>7,16</b>
FOND	1	26,0	47,7	5,5	15,4	20,9	6,1
	2	15,0	30,8	11,0	5,6	29,3	4,2
	3	31,0	24,6	12,6	5,2	34,3	9,4
	4	24,0	31,6	30,4	5,1	30,5	17,8
	5	29,0	9,4	15,0	5,1	48,9	27,4
	6	9,0	6,0	13,0	5,0	28,0	2,2
	<b>Moyennes</b>	<b>22,33</b>	<b>25,02</b>	<b>14,58</b>	<b>6,91</b>	<b>31,98</b>	<b>11,18</b>
	<b>Ecart-types</b>	<b>8,57</b>	<b>15,47</b>	<b>8,39</b>	<b>4,17</b>	<b>9,38</b>	<b>9,65</b>

**ANNEXE 2**

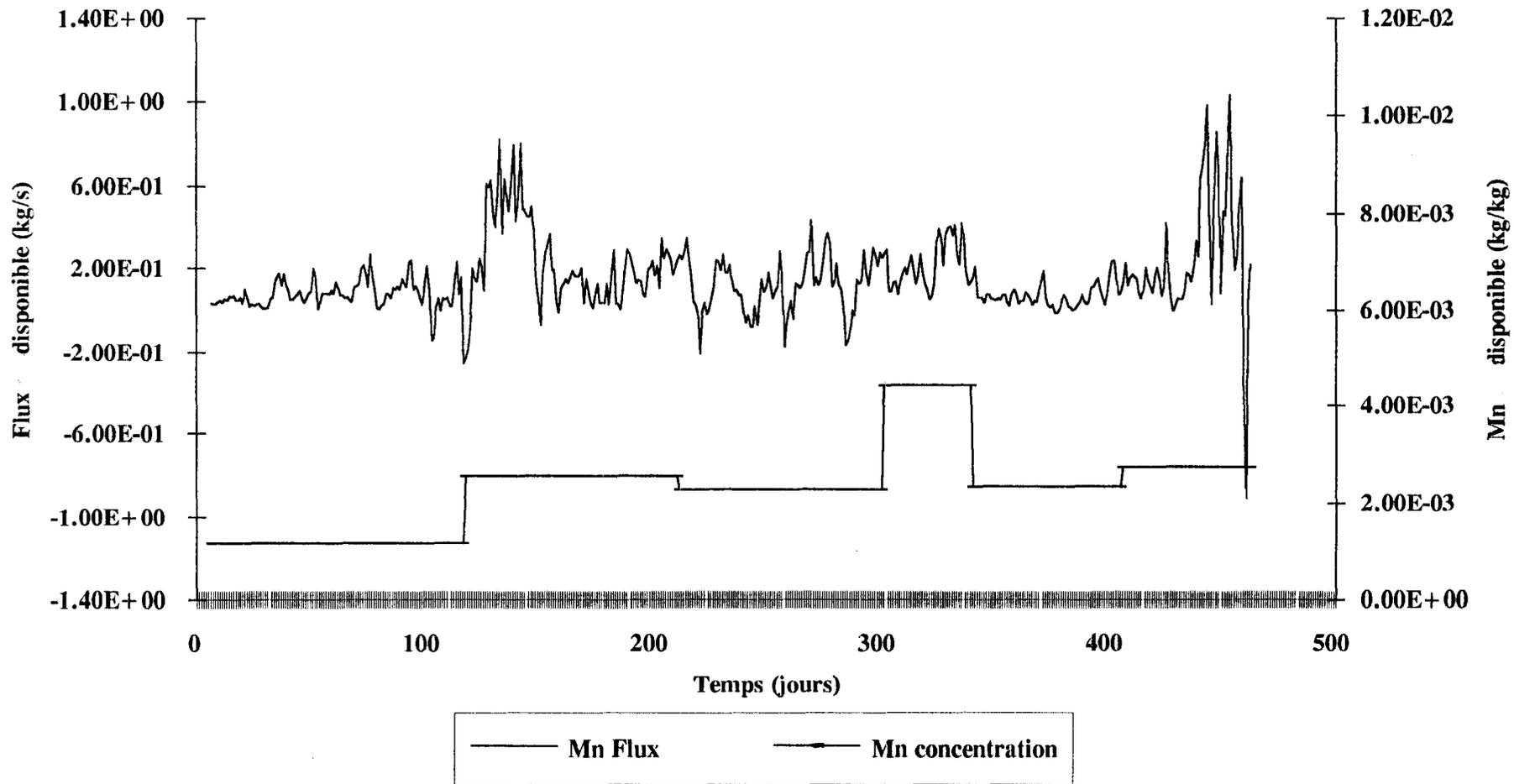


Figure III-I: Flux de Mn disponible de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentrations disponibles moyennées sur chaque période .

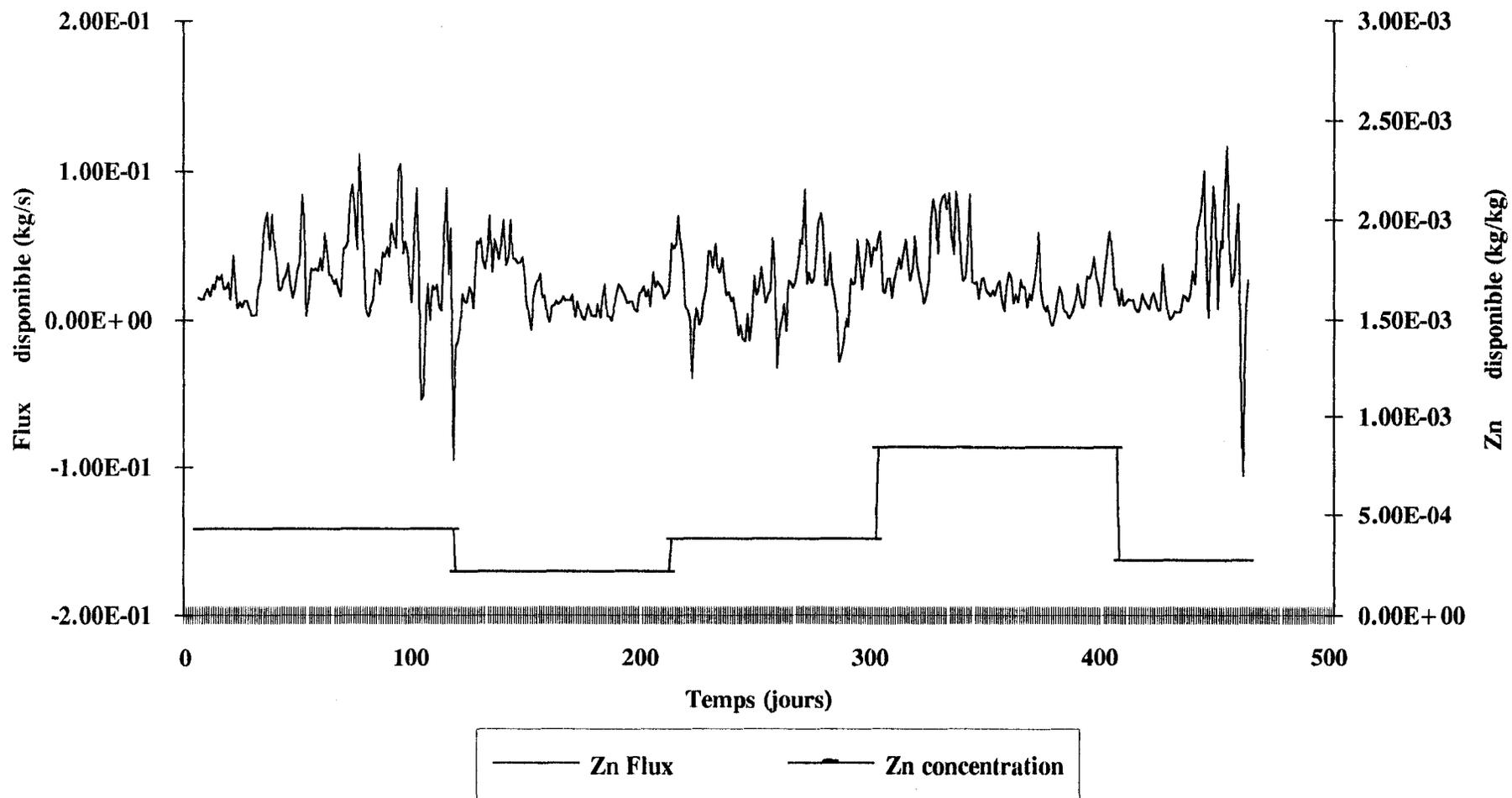


Figure III-II: Flux de Zn disponible de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentrations disponibles moyennées sur chaque période.

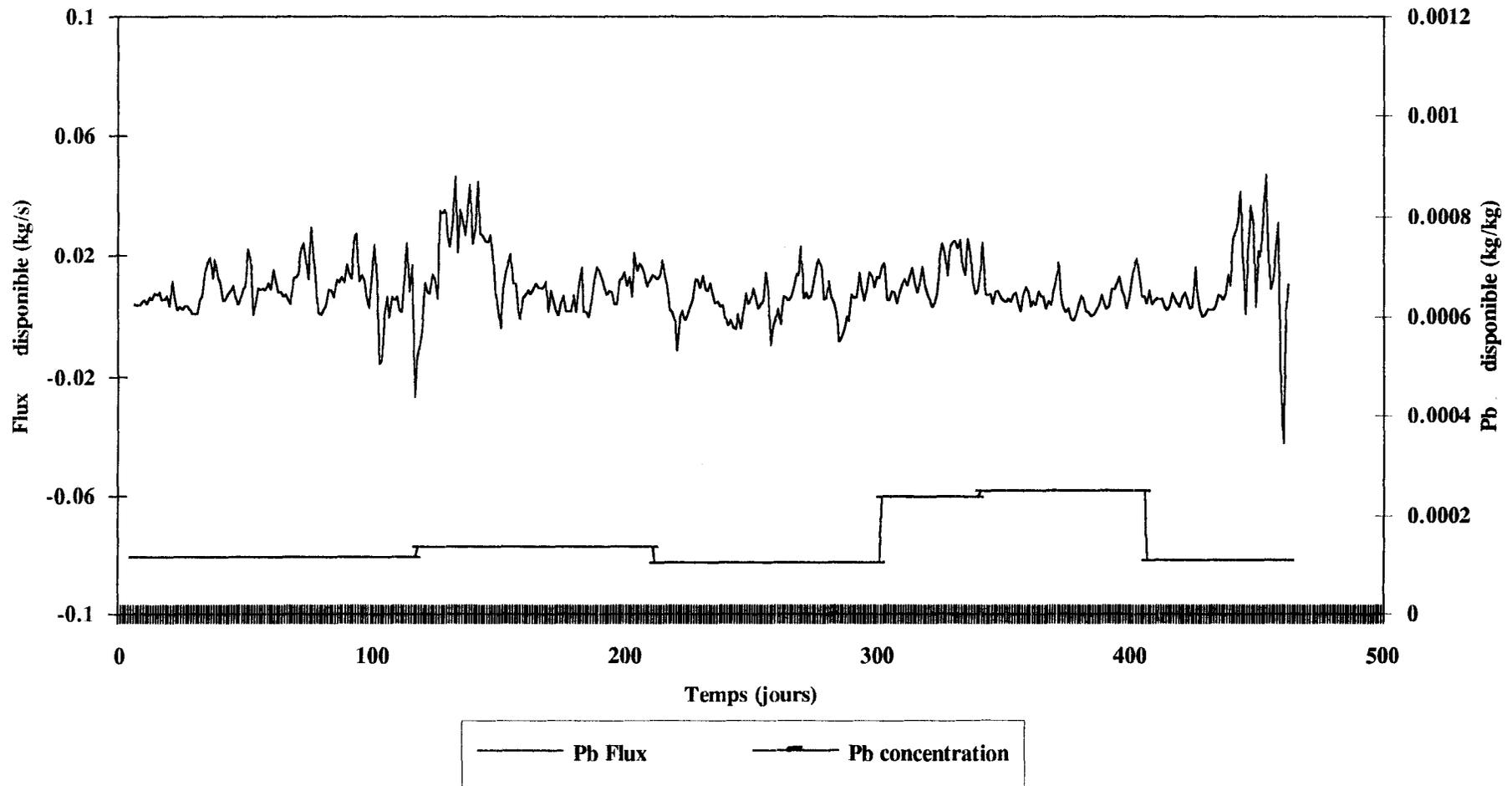


Figure III-III: Flux de Pb disponible de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentrations disponibles moyennées sur chaque période .

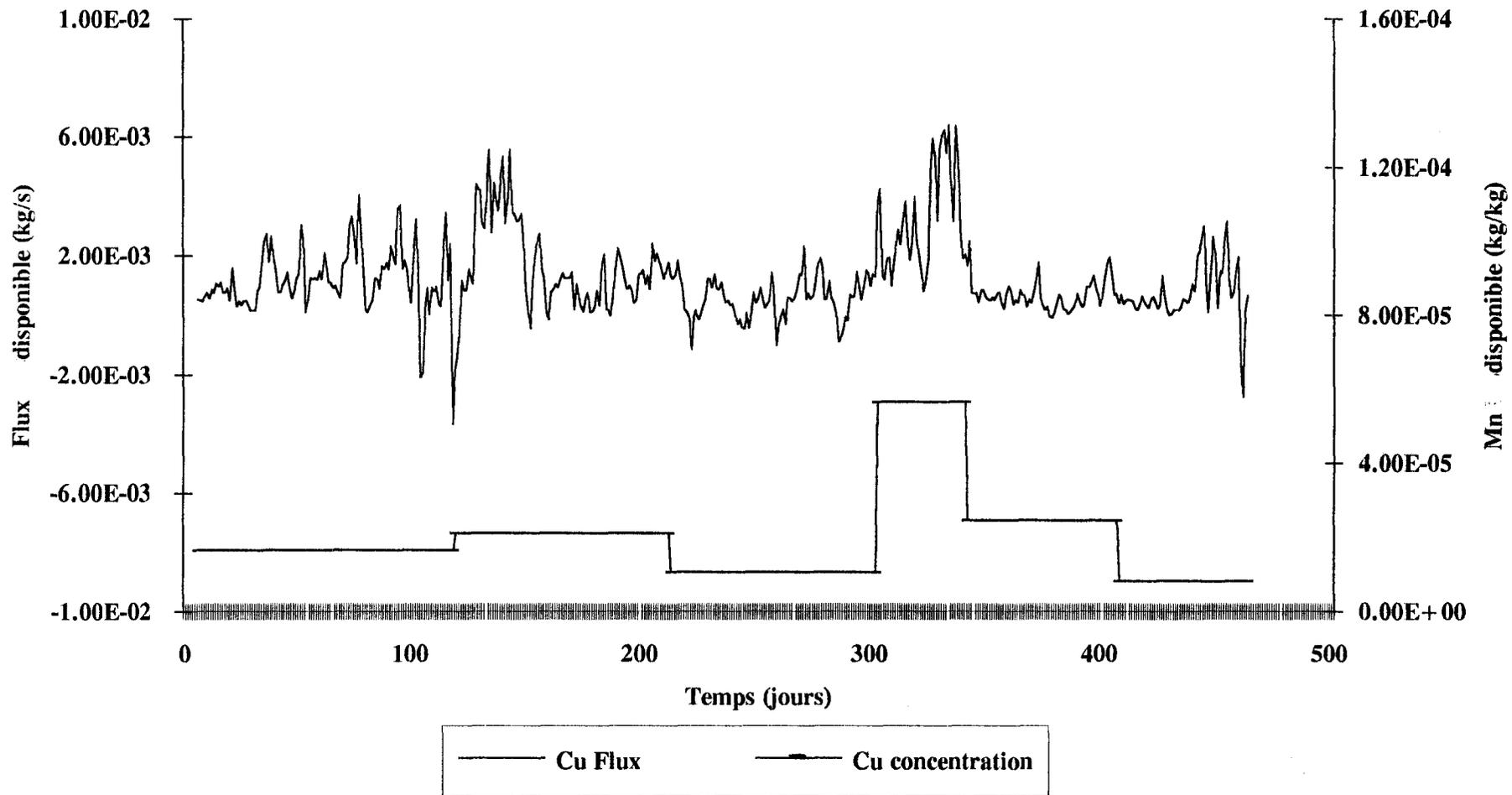


Figure III-IV: Flux de Cu disponible de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentrations disponibles moyennées sur chaque période.

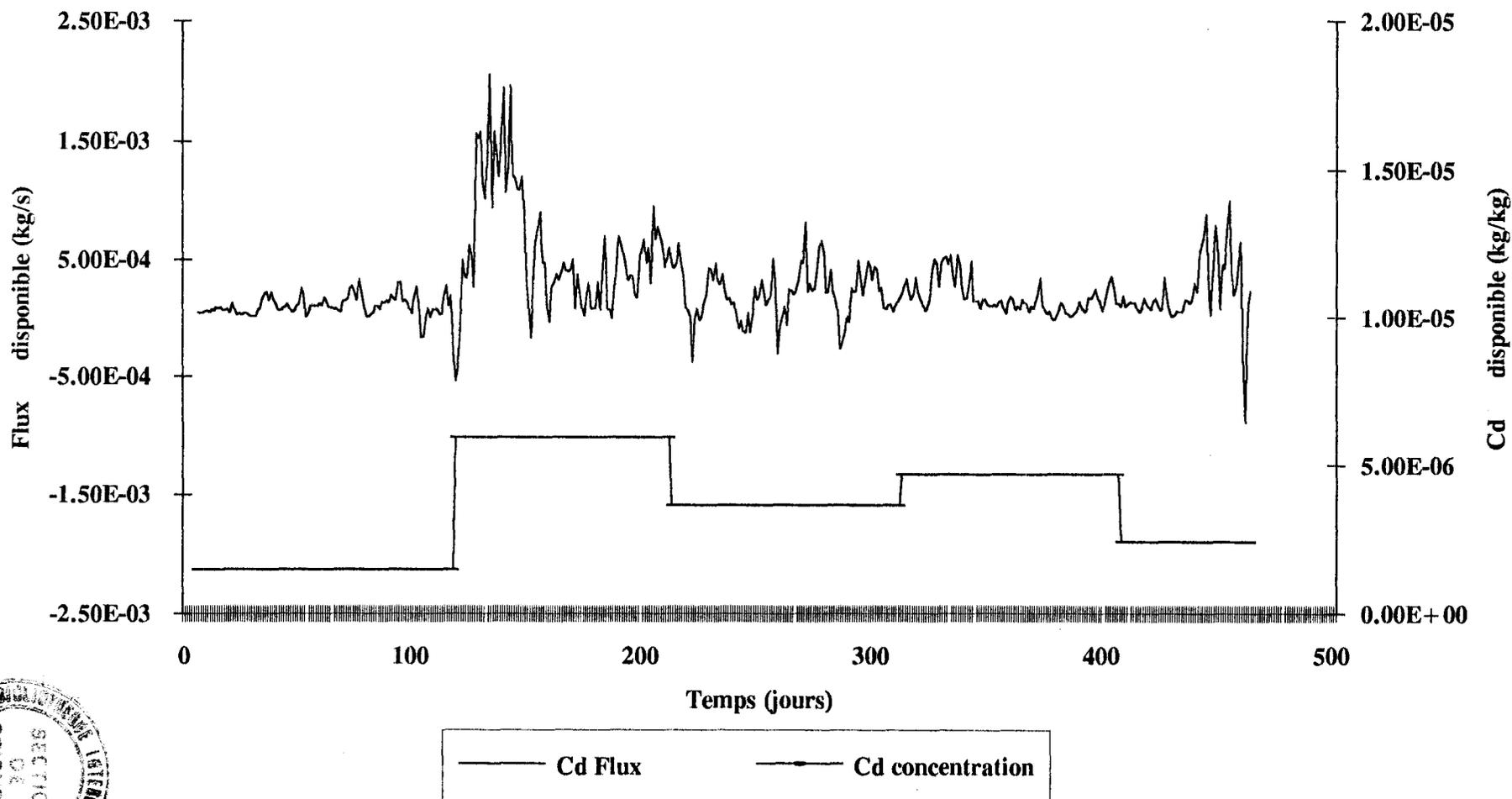


Figure III-V: Flux de Cd disponible de août 1990 à novembre 1991 ainsi que les variations des concentrations disponibles moyennées sur chaque période.