

num 20104500

50 376
1995
229

S

N° d'ordre: 1547

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Lucie COURCOT-DERAM

**« Impact d'un rejet anthropique
dans la zone méridionale de la Mer du Nord »**

Soutenance le 5 juillet 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

**M. WARTEL
J. COULON
R. GRZESKOWIAK
A. BOUGHRIET
E. BEVILACQUA
Y. AUGER
M. GUELTON**

**Président
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur**



REMERCIEMENTS

Ce travail, né d'une convention entre la Société TIOXIDE EUROPE implantée à Calais et la région Nord Pas de Calais, a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je tiens donc à remercier le Conseil Régional et la Société TIOXIDE EUROPE pour leur contribution financière.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Michel WARTEL pour m'avoir confié ce sujet de recherche et pour son suivi tout au long de son élaboration.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Messieurs Yves AUGER et Abdel BOUGHRIET, respectivement Professeur et Maître de Conférence à l'Université d'Artois, pour leur participation au jury de thèse, mais surtout pour leur suivi et collaboration dans ce travail de recherche de la paillasse jusqu'au manuscrit final.

A Monsieur Jean COULON, Ingénieur Développement Produits et Activités Européennes de la Société TIOXIDE et à Mademoiselle Elsa BEVILACQUA, Ingénieur Assurance Qualité Environnement, Chef du Service Analytique de cette même Société, j'adresse mes plus profonds remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail à travers les conseils et les nombreuses discussions. Je les remercie de plus pour leur participation au jury de thèse malgré leurs nombreuses responsabilités.

Monsieur Roman GRZESKOWIAK, Examineur à la Royal Society of Chemistry à Londres, m'a particulièrement touchée en acceptant de juger ce travail. Je le remercie vivement de participer au Jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Baghdad OUDDANE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui m'a fait découvrir le travail de laboratoire, m'a appris tous les secrets et petites astuces du maniement des différents appareillages, et qui a toujours été disponible pour écouter, conseiller et partager ses nombreuses connaissances et son savoir-faire dans le vaste domaine de la Chimie Marine.

Je remercie Christophe DOUEZ, Maîtres de Conférence à l'Université d'Artois, pour sa collaboration dans les expériences de simulations informatiques de déplacement du panache.

Je remercie également Anne MICHALET et Eric MARTIN pour leurs inscriptions spontanées aux différentes « croisières » organisées au large de Calais, pour leur aide au laboratoire et surtout pour leur amitié.

Merci également à Christine GRARE, pour la préparation du matériel de prélèvement et son aide à chaque retour de campagne, à l'équipage du navire océanographique Sépia II qui m'a fait découvrir le littoral calaisien par tous les temps, ainsi qu'à Francine DAVID pour les nombreuses pages de frappe, corrections, ...etc. .

Je tiens aussi à remercier Messieurs André DESCAMPS et Bernard PAPILLON qui ont réussi à concrétiser et améliorer mes idées malgré des explications parfois hasardeuses et ce en toute sympathie et toujours pour hier!...

Enfin, il m'est agréable d'associer à ces remerciements tous les thésards, stagiaires, marins d'un jour et membres permanents du laboratoire.

A Dominique et Elise

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

**CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE CHROME ET LE VANADIUM DANS
L'ENVIRONNEMENT MARIN** p 4

**CHAPITRE 2: ANALYSES DU CHROME ET DU VANADIUM DISSOUS DANS
L'EAU DE MER** p 36

**CHAPITRE 3: INFLUENCE DU REJET SUR LES EAUX COTIERES DE
LA FLANDRE: SUIVI DES METAUX-TRACES DANS LES
PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE.** p 83

**CHAPITRE 4: COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU
CHROME ET VANADIUM ANTHROPIQUES
REJETES DANS LES EAUX CALAISIENNES** p 120

CONCLUSION GENERALE p 184

ANNEXE p 187

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début des années 1980, l'analyse des métaux vanadium et chrome dans les fleuves et le milieu marin constitue un sujet de recherche grandissant. Les océanographes ont étudié ces deux métaux en tant que traceur pour le suivi des masses d'eau dans les mers et les océans du fait de leur comportement conservatif au cœur de ce milieu. Plus récemment, de nombreux auteurs se sont intéressés aux teneurs en chrome et vanadium dans le milieu naturel en raison de leur toxicité reconnue, ceci dans un souci de protection de l'environnement. L'ensemble de ces études ont montré l'importance des degrés d'oxydation dans la toxicité de l'élément. La spéciation chimique s'avère donc indispensable en vue de mieux connaître les diverses formes chimiques du métal toxique présent dans la nature. Dans le milieu marin, la présence de la matrice saline engendre une difficulté supplémentaire et spécifique dans la détermination des teneurs en métaux présent à l'état de traces.

Depuis sa création, le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine s'est en partie intéressé à la recherche de traceurs permettant de suivre les déplacements de masses d'eau, ceci principalement au niveau de la Manche et de la région méridionale de la Mer du Nord. Pour cela, nous avons été amenés à mettre au point des techniques d'analyse de traces de composés dissous dans la mer [métaux (Mn, Pb, Cd, Cu, V et Cr), composés organiques spécifiques (acides gras, stérols)] susceptibles de jouer le rôle de traceurs.

Cette thèse rentre donc dans le cadre des objectifs fixés par le laboratoire. Le sujet de recherche est né d'une collaboration avec la Société *TIOXIDE EUROPE* implantée à Calais. Le thème de ce travail a eu pour but de mieux comprendre le devenir des métaux contenus dans l'effluent industriel lors de son contact avec le milieu marin, et d'évaluer leur impact sur le littoral Nord Pas de Calais.

Dans le premier chapitre, nous avons d'abord réalisé une étude bibliographique sur le vanadium et le chrome dans le milieu marin en vue d'apporter des informations sur les formes chimiques, degrés d'oxydation et toxicité. Nous avons ensuite reporté les résultats de l'analyse élémentaire effectuée directement sur les eaux de rejet provenant de l'usine *TIOXIDE*, et caractérisé les degrés d'oxydation du vanadium, chrome et fer.

Dans le second chapitre, nous avons décrit une méthode originale de dosage du chrome(III) et (VI) dissous dans une matrice complexe l'eau de mer. Quant au vanadium, nous avons adapté une méthode de dosage élaborée antérieurement au laboratoire.

A partir des résultats analytiques, nous avons, dans le troisième chapitre, étudié la qualité des eaux côtières en regard des différents métaux V, Cr, Fe, Al, Mn, Sc et Ti et nous avons identifié les eaux marines les plus affectées par le rejet industriel. Nous avons enfin simulé le déplacement du panache dans la zone marine étudiée en imposant différentes conditions hydrodynamiques.

Dans le dernier chapitre, nous avons réalisé les spéciations chimiques des éléments anthropiques et plus particulièrement du chrome et du vanadium dans les phases particulaire et dissoute. Ceci nous a conduit à mieux comprendre les phénomènes existant dans le milieu marin: (i) évolution des degrés d'oxydation; (ii) interactions avec les phases carbonatée, organique, oxyde et résiduelle dans la matière en suspension.

CHAPITRE 1

<p style="text-align: center;"><u>CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE CHROME ET LE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN</u></p>
--

I. LE CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN	p 7
I. A. ETAT DISSOUS	p 9
I. B. ETAT PARTICULAIRE	p 13
II. LE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN	p 16
II. A. ETAT DISSOUS	p 17
II. B. ETAT PARTICULAIRE	p 20
III. L'EFFLUENT ETUDIE	p 22
BIBLIOGRAPHIE	p 29

CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE CHROME ET LE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Les métaux-traces peuvent être présents dans l'eau de mer sous une grande variété de formes aussi bien dans la phase dissoute que particulaire. On trouve dans la première phase les métaux - traces soit sous forme d'ions "libres", soit complexés par des ligands organiques ou minéraux ou associés à des dispersions colloïdales ou dans des complexes organo-métalliques. De même trouvera-t-on dans la phase particulaire toute une variété d'associations du métal avec le matériau détritique ou biologique allant de l'adsorption faible à la liaison forte. Ces spéciations très variées conditionnent les participations des métaux - traces aux nombreuses réactions possibles dans les phases dissoute et particulaire : précipitation ou dissolution, adsorption ou désorption, assimilation ou relargage, ...

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au chrome et vanadium présent dans l'effluent de la Société *TIOXIDE* pour leur toxicité bien connue.

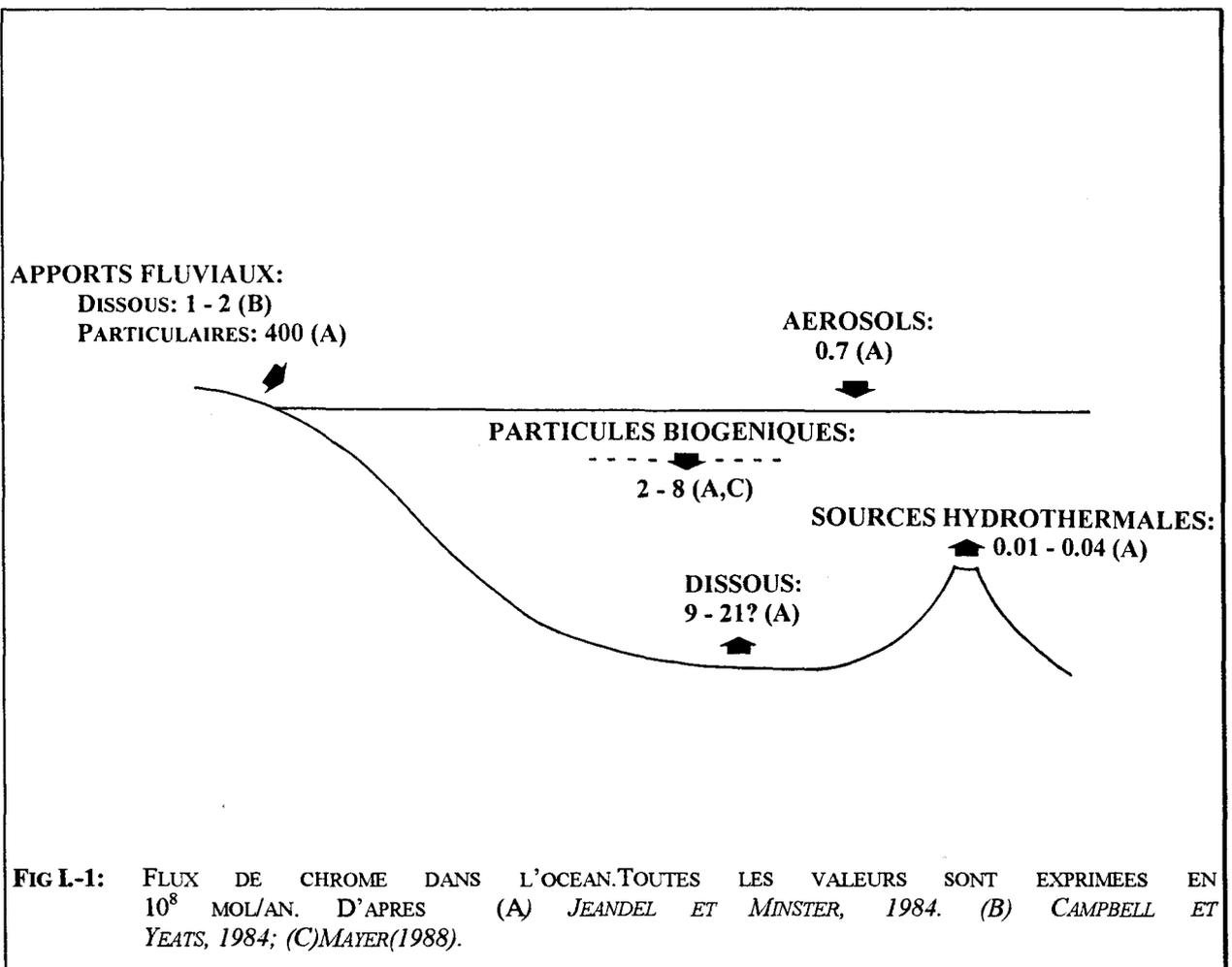
Toxicité du chrome — Alors que le Cr(III) est un élément trace essentiel intervenant dans le métabolisme des lipides et des protéines, ainsi que dans la régulation du taux de glucose (*Schwarz et Mertz, 1957*), le Cr(VI), bien plus mobile que le Cr(III) au niveau biologique, détruit les membranes muqueuses, cause des dégâts rénaux et a été classé cancérigène pour l'homme par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (*Aitio et Tomatis, 1991*).

Toxicité du vanadium — le vanadium est impliqué dans les microsubstances nutritives, à des taux de l'ordre du ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$), dans le processus de photosynthèse chez les algues, dans la stimulation de la croissance des plantes. Le vanadium a été reconnu comme étant un polluant potentiellement dangereux bien qu'il joue un rôle vital dans les réactions enzymatiques et dans la fixation de l'azote.

Nous décrivons dans ce chapitre les différentes formes sous lesquelles le chrome et le vanadium existent habituellement dans le milieu marin. Nous étudierons ensuite la composition chimique du rejet en précisant les formes des différentes espèces avant leur introduction dans les eaux côtières.

I. LE CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Les apports de chrome aux eaux océaniques ont été estimés par *L.M.Mayer (1988)* d'après les données de plusieurs auteurs (Fig.I.-1).



Il apparaît que l'apport atmosphérique est très faible (<0.2%) en comparaison des apports fluviaux. En ce qui concerne la Mer du Nord, soumise à une forte influence anthropique, une estimation de ces apports a été faite: ils seraient de l'ordre de 4200 à 5000 tonnes par an selon *Kersten et coll. (1988)*; le rapport sur le bilan de santé de la Mer du Nord (*North Sea Quality Status Report, 1993*) donne un chiffre plus faible (2800 tonnes par an), mais qui ne prend pas en compte les apports directs et fluviaux. Le tableau I.-1 montre que l'apport atmosphérique, qui est du essentiellement à la production de ferrochrome, aux traitements des briques réfractaires et à l'utilisation des combustibles fossiles prend effectivement en Mer du Nord une part plus importante dans l'apport global (environ 5%). Cependant l'apport par les fleuves et surtout par les boues de dragage des zones portuaires et des estuaires (qui sont aussi le reflet des apports fluviaux) reste essentiel.

Apports en Cr (tonnes/an)	Kersten et al., 1988			North Sea Quality Status Report, 1993
	<i>Minimum</i>	<i>Moyenne</i>	<i>Maximum</i>	
rivières	590		630	-
directs		<500		-
atmosphériques	100		530	-
Boues de dragage		2 500		2 800
Eaux usées		40		24
Effluents industriels		350		24

TABLEAU I.-1: ESTIMATION DES APPORTS EN CHROME A LA MER DU NORD . D'APRES KERSTEN ET AL. (1988) ET NORTH SEA QUALITY REPORT (1993)

Ces apports se feraient plutôt sous forme particulaire. Dans les aérosols, le haut point d'ébullition du chrome est la cause de sa rapide condensation et de sa précipitation sous forme d'oxydes à la surface des particules en suspension dans l'air (*Moore et Ramamoorthy, 1984*). Cependant le devenir dans l'eau de mer du chrome piégé par ces particules n'a été que très peu étudié: pour *Hodge et coll. (1978)*, 10% de cet élément serait susceptible de passer en phase dissoute; pour *Lum (1982)*, ce pourcentage ne serait que de 5%.

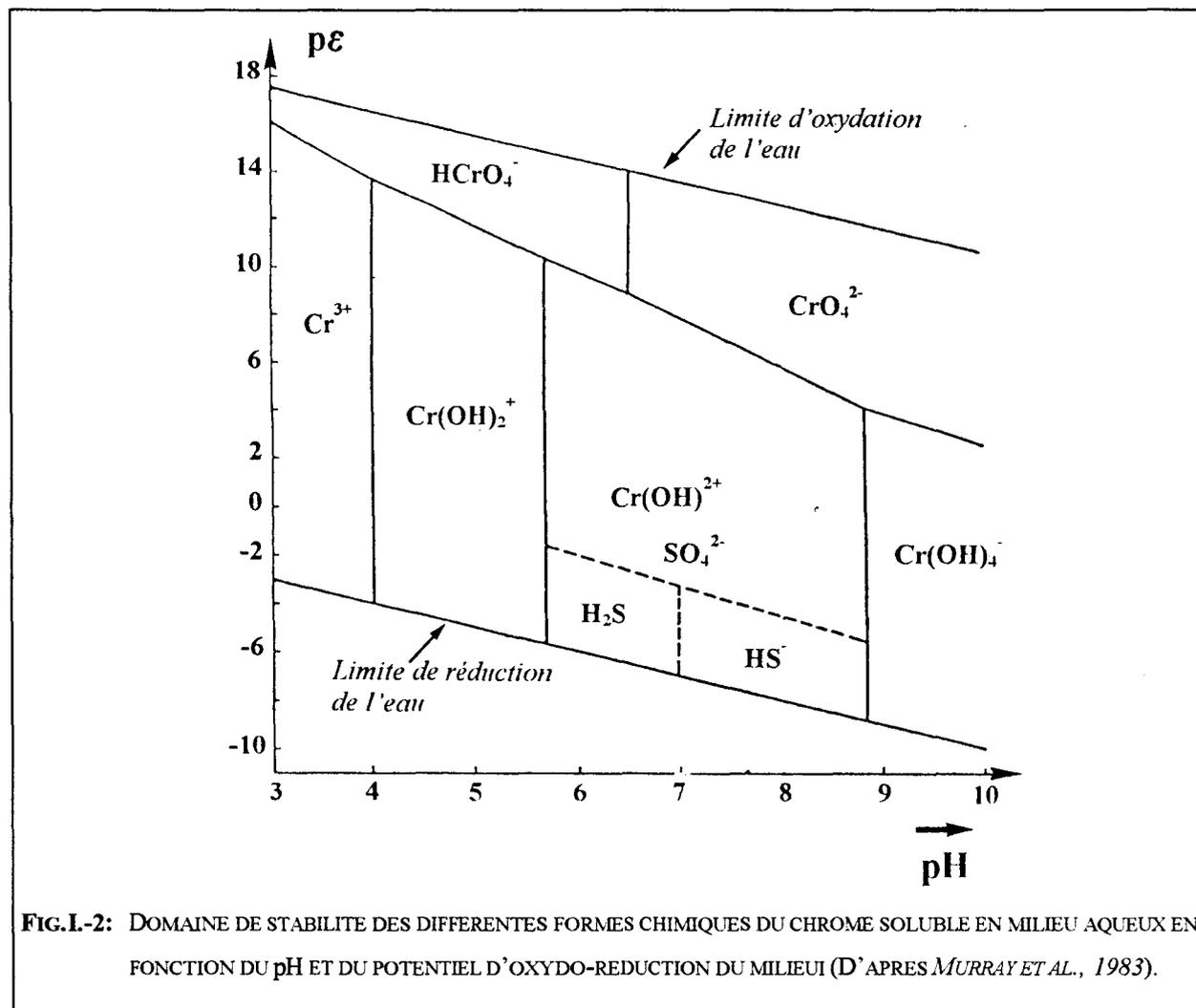
De même l'essentiel du chrome apporté par les rivières se retrouve dans les eaux côtières sous forme particulaire: *Campbell et Yeats (1984)* montrent ainsi que la concentration de chrome trivalent dissous décroît rapidement dans l'estuaire du Saint Laurent, le chrome(III) se transformant rapidement en chrome particulaire lors du mélange eau douce - eau salée par suite de la floculation de colloïdes et de substances organiques à haut poids moléculaire.

Nous étudierons donc successivement le chrome à l'état dissous, puis sous forme particulaire.

I.1. ETAT DISSOUS

A l'état dissous, les 2 états principaux d'oxydation du chrome correspondent aux degrés III et VI. Sur la base de calculs thermodynamiques (*Sadiq, 1992*), seul le chrome (VI) devrait être présent dans l'eau de mer en milieu oxygéné ($p_e + pH < 17$, Fig. I.-2). Pourtant de nombreux travaux ont mis en évidence les présences simultanées des chromes III et VI dans les eaux de surface.

Pour le chrome (VI), l'espèce prédominante (94%) serait, selon *Elderfield (1970)*, l'ion CrO_4^{2-} qui est une base faible [pK de $\text{HCrO}_4^- = 5,7$ pour une force ionique 1M à 25°C (*Shen- Yang et Ke-An, 1986*)]; cet ion, de nature voisine de SO_4^{2-} et de même charge, n'est pas en concentration suffisante dans l'eau de mer pour précipiter sous forme de sels peu solubles comme BaCrO_4 ($K_s = 2 \cdot 10^{-10}$) ou PbCrO_4 ($K_s = 1,8 \cdot 10^{-14}$). Les autres espèces mineures de chrome (VI) existantes seraient HCrO_4^- , KCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, chacune n'intervenant que pour 2%.



Pour *Sadiq (1992)* qui utilise des valeurs de constantes thermodynamiques différentes, les espèces les plus abondantes de chrome (VI) seraient respectivement NaCrO_4^- et CrO_4^{2-} . Les concentrations de ces espèces vont en diminuant avec le pH, alors que celle de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ devient de plus en plus importante notamment dès que le pH est inférieur à 7,5 ; l'existence de cette dernière espèce doit donc être envisagée plutôt dans les eaux estuariennes ou interstitielles que dans des eaux de mer.

Le chrome (III) dissous existerait principalement sous forme de complexes hydroxyles non labiles qui peuvent persister en solution. Cependant, la forme de l'espèce prédominante reste controversée suivant les auteurs: Pour *Elderfield (1970)* ainsi que pour *Rao et Sastri (1982)*, il s'agirait de la forme cationique Cr(OH)_2^+ . Plus récemment, *Van den Berg et coll. (1994)* utilisant les constantes de stabilité de *Turner et coll. (1981)* corrigées pour la force ionique de

l'eau de mer montrent que les 2/3 du Cr(III) existent bien sous la forme de ce cation. Au contraire, *Rai et coll. (1989)*, se basant sur des valeurs de constantes d'hydrolyse plus récentes (*Rai et coll., 1987*) suggèrent que cette espèce ne contribuait que très faiblement à la quantité de chrome(III) dissous et que l'espèce dominante serait, dans la gamme de pH 6,5 - 10,5, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, des complexes hydroxylés mixtes impliquant à la fois des ions OH^- et des anions existants dans l'eau de mer (Cl^- , SO_4^{2-} , F^-) ne semblent devoir constituer qu'une fraction infime du Cr(III) total: les calculs de *Turner et coll. (1981)* montrent qu'ils n'interviendraient que dans une proportion inférieure à 1%. Enfin l'existence d'espèces condensées du type $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ou $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ reste difficile à prévoir, les valeurs des constantes d'association étant controversées (*Rai et coll., 1987*). Cependant, la présence de ces entités est peu probable compte tenu des très faibles concentrations de chrome trivalent dans l'eau de mer (*Rai et coll., 1989*).

En résumé, pour les états de valence 6 et 3, les espèces dominantes seraient à l'état dissous CrO_4^{2-} d'une part, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et/ou $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ d'autre part. Les proportions relatives des formes III et VI échangeables sont très variables selon les auteurs: *Elderfield (1970)* estime que 90% du chrome total trouvé dans les eaux côtières du Pays de Galles sont sous la forme de chrome III; à l'inverse, les données bibliographiques rassemblées par *Pettine et Millero (1990)* montrent que le chrome (VI) serait la forme prédominante, le rapport Cr(VI) / Cr(III) étant compris entre 1 et 20. Pour d'autres enfin, le chrome se distribuerait de façon à peu près égale (*Kuwamoto et Murai, 1969; Ahern et coll., 1985*).

Il est clair que cette grande diversité de résultats s'explique à partir d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques comme le pH (Fig. I.-2), la concentration en oxygène ou le potentiel rédox de l'eau. Ces derniers vont déterminer l'état de valence du chrome dans l'eau de mer (*Florence et Batley, 1980; Emerson et coll., 1979; Cranston et Murray, 1978; Murray, 1983*). On observe par exemple, en étudiant dans la colonne d'eau la répartition des différentes formes du chrome, que celle-ci est corrélée à la concentration en oxygène, les concentrations maximales en chrome(III) étant associées aux concentrations minimales en oxygène.

Mais les valeurs du rapport Cr(III) / Cr(VI) sont tributaires également du protocole analytique et des conditions d'échantillonnage. Ainsi des étapes préliminaires de séparation comme l'extraction liquide-liquide, la coprécipitation ou l'échange d'ions peuvent influencer l'équilibre Cr(III) — Cr(VI) existant en solution (*Ahern et coll., 1985*). De plus ces mêmes

auteurs montrent que le rapport Cr(III) / Cr(total) dans des eaux de surface passe d'une valeur moyenne de 0,4 - 0,5 pour un échantillon non acidifié à 0,5 - 0,7 après 24 heures d'acidification, cette évolution étant irrégulière d'un échantillon à l'autre. *Nakayama et coll. (1981)* attribue d'ailleurs la proportion importante de Cr(III) trouvée par certains auteurs à l'acidification qu'ils ont faite de leurs échantillons. Enfin *Gilbert et Clay (1973)* ont étudié à différents pH la disparition du ^{51}Cr soluble en fonction du temps de stockage dans des flacons en polyéthylène ou de nalgène: ils observent pour le chrome(III) des pertes significatives au bout de quelques heures, alors qu'elles restent, pour le chrome(VI), inférieures à 1% même après 15 jours de stockage. Tous ces facteurs font donc que les données bibliographiques sur la répartition Cr(III) / Cr(VI) dans l'eau de mer - notamment les plus anciennes - doivent être observées avec la plus grande prudence.

Enfin il semble que la matière organique soit susceptible d'intervenir aussi sur la spéciation du chrome dans l'eau de mer. Nakayama fut un des premiers à suggérer que la plupart des travaux antérieurs à 1980 n'avaient pas pris en compte l'existence de chrome complexé par la matière organique (*Nakayama et coll., 1981*). Etudiant l'impact des substances organiques sur la coprécipitation du Cr(III) avec les oxy-hydroxydes de fer, *Nakayama et coll. (1981)* observe que des complexes organiques du type Cr - acides humiques affectent la faculté d'absorption du Cr(III) qui échappe alors partiellement à la coprécipitation et donc au dosage. Ces résultats sont mis en doute par *Jeandel (1987)* qui montre en utilisant l'acide ascorbique comme complexant que la perte de chrome observée lors du dosage n'est pas due à sa complexation par l'acide ascorbique mais à l'adsorption du chrome sur les parois du flacon. Cependant, en travaillant en milieu acide pour éviter l'adsorption du chrome d'une part et pour dissocier d'éventuels complexes organiques d'autre part, *Jeandel* ne retrouve que 70 à 80% du chrome ajouté à des échantillons d'eau de mer (*Jeandel et Minster, 1984*) ce qui laisse penser qu'une partie de cet élément existe en solution sous ce que l'auteur appelle « les formes cachées du chrome » et qui pourrait être des complexes organiques très stables.

Il semble donc acquis à présent que la matière organique dissoute contribue à stabiliser le chrome(III) en formant des complexes (*Rosental, 1986*) d'une part et qu'elle peut d'autre part réduire le chrome(VI) en chrome(III) au pH de l'eau de mer (*Nadkarni et coll., 1981*). *Brumsack et Gieskes (1983)* établissent une forte corrélation entre les teneurs en chrome dissous et les substances humiques; *Kerndorff et Schnitzer (1980)* observent une augmentation de la fraction du chrome (III) liée à la matière organique quand le pH croît, ce qui montre que

l'affinité du chrome III pour la matière organique dans l'environnement marin (pH de 8 - 8,5) doit être supérieure à celle déjà connue dans d'autres systèmes aquatiques comme les lacs (*Filipek et Owen, 1979*). En résumé, exception faite de quelques cas où le chrome lié à la matière organique a été trouvé inexistant (*Mackey, 1984*), la plupart des auteurs s'accordent à penser que les complexes organiques du chrome (III) représentent une fraction abondante du chrome dissous [(entre 23 et 55% dans les eaux du fond pour *Douglas et coll., (1986)*; entre 45 et 60% pour (*Nakayama et coll., 1981*)].

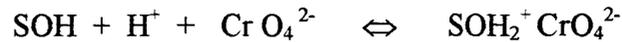
I. B. ETAT PARTICULAIRE

L'identification du chrome dans la phase solide est difficile compte tenu des très faibles concentrations généralement observées. Aussi les travaux effectués portent-ils surtout sur la corrélation entre la concentration en chrome et les caractères physico-chimiques de la phase solide.

Le chrome se retrouve dans la phase solide soit par suite d'une précipitation, soit après adsorption sur des particules en suspension. Cette dernière éventualité est à prendre plus particulièrement en compte dans des zones côtières comme celles que nous avons étudiées: le vent et surtout les courants de marée y sont importants et vont perturber le fond et remettre en suspension les sédiments dans la colonne d'eau. Ce matériau détritique, fait d'argiles, d'oxydes, de calcite, etc.. détermine la composition de la matière particulaire et constitue une source d'adsorption pour les métaux-traces.

Pour de nombreux auteurs (*Filipek et Owen, 1979; Van Der Weijden et Reith, 1982; Kersten et Forstner, 1985 etc...*), le chrome particulaire résulterait d'une adsorption. Les supports concernés seraient principalement la matière organique particulaire (*Poulton et coll., 1988*) et les oxydes ferriques (*Murray et coll., 1983*) ou de manganèse. Selon *Sadiq (1992)*, les espèces de chrome(III), neutres ou sous forme cationiques, seraient préférentiellement adsorbées dans l'eau de mer par les surfaces d'oxydes ferriques: *Nakayama et coll.(1981)* montrent par exemple que du chrome(III) dissous dans de l'eau de mer coprécipite quantitativement avec les

oxydes ferriques entre pH 6 et 9,5. Les espèces dissoutes de chrome(VI), essentiellement anioniques, seraient, elles, adsorbées par la plupart des surfaces possédant des groupements hydroxyles S-OH. L'adsorption pourrait alors être décrite comme une réaction de complexation du type (*Rai et coll., 1989*):



Enfin, d'autres surfaces, comme les argiles ou les carbonates qui sont susceptibles de piéger les métaux-trace, auraient une efficacité d'adsorption très faible vis à vis du chrome : *Poulton et coll.(1988)* ne détectent pas de chrome dans les fractions carbonatées ou échangeables des sédiments, et *Zachara et coll. (1988)* montrent que l'adsorption de chrome sur la kaolinite est inférieure à 10% dès que le pH devient supérieur à 7.

Parallèlement aux phénomènes d'adsorption, la formation d'une phase solide résultant d'une précipitation du chrome est aussi envisagée: *Poulton et coll. (1988)* trouvent, grâce à une extraction séquentielle sur des sédiments, que 88% du chrome est présent dans la fraction résiduelle; il existe donc une phase solide stable contenant du chrome. Mais généralement, par suite de l'identification difficile des formes cristallines sous lesquelles existe le chrome, une approche thermodynamique a été entreprise afin de prévoir la nature de cette phase solide.

En ce qui concerne le chrome (VI), la plupart des chromates sont solubles. Les plus insolubles d'entre-eux, BaCrO_4 et PbCrO_4 , nécessiteraient respectivement des concentrations d'au moins $10^{-1,5}$ et $10^{-2,6}$ mole l^{-1} de CrO_4^{2-} pour précipiter dans l'eau de mer.. Même si certains auteurs (*Rai et coll., 1989*) imaginent par suite de la similitude des charges et des rayons ioniques de SO_4^{2-} et CrO_4^{2-} la formation d'une solution solide $\text{Ba}(\text{S,Cr})\text{O}_4$ qui serait plus insoluble que BaCrO_4 , de telles concentrations de CrO_4^{2-} libre sont largement supérieures à celles observées, même dans les eaux interstitielles. La présence de sels insolubles de chrome(VI) dans l'eau de mer apparait donc très improbable.

Les dérivés du chrome (III) sont par contre beaucoup plus insolubles, en particulier $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou la solution solide $(\text{Cr,Fe})(\text{OH})_3$ (*Rai et coll., 1989; Charlet et Manceau, 1991*), Cr_2O_3 , et les différents chromites MCrO_4 avec $\text{M} = \text{Fe, Mg, Zn, Mg et Cu}$. La solubilité de ces espèces est très dépendante des conditions rédox du milieu et augmente au fur et à mesure que le milieu devient oxygène. La phase la plus insoluble serait FeCr_2O_4 (Fig. I-3).

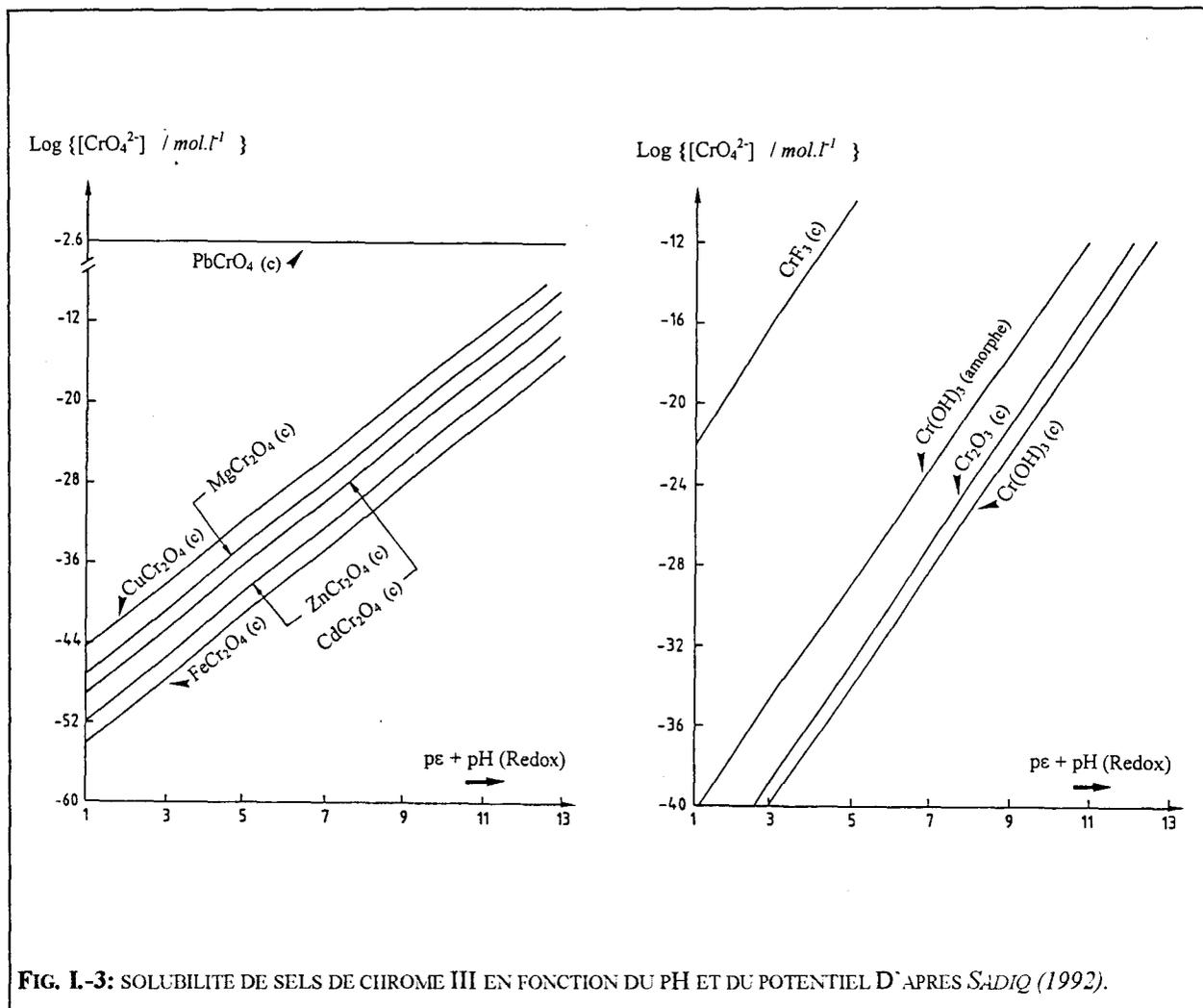


FIG. I-3: SOLUBILITE DE SELS DE CHROME III EN FONCTION DU pH ET DU POTENTIEL D'APRES SADIQ (1992).

Ceci conforte les constatations faites par plusieurs auteurs montrant que le fer était impliqué dans la chimie du chrome (Kersten et Forstner, 1985; Nakayama et coll., 1981): ainsi Loring (1979), en analysant des sédiments, trouve de la chromite contenant 30% de chrome et Fe_3O_4 enrichi de 2 à 10% de chrome.

En résumé, le contrôle de la chimie du chrome dans l'eau de mer est assuré par les conditions rédox et de pH du milieu, par des réactions de précipitation / dissolution et/ou d'adsorption / désorption. Ce métal est trouvé aux états d'oxydation III et VI dans l'eau de mer.

A l'état dissous et en milieu oxygène ($pe + pH$ supérieur à 13), la forme anionique du chrome (VI) (CrO_4^{2-}) coexisterait avec les formes neutre ($Cr(OH)_3$) ou cationique

($\text{Cr}(\text{OH})_2^+$) du chrome(III). Les informations sur la complexation du chrome par la matière organique dissoute sont plus rares et contradictoires. Il semblerait qu'elle affecte plutôt le chrome(III), contribuant ainsi à stabiliser cette espèce thermodynamiquement instable.

L'existence de chrome à l'état particulaire résulterait soit de phénomènes d'adsorption, soit de précipitation. Dans le premier cas considéré comme étant le plus important, l'adsorption est influencée par la forme chimique du chrome: le chrome(III) s'adsorbe sur les colloïdes et sur les oxydes ferriques, alors que le chrome(VI) s'adsorbe sur les oxydes de manganèse qui sont moins abondants. La matière particulaire constitue aussi un substrat important, à la différence des argiles ou des carbonates.

L'élimination du chrome de la colonne d'eau de mer se ferait en toute probabilité par le biais du chrome(III) soluble qui serait adsorbé. Le temps de résidence du chrome est particulièrement élevé (25000 à 40000 ans selon *Campbell et Yeats, 1984*) pour un métal de transition: ceci est dû à la fois à la faible adsorption de la forme chrome(VI), à une cinétique de réduction lente dans un environnement généralement oxygène et probablement à une faible incorporation dans la biomasse.

II. LE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

Les apports au milieu océanique de vanadium d'origine anthropique sont pour certains auteurs (*Duce et Hoffman, 1976*) comparables à ceux d'origine naturelle (poussières détritiques, particules volcaniques, émissions géothermiques,). Pour d'autres (*Lantzy et coll., 1979*), ils seraient 3 à 4 fois plus importants. Dans le bassin sud de la mer du Nord, fortement industrialisé, la prédominance de l'apport anthropique est évidente.

Les apports anthropiques (tableau I.-2) résultent essentiellement des retombées atmosphériques issues des raffineries et des centrales thermiques. Le vanadium se retrouve en effet dans les combustibles fossiles à des concentrations supérieures à celles habituelles des métaux-traces, au point que sa concentration dans les roches sédimentaires peut servir d'indication dans la recherche de ressources pétrolifères (*Curiale, 1987*). L'utilisation de ces combustibles contribue à l'augmentation des concentrations de vanadium dans l'atmosphère. *Walsh et Duce (1976)* ont montré que 70% du vanadium d'origine anthropique contenu dans

les particules atmosphériques étaient solubilisés dès son entrée dans l'eau de mer. Les résidus laissés par ces mêmes activités constituent aussi une source potentielle de contamination: le vanadium y est sous forme de V_2O_5 ou de $VOSO_4$ (Henry et Knapp, 1980), ce dernier se solubilisant rapidement au contact de l'eau de mer (Breslin et Duedall, 1987). A l'inverse, le vanadium issu des particules détritiques naturelles serait insoluble (Chester, 1986).

Sources	décharge annuelle 10^9 m^3	apports en vanadium 10^3 t/an	Répartition
eaux usées à usage domestique	150	2.25	19.5%
centrales thermiques	6	0.3	2.6%
métallurgie	2	0.6	5.2%
industries de transformation	25	0.38	3.3%
industries chimiques	5	0.8	1.6%
retombées atmosphériques	-	5.3	4.6%
huiles de vidange	-	2.5	21.7%
Total	-	$12 \cdot 10^3 \text{ t/an}$	

TABLEAU I.-2: APPORTS ANTHROPIQUES DE VANADIUM (EN T/AN) DANS LES ECOSYSTEMES AQUATIQUES .

D'APRES PACYNA, 1986.

Les fleuves constituent également une source importante de vanadium particulaire et dissous pour le milieu marin. L'importance du vanadium particulaire par rapport à la phase dissoute a été estimée pour les fleuves européens à 90% par Martin et coll. (1978). Ce matériau particulaire serait piégé dans les zones côtières (Jeandel, 1987).

II. A. ETAT DISSOUS

Sur la figure I.-4 reproduite d'après Wehrli et Stumm (1989) ne sont considérées que les espèces solubles du vanadium dans les eaux naturelles. Dans ce diagramme sont représentés les domaines de stabilité du vanadium aux états d'oxydation (III), (IV) et (V) en fonction du pH et du potentiel rédox.

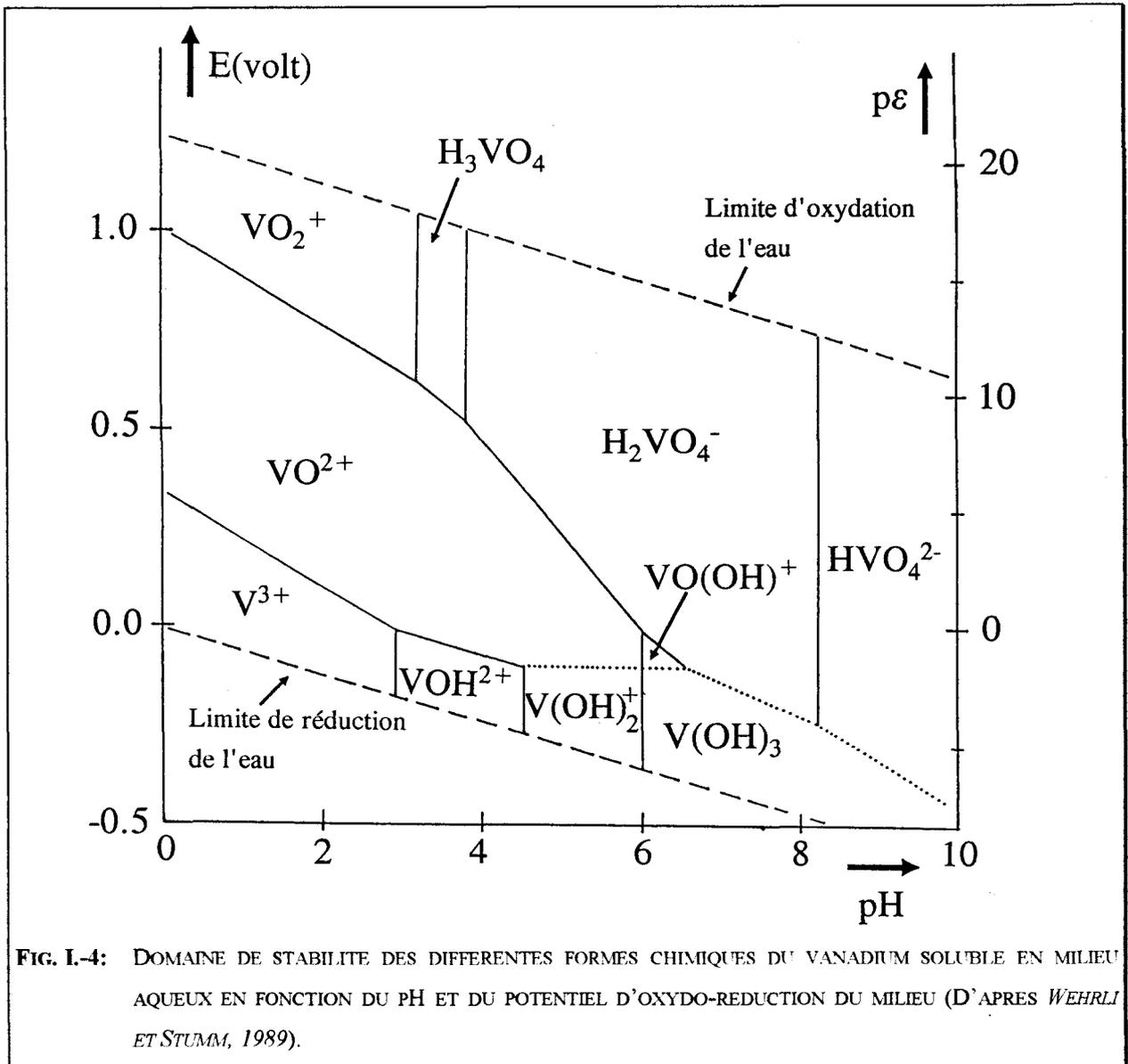


FIG. I.-4: DOMAINE DE STABILITE DES DIFFERENTES FORMES CHIMIQUES DU VANADIUM SOLUBLE EN MILIEU AQUEUX EN FONCTION DU pH ET DU POTENTIEL D'OXYDO-REDUCTION DU MILIEU (D'APRES WEHRLI ET STUMM, 1989).

Au pH habituel et potentiel de l'eau de mer et en milieu oxygéné, le vanadium est donc présent à l'état d'oxydation (V). S'il présente dans cet état une tendance notable à exister sous des formes condensées (*Cruywagen et Heyns, 1991*), les concentrations habituelles très faibles où on le trouve dans l'eau de mer (environ 30 nM) rendent l'existence de telles espèces très peu probable. Il sera principalement distribué (Fig. I.-5) sous les formes anioniques HVO_4^{2-} et H_2VO_4^- (plus de 90 % sous la forme H_2VO_4^- selon *Sadiq, 1988*), et éventuellement sous les formes complexées NaHVO_4^- et KHVO_4^- (*Turner et coll., 1981; Van den Berg et coll., 1991*). Ces ions vanadates ont un comportement chimique voisin de celui des phosphates, leurs constantes d'acidité étant environ supérieures de 2 unités. Cette similitude a suggéré l'hypothèse de liens entre les cycles du phosphore et du vanadium. *Jeandel et coll. (1987)* ont ainsi montré à partir de mesures de flux que la variation des concentrations en vanadium dissous dans les eaux

de surface océaniques était liée aux cycles du phosphate. De même *Shiller et Boyle (1987)* ont établi que dans les estuaires, le vanadium se comportait comme un nutriment et que sa concentration était étroitement corrélée à celle du phosphore.

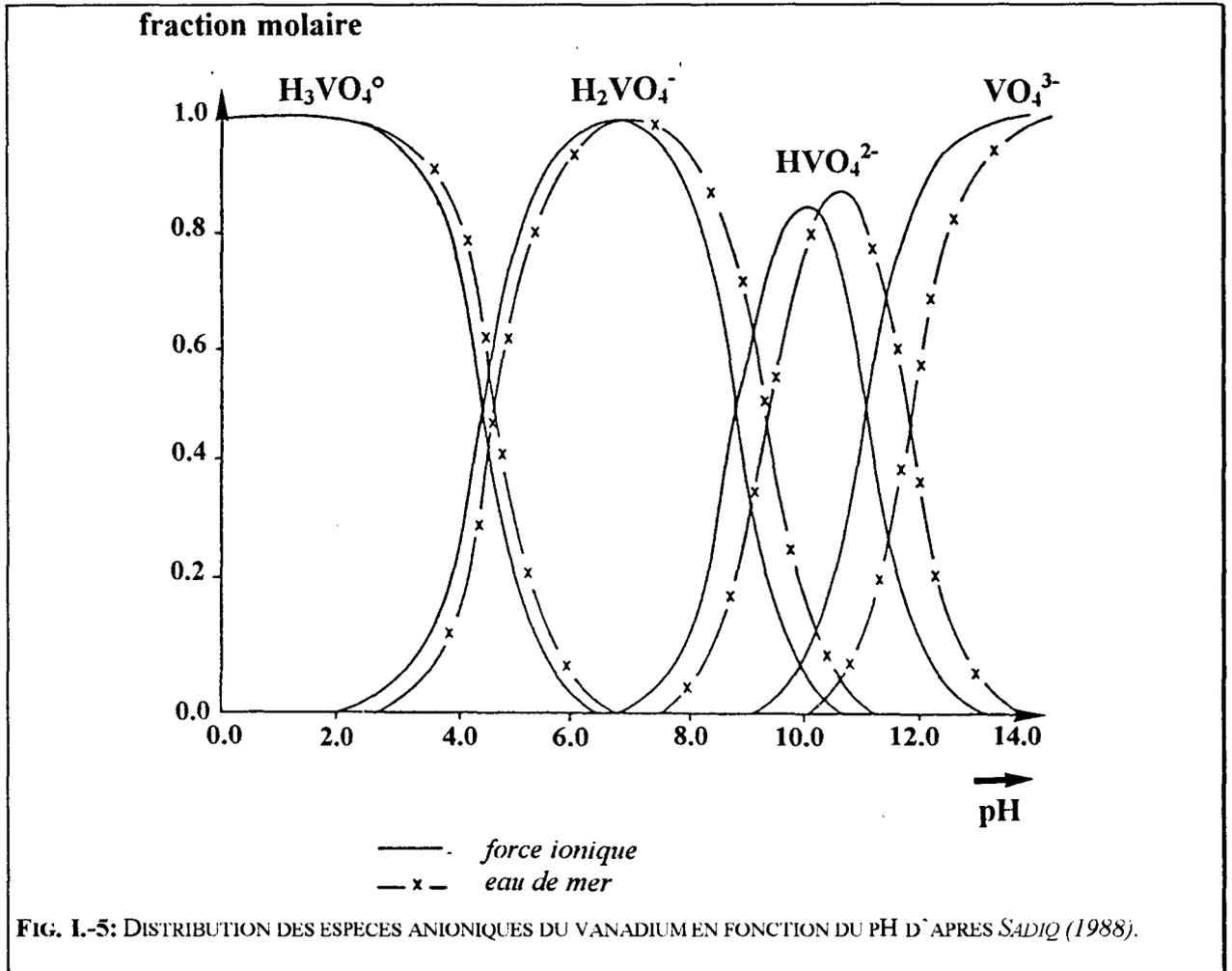


FIG. I-5: DISTRIBUTION DES ESPECES ANIONIQUES DU VANADIUM EN FONCTION DU pH D'APRES SADIQ (1988).

Dans des conditions réductrices modérées, le vanadium(IV) est stable sous forme de cation VO^{2+} qui est hydrolysé dans l'eau de mer et existe principalement sous forme de $VO(OH)_3^-$.

La matière organique dissoute peut complexer le vanadium. *Sugimura et coll. (1978)*, *Orivini et Lodola (1970)* et *Amdurer et coll. (1983)* trouvent que 20 à 80% du vanadium dissous sont liés à des composés organiques. A l'inverse, pour *Shiller et Boyle (1987)* ainsi que pour *Jeandel et coll. (1987)*, cette complexation ne constituerait pas un phénomène majeur dans la détermination du comportement des vanadates. Cependant les corrélations souvent mises en évidence entre le vanadium et les composés organiques dans les eaux interstitielles rendent

plausible une telle complexation: on peut imaginer que si le vanadium(V) ne forme effectivement pas de complexes forts notamment à des pH supérieurs à 7 (*Tracey et coll., 1987*), il en n'est pas de même au degré d'oxydation IV: le cation vanadyle, qui se comporte comme un acide de Lewis dur, est susceptible de former des complexes avec des ligands possédant des atomes d'oxygène donneur et donc avec des ligands organiques comme les acides humiques et fulviques. Cette complexation va donc contribuer à augmenter la stabilité du vanadium(IV) à des potentiels plus élevés et lui permettre d'exister aux confins des zones oxique et anoxique.

II. B. ETAT PARTICULAIRE

La chimie du vanadium dans la phase particulaire est aussi très sensible aux conditions de pH et de potentiel rencontrées. Si l'oxyde V_2O_3 apparaît être l'espèce la plus stable en milieu réducteur ($pe + pH < 5$), les oxydes VO_2 et V_2O_4 se substituent à lui dès que le milieu devient plus oxydant. Dans les zones oxiques comme celle que nous avons étudiée, on peut s'attendre à ce que la vanadium particulaire soit au degré d'oxydation (V): si les vanadates les plus insolubles sont ceux de plomb ($Pb_2V_2O_7$ ou $Pb_3(VO_4)_3$), il semble peu probable qu'ils contrôlent la solubilité du vanadium compte tenu des concentrations très faibles rencontrées (*Sadiq et Zaidi, 1985*). D'après la figure I.-6, au pH de l'eau de mer, cette solubilité apparaît devoir être contrôlée par le vanadate de calcium en équilibre avec la calcite (*Sadiq, 1988*) suivant:



Le vanadium particulaire peut résulter aussi d'une adsorption du vanadium dissous sur un matériau particulaire. Ainsi l'adsorption du vanadium(V) sur des oxyhydroxydes ferriques est un mécanisme habituellement envisagé pour expliquer l'élimination de cet élément de l'eau de mer; *Shieh et Duedall (1988)* ont montré dans de l'eau de mer synthétique que l'adsorption du vanadium(V) était très rapide sur l'espèce amorphe ($(am) Fe_2O_3, H_2O$) et maximale à pH 5. Même si ce phénomène tend à se ralentir lorsque le pH augmente, l'adsorption du vanadium(V) reste néanmoins très efficace dans les eaux oxygénées. *Tréfy et Metz (1989)* estiment que l'élimination du vanadium émis par les panaches hydrothermiques des grands fonds marins se fait rapidement par ce type d'adsorption, ainsi que celle (entre 10 et 60%) du vanadium introduit dans le milieu marin par le biais des fleuves.

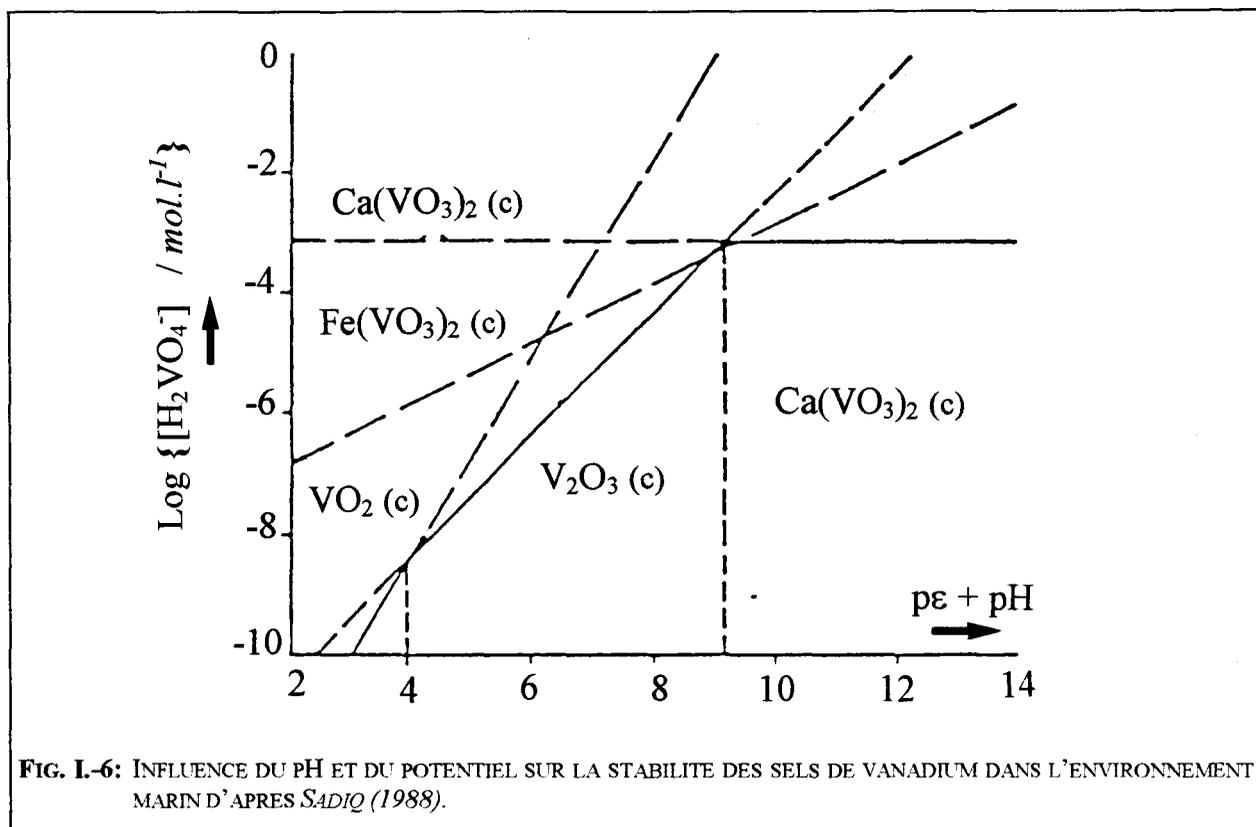


FIG. I.-6: INFLUENCE DU pH ET DU POTENTIEL SUR LA STABILITE DES SELS DE VANADIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN D'APRES SADIQ (1988).

Le matériau biogénique est un autre support susceptible d'adsorber le vanadium. Collier (1984) a été un des premiers à justifier ainsi les concentrations de vanadium dissous plus faibles en surface que dans les eaux sous-jacentes (environ 90%) en imaginant le piégeage du vanadium par des particules biogéniques: en effet, il observe simultanément à une production primaire importante une concentration maximale de vanadium particulaire dans les particules de taille supérieure à 53 μm . De nombreux auteurs ont repris ensuite cette hypothèse pour expliquer des teneurs en vanadium dissous inférieures aux valeurs attendues (Prange et Kremling, 1985; Amdurer et coll., 1988), même si pour certains (Breit et Wanty, 1991) ce type d'adsorption reste faible.

Enfin d'autres auteurs (Van der Sloot et coll., 1985) suggèrent que dans des zones moins oxygénées (estuariers) la diminution de la concentration en vanadium dissous serait liée à une réduction du vanadium(V) en (IV). Or nous avons déjà signalé qu'au degré d'oxydation IV, l'ion VO^{2+} s'adsorbe très facilement sur des surfaces hydroxylés -MOH (comme avec Al_2O_3 , TiO_2 ,...) (Wherli et Stumm, 1989). Le passage du vanadium dans la phase particulaire pourrait donc s'expliquer en partie par une réduction du vanadium(V) dissous à la surface de la particule sous l'action par exemple du film de matière organique qui l'imprègne, réduction qui serait suivie par une adsorption.

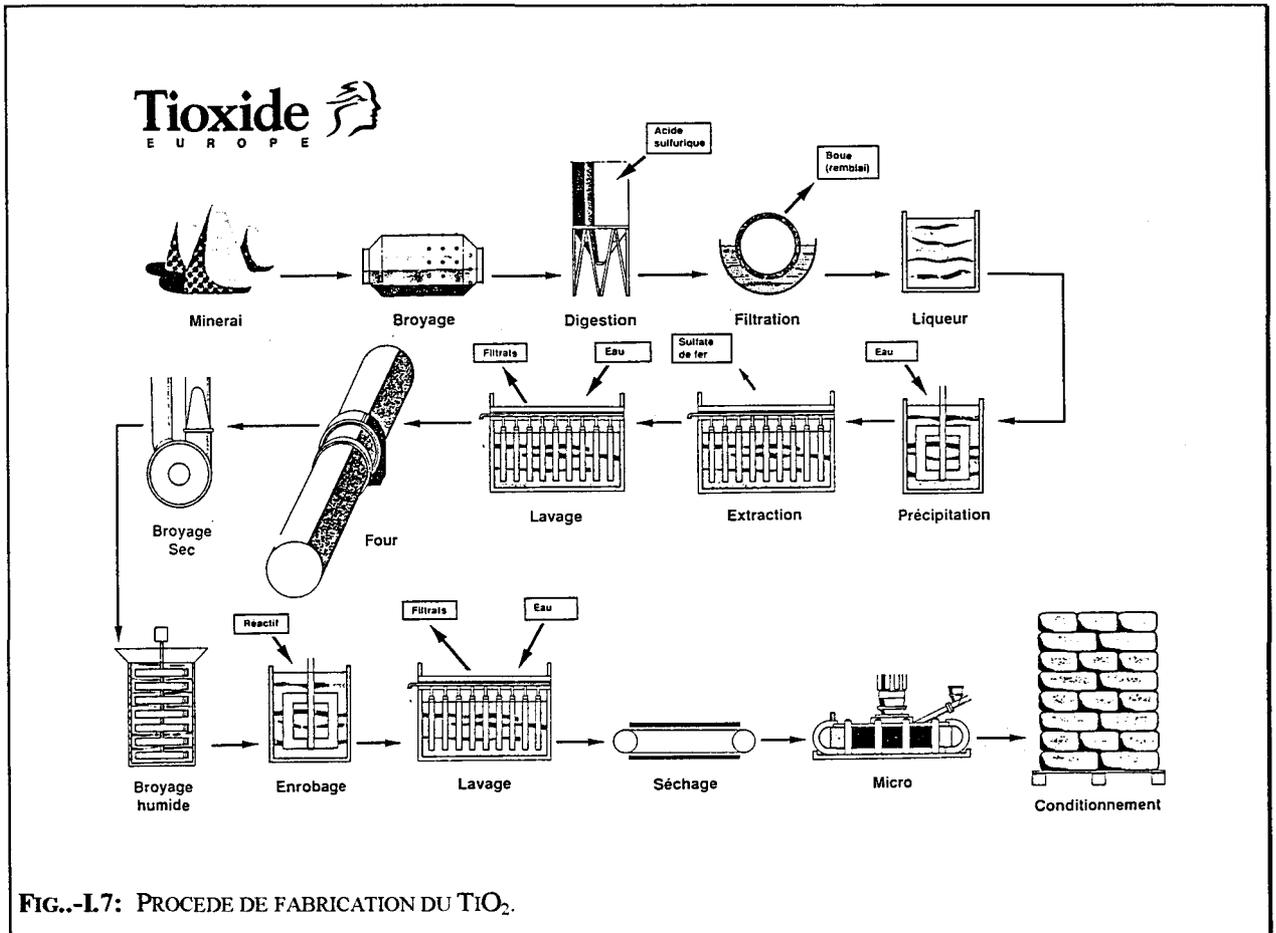
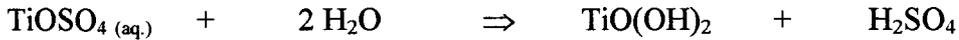
En résumé, dans l'eau de mer, la chimie du vanadium apparaît être dominée, en milieu oxygène, par le degré d'oxydation (V). Le vanadium serait essentiellement sous forme de H_2VO_4^- à l'état dissous, de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ ou de vanadate adsorbé sur des oxy / hydroxydes ferriques à l'état particulaire. Il peut exister au degré IV aux confins des zones oxygène et anoxique, stabilisé alors soit par sa complexation avec la matière organique à l'état dissous, soit par une adsorption plus facile à ce degré d'oxydation sur les surfaces hydroxylées à l'état particulaire.

III. L'EFFLUENT ETUDIÉ

Les eaux de rejet concernées sont celles provenant d'une des usines de la Société Tioxide Europe S.A. . Mise en service en 1967, cette usine est implantée au nord-est du port de Calais, en bord de mer. Sa capacité initiale de production était de 30000 tonnes par an d'oxyde de titane; elle atteint actuellement 100 000 tonnes par an.

L'oxyde de titane est un pigment blanc de grande qualité destiné essentiellement à opacifier des produits très variés, et utilisé dans les domaines des peintures-dispersion, des plastiques et de la papeterie (support réfléchissant des papiers photographiques). On le trouve aussi dans les émaux, les céramiques (où il sert d'agent de nucléation), les électrodes, les encres, certains produits pharmaceutiques.....

Le procédé de fabrication développé à Calais est celui dit « au sulfate » (Fig. I.-7): il utilise un minerai enrichi, *le slag* (scorie de titane provenant de l'extraction industrielle du fer contenu dans l'ilménite), qui contient entre 40 et 60 % d'oxyde de titane. Ce minerai est tout d'abord finement broyé, puis attaqué par de l'acide sulfurique concentré (environ 90 %) pour être transformé en une solution de sulfates ferreux, ferriques et de sulfate de titanyle. Les résidus et les boues inattaqués sont éliminés et les ions ferriques de la solution réduits en Fe^{2+} avec de la tournure de fer pour éviter une précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique. Compte tenu des conditions réductrices, le titane est alors au degré d'oxydation(III). La solution est clarifiée et une cristallisation provoque la précipitation de l'heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui est séparé par essorage; l'étape suivante, essentielle, est une hydrolyse faite à l'aide de vapeur d'eau pour élever la température à près de 100 °C; le titane se trouve alors sous la forme d'acide hydraté qui va précipiter:

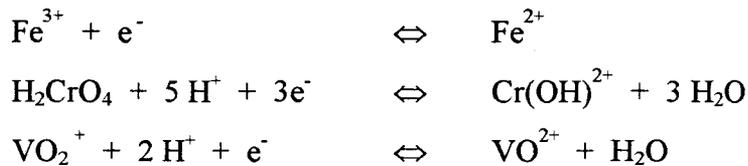


Les conditions de précipitation doivent être contrôlées afin d'avoir un précipité se filtrant et se lavant facilement, et des germes de cristallisation peuvent être introduits. Le gel d'hydrolyse est ensuite séparé des eaux-mères, puis traité par une solution réductrice de Ti(III) pour éliminer les métaux lourds éventuellement adsorbés (lixiviation). Il est calciné à des températures de l'ordre de 800 à 1000 °C dans un four rotatif. Le pigment est ensuite refroidi, puis broyé en phase humide avant de subir une opération d'enrobage.

Les solutions récupérées lors des différentes étapes de lavage et de filtration étant traitées dans des bassins de décantation, les eaux de rejet seront relativement peu chargées en phase solide. La phase liquide est elle fortement chargée en métaux lourds (V, Cr, Mn, Fe,). Elle va se mélanger aux eaux côtières par l'intermédiaire d'une canalisation longue d'environ 2000 m, dont l'extrémité se trouve à une profondeur de - 5,5 m hydrographique, soit 10 à 15 m. sous la surface. Le volume rejeté quotidiennement en mer est d'environ 8500 m³.

Afin de favoriser la dilution rapide de l'effluent, on utilise l'hydrodynamisme local des eaux côtières en effectuant le rejet pendant le courant de flot qui est de même sens que le courant résiduel. L'opération est alors réalisée de façon discontinue pendant 4 heures et demie durant un cycle de marée, le pompage du rejet commençant 2 heures 30 avant la pleine mer et se terminant 2 heures après. Durant le reste du cycle de marée, l'effluent reste stocké dans les bassins de décantation.

L'analyse de cet effluent a été réalisée. Sa densité est de 1,059 et sa concentration est 0,67 M en H_2SO_4 . Son pH doit être voisin de 0: en effet, si on fait l'hypothèse que H_2SO_4 contribue principalement à l'établissement de la force ionique, le calcul du coefficient d'activité de H^+ par la formule de Davies (*Stumm et Morgan, 1981*) conduit à un pH de 0,87 après dilution d'un facteur 10 du rejet. Enfin son potentiel mesuré à l'aide d'une électrode de platine est de 0,652 V. Compte tenu des couples Red / Ox concernés en milieu très acide pour les métaux qui nous intéressent plus particulièrement (Cr et V) et pour le fer soit:



le potentiel mesuré à l'électrode de platine de l'effluent correspond en réalité à un potentiel mixte des différents couples, dominé sans doute par le couple Fe^{2+} / Fe^{3+} en raison des concentrations élevées de fer. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'analyse possible du fer(II) au moyen d'une solution de sel cérique directement dans le rejet, comme nous le signalons plus loin.

Nous avons calculé les potentiels normaux apparents E° des couples Cr (III) / Cr (VI) et V(IV) / V(V) précédents en supposant le pH de l'effluent proche de zéro. Nous avons trouvé respectivement pour le chrome et le vanadium 1,34 et 1,00 V. Ces valeurs de potentiel, ainsi que celle du potentiel normal Fe^{2+} / Fe^{3+} (0,77 V.) sont supérieures au potentiel trouvé pour l'effluent. Il apparaît donc que les éléments Fe, Cr et V sont respectivement aux degrés d'oxydation (II), (III) et (IV) dans le rejet. Les analyses combinées du fer par spectrométrie d'absorption atomique (dosage du fer total) et par potentiométrie à l'électrode de platine dans l'effluent par le sel cérique $Ce(SO_4)_2$ (dosage du fer II) confirment bien que la quasi totalité du fer présent dans le rejet est au degré d'oxydation(II). D'autre part, pour le vanadium, si l'analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) à la température de l'azote liquide ne permet pas d'établir la présence ou l'absence de vanadium au degré (V), elle met par contre bien

en évidence les raies hyperfines caractéristiques de la résonance paramagnétique du vanadium (IV) complexé par 5 molécules d'eau (Fig. I.-8) (Kon et Sharpless, 1966; Martin et coll., 1977; Mac Bride, 1979).

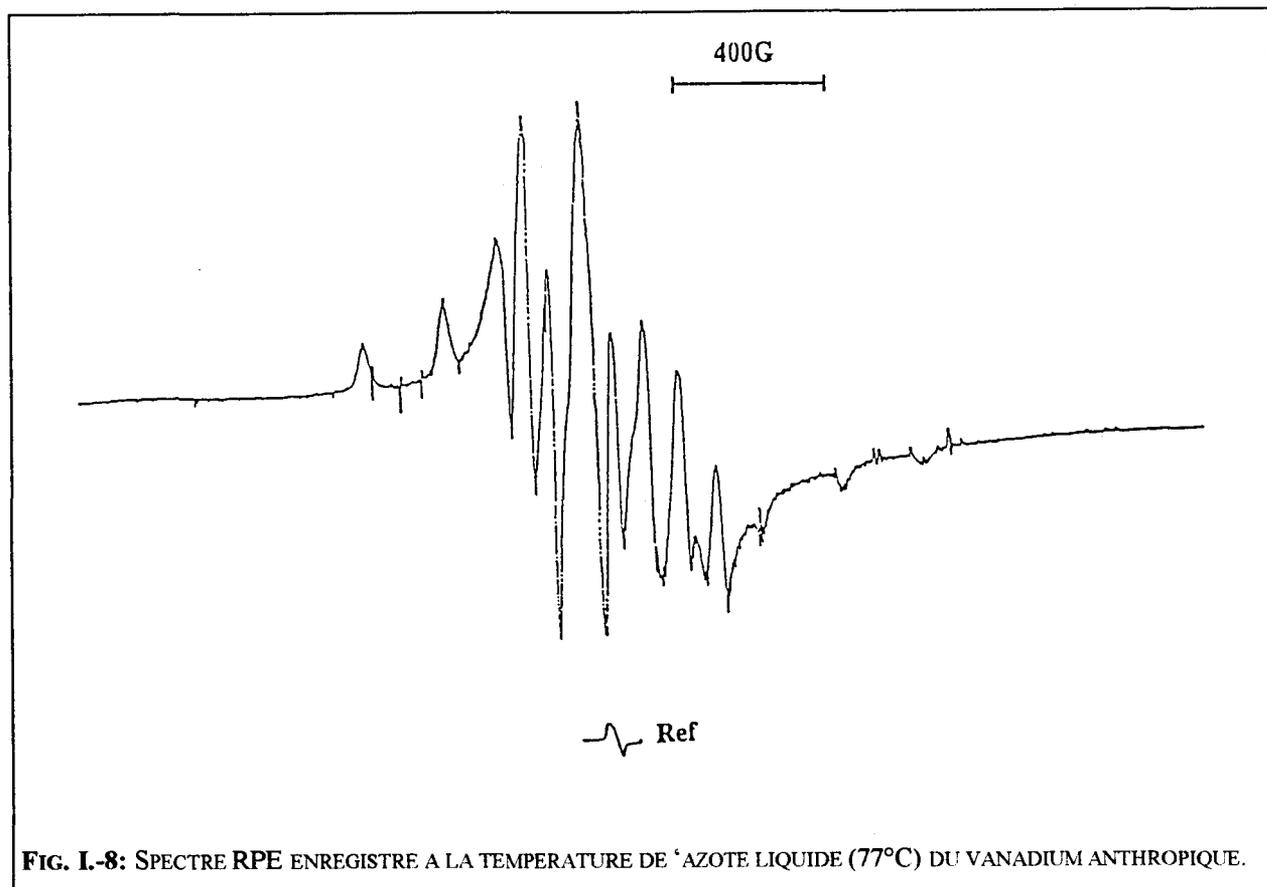


FIG. I.-8: SPECTRE RPE ENREGISTRÉ A LA TEMPERATURE DE 'AZOTE LIQUIDE (77°C) DU VANADIUM ANTHROPIQUE.

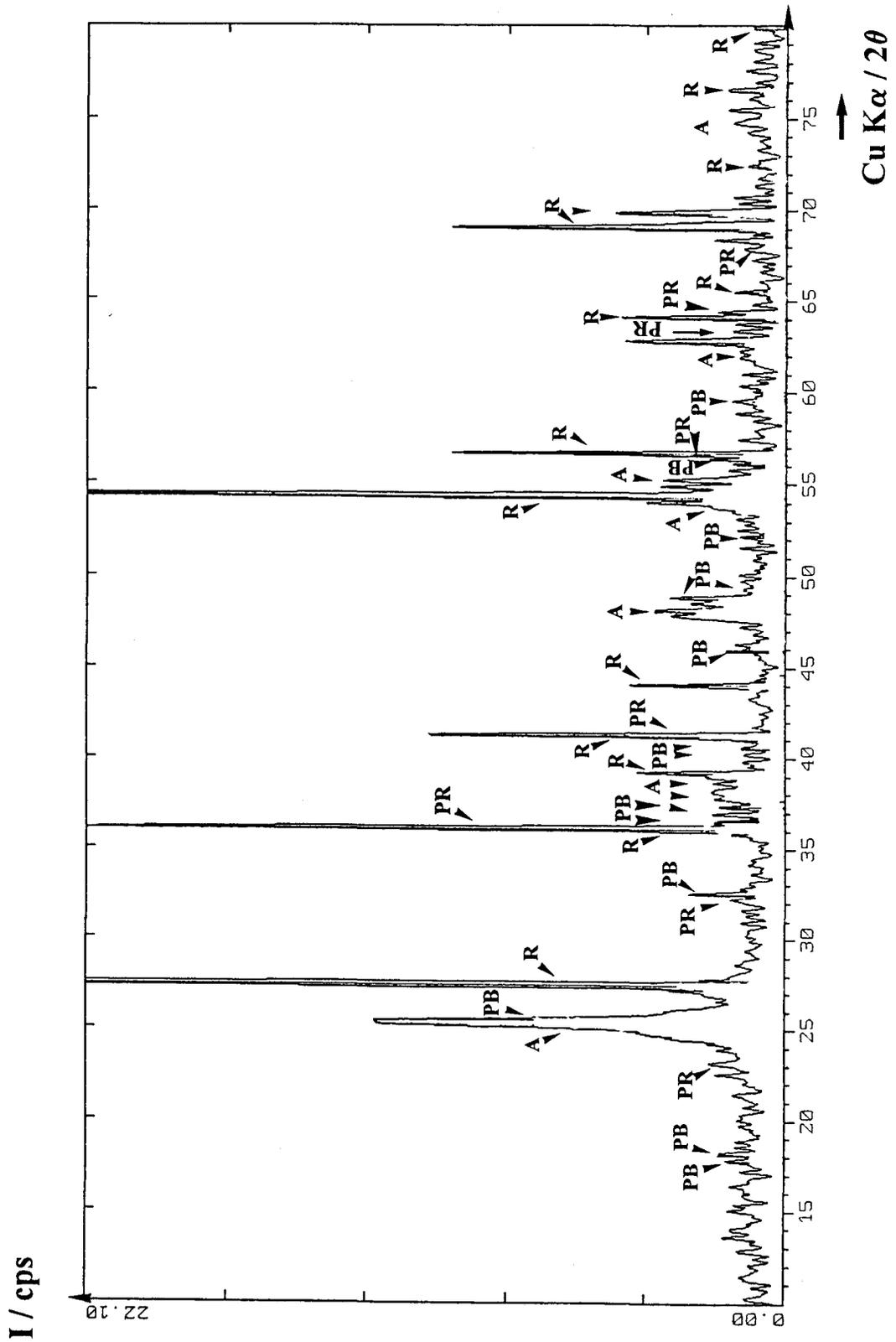
La phase dissoute a été analysée plus complètement à l'aide d'une torche à plasma (I.C.P.-A.E.S.) soit directement, soit après dilution d'un facteur 10 avec de l'eau Milli-Q afin d'atténuer d'éventuels effets de matrice dus à la présence d'acide H_2SO_4 . Les résultats obtenus concordent, exception faite du cuivre pour lequel un problème d'interférences a été observé et résolu. Les concentrations (ppm.) ainsi que les flux massiques quotidiens rejetés (sur la base d'un volume de 8500 m^3 , masse volumique = 1059 Kg / m^3) sont consignés dans le tableau I.-3.

Concentration (ppm)												
Cr	Fe	Mn	Al	Sc	Ti	V	Mg	S	Ni	Pb	Mo	Cu
39.2	2.90 10 ³	73	591	2.5	706	118	1.31 10 ³	20.7 10 ³	0.3	6.6	0.8	0.05
Flux massique (ton/jour)												
0.33	24.7	0.62	5.02	0.02	6	1.01	11.1	176	2.6 10 ⁻³	5.6 10 ⁻³	6.8 10 ⁻³	0.4 10 ⁻³

TABLEAU L-3: ANALYSE ELEMENTAIRE ET FLUX QUOTIDIEN DES EAUX DE REJET.

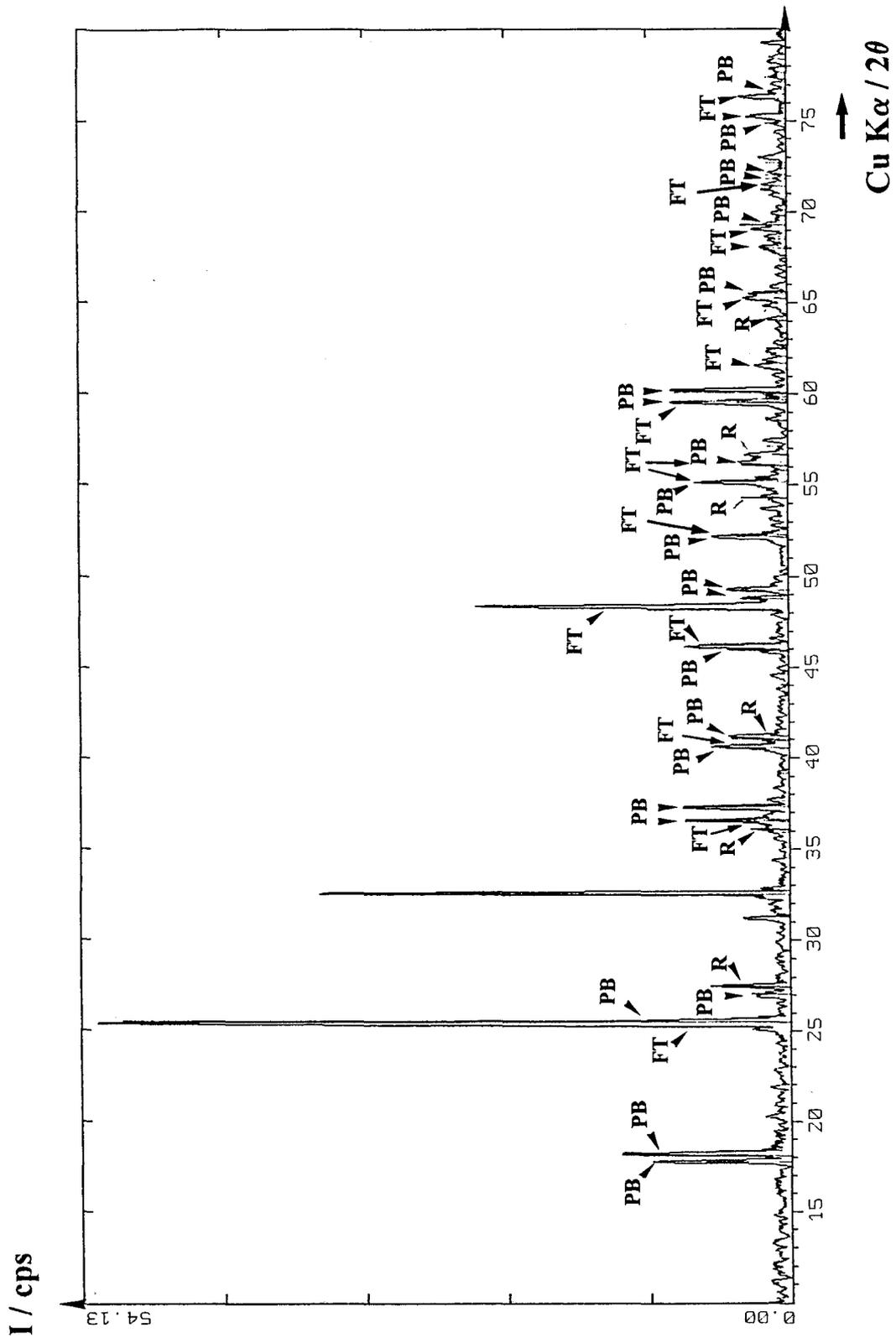
La phase particulaire est recueillie sur filtre Nucléopore, 0,45µm., puis attaquée dans une bombe Téflon en milieu acide [mélange HF / HNO₃ dans les proportions (5:3) ; (v:v)]. Le chauffage se fait de façon séquentielle dans un four micro-ondes. Après évaporation presque à sec, puis reprise à l'eau Milli-Q, la solution résultante est analysée par I.C.P.-A.E.S. .

L'élément majoritaire de la phase solide de l'effluent *TIOXIDE* est le Titane. Ce dernier représente 45% en fraction massique de la matière en suspension. Nous avons réalisé un enregistrement de diffraction RX de la phase solide du rejet. Le diffractogramme obtenu révèle la présence d'oxyde de titane cristallisé sous la forme: anatase et rutil. (Fig. I-9). Cependant, l'existence de formes amorphes du type TiO(OH)₂ ne peut pas être exclue, et ainsi permettrait de mieux expliquer la composition pondérale du solide de l'effluent. Nous avons également analysé le chrome et le vanadium particulaire, et avons trouvé des quantités tout à fait négligeables vis-à-vis de celles présentes dans la phase soluble: Cr, 0.8%; V, 0.5%. De plus, par la technique I.C.P. - A.E.S., nous avons pu détecter les éléments fer, manganèse et magnésium, ceci grâce à l'absence de perturbation / interférences avec l'élément majoritaire titane. Nous avons trouvé les teneurs suivantes: Fe, 0.25%; Mn, 0.03% et Mg, 0.3%. Le diffractogramme RX du solide rejeté par l'usine confirme l'existence d'oxydes de fer et titane tels que: Fe₂TiO₅, *pseudobrookite*; et Fe₂Ti₃O₉, *pseudorutile* (Fig. I-9). Ces oxydes proviendraient de sous produits engendrés lors de la transformation industriel du minerai « *slag* » en TiO₂ . La présence d'(es) oxyde(s) de Ti et Fe cristallisé(s) dans le minerai est d'ailleurs confirmé par un enregistrement de diffraction RX (Fig. I-10).



R: TiO₂ rutile A: TiO₂ anatase PB: pseudobrookite Fe₂TiO₅ PR: pseudorutile Fe₂Ti₃O₉

FIG.I-9: DIAGRAMME RX DE LA PHASE PARTICULAIRE DES EAUX DE REJET DE LA SOCIETE TIOXIDE.



R: TiO₂ rutile FT: FeTi₅O₁₀ PB: pseudobrookite Fe₂TiO₅ PR: pseudorutile Fe₂Ti₃O₉

FIG.L-10: DIAGRAMME RX DU MINERAIS UTILISE PAR LA SOCIETE TIOXIDE POUR LA FABRICATION DU TiO₂.

BIBLIOGRAPHIE

- AITIO, A. & TOMATIS, L., 1991. In *On the carcinogenicity of nickel and chromium and their compounds*, Trace elements in Health and disease, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, p 168.
- AHERN, F., ECKERT, J.M., PAYNE, N.C. & WILLIAMS, K.L., 1985. Speciation of Chromium in sea water, *Analitica Chimica Acta*, **175**: 147-151.
- AMDURER, M., ADLER, D. & SANTSCHI, P.H., 1983. Studies of chemical forms of trace elements in sea water using radiotracers . In: *Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D. et Goldberg E.D. (Editors), Trace metals in sea water*. Plenum Press, New-York, N.Y., pp. 537-562.
- BREIT, G. N., & WANTY, R. B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, **91** : 83 - 97.
- BRESLIN, V.T. & DUEDALL, I.W., 1987. Metal release from particulate oil ash in sea water. *Mar. Chem.*, **22** : 31 - 42.
- BRUMSACK, H.J. & GIESKES, J.M., 1983. Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico . *Mar. Chem.* **14** : 89-106
- CAMPBELL, J.A. & YEATS, P.A., 1984 Dissolved chromium in the St Lawrence estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.* **19**: 513-522
- CHARLET, L. & MANCEAU, A.A., 1991. X-Ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **148**: 443 - 458.
- CHESTER, R., 1986. The eolian transport of mineral dust to the ocean and its effect on marine chemistry and deep sedimentation. Dans: *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. NATO ASI series, Reidel, Dordrecht, **185** : 443 - 476.

COLLIER, R. W., 1984. Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **309** : 441 - 444.

CRANSTON, R.E. & MURRAY, J.W., 1978 The determination of chromium species in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, **99**: 275-282

CRUYWAGEN, J.J. & HEYNS, J.B.B., 1991. Vanadium (V) equilibria. Spectrophotometric and enthalpimetric investigation of the dimerization and deprotonation of HVO_4^{3-} . *Polyhedron* **10** : 249-253.

CURIALE, J.A., 1987. Distribution and occurrences of metals in heavy crude oils and solid bitumen - implications for petroleum exploration. In: R.F. Meyer (Editeur), *Exploration of heavy crude oil and natural bitumen*. Am Assoc. Pet. Geol., Stud. Geol., **25** : 207 - 219.

DOUGLAS, G.S., MILLS, G.L. & QUINN, J.G., 1986. Organic copper and chromium in the interstitial waters of the Narrangasset bay sediments. *Mar. Chem.* **19**: 161-174.

DUCE, R. A., & HOFFMAN, G. L., 1976. Atmospheric vanadium transport to the ocean. *Atmos. Environ.*, **10** : 989 - 996.

ELDERFIELD, H., 1970. Chromium speciation in seawater. *Earth Planet Sci. Lett.* **9**: 10-16

EMERSON, S, CRANSTON, R.E. & LISS, P.S., 1979. Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. *Deep-Sea Res.* **26A**, : 859-878.

FILIPEK, L.H. & OWEN R.M., 1979. Geochemical associations and grain-size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chem. Geol.* **26** : 105-117

FLORENCE,, T.M. & BATLEY, G.E., 1980. Chemical speciation in natural waters. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **9** : 219-296.

GILBERT, T.R. & CLAY, A.M., 1973. *Analytica Chimica Acta*, **67** : 289

HODGE, V., JOHNSON, S.R. & GOLDBERG, E.D., 1978. Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochem. J.*, **12** : 7-20

HENRY, W.M. & KNAPP, K.T., 1980. Compounds forms of fossil fuel fly ash emissions. *Environmental Science and Technology*, **14** : 450 - 456.

JEANDEL, C. & MINSTER, J.F., 1984. Isotope dilution measurement of inorganic chromium (III) and total chromium in sea water. *Mar. Chem.*, **14** : 347-364

JEANDEL, C. , CASSIO, M. & MINSTER, J.F., 1987. Vanadium behavior in the global ocean and in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **21** : 51-74.

JEANDEL, C., 1987. Cycles biogéochimiques océaniques du chrome et du vanadium. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VII; 264 p.

KERNDORFF, H. & SCHNITZER, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 1701-1708.

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. « Pollution of the North Sea: an assessment »*, Salomons W. , Bayne B.L., Duursma E.K., Forstner U. (Eds.) Berlin, Springer, 300-347

KON, H., & SHARPLESS, N.E., 1933. Electro spin resonance study of some halomolybendyl, -tungstenyl and -vanadyl complexes in solution. *J. Phys. Chem.*, **70** : 105-111.

KUWAMOTO, T. & MURAI, S., 1969. Dans: *Preliminary report on the Hakuho Mazu Cruise, K H ,684*, edited by Horibe Y. **72**.

LANTZY, R.L. & MACKENZIE, F.T., 1979. Global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** : 511 - 515.

LORING, D.H., 1979. Geochemistry of cobalt, nickel, chromium, and vanadium in the sediments of the estuary and open Gulf of St Lawrence. *Can. J. Earth. Sci.*, **16** : 1196 - 1209.

LUM, K.R., 1982. The potential availability of P, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in urban particulate matter. *Environmental Technology Letters*, **3** : 57-62

MACBRIDE, M.B., 1979. Mobility and reactions of VO^{2+} on hydrated smectite surfaces. *Clays Clay Miner.*, **27** : 91-96.

MACKEY, D.J., 1984. Trace metals and the productivity of shelf waters off Northwest Australia. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* , **35** :505-516.

MARTIN, J. M., NIREL, P., & THOMAS, A. J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.*, **22** : 313 - 341.

MAYER, L.M, 1988. Geochemistry of Chromium in the ocean . In : *Nriagu J.O. and Nieboer, Eds., Chromium in the Natural and Human Environments. Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology*, **20**, John Wiley and Sons, New York : 173-187

MIDDELBURG, J.J., HOEDE, D., VAN DER SLOOT, H.A., VAN DER WEIJDEN, C.H. & WIJKSTRA, J., 1988. Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** : 2871-2878.

MOORE, J.W. & RAMAMOORTHY, S., 1984. Chromium, *Heavy metals in natural waters*, Chap. 4, New York: Springer, 58 - 76.

MURRAY, J.W., SPELL, B. & PAUL, B., 1983. The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical ocean. In *Wong C.S. et al. (Eds), Trace Metals in Seawater*. Plenum Press, New York, pp. 643-669.

NADKARNY, R.A., 1984. Application of microwave oven sample dissolution in analysis. *Anal. Chem.*, **56** : 2233 - 2237.

NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TOKORO, H. & FUJINAGA, T., 1981 a. Chemical speciation of chromium in sea water. Part 3. Th determination of chromium species. *Anal. Chim. Acta*, **131** : 247-254.

NORTH SEA QUALITY STATUS REPORT, 1993. Oslo and Paris commissions, London. Olsen and Olsen , Fredensborg, Denmark. 132pp.

ORIVINI, E. & LODOLA, L., 1979. Determination of the chemical forms of dissolved vanadium in freshwater as determined by ⁴⁸ V radiotracer experiments and neutron activation analysis. *Sci. Total Environ.* , **13** : 195-207.

PACYNA, J.M., 1986. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **17** : 1-32.

PETTINE, M. & MILLERO, F.J., 1990. Chromium speciation in seawater: The probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.* , **35** : 730-736.

POULTON, D.J., SIMPSON, K.J., BARTON, D.R. & LUM, K.R., 1988. Trace metals and benthic invertebrates in sediments of nearshore Lake Ontario and Hamilton Harbour. *J. Great Lakes Res.*, **14** : 52 - 65.

PRANGE, A., & KREMLING, K., 1985. Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Mar. Chem.*, **16** : 259 - 274.

RAI, D., EARY, L.E. & ZACHARA, T.M., 1989. Environmental chemistry of chromium. *The Science of Total Environment*, **86** : 15-23.

RAI, D., SASS, B.M. & MOORE, D.A., 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of Chromium(III) hydroxyde. *Inorg. Chem.* , **26** : 345-349.

RAO, V.M. & SASTRI, M.N., 1982. Determination of chromium in Natural Waters - A review *Journal of Scientific and Industrial Research*, **41** : 607-615

ROSENTAL, R., EAGLE, G.A., & ORREN, M.J., 1986. Trace metal distribution in different fraction of near shore marine sediments. *Est. Coast. Shelf Sci.* **22** : 303-324.

SADIQ, M. & ZAIDI, T.H., 1985. Metal concentrations in the sediments from the Arabian Gulf coast of Saudi Arabia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **33** : 635-641.

SADIQ, M., 1988. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. *Mar.Chem.*, **23** : 87-96. -

SADIQ, M., 1992. Chromium in marine environments. in: *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Dekker M. (Ed.) , New York. 390 pp.

SCHWARZ, K. & MERTZ, W., 1957. *Arch. Biochem. Biophys.*, **72** : 292.

SHEN-YANG, T. & KE-AN, L., 1986. The distribution of Chromium (VI) species in solution as a function of pH and concentration. *Talanta*, **33**: 775-777.

SHIEH, C.S. & DUEDALL, I.W., 1988. Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic vanadium from seawater. *Mar. Chem.*, **25** : 121 - 139.

SHILLER, A.M. & BOYLE, E.A., 1987. Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Planet. Sci. Lett.* **86** : 214-224.

STUMM, W., & MORGAN, J.J., 1981. IN AQUATIC CHEMISTRY; « *An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* ». 2nd Ed. pp 780

SUGIMURA, Y., SUZUKI, Y. & MIYAKE, Y., 1978. Chemical forms of minor metallic elements in the ocean. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **34** : 93-96.

TRACEY, A.S., GRESSER, M.J. & PARKINSON, K.M., 1987. Vanadium (V) oxyanions. Interactions of vanadate with oxalate, lactate and glycerate. *Inorg. Chem.* **26** : 629-638.

TREFY, J.H. & METZ, S., 1989. Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of vanadium. *Nature*, **342** : 531 - 533.

TURNER, D.R., WHITFIELD, M. & DIKSON, 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.

VAN DEN BERG, C. M.G., BOUSSEMART, M., YOKOI, K., PRARTONO, T., LUCIA, M. & CAMPOS, A.M., 1994. Speciation of aluminium, chromium and titanium in the NW Mediterranean. *Marine Chemistry*, **45** : 267-282.

VAN DEN BERG, C.M.G., KHAN, S.H.; DALY, P.J, RILEY, J.P. & TURNER, D.R., 1991. An electrochemical study of Ni, Sb, Se, Sn,U and V in the Estuary of the Tamar. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **33** : 309-322.

VAN DER SLOOT, H. A., HOEDE, D., WIJKSTRA, J., DUINKER, J. C. & NOLTING, R. F., 1985. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Sheldt and Rhine estuaries and the southern Bight (North Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **21** : 633 - 651.

VAN DER WEIJDEN, C., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J., VAN DER SLOOT, H.A., HOEDE, D. & WOITTEZ, R.W., 1990. Profiles of the redox - sensitive trace elements As, Sb, V, Mo, and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Marine Chemistry*, **31** : 171 - 186.

VAN DER WEIJDEN, C.H. & REITH, M., 1982. Chromium(III) - Chromium(VI) interconversions in seawater. *Mar. Chem.*, **11** : 565 - 572.

WALSH, P.R. & DUCE R.A., 1976. The solubilization of anthropogenic atmospheric vanadium in sea water. *Geophys. Res. Lett.*, **3** : 375 - 378.

WEHRLI, B. & STUMM, W., 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53** : 69-77.

YEATS, P. A., 1992. The distribution of dissolved vanadium in eastern canadian coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **34** : 85 - 93.

ZACHARA, J.M., COWAN, C.E., SCHMIDT, R.L. & AINSWORTH, C.C., 1988. Chromate adsorption by kaolinite. *Clays Clay Mineral*, **36** : 317 - 326.

CHAPITRE 2

CHAPITRE II: ANALYSES DU CHROME ET DU VANADIUM DISSOUS DANS L'EAU DE MER

A) LE CHROME	p 40
I. PARTIE EXPERIMENTALE	p 43
I.-1. APPAREILLAGES ET REACTIFS	p 43
I.-2. ECHANTILLONNAGE	p 44
I.-3. PRECONCENTRATION	p 45
<i>a. Détermination de la teneur en chrome(III)</i>	p 45
<i>b. Détermination de la teneur en chrome total</i>	p 45
II. RESULTATS ET DISCUSSION	p 46
II.-1. RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE FIXATION DU CR(III) PAR GA(OH) ₃	p 46
<i>a. Quantité de coprécipitant</i>	p 47
<i>b. pH de coprécipitation</i>	p 48
<i>c. Temps de contact</i>	p 49
II.-2. RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES POUR L'ANALYSE DU CR(III) PAR GFAAS-ZC	p 50
II.-3. DETERMINATION SELECTIVE DU CR(III) ET CR(VI)	p 60
B) LE VANADIUM	p 66
I. METHODE D'ANALYSE.	p 69
II. RESULTATS	p 71
BIBLIOGRAPHIE	p 72

CHAPITRE II: ANALYSES DU CHROME ET DU VANADIUM DISSOUS DANS L'EAU DE MER

Les concentrations très faibles attendues pour les métaux étudiés - notamment en milieu hauturier - impliquent des conditions de manipulation extrêmement contraignantes et rendent les analyses délicates. La réduction progressive des risques de contamination et l'utilisation de méthodes de plus en plus raffinées font que sont publiées, chaque année, de nouvelles mises au point de dosage d'un élément - trace dans l'eau de mer (sans vouloir présenter une revue exhaustive des publications parues ces 10 dernières années, nous en avons dénombré plus de 30 pour les dosages du chrome et du vanadium dans l'eau de mer). Il est donc clair qu'il n'existe pas de technique de dosage standardisée pour ces éléments.

Après avoir fait un tour d'horizon des divers modes opératoires utilisés, nous détaillerons la technique d'analyse que nous avons mise au point pour le dosage du chrome aux degrés d'oxydation (III) et (VI) et qui a été récemment publiée (*Boughriet et coll., 1994*). L'analyse du vanadium a quant à elle fait l'objet d'une publication plus ancienne (*Dupont et coll., 1991*) et nous avons du apprendre à maîtriser cette technique afin d'assurer une bonne reproductibilité de nos résultats; nous la résumerons brièvement.

A) LE CHROME

La concentration totale du métal-trace n'est pas toujours le seul critère d'analyse recherché. En effet, la toxicité d'un métal et sa biodisponibilité dépendent pour une part importante de ses formes chimiques. Ainsi le chrome présente t-il une toxicité importante au degré d'oxydation (VI) (*Aitio et Tomatis, 1991*). Par contre le chrome (III) joue un rôle vital dans les processus métaboliques (*Schwarz et Metz, 1957*). Rappelons que nous avons établi au premier chapitre que, dans l'eau de mer, le chrome (VI) existe principalement sous la forme anionique CrO_4^{2-} , alors que le chrome (III) - exception faite d'une éventuelle complexation par la matière organique- se trouve sous forme cationique (Cr(OH)_2^+) ou neutre (Cr(OH)_3).

Le but de notre travail a donc été de trouver une méthode d'analyse permettant la détermination des concentrations de Cr(III) et Cr(VI) dissous qui soit simple et assez sensible pour permettre le dosage d'échantillons prélevés loin du rejet, là où sont attendues des concentrations inférieures ou de l'ordre du $\mu\text{g. l}^{-1}$. L'utilisation de techniques bien maîtrisées au laboratoire comme la spectrométrie d'émission atomique (I.C.P.-A.E.S.) ou l'absorption atomique avec atomisation au four graphite (G.F.A.A.S) va nécessiter le passage, dans le protocole d'analyse, par une étape de préconcentration. En effet, les faibles concentrations attendues sont inférieures au seuil de détection limite obtenu par analyse directe avec ces appareils.

Il existe diverses techniques de préconcentration pour la détermination du Cr(III) et du Cr(VI) dissous dans l'eau de mer (Tableau II. -1):

- l'extraction liquide - liquide: cette technique est la plus ancienne; il s'agit d'extraire l'élément mis en présence de complexants organiques par un solvant. Les complexants utilisés sont pour le chrome (III), l'acetyl acetone et pour le chrome (VI), le diethyl dithio-carbamate, l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate ou des tri n alkyl amines. Les solvants sont généralement la methyl isobutyl cétone (*Hiro et coll, 1976*), CHCl_3 (*Osaki et coll., 1983*), ou le toluène (*Campbell et Yeats, 1981*).

- l'extraction liquide - solide: il s'agit d'une adsorption sélective du chrome (III) réalisée soit directement sur silice (SiO_2 Lichrosorb; *Boussemart et Van den Berg, 1994*), soit après complexation par la 8 hydroxyquinoléine sur résine (copolymère styrène -

divinylbenzène; *Isshiki et coll.*, 1989). Plus généralement, l'extraction liquide-solide peut être une coprécipitation qui permet d'atteindre des facteurs d'enrichissement plus élevés que l'extraction liquide-liquide. Un instant tombée en désuétude en raison de la difficulté de réduire les « blancs » de l'agent précipitant et l'effet de la matrice lié à la charge minérale, cette technique s'est trouvée réactualisée grâce à la réduction des contaminations et grâce aussi aux progrès de l'analyse par G.F.A.A.S. apportés par les modificateurs de matrice. L'agent précipitant le plus habituel est $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (*Mullins*, 1984; *Ahern et coll.*, 1985; *Sugimoto et coll.*, 1988) mais la coprécipitation du chrome (III) ne serait pas tout à fait sélective, une partie du chrome (VI) étant aussi entraînée (*Obiols et coll.*, 1987). *Agaki et coll.* (1985) utilisent $\text{Ga}(\text{OH})_3$, *Zhang et coll.* (1982) PbSO_4 et $\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_3$ mais dans ce cas la coprécipitation ne serait pas tout à fait complète (Tableau II.-1).

Pour notre travail, nous nous sommes intéressés plus spécialement à cette technique de préconcentration (coprécipitation par un hydroxyde métallique) car elle est simple d'emploi, et donc bien adaptée pour un traitement rapide de l'échantillon (après filtration) à bord d'un bateau et parce qu'elle permet éventuellement une préconcentration multi-élémentaire.

En ce qui concerne la phase initiale de l'analyse, nous avons repris la méthode développée par *Agaki et coll.* (1985). Cette méthode est basée sur la coprécipitation des métaux traces avec l'hydroxyde de gallium et elle permet d'obtenir un facteur de préconcentration de 20. L'analyse finale des différents métaux adsorbés est faite par I.C.P.-A.E.S. (modèle Plasma Atomcomp MK II de la Société Jarrell Ash). Mais, compte tenu des faibles concentrations de chrome dissous dans certains de nos échantillons (par exemple moins de 25 ng.l^{-1} dans les eaux du détroit du pas de Calais), nous n'avons pu utiliser ce type d'analyse, et ceci même en poussant la préconcentration jusqu'à obtenir un facteur de préconcentration de 100. Aussi avons nous été amenés à utiliser la spectroscopie d'absorption atomique (GFAAS-ZC) qui offre une sensibilité meilleure et une détection limite plus basse ($0.3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) que celles obtenues par l'I.C.P.-A.E.S. du laboratoire ($15 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$).

Pour ce faire, nous avons dû affiner les différents paramètres de l'analyse et résoudre notamment les problèmes de matrice liés à la préconcentration.

TABLEAU II.-1

Auteurs	Techniques	Detection limite RSD Rendement (ρ)	Applications
Jeandel et Minster, 1984	<i>GFAAS</i> coprécipitation avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$	dl: $0.10 \mu\text{g.l}^{-1}$ $\rho = 80-90\%$ RSD: 5%	Ocean Pacifique: $101 \pm 7.8 \mu\text{g.l}^{-1}$ (s) $821 \pm 52 \mu\text{g.l}^{-1}$ (f)
Sugimoto et coll., 1988	<i>GFAAS</i> <i>Coprécipitation:</i> <i>Fe(III) \rightarrow Cr(III)</i> <i>Fe(II) \rightarrow Cr(VI)</i>	dl: $0.26 \mu\text{g.l}^{-1}$	
Apte et coll., 1991	<i>GFAAS</i> modificateur de matrice	dl: $0.05 - 0.1 \mu\text{g.l}^{-1}$ RSD: <5%	
Hsieh et coll., 1993	<i>GFAAS</i> <i>multiples injections:</i> <i>Fe(III) \rightarrow Cr(III)</i> <i>Complexe Co \rightarrow Cr(VI)</i>	dl: $0.057 \mu\text{g.l}^{-1}$	Mer des Philippines: $0.15 \mu\text{g.l}^{-1}$ (s) $0.3 \mu\text{g.l}^{-1}$ (f)
Sperling et coll., 1992	<i>ETAAS</i> <i>préconcentration</i> : extraction liquide/solide (Al_2O_3)	RSD: 10%	Standards Canadiens
Ahem et coll., 1985	<i>XRF</i> <i>Coprécipitation</i>		Palm Beach:(s) $\text{Cr(III)}=0.25 \mu\text{g.l}^{-1}$ $\text{Cr(VI)}=0.31 \mu\text{g.l}^{-1}$
Zhang et coll., 1983	<i>Activation neutronique</i> <i>Coprécipitation:</i> $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Cr(III)}$ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Cr(III)} + \text{Cr(VI)}$	dl: $0.18 \mu\text{g.l}^{-1}$ $\rho = 87\%$	Canada: $\text{Cr(VI)}=0.38 \pm 0.12 \mu\text{g.l}^{-1}$ $\text{Cr(VI)}+\text{Cr(III)}=0.44 \pm 0.11 \mu\text{g.l}^{-1}$
Osaki et coll., 1983	<i>Activation neutronique</i> extraction solvant/solvant APDC <i>Coprécipitation Fe(OH)₃</i>		Japon: $\text{Cr(total)}=0.33 \mu\text{g.l}^{-1}$ $\text{Cr(VI)}=0.18 \mu\text{g.l}^{-1}$
Akagi et coll., 1989	<i>ICP-AES</i> <i>Coprécipitation Ga(OH)₃</i>		

Auteurs	Techniques	Detection limite RSD Rendement (ρ)	Applications
Boussemart et Van den Berg, 1994	<i>CSV</i> extraction liquide/solide (SiO ₂)	dl: 0.03 nM ρ = 95 ± 6 %	Atlantique Nord: Cr(III) ~ 10 - 20 ng.l ⁻¹ (s) ~ 26 ng.l ⁻¹ (f)
Boussemart et coll., 1992	<i>CSV</i>	dl: 5.2 ng.l ⁻¹	N. Ouest Mer Mediterranée: Cr(III) ~ 0.06 μg.l ⁻¹ (s) Cr(VI) ~ 0.22 - 0.29 μg.l ⁻¹
Campbell et Yeats, 1981	<i>AAS</i> extraction solvant/solvant	dl: 0.05 μg.l ⁻¹ ρ = 90% RSD: 6%	Mer Labrador: 4.5 nM Nord Ouest Atlantique: ~ 0.18 μg.l ⁻¹ (s) ~ 0.27 μg.l ⁻¹ (f)
Nakayama et coll., 1981c	<i>AAS</i> <i>Coprécipitation</i>		Ocean Pacifique: Cr(III) _{inorg.} ~ 0.05 μg.l ⁻¹ Cr(VI): 0.10(s) - 0.18 (f) μg.l ⁻¹ Cr _{org.} ~ 0.26 μg.l ⁻¹ Mer du Japon: Cr(III) _{inorg.} ~ 0.06 μg.l ⁻¹ Cr(VI) 0.11(s)-0.08(f) μg.l ⁻¹ Cr _{org.} ~ 0.29- 0.31 μg.l ⁻¹ (s) / 15 - 0.26 μg.l ⁻¹ (f)
Mullins, 1984	<i>AAS</i> <i>Coprécipitation Fe(OH)₃ → Cr(III)</i> <i>Extraction APDC/MIBK → Cr(total)</i>	dl: 40 ng.l ⁻¹	Port Hacking: Cr(III) = 0.27 ± 0.02 μg.l ⁻¹ Cr(VI) = 0.49 ± 0.03 μg.l ⁻¹
Isshiki et coll., 1989	<i>AAS</i> <i>Complexation sur résine</i> <i>8 HQ</i>	dl: Cr(III) 1.3 ng.l ⁻¹ Cr(total) 3.9 ng.l ⁻¹ ρ = 99.6 ± 3.9 % 97.8 ± 2.9 %	Ocean Pacifique: Cr(total) ~ 0.15 μg.l ⁻¹ - 0.24 μg.l ⁻¹ Cr(III) ~ 13 - 42 ng.l ⁻¹

TABLEAU II.-1: DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ANALYSE DU CHROME DANS L'EAU DE MER.

I. PARTIE EXPERIMENTALE

I-1. APPAREILLAGES ET REACTIFS

L'eau utilisée pour la préparation des différentes solutions (standards, dilutions, solution d'hydroxyde de gallium, etc....) est de très grande pureté (résistivité supérieure à 18,2 M Ω . cm). Elle est obtenue à partir d'un système de purification Milli-Q (Millipore) alimenté par de l'eau déionisée.

Les solutions standards de Cr(III) sont préparées à partir d'une solution commerciale (1000mg l⁻¹; Titrisol, Merck) diluée de façon adéquate et acidifiée à 0.1N avec de l'acide nitrique.

Le modificateur de matrice est préparé à partir de 1g de Mg(NO₃)₂.6H₂O (*Suprapur*, Merck) dissous dans 10 ml d'une solution acide de Pd(NO₃)₂.

Les solutions de chrome (VI) sont préparées juste avant emploi par dilution appropriée d'une solution mère (0,02 M) de K₂CrO₄ (Merck) dissous dans de l'eau Milli-Q.

La solution de gallium (5 g l⁻¹) utilisée pour la coprécipitation est obtenue en dissolvant 1g du métal 99.999% (Société Prolabo, France) à 130°C dans 10 ml d'HNO₃ *Suprapur* concentré (Merck) pendant 4h. La solution est ensuite évaporée afin d'obtenir un volume final d'environ 1ml, puis diluée avec de l'eau Milli-Q jusqu'à 250 ml.

Une solution de NaOH *Suprapur* (5M; Merck) est utilisée pour précipiter l'hydroxyde de gallium dans les échantillons d'eau de mer.

La réduction du Cr(VI) en Cr(III) est réalisée grâce à une solution contenant 150g.l⁻¹ de chlorure d'hydroxylamine (Merck).

Afin de tester notre protocole d'analyse , nous avons dosé des standards de référence certifiés en chrome, qui nous ont été fournis par le National Research Council of Canada: NASS-3, eau de mer océanique de référence; CASS-2, eau de mer côtière de référence.

Les fours de graphite à recouvrement pyrolytique utilisés pour cette étude proviennent de la Société "Varian" (Allemagne); ceux à recouvrement non pyrolytique sont fabriqués par la Société "Le Carbone - Lorraine" (Gennevilliers, France). Ces derniers sont tantalisés selon la technique préconisée par *Zatka, 1978*.

Un pHmètre, (ISIS 20000, Tacussel) est utilisé pour ajuster le pH des solutions témoins et des échantillons d'eau de mer. Le pH de la solution n'est pas mesuré directement dans la solution mais dans un aliquot de celle-ci, afin d'éviter tout risque de contamination de l'échantillon. Le calibrage de l'appareil se fait avec des solutions (Titrisol; Merck) de pH 7.0 et 10.0 .

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé est le modèle 400 de la Société Varian muni d'un système de correction de bruit de fond à effet Zeeman; il est équipé d'un atomiseur électrothermique du type GTA-96. Cet appareil est entièrement automatisé et piloté par ordinateur.

I-2. ECHANTILLONNAGE

Les échantillons d'eau de mer utilisés pour la mise au point de la technique d'analyse du Cr(III) et du Cr(VI) proviennent de différentes campagnes de prélèvement réalisées dans le détroit du Pas de Calais. Les prélèvements, effectués soit à environ -3m, soit à mi-hauteur de colonne d'eau, se font à l'aide d'une pompe aspirante dont l'intérieur est entièrement téfloné (Asti). Celle-ci est reliée à un appareil de filtration en Téflon équipé d'un filtre de porosité 0.45 μ m en polycarbonate (Nucléopore, diamètre de 142mm). L'eau de mer ainsi filtrée est récupérée dans des flacons en polycarbonate de 500 ml préalablement décontaminés par mise en contact durant une nuit avec un mélange d'acides ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 10%), puis rincés plusieurs fois à l'eau Milli-Q . Afin de vérifier l'absence d'une éventuelle contamination en chrome de l'échantillon par les filtres au cours de la filtration, nous avons minéralisé des filtres Nucléopore par un mélange d'acides concentrés $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (5.00/ 2.25/ 0.75; v/v/v) dans des bombes en Téflon. L'analyse par GFAAS-ZC de la solution obtenue a montré la présence de chrome à des teneurs inférieures à la détection limite de notre appareil (0.02 $\mu\text{g.l}^{-1}$).

I-3. ETAPE DE PRECONCENTRATION

Nous détaillerons ici les différentes phases de la préconcentration. Nous justifierons dans le paragraphe suivant le choix des conditions opératoires.

L'étape de préconcentration est réalisée à bord du bateau: pour un échantillon, l'eau de mer filtrée est directement collectée dans deux flacons en polycarbonate de 500 ml préalablement rincés avec un peu de filtrat. Dans ces flacons auront lieu la coprécipitation, puis la centrifugation. L'un des flacons est destiné à l'analyse du chrome (III), l'autre à celle du chrome total.

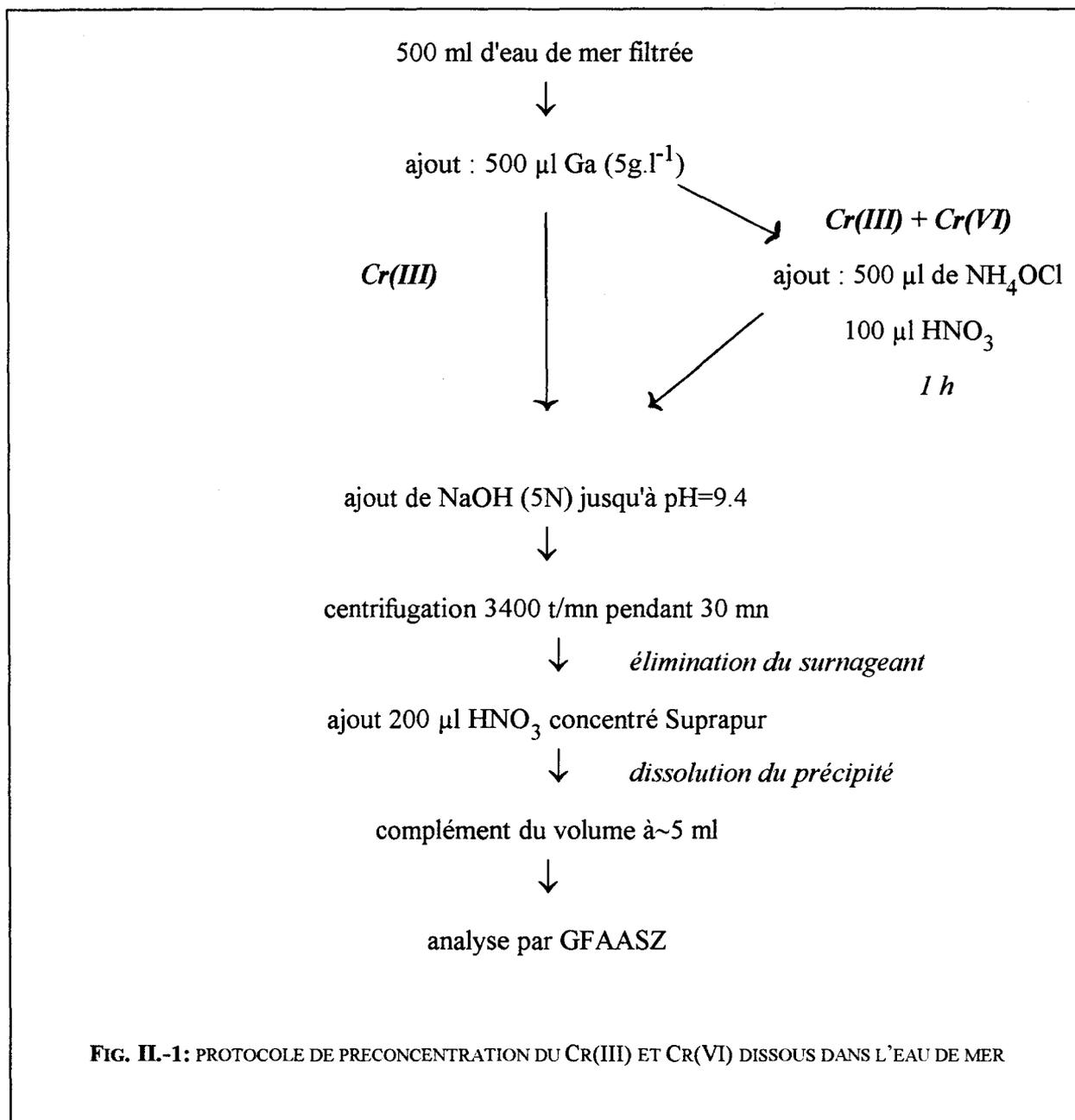
a. Détermination de la teneur en chrome (III)

A environ 500 ml d'eau de mer filtrée, contenant entre 20 et 250 ng de chrome, sont ajoutés lentement 500 μ l d'une solution de gallium 5 g l⁻¹. Le pH de la solution est ajusté à environ 9,4 par des ajouts successifs d'hydroxyde de sodium 5M. Après homogénéisation, la solution est ensuite laissée au repos pour réaliser la coprécipitation. Puis après une heure d'attente, la solution est centrifugée à une vitesse de 3400 t/mn pendant 30 minutes. Le surnageant est éliminé et le précipité est récupéré, puis dissous avec 200 μ l d'acide nitrique concentré (*Suprapur*). La solution ainsi obtenue est finalement complétée à 5 ml par addition d'eau Milli-Q.

b. Détermination de la teneur en chrome total

Le chlorure d'hydroxylamine s'est avéré être très efficace pour la réduction du chrome(VI) en chrome(III). La réaction est totale au bout de 10 minutes.

Dans le second flacon contenant le même échantillon d'eau de mer, sont introduits 500 μ l de la solution de gallium puis 500 μ l d'une solution 150 mg.l⁻¹ de chlorure d'hydroxylamine; la réduction étant plus efficace en milieu acide, le pH du milieu est ajusté à 2 par ajout d'HNO₃ *Suprapur*. Après une attente de 20 mn (pour s'assurer que la réduction du Cr(VI) en Cr(III) est totale), le protocole de préconcentration est conduit de façon identique à celui décrit pour le chrome(III).



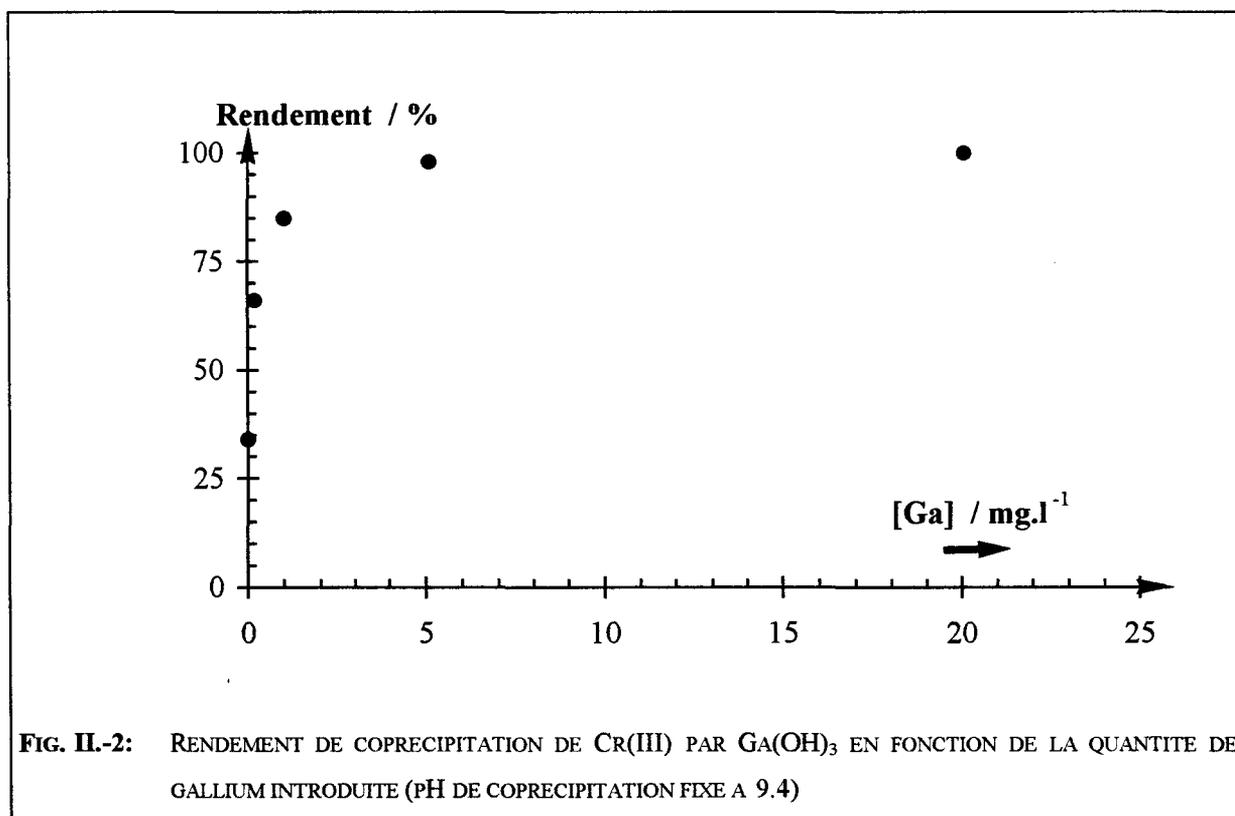
II. RESULTATS ET DISCUSSION

II-1 RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE FIXATION DU CR(III) PAR GA(OH)₃

Cette recherche vise à déterminer la quantité de gallium utile à la coprécipitation, et à définir la gamme de pH dans laquelle la coprécipitation doit être réalisée ainsi que le temps de contact nécessaire.

a.. Quantité de coprécipitant

Une eau de mer dite « propre » ($[\text{Cr}]_{\text{dissous}} \leq 0.02 \mu\text{g.l}^{-1}$) est enrichie d'une quantité connue de Cr(III) pour obtenir une solution de $0.4 \mu\text{g.l}^{-1}$ dont on fait plusieurs échantillons. Dans chacun d'eux, on ajoute des quantités variables de gallium allant de 0,1 à $20,0 \mu\text{g.l}^{-1}$; le pH des solutions est ajusté à 9,4 et le dosage du chrome dans chaque solution est entrepris suivant la méthodologie décrite précédemment. Lorsqu'on étudie l'influence de la quantité de gallium introduite en solution sur la quantité de chrome trouvé, on observe (Fig. II-2) qu'au moins 2 mg de gallium pour un échantillon de 500 ml sont nécessaires pour obtenir un rendement de fixation du chrome (III) supérieur à 97%. Pour nos analyses, nous avons donc fixé la quantité de coprécipitant à 2,5 mg de gallium pour un volume d'eau de mer à analyser de 0.5 l.



b. pH de coprécipitation:

Akagi et coll. (1985) ont étudié la zone de pH dans laquelle le rendement de la coprécipitation avec l'hydroxyde de gallium est maximum pour différents métaux. A partir d'essais réalisés sur des échantillons de 1 litre d'eau de mer artificielle contenant 10 mg de gallium. Ils ont conclu que:

- à des pH inférieurs à 5 ainsi que dans la gamme comprise entre 6.0 et 8.6, le gallium ne précipite pas quantitativement .
- pour des pH supérieurs à 8.6 le gallium ne précipite pas si le milieu ne contient pas de magnésium.
- à des pH voisins de 9, le Cr est coprécipité quantitativement avec l'hydroxyde de gallium.

Dans notre étude, nous avons ré-examiné la variation du rendement de fixation du chrome par l'hydroxyde de gallium en fonction du pH de coprécipitation compte tenu de nos conditions opératoires:

- [Ga]= 5 mg par litre d'eau de mer
- volume d'eau de mer analysée: 500 ml
- temps de contact: 40 mn.

L'ajustement du pH des différentes solutions coprécipitées s'effectuant par des ajouts progressifs de petites quantités d'hydroxyde de sodium *Suprapur* 5M, nous avons vérifié l'absence de chrome dans NaOH. Pour cela, nous avons préparé des solutions de NaOH dans de l'eau Milli-Q contenant une quantité de NaOH équivalente à celle additionnée aux échantillons d'eau de mer analysés. Aucune trace de chrome (teneur inférieure à la détection limite, c'est à dire $[Cr] \leq 0.02 \mu\text{g.l}^{-1}$) n'a été trouvée lors du dosage de ces solutions.

Le rendement de coprécipitation du Cr(III) apparaît être supérieur ou égal à 97% dans une gamme de pH comprise entre 9.3 et 10.0 (Fig. II-3). Dans la suite de ce travail, afin de ne pas augmenter de façon excessive la basicité du milieu (le précipité devant être ultérieurement dissous en milieu acide) nous avons décidé de précipiter l'hydroxyde de gallium dans une gamme moyenne de pH comprise entre 9.3 et 9.5 .

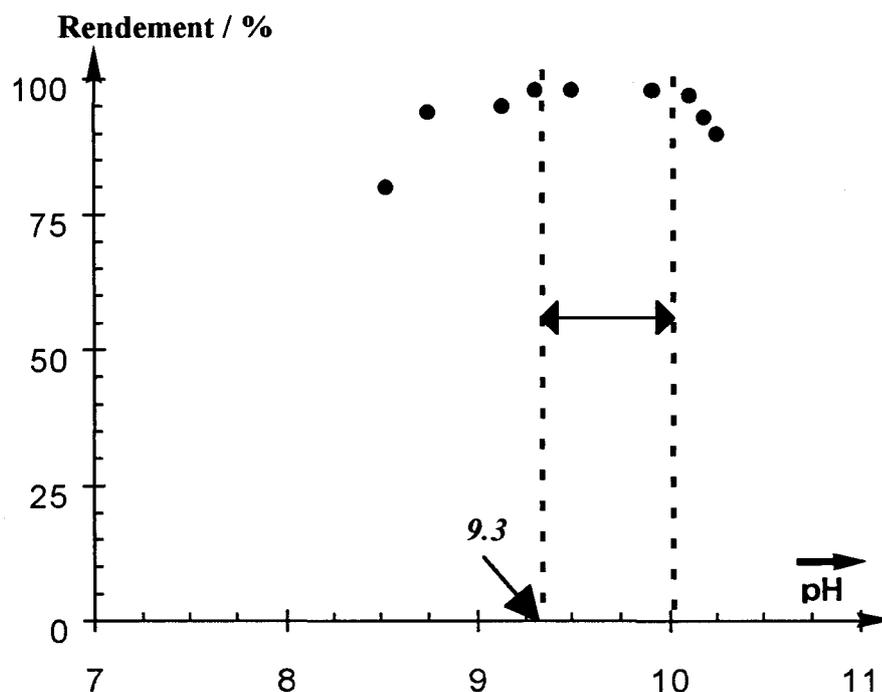


Fig. II.-3: RENDEMENT DE FIXATION DU Cr(III) EN FONCTION DU pH DE PRECONCENTRATION.

c. Temps de contact

Le temps de contact entre précipitant et coprécipité est très important dans ce type d'analyse. Trop court, il risque d'entraîner une récupération non quantitative du métal; trop long, on augmente les risques de contamination ou d'adsorption de l'analyte sur les parois des flacons. *Mullins (1984)* a montré que la séparation quantitative du chrome(III) par coprécipitation avec un oxyde de fer hydraté était quantitativement réalisée au bout de 2 à 3h. Nous avons donc examiné le pourcentage de fixation du Cr(III) sur $\text{Ga}(\text{OH})_3$ en fonction du temps de contact. Dès le début de la coprécipitation, le mélange est vigoureusement agité pour amorcer la précipitation de l'hydroxyde de gallium puis laissé au repos durant des temps variant entre 5 et 250 minutes pour parfaire la coprécipitation, avant d'être centrifugé à 3400 t/mn. Notre étude a montré que le Cr(III) est totalement fixé au bout d'un temps de contact de 40 mn (Fig.II.-4). Pour des temps plus longs, le rendement de fixation reste constant. Pour toute la suite des expériences, nous avons choisi un temps de contact de 40 minutes.

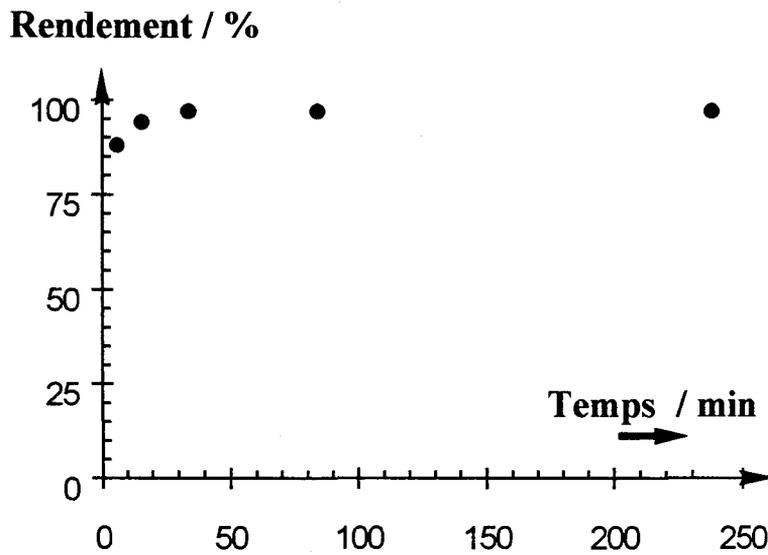


FIG.II.-4: RENDEMENT DE COPRECIPITATION DU Cr^{3+} SUR $\text{Ga}(\text{OH})_3$ EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT

II-2. RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES POUR L'ANALYSE DU CR(III) PAR GFAAS-ZC.

Durant tous nos essais, l'absorbance détectée par GFAAS-ZC a été mesurée en mode aire de pic.

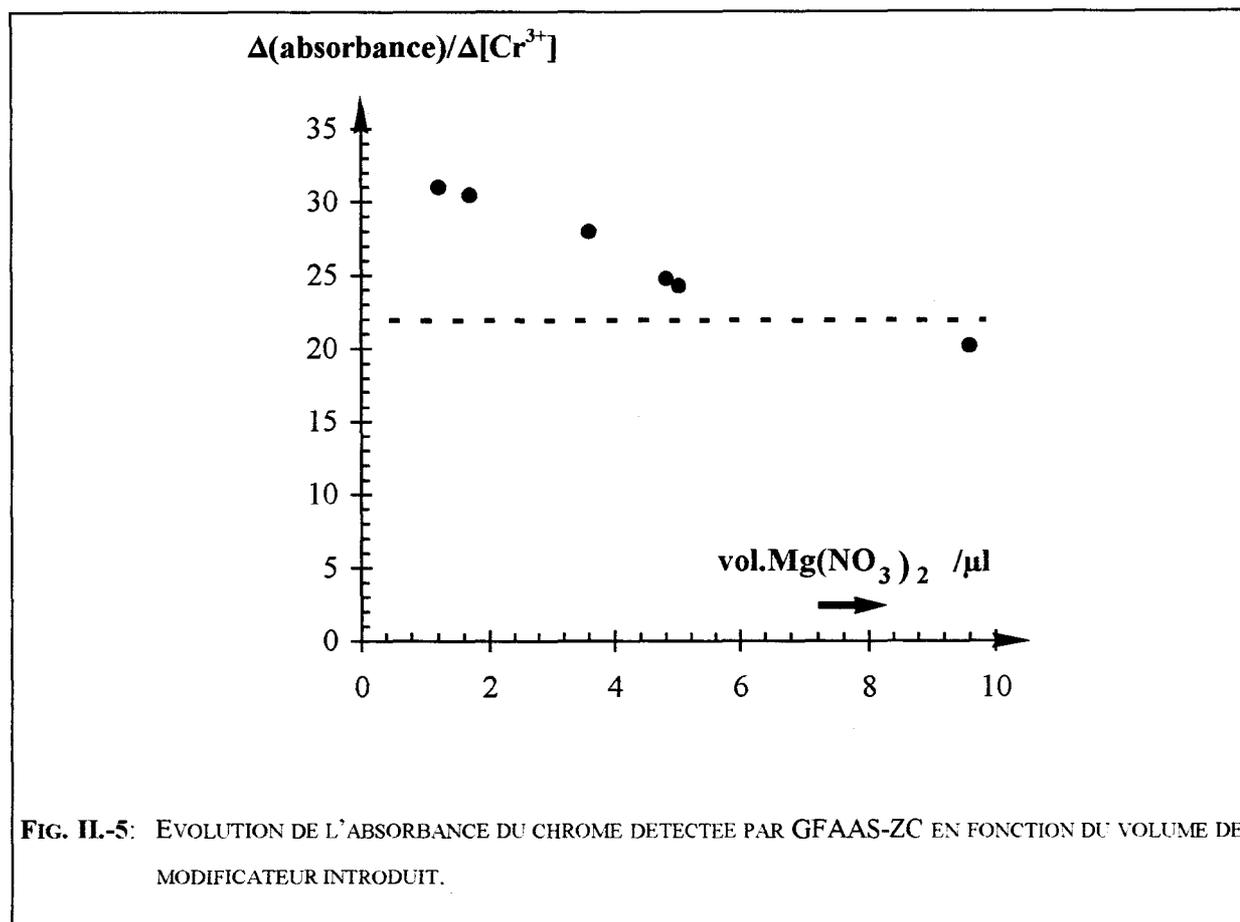
En appliquant la méthode des ajouts dosés sur un échantillon d'eau de mer, on obtient une droite de calibration. La linéarité est vérifiée jusqu'à 80 ng d'ajout de chrome dans un échantillon préconcentré de 5 ml (soit 16 ppb, avec un facteur de préconcentration de 100). Il est important de noter que lorsque les volumes de l'échantillon d'eau de mer préconcentré et ceux des ajouts de standard introduits dans le four sont différents d'un facteur deux ou plus, les temps de séchage peuvent être insuffisants et de ce fait la sensibilité du dosage amoindrie. Dans les conditions imposés par notre programme thermique (temps de séchage suffisamment long), de tels effets n'ont pas été observés.

L'utilisation d'un modificateur de matrice a été rendue nécessaire. En effet, des interférences chimiques dues probablement aux concentrations élevées en gallium dans l'échantillon préconcentré induisent des perturbations lors de l'atomisation du chrome: on observe un retard d'atomisation qui entraîne une mauvaise résolution du signal d'absorbance. De plus ce signal d'absorbance n'est pas reproductible, notamment dans le cas des faibles concentrations en chrome. De nombreux auteurs, confrontés aux problèmes de matrice, ont proposé d'utiliser le palladium comme modificateur (*Ediger et coll., 1974; Schlemmer and Welz, 1986; Shan et Ni, 1981; Weibust et coll., 1981; Shan et coll., 1983/1984*). Nous avons donc introduit dans nos solutions du nitrate de palladium $(\text{PdNO}_3)_2$ acidifié à 15% et observé effectivement une atomisation du chrome plus efficace.

Le mécanisme de l'action du $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ est encore mal connu. On admet généralement que les ions nitrates oxydent le Pd(II) à 870°C (*Hoenig et Kersabiec, 1990*). La plupart des éléments analysés par GFAAS réagissent dans le four pour aboutir soit à une insertion de l'analyte dans l'oxyde, soit à la formation d'un alliage qui donnera une combinaison stable à une température de l'ordre de 1200°C. Ceci permet d'éviter la perte de l'analyte et d'obtenir une bonne élimination de la matrice.

Nous avons effectué plusieurs essais en testant des modificateurs de matrice composés de quantités variables de nitrates de palladium et de magnésium en milieu acide nitrique, le sel de magnésium étant ajouté pour améliorer la reproductibilité des mesures (*Hoenig et Kersabiec, 1990*) et abaisser la détection limite. Finalement des concentrations de 0,2 g l⁻¹ de palladium, 18 g l⁻¹ d'acide nitrique et 100 g l⁻¹ de nitrate de magnésium [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$] nous ont permis d'obtenir la meilleure résolution du signal d'absorbance du chrome.

Deux modes de calibration étaient possibles: la méthode classique utilisant des standards de chrome préparés dans l'eau Milli-Q et la méthode des ajouts dosés. Dans le premier cas, les standards ont été injectés dans des fours de graphite à recouvrement pyrolytique, et les absorbances ont été mesurées. Nous avons tracé différentes courbes de calibration pour des volumes de modificateur de matrice variables. L'évolution des pentes $\Delta(\text{absorbance})/\Delta([\text{Cr}^{3+}])$ - qui va refléter l'évolution de la sensibilité - est représentée en fonction du volume de modificateur de matrice injecté dans le four (Fig. II.-5).



Notre étude montre que l'atténuation de l'absorbance due à la présence du modificateur de matrice dans le standard dépend de la quantité de modificateur introduit. Elle devient proche de celle observée dans des échantillons d'eau de mer préconcentrée quand le volume de modificateur de matrice est de 5 μl . Cette méthode « classique » pourrait donc être utilisée. Cependant, compte tenu des variations probables de la matrice dues à des facteurs de préconcentration différents d'un échantillon à l'autre, nous avons préféré la méthode des ajouts dosés qui va prendre en compte cette fluctuation.

Pour améliorer encore la résolution du signal d'absorbance du chrome, nous avons ajouté une étape supplémentaire dite « cool-down » dans la programmation du four. Un brusque refroidissement du four à une température inférieure à 200°C après l'étape de pyrolyse permet d'augmenter à la fois l'efficacité de l'atomisation des éléments réfractaires et la sensibilité (Falk et coll., 1985; Manning et Slavin, 1985; Hoenig et coll., 1986). Nous avons

donc étudié l'évolution du pic d'absorbance du chrome en fonction du refroidissement ΔT (Fig.II.-6). La diminution des interférences chimiques est confirmée par une augmentation de l'absorbance du chrome. Les conditions idéales observées pour une bonne stabilité du signal ($RSD < 2\%$) et une bonne reproductibilité des mesures ($RSD < 2\%$) sont obtenues pour une valeur $\Delta T=1800^\circ C$.

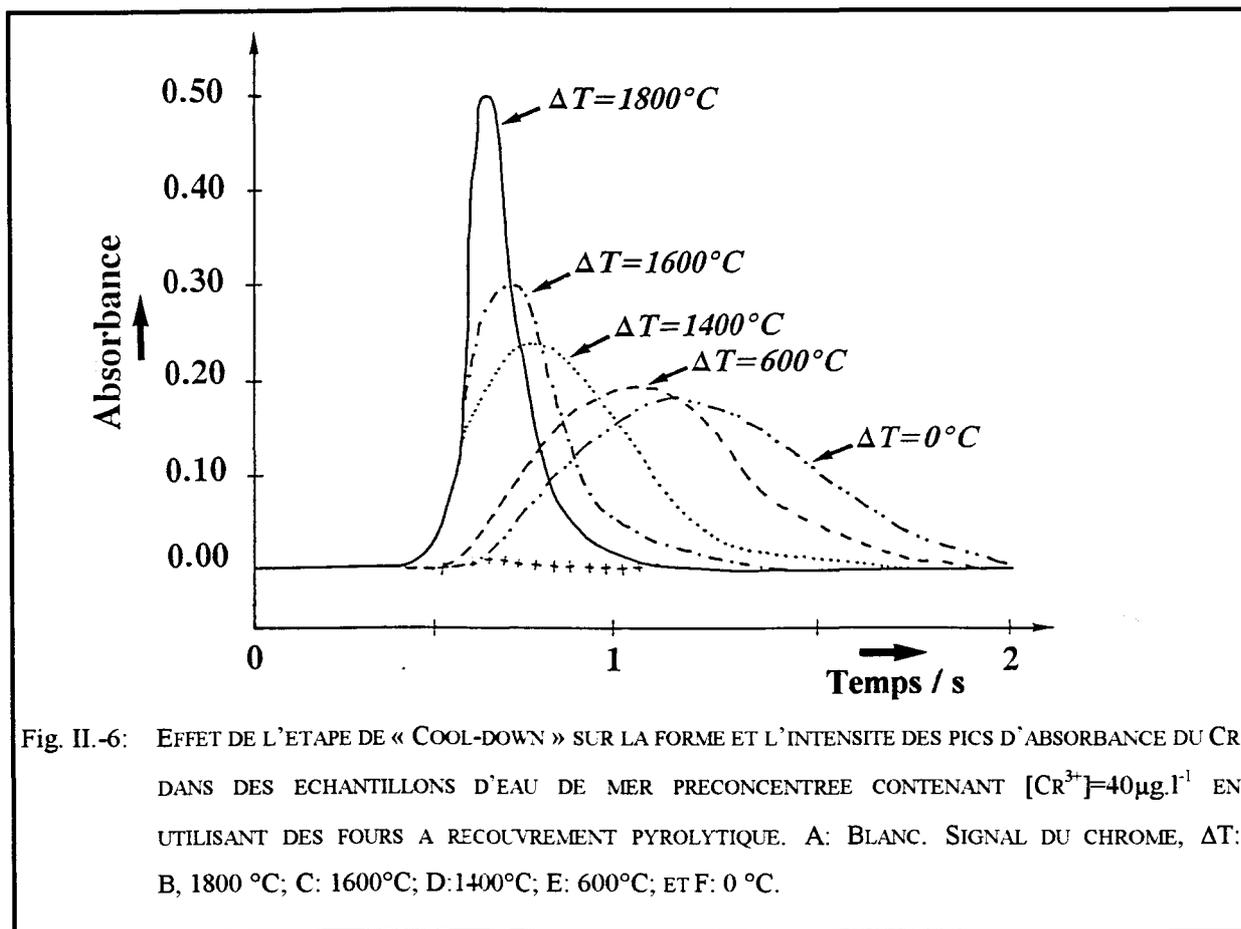


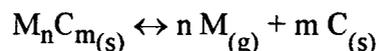
Fig. II.-6: EFFET DE L'ETAPE DE « COOL-DOWN » SUR LA FORME ET L'INTENSITE DES PICS D'ABSORBANCE DU CR DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE MER PRECONCENTREE CONTENANT $[Cr^{3+}] = 40 \mu g.l^{-1}$ EN UTILISANT DES FOURS A RECOUVREMENT PYROLYTIQUE. A: BLANC. SIGNAL DU CHROME, ΔT : B, $1800^\circ C$; C: $1600^\circ C$; D: $1400^\circ C$; E: $600^\circ C$; ET F: $0^\circ C$.

Pour l'analyse du chrome, l'utilisation de la technique GFAAS-ZC a permis d'obtenir des détections limites 50 fois inférieures à celle atteinte habituellement par I.C.P - A.E.S. (respectivement 0.3 et $15 \mu g.l^{-1}$). Cependant, pour ce métal, il est nécessaire d'imposer certaines conditions opératoires précises. En effet, *Veillon et coll. (1980)* ont montré, dans une étude sur l'analyse du chrome dans une matrice complexe (l'urine), qu'une quantité non négligeable de ce métal était irréversiblement retenue sur les parois du four. Cette quantité de chrome retenue est fonction de différents paramètres:

- le type de four utilisé: les fours à revêtement pyrolytique retiennent moins de chrome que les fours à revêtement non pyrolytique.

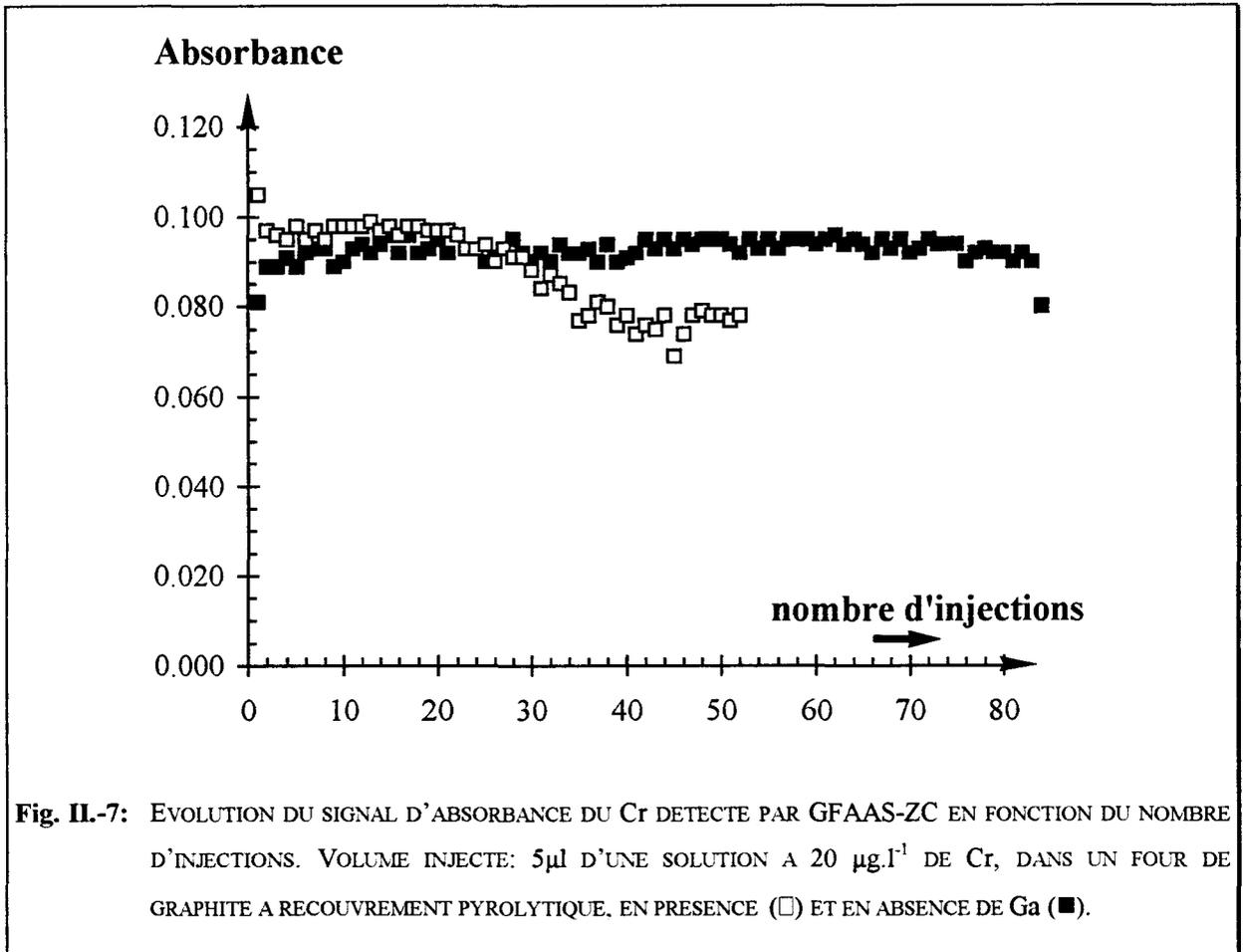
- le temps de montée en température et la température d'atomisation: plus le temps de montée est petit et la température élevée, moins le chrome se fixe sur les parois du tube.
- la matrice: le pourcentage de chrome retenu lors de l'étape d'atomisation dépend de la nature même de la matrice. La comparaison des courbes de calibration trouvées dans la littérature et obtenues à partir de matrices différentes n'a donc pas de sens.

Le chrome réagit avec le graphite dans les fours pour donner du/des carbure(s) de chrome (*Veillon et coll., 1980; Castillo et coll., 1988*). Outre la destruction progressive du four, un effet de « mémoire » se produit, et l'accumulation prolongée de carbures à la surface des fours de graphite conduit à une diminution notable de la sensibilité. Cr_3C_2 est souvent cité comme l'entité chimique responsable de ces interférences car il est connu pour être difficilement dissociable à la température d'atomisation du chrome. De nombreux autres éléments (aluminium, tungstène...) se comportent d'ailleurs de manière identique avec le carbone pour former des carbures généralement thermiquement très stables (*Wells, 1962; Pascal, 1968*), et se volatilissant en partie durant l'étape d'atomisation suivant la réaction:



(les indices "s" et "g" correspondent respectivement aux phases solides et gaz). Le carbone ainsi formé à la surface du tube selon cette réaction est responsable de la volatilisation du métal retenu à la surface du four lors de l'étape d'atomisation suivante.

Nous pensons que la formation de carbures de chrome n'est pas la cause principale de la faible durée de vie des fours de graphite avec recouvrement pyrolytique ou non. En effet, nous avons observé que l'intensité du signal d'absorbance du chrome dans l'eau Milli-Q est à peine altérée au bout de 80 injections. Par contre, en présence de la matrice de $\text{Ga}(\text{OH})_3$, ce signal diminue rapidement à partir de 25 injections (Fig.II.-7).



Ces résultats suggèrent que le gallium pourrait générer des carbures qui seraient responsables de la diminution de la quantité de chrome volatilisé lors de l'atomisation. De plus la température d'atomisation élevée (2750°C) doit contribuer aussi à détériorer rapidement les fours. Nous avons donc songé utiliser des fours de graphite imprégnés de tantale (*Hoening et de Kersabiec, 1990*). On observe alors que, dans les mêmes conditions, leur durée de vie est plus longue: après une période de décontamination du four due à la procédure de tantalisation (environ 15 injections sont nécessaires pour éliminer le chrome apporté par ces réactifs), le four est à peine altéré au bout de 50 injections (Fig.II.-8).

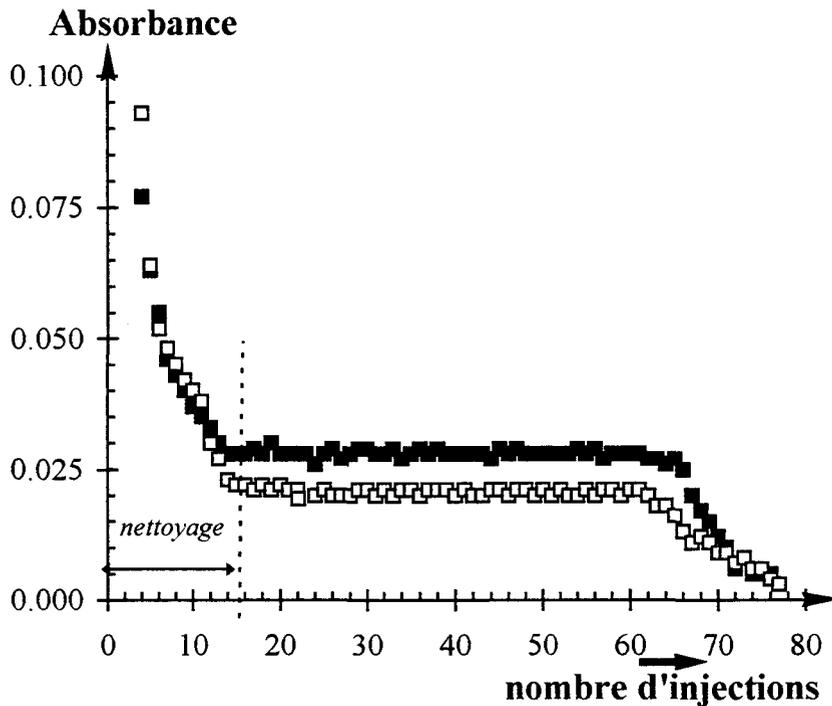


FIG.II.-8: EVOLUTION DU SIGNAL D'ABSORBANCE DU Cr EN FONCTION DU NOMBRE D'INJECTIONS DANS UN FOUR TANTALISE. LE VOLUME INJECTE EST DE $5\mu\text{l}$ D'UNE SOLUTION A $20\mu\text{g.l}^{-1}$, EN ABSENCE (■) ET EN PRESENCE DE Ga (□).

L'utilisation de four tantalisé nous a conduit à redéfinir la température d'atomisation optimale. La figure II.-9 (variation de l'absorbance en fonction de la température d'atomisation dans le cas d'un four à revêtement pyrolytique ou tantalisé) montre que:

- le signal d'absorbance atteint un maximum pour une température d'atomisation de 2700°C en utilisant des fours non-tantalisés et de 2750°C avec des fours tantalisés.
- le signal d'absorbance est environ 4 fois plus faible en utilisant des fours tantalisés. Cet inconvénient est compensé par une remarquable reproductibilité des mesures (Figs. II-7 et II-8).

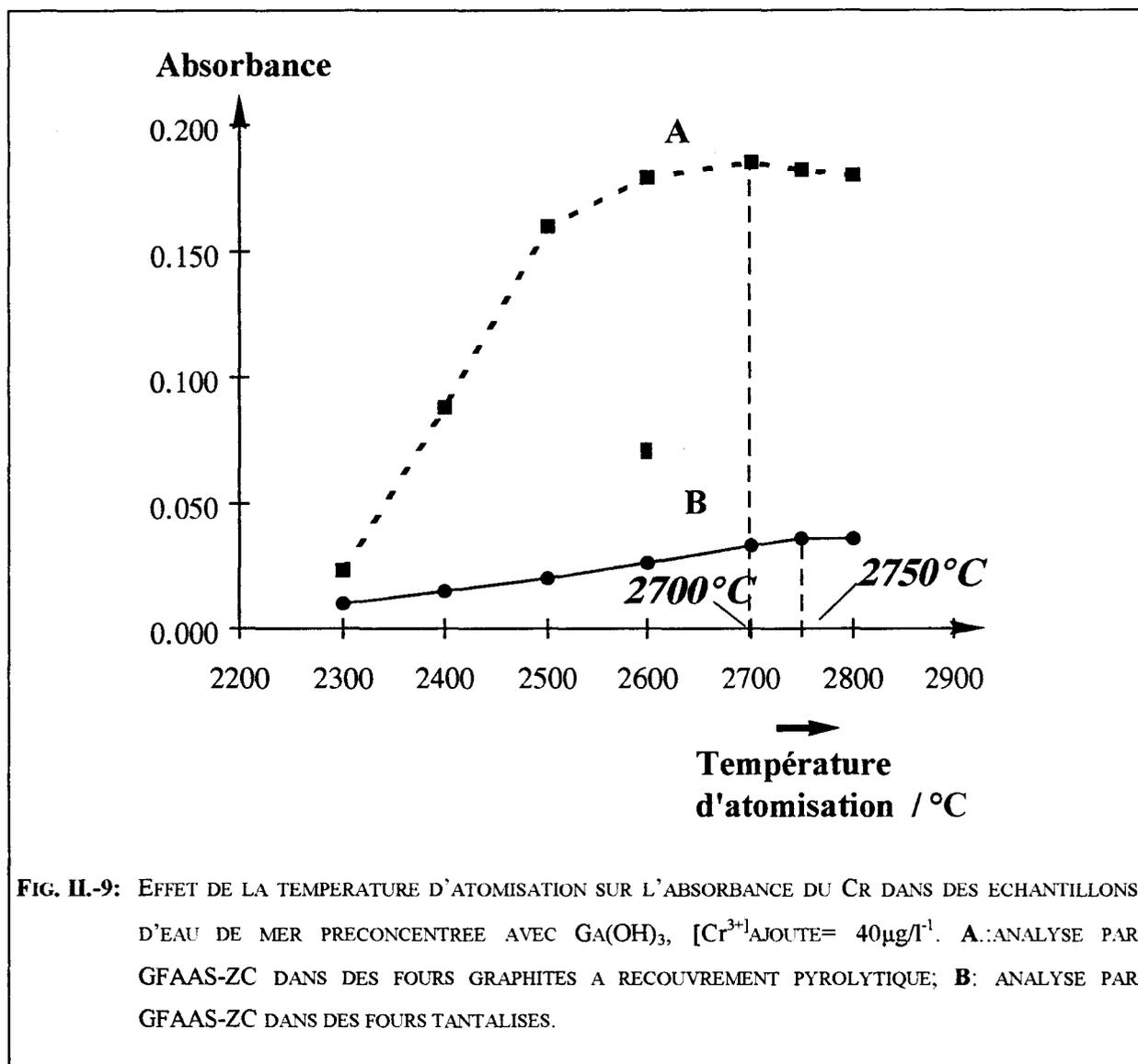
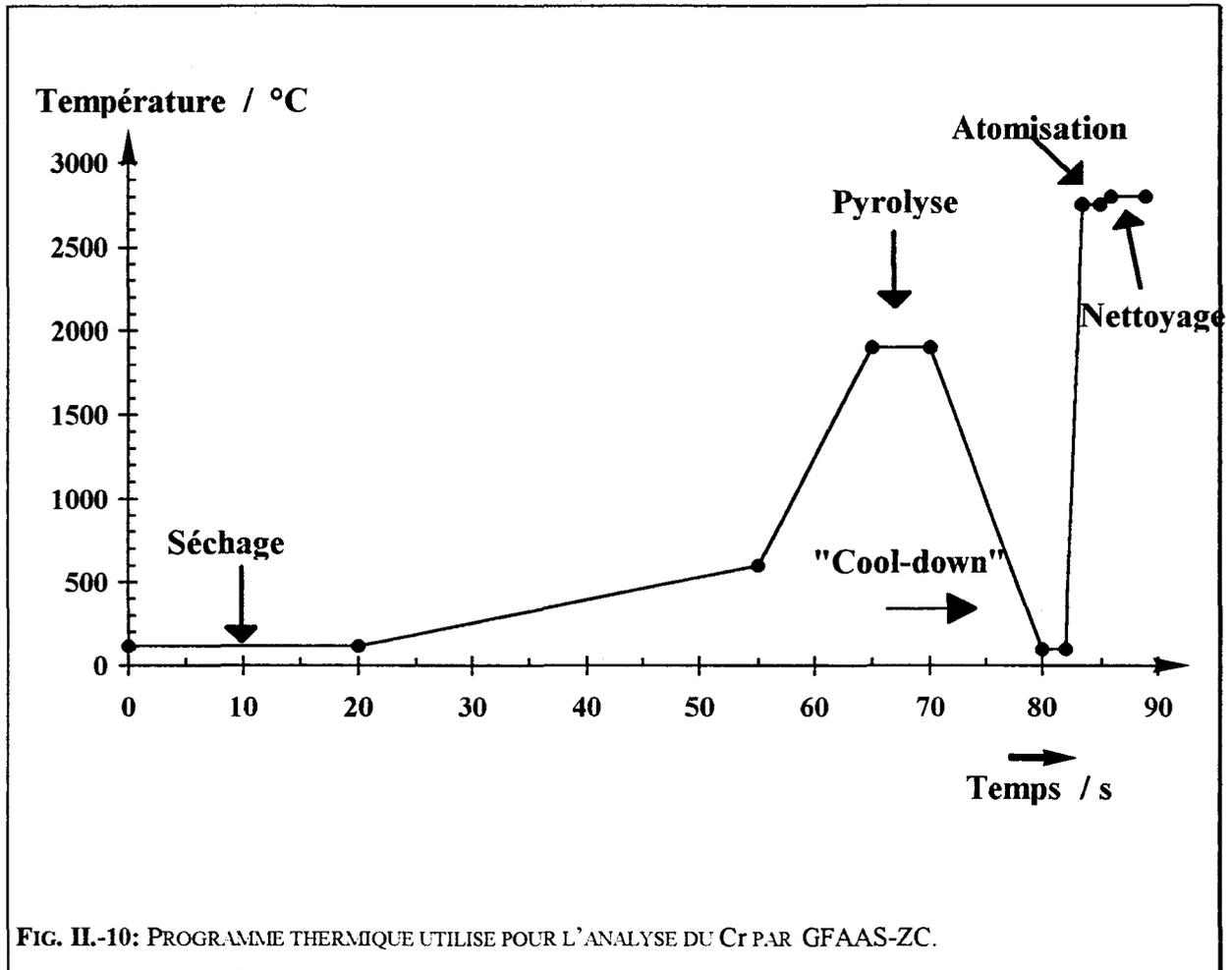


FIG. II-9: EFFET DE LA TEMPERATURE D'ATOMISATION SUR L'ABSORBANCE DU Cr DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE MER PRECONCENTREE AVEC $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{AJOUTE}} = 40 \mu\text{g/l}^{-1}$. **A:** ANALYSE PAR GFAAS-ZC DANS DES FOURS GRAPHITES A RECOUVREMENT PYROLYTIQUE; **B:** ANALYSE PAR GFAAS-ZC DANS DES FOURS TANTALISES.

Le programme thermique proposé est présenté ci après:



Les paramètres instrumentaux et analytiques utilisés pour la détermination du chrome dissous sont résumés dans le tableau II.-2.

Spectromètre:		
longueur d'onde	357.9 nm	
courant de lampe	7 mA	
correction de bruit de fond	oui (Zeeman)	
largeur de fente	0.2 nm	
débit d'argon	3 l.min ⁻¹	
	volume injecté / µl	
Echantillon:	Solution	Modificateur de matrice
blanc	15	5
standard 1	5	5
standard 2	10	5
standard 3	15	5
échantillon	5	5

TABLEAU II.-2: PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET ANALYTIQUES POUR LA DETERMINATION DU CR PAR GFAAS-ZC.

III. C. DETERMINATION SELECTIVE DU CR(III) ET CR(VI):

Nous avons signalé dans le premier chapitre que la matière organique dissoute devait contribuer, selon certains auteurs, à stabiliser le chrome (III). *Nakayama et coll. (1981 a)* ont observé que des complexes organiques affectaient la coprécipitation du chrome (III) avec l'hydroxyde ferrique (même si ses travaux ont été mis en doute par la suite par *Jeandel (1987)*). Nous avons donc été conduits à vérifier l'impact que pouvait avoir la matière organique sur la coprécipitation Cr(III)-Ga(OH)₃.

Il serait nécessaire de connaître la capacité complexante de cette matière organique dont on admet généralement que sa concentration dans l'eau de mer est $\leq 10^{-6}$ M (*Nakayama et coll., 1981 b; Shan et coll., 1984*). Malheureusement on connaît encore mal la nature des substances organiques présentes dans les eaux que nous avons étudiées (déroit du Pas-de-Calais). Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé une eau de mer filtrée, et y avons introduit de l'acide éthylène diamine tetraacétique (E.D.T.A.) connu pour être un ligand formant des complexes stables avec le chrome (III) (*Sillen et Martell, 1971; Geisler et Schmidt, 1991-1992*).

Une solution constituée de 500 ml d'eau de mer filtrée, 250 ng de chrome (III) et 1,86 mg. d'E.D.T.A. (soit une concentration de 10^{-5} mol.l⁻¹, environ 10 fois supérieure à la concentration supposée de matière organique dans l'eau de mer) a été soumise au protocole analytique décrit précédemment pour voir si ce complexant organique fort masquait tout ou une partie du chrome (III) susceptible de se fixer à Ga(OH)₃. Un premier essai a été entrepris en laissant une durée de 4 heures à la réaction de complexation avant d'entreprendre la coprécipitation. Après analyse, 97 % du chrome (III) introduit initialement ont pu être retrouvés. Nakayama ayant procédé avec des temps de contact plus longs pour assurer la complexation, nous avons repris notre expérience avec des temps compris entre 1 et 6 jours en se mettant en milieu acide (pH compris entre 2 et 3) pour éviter une éventuelle adsorption du chrome (III) sur les parois du flacon [*Jeandel et coll., (1987)* avait en effet avancé cette hypothèse pour expliquer les résultats de Nakayama]. Avec ces nouvelles conditions opératoires, 96 % du chrome(III) complexé se retrouvent avec le précipité de gallium. Dans la mesure où le pouvoir complexant de l'E.D.T.A. peut refléter celui de la matière organique dissoute, nous pouvons donc conclure que la coprécipitation avec l'hydroxyde de gallium

permet un dosage efficace du chrome (III) dissous dans l'eau de mer même en présence de matière organique.

Nous avons vérifié que la coprécipitation était sélective vis à vis des 2 états d'oxydation du chrome et que le chrome (VI) ne coprécipitait pas avec $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Une solution de concentration en Cr(VI) $0.30 \mu\text{M}$ a été préparée en ajoutant du chromate dans une eau de mer « propre ». Après analyse, on observe que moins de 1% de la quantité totale de Cr(VI) introduite a été fixée par $\text{Ga}(\text{OH})_3$ pour des pH de coprécipitation compris entre 9.3 et 10.0. Ce résultat est à rapprocher des travaux de *Nakayama et coll. (1981 c)* qui soulignent que le chrome (VI) ne coprécipite pas avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Cette absence de coprécipitation du chrome(VI) justifie à priori le protocole de préconcentration décrit Fig. II-1: l'échantillon d'eau de mer étant réparti dans deux flacons, la méthode, utilisée sans appoint de réducteur dans le premier flacon, permet de connaître la concentration en Cr(III). Dans l'autre, après introduction du chlorure d'hydroxylamine dont nous avons vérifié l'efficacité du pouvoir réducteur en milieu acide (on observe - Fig.II.-10 - que $97 \pm 1 \%$ du chrome(VI) est réduit en moins de 20 minutes), l'utilisation du même protocole d'analyse permet de connaître le chrome total; le chrome(VI) est déduit par différence.

Pour tester la fiabilité de l'analyse, nous avons déterminé les teneurs en chrome d'eaux de mer de référence: l'une côtière CASS-2; et l'autre provenant du large NASS-3. L'analyse du chrome total contenu dans ces deux échantillons a nécessité la réduction du Cr(VI) en Cr(III) décrite précédemment. Nous avons obtenu les résultats suivants:

$$[\text{Cr}]_{\text{total}} = 183 \pm 11 \text{ ng/l pour le standard } \underline{\text{NASS-3}}$$

et $[\text{Cr}]_{\text{total}} = 140 \pm 8 \text{ ng/l pour le standard } \underline{\text{CASS-2}}$.

Ces concentrations sont proches de celles certifiées par le « *National Research Council of Canada* » ($175 \pm 10 \text{ ng/l}$ pour NASS-3 et $121 \pm 16 \text{ ng/l}$ pour CASS-2).

La détection limite obtenue avec nos conditions expérimentales, définie comme trois fois la valeur du bruit de fond, est de $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ (cette valeur correspond à un facteur de préconcentration de 100 de l'échantillon à analyser). La détection limite est donc de $0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ dans les échantillons initiaux d'eau de mer.

Un des problèmes importants liés aux études de spéciation d'un métal trace susceptible d'exister à l'état dissous sous des formes physico-chimiques différentes en équilibre est que le processus de l'analyse ne vienne pas modifier la répartition initiale « in situ » du métal sous ses différentes formes. Nous avons donc voulu vérifier que le traitement de l'échantillon par coprécipitation d'une part, les conditions de stockage de l'échantillon d'autre part ne modifiaient pas la spéciation du chrome.

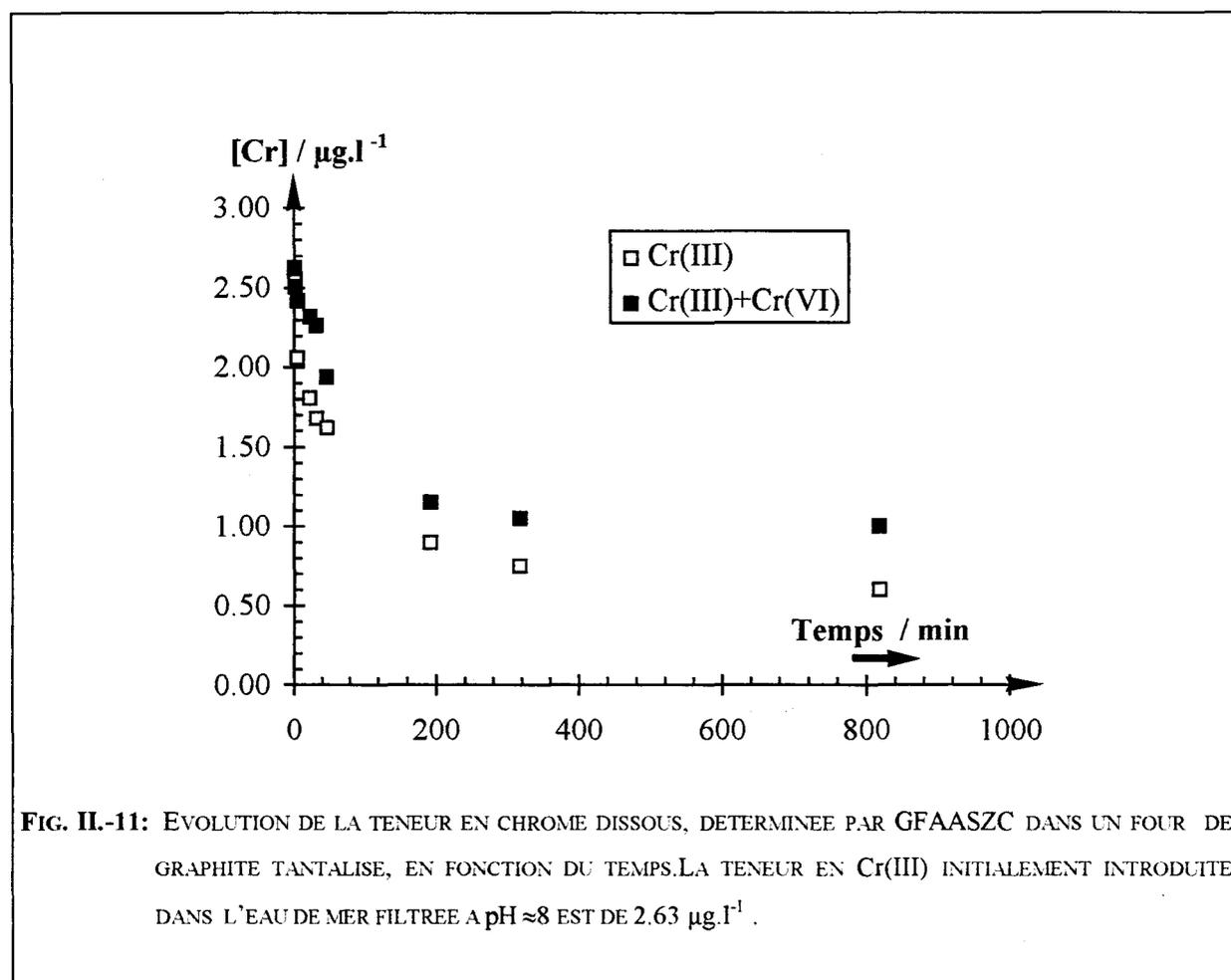
L'impact que la coprécipitation aurait pu avoir sur la répartition Cr(III) / Cr(VI) a été recherché sur des échantillons d'eau de mer « propre » dopés avec des quantités variables de Cr(VI) et Cr(III). Les résultats (tableau II-3) montrent que les quantités de chrome (III) et (VI) introduites sont retrouvées au dosage et que les proportions respectives du chrome sous ses 2 états de valence sont donc respectées au moins durant le temps que dure le processus de coprécipitation (c'est-à-dire à peine 1 heure).

A l'inverse, l'influence du conditionnement de l'échantillon [présence de matière organique pouvant réduire le chrome (VI) en milieu acide (*Ahern et coll. (1985)*] ou celle des conditions de stockage peuvent influencer la spéciation. Si le premier risque est évité puisque l'échantillon est amené à pH 9,4, nous avons cherché à savoir si le temps de séjour de l'échantillon dans son flacon de stockage (flacon en polycarbonate) avait à court terme une influence sur la spéciation; *Jeandel (1987)* avait avancé l'hypothèse d'une adsorption du chrome (III) sur les parois à pH voisin de 8,5 (disparition de 80% du chrome après 92 heures de contact dans des flacons de polypropylène).

Echantillon n°	Chrome ajouté $\mu\text{g.l}^{-1}$		Chrome trouvé $\mu\text{g.l}^{-1}$		Rendement /%	
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
1	-	0.73 ± 0.03	< 0.02	0.74 ± 0.02	< 1	101 ± 3
2	-	0.73 ± 0.03	< 0.02	0.69 ± 0.02	< 1	95 ± 3
3	-	0.73 ± 0.03	< 0.02	0.71 ± 0.02	< 1	97 ± 3
4	9.15 ± 0.27	-	9.12 ± 0.27	0.05 ± 0.01	99 ± 3	< 1
5	9.15 ± 0.27	-	8.90 ± 0.26	0.09 ± 0.02	97 ± 3	< 1
6	1.70 ± 0.05	0.52 ± 0.02	1.61 ± 0.05	0.51 ± 0.03	95 ± 3	98 ± 3
7	1.12 ± 0.04	1.01 ± 0.03	1.13 ± 0.03	0.97 ± 0.06	94 ± 3	96 ± 3
8	0.62 ± 0.02	1.40 ± 0.05	0.60 ± 0.02	1.35 ± 0.08	97 ± 3	97 ± 3

TABLEAU II.-3: PRECISION ET REPETABILITE DE LA DETERMINATION DES TENEURS EN CHROME DISSOUS DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE MER FILTRÉE DITE « PROPRE » PREALABLEMENT DOPEE EN Cr(III) ET/OU Cr(VI).

Dans le même ordre d'idées, *Boussemart et coll. (1992)* observent sur des échantillons identiques analysés soit directement sur le bateau, soit beaucoup plus tard en laboratoire après une période de congélation, que non seulement la concentration du chrome total a diminué après le stockage de l'échantillon dans des flacons de polyéthylène haute densité, mais encore qu'une partie du chrome (VI) a été réduite. Nous avons donc testé en laboratoire les flacons en polycarbonate décontaminés servant habituellement au stockage de nos échantillons. Une quantité connue de chrome (III), a été introduite dans de l'eau de mer filtrée à pH voisin de 8. Les analyses réalisées après des temps de contact variables montrent (Fig.II-11) que près de 50 % du chrome dissous sont adsorbés sur les parois du flacon en moins de 3 heures. Il apparaît donc indispensable de réaliser la préconcentration dès que l'échantillonnage est terminé, c'est à dire sur le bateau si on désire avoir une image fidèle de la spéciation du chrome dans l'eau de mer.



CONCLUSION

Notre étude a permis la mise au point d'une méthode de spéciation du chrome dissous dans l'eau de mer. Le chrome est préconcentré avec un hydroxyde de gallium et analysé ensuite par spectroscopie GFAAS-ZC. Dans nos conditions expérimentales, le Cr(III) est coprécipité *quantitativement et sélectivement* avec Ga(OH)₃ dans une gamme de pH variant entre 9,3 et 9,5. Le rendement de préconcentration ainsi obtenu est de 98% pour le Cr(III) et <1% pour le Cr(VI). L'analyse par spectroscopie GFAAS-ZC est réalisée dans des fours

tantalisés en utilisant la méthode des ajouts dosés. La reproductibilité des mesures est améliorée par l'ajout dans l'analyte d'un modificateur mixte de matrice $\{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}\}$. La courbe de calibration obtenue dans ces conditions est linéaire pour une gamme de concentration de chrome comprise entre 0 et $80 \mu\text{g.l}^{-1}$. La détection limite de cette méthode est de $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour l'échantillon d'eau de mer initial (500 ml). Le chrome total $\{\text{Cr}(\text{III}) + \text{Cr}(\text{VI})\}$ est coprécipité par $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (après réduction du Cr(VI) en Cr(III) par une solution de chlorure d'hydroxylamine) selon le même protocole. La coprécipitation des échantillons à analyser doit être faite immédiatement après leur prélèvement, afin d'éviter toute perte de l'analyte par adsorption sur les parois des flacons et tout changement d'état d'oxydation du chrome.

B) LE VANADIUM

Comme pour le chrome, l'étude bibliographique (tableau II.-4) montre que la plupart des techniques analytiques ont été utilisées pour la mise au point du dosage du vanadium dissous dans l'eau de mer. A l'époque où ce problème était étudié au laboratoire, aucune des méthodes préconisées dans la bibliographie ne faisait référence. Depuis 1991 - date à laquelle des chercheurs de notre laboratoire ont publié (*Dupont et coll, 1991.*), on ne dénombre pas moins de 8 publications sur ce sujet, prouvant ainsi la difficulté du dosage du vanadium et la nécessité d'acquérir un certain savoir-faire.

Dans ces dernières publications deux méthodologies sont rencontrées: la première est basée sur une analyse directe de l'élément dans l'eau de mer (*Van den Berg, 1991; Vega et Van den Berg 1994*). La méthode est longue et nécessite une grande maîtrise de la technique utilisée (polarographie). La seconde passe au contraire par une étape de préconcentration nécessitant l'emploi d'un complexant [8 hydroxyquinoléine, *Ohashi et coll. (1991)*]; Co-ADPC, *Emerson et Husted (1991)*], d'une résine [*Dupont et coll. (1991)*; *Ogura et Oguma (1994)*] ou d'un agent précipitant (*Yeats, 1992*); L'étape finale de l'analyse la plus récemment rencontrée est, comme dans notre méthode, la spectrométrie d'émission atomique. Cependant quelques unes de ces méthodes souffrent pour certaines de rendements de coprécipitation trop faibles (*Ogura et Oguma, 1994*), tandis que pour d'autres, la multiplication des étapes lors de la préconcentration de l'analyte allonge le temps d'analyse (*Yeats, 1992*) ou entraîne une augmentation des risques de contamination qui se traduisent par des valeurs élevées du blanc analytique (*Alves et coll., 1993*).

Nous rappellerons brièvement la méthodologie que nous avons suivie et montrerons, à partir de résultats obtenus sur des échantillons dopés, que nous maîtrisons bien notre technique d'analyse.

Tableau II.-4

Auteurs	Techniques	Détection limite	Applications
Van den Berg (1991)	<i>CSV</i>		Côtes Anglaises: 0.97 µg/l
Vega et van der Berg (1994)	<i>CSV</i>	3 ng/l RSD: 2.2%	Mer Méditerranéenne : 1.03 - 2.39 µg/l
Prange et Kremling (1985)	<i>Florescence X</i>	20 ng/l RSD: 15%	Mer Baltique: 0,02 - 1,38 µg/l
Ohashi et coll.(1991)	<i>HPLC</i> Extraction avec 8 Quinolinol	60 ng/l RSD: 2 µg/l	Japon: côte Isozaki 1.40±0.09 µg/l port d'Hitachi: 1.60 ± 0.06 µg/l
Monien et Stangel (1982)	<i>GFAAS</i> extraction solvant-solvant	1 µg/l RSD: 7%	
Collier (1984)	<i>GFAAS</i> coprécipitation avec Co-APDC	0,05 ± 0,02 µg/l Rendement: 80%	Pacifique Nord: Manop: 1,63 - 1,89 µg/l Galapagos: 1,71 - 1,91 µg/l Pacifique Subarique: 2,01 - 1,77 µg/l
Jeandel et coll. (1987)	<i>GFAAS</i> coprécipitation avec Fe(OH) ₃	RSD: ±7%	Océan Atlantique: 0.69±0.06 µg/l Mer Méditerranée: 0.96 ±0.08 µg/l Océan Pacifique: 0.62 ±0.06 µg/l
Shimuzu et coll. (1989)	<i>GFAAS</i> préconcentration sur résine Chelex 100 élution avec NH ₄ OH, 2M	dl: 0.07 µg/l RSD: 2.7%	Port Isozaki: 1.08 ± 0.01 µg/l Port Hitashi: 1.52 ± 0.05 µg/l
Shitashima et Tsubota (1990)	<i>GFAAS</i> Chelex 100	RSD: 2%	Mer Seto Inland (Japon): 1,02 - 1,73 µg/l (s) 1,73 - 2,14 µg/l (f)
Emmerson et Husted (1991)	<i>GFAAS</i> Complexation avec Co-APDC	RSD: 5%	Mer Sargasse: 1.53 µg/l
Yeats (1992)	<i>GFAAS</i> Coprécipitation avec Fe(OH) ₃	102 ng/l RSD: 4,3 %	Golf du S ^t Laurent 0.20 - 1.40 µg/l

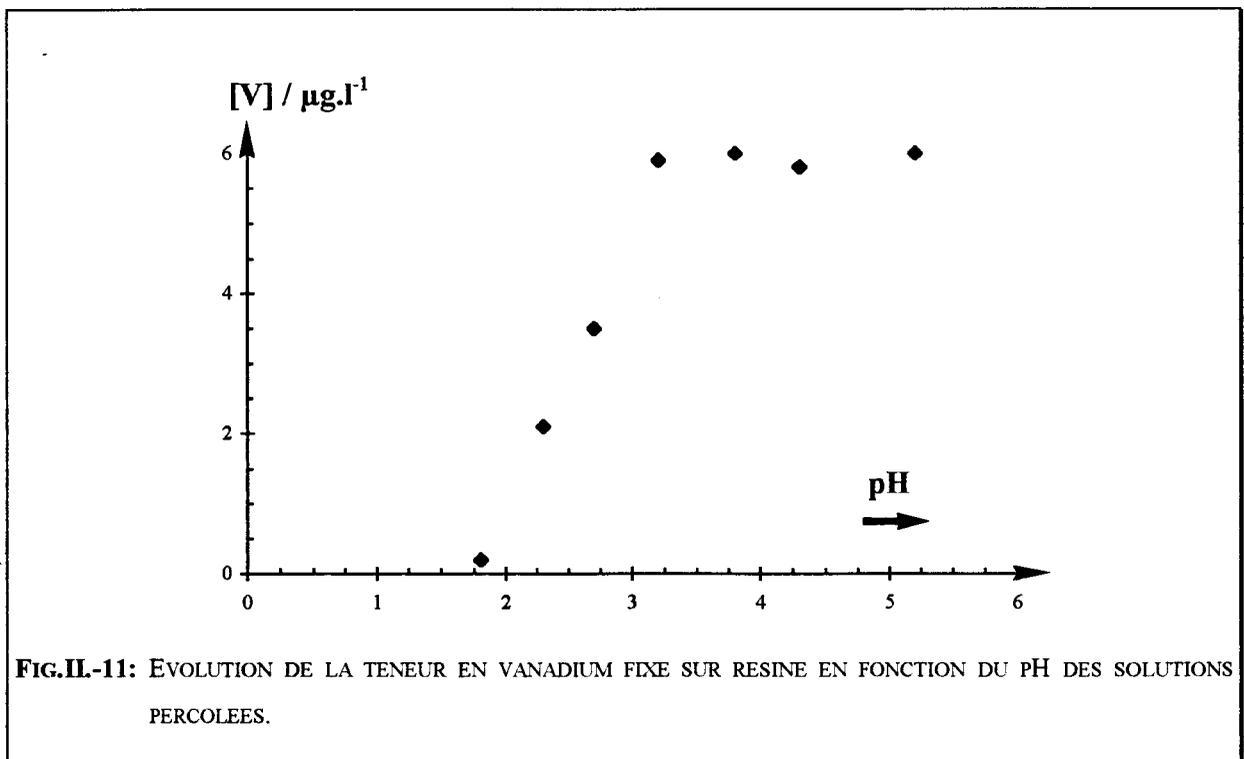
Auteurs	Techniques	Détection limite	Applications
Sheedhara et Ryan (1983)	<i>Activation neutronique</i> Coprécipitation avec Fe(OH) ₃		1.23 ± 0.02 µg/l
Weisel et coll. (1984)	<i>Activation neutronique</i> Coprécipitation avec Fe(OH) ₃		Mer Sargasse: 1.22 µg/l
Van der Sloot et coll. (1985)	<i>Activation neutronique:</i> préconcentration par complexation		Mer du Nord: 1.28 µg/l
Middelburg et coll. (1988)	<i>Activation neutronique</i> Complexation avec APDC Absorption sur carbon activé	0.03 µ/l RSD: 3%	Atlantique Nord: 1.62 - 1.73 µg/l
Van der Weijden et coll. (1990)	<i>Activation neutronique</i> Complexation avec APDC Absorption sur carbon activé	0.11 µg/l RSD: 5%	Est Mer Méditerranée: 1.59 µg/l
Alves et coll. (1993)	<i>ICP-MS</i> ajout dosé- désolvation cryogénique	150 - 500 ng/l	Standards Canadiens (NRCC)
Burba et Willmer (1986)	<i>ICP-OES</i> coprécipitation avec Fe(II) et Fe(III)		Mer du Nord: 1,82 - 1,85 µg/l
Miyasaki et coll. (1982)	<i>ICP-AES</i> Complexation avec APDC	0.035 µg/l RSD < 4%	Japon: eau côtière 1.40 ± 0.04 µg/l
Dupont et coll. (1991)	<i>ICP-AES</i> préconcentration sur résine	RSD: 3.9%	Mer Méditerranée: 29.4 ± 2.1 µg/l
Ogura et Oguma (1994)	<i>ICP-AES</i> préconcentration: échange cationique		≈ 0,98 µg/l

TABLEAU II. 4 : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ANALYSE DU VANADIUM DANS L'EAU DE MER

I. METHODE D'ANALYSE

L'analyse du vanadium dissous dans l'eau de mer mise au point par *Dupont et coll. (1991)* se fait en trois étapes: préconcentration sur résine Chélex 100, minéralisation de cette résine et analyse par spectroscopie I.C.P.-A.E.S.

L'étape de préconcentration proposée par *Dupont et coll.* a été strictement respectée. Nous avons vérifié que la fixation du vanadium sur la résine Chélex (ions aminodiacétate greffés sur un copolymère styrène divinyl benzène) était bonne pour des pH compris entre 3 et 5 (Fig. II.-11); nous avons percolé sur le bateau des échantillons dont le pH était fixé au voisinage de 4.

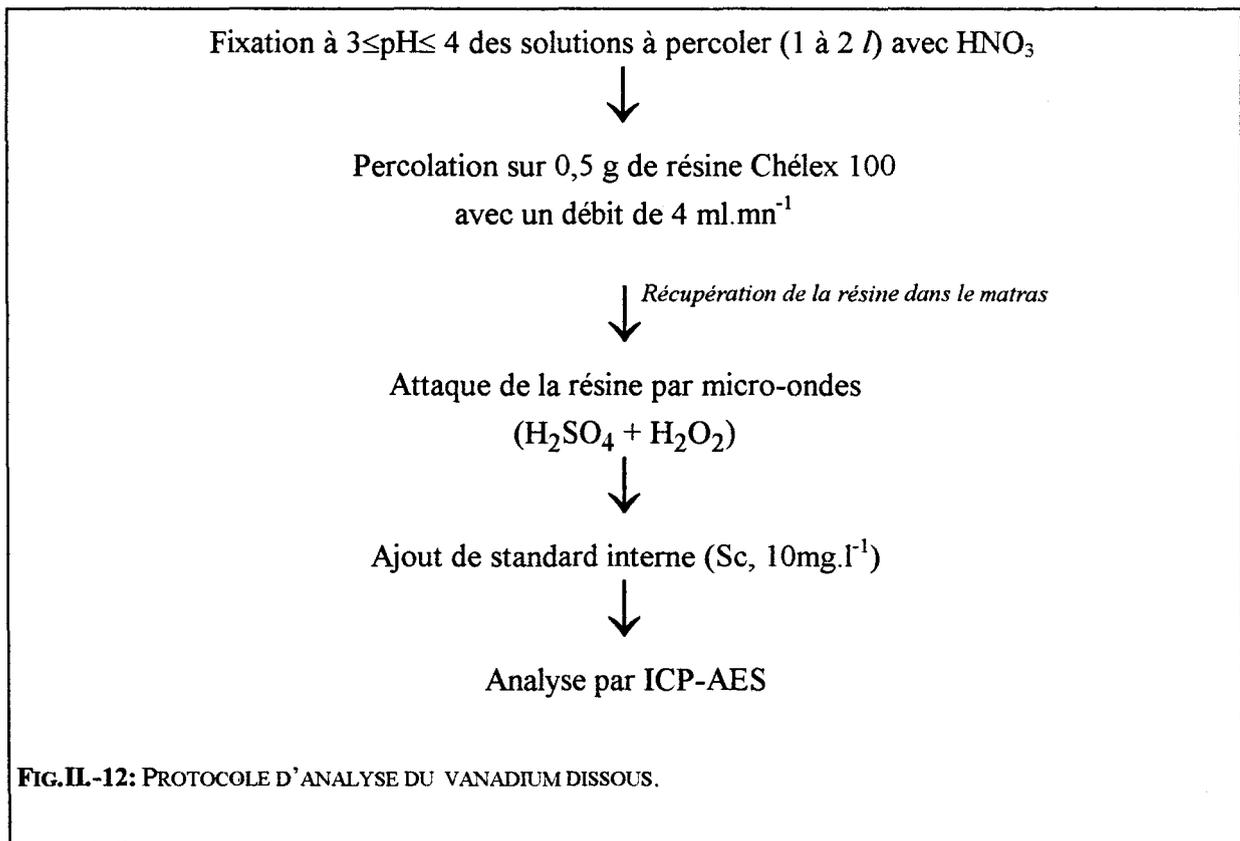


La minéralisation de la résine est l'étape délicate de l'analyse car l'addition de l'eau oxygénée nécessaire à l'oxydation s'accompagne d'une formation de mousse abondante (dégagement de CO₂) susceptible de provoquer des projections de solution hors du matras. Ces inconvénients se sont trouvés réduits en modifiant les quantités d'acide sulfurique et d'eau oxygénée utilisés lors de la minéralisation (respectivement 3,5 et 3 cm³ au lieu de 4 et 2 cm³).

Enfin , tout en restant complète, l'attaque est plus douce si on adopte un délai d'environ 3 minutes entre la fin de l'attaque acide et l'introduction de H_2O_2 .

L'analyse par spectrométrie I.C.P.-A.E.S. a été faite globalement suivant les conditions opératoires proposées par *Dupont et coll.* (1991) (avec notamment l'utilisation du scandium comme étalon interne). En fait nous avons observé que l'acidité des solutions analysées (entre 24 et 33 % en fraction massique d'acide) induisait non seulement une diminution du signal, mais aussi une augmentation du bruit de fond. Afin d'améliorer la détermination de la différence signal-bruit, nous avons imposé une mesure avant le pic d'émission, et une après au lieu de faire une mesure simplement au sommet du pic; ceci permet de prendre en compte le glissement de la ligne de base du à l'acidité. Les mesures avant et après le pic se font à des longueurs d'onde de 311,051 et 311,091 nm. Cette modification nous a permis d'obtenir d'excellents taux de recouvrement du vanadium.

Le protocole complet de l'analyse est rappelé ci-dessous (Fig. II.-12).



II. RESULTATS

Plusieurs échantillons ont été analysés suivant le protocole précédent. Les échantillons traités (1 l) proviennent d'une même solution d'eau de mer filtrée, mise à pH de 4,0 et dopée avec 2,86 g. l⁻¹ de vanadium. Les résultats sont consignés dans le tableau (II.- 5).

Solution d'eau de mer	teneur en vanadium / $\mu\text{g.l}^{-1}$			
	1	1*	2	3
non dopée	0,38	<0,02	0,33	0,35
dopée	3,21	<0,02	3,18	3,11

TABLEAU II.-5: RESULTATS DE L'ANALYSE DE DIFFERENTS ECHANTILLONS D'EAU DE MER DOPEE EN VANADIUM

$$\text{soit } V (\text{avant dopage}) = 0,35 \pm 0,03 \mu\text{g. l}^{-1}$$

$$V (\text{après dopage}) = 3,16 \pm 0,05 \mu\text{g. l}^{-1}$$

$$V (\text{ajout}) = 2,81 \pm 0,03 \mu\text{g. l}^{-1}$$

Le rendement obtenu dans ces conditions est de 98%.

En résumé: nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Dupont et coll. (1991) (rendement de fixation de 97%). La reproductibilité des mesures a pu être améliorée grâce à la lecture de la valeur du pic d'émission (I.C.P.-A.E.S.) non plus simplement au sommet du pic mais aussi avant et après celui-ci.

BIBLIOGRAPHIE

AHERN, F., ECKERT, J.M. & PAYNE, N.C., 1985. Speciation of chromium in sea water. *Anal. Chim. Acta.*, **175** : 147 - 151.

AITIO, A. & TOMATIS, L., 1991. In *On the carcinogenicity of nickel and chromium and their compounds*, Trace elements in Health and disease, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, p 168.

AKAGI, T., FUWA, K., HARAGUCHI, H., 1985. Simultaneous multi-element determination of trace metals in sea water by ICP-AES after coprecipitation with gallium. *Anal. Chim. Acta.*, **177** : 139 - 151.

AKAGI, T., FUWA, K., HARAGUCHI, H., 1989. Gallium coprecipitation associated with magnesium for preconcentration of trace metals in seawater. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3823.

ALVES, L.C., ALLEN, L.A. & HOUK, R.S., 1993. Measurement of vanadium, nickel, and arsenic in seawater and urine reference materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with cryogenic desolvation. *Anal. Chem.*, **65**, 18 : 2468 - 2471.

APTE, S. C., COMBER, S. D. W., GARDNER, M. J., & GUNN, A. M., 1991. Direct determination of chromium on estuarine and coastal waters by electrothermal atomic adsorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 169.

BOUGHRIET, A., WARTEL, M., CORDIER, C., DOUEZ, C., DERAM, L., MARTIN, E., OUDDANE, B., CHAMLEY, H., & RECOURT, P., 1994. Chemical speciation of some particulate elements in the English Channel, and impact of human activities on the magnetic behaviour of suspended matter. *Mar. Poll. Bull.*, **28**, **9** : 541 - 556.

BOUSSEMARY, M., VAN DEN BERG, C.M.G., & GHADDAF, M., 1992. The determination of the chromium speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta.*, **262**, 103.

BOUSSEMART, M. & VAN DEN BERG, C.M.G., 1994. Preconcentration of chromium(III) from sea-water by adsorption on silica and voltammetric determination. *Analyst*, **119** : 1349 - 1353.

BURBA, P., & WILLMER, P. G., 1986. Trace determination of molybdenum and vanadium in natural waters by means of atomic spectroscopy (AAS, ICP-AES) after preconcentration. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324** : 298 - 299.

CAMPBELL, J.A. & YEATS, P.A., 1981. Dissolved chromium in the northwest Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **53** : 427 - 433.

CASTILLO, J. R., MIR, J. M., & BENDICHO, C., 1988. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 783.

COLLIER, R. W., 1984. Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **309** : 441 - 444.

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, J.D., 1974. *Atom. Absorpt. Newsl.*, **13**, 61.

EMERSON, S. R., & HUESTED, S. S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry*, **34** : 177 - 196.

FALK, H., GLISMAN, A., BERGA, L., MINKWITZ, G., SCHUBERT, M., & SKOLE, 1985. *J., Spectrochimica Acta*, **40B**, 553.

GEISLER, C.-D., & SCHMIDT, D., 1991/92. An overview of chromium in the Marine Environment. *Dt. hydrogr. Z. (H. 4. Mitteilungen)*, **44**, 185.

HIRO, K.T.O, TAKAOKA, M., TANAKA, T. & KAWAHARA, A., 1976. Determination of trace amounts of pollutants in sea and river waters by atomic absorption spectrometry. IV. Determination of ppb amounts of chromium(VI) in sea water by solvent extraction - Atomic adsorption spectrometry, *Bunseki Kagaku*, **25** (2): 122 - 127..

HOENIG, M., & DE KERSABIEC, A.-M., 1990. *Atomisation Electrothermique en Spectrometrie d'Absorption Atomique*, Masson, Paris, p 296.

HOENIG, M., DEHAIRS, F., & DE KERSABIEC, A.-M., 1986. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1**, 449.

HSIEH, L.L., HUNG, Y.Y. & LAN, C.R.L., 1983. Direct determination of total chromium in sea water by GFAAS with multiple injections. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **40** : 241 - 244.

ISSHIKI, K., SOHRIN, Y., KARATANI, H., & NAKAYAMA, E., 1989. Preconcentration of Cr(III) and Cr(VI) in seawater by complexation with quinolin-8-ol an adsorption on macroporous resin. *Anal. Chim. Acta*, **224**, 55.

JEANDEL, C., CAISSO, M., & MINSTER, J. F., 1987. Vanadium behavior in the global ocean and in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **21** : 51 - 74.

JEANDEL, C. & MINSTER, J. F., 1984. Isotope dilution measurement of inorganic chromium(III) and total chromium in seawater. *Mar. Chem.*, **14** : 347 - 364.

MANNING, D.C., & SLAVIN, W., 1985. *Spectrochimica Acta*, **40B**, 461.

MIDDELBURG, J. J., HOEDE, D., SLOOT, H. A. VAN DER, WEIJDEN, C. H. VAN DER & WIJKSTRA, J., 1988. Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52** : 2871 - 2878.

MIYAZAKI, A., KIMURA, A., BANSHO, K. & UMEZAKI, Y., 1982. Simultaneous determination of heavy metals in waters by ICP-AES after extraction into diisobutyl ketone. *Anal. Chim. Acta*, **144** : 213 - 221.

MONIEN, H., & STANGEL, R., 1982. Erfahrungen zur bestimmung von vanadium mittels atomabsorptions spektrometrie in kohleöfen nach des extraktion aus meerwasser. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **311** : 209 - 213.

MULLINS, T.L., 1984. Selective separation and determination of dissolved chromium species in natural waters by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **165** : 97 - 103.

NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S., TOKORO, H., & FUJINAGA, T., 1981 a. Chemical speciation of chromium in seawater: Part I. Effect on naturally occurring organic materials on the complex formation of Cr(III). *Anal. Chim. Acta*, **130**, 289.

NAKAYAMA, E., KUWAMOTO, T., TSURUBO, S., & FUJINAGA, T., 1981 b. Chemical speciation of chromium in seawater: Part II. Effects of manganese oxides and reductible organic materials on the redox processes of chromium. *Anal. Chim. Acta*, **130**, 401.

NAKAYAMA, E., TOKORO, H., KUWAMOTO, T., & FUJINAGA, T., 1981 c. Dissolved state of chromium in seawater. *Nature*, **290**, 768.

OBIOLS, J., DEVGSA, R., GARCIO-BERRO, J. & SERRA, J., 1987. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **30** : 197.

OGURA, H., & OGUMA, K., 1994. Determination of molybdenum and vanadium in seawater by ion-exchange preconcentration - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, **49** : 220 - 225.

OHASHI, H., UEHARA, N., & SHIJO, Y., 1991. Simultaneous determination of molybdenum, vanadium, gallium, copper, iron and indium as 8-quinolinolate complexes by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **539** : 225 - 231.

OSAKI, S., OSAKI, T., HIRASHIMA, N., & TAKASHIMA, Y., 1983. The effect of organic matter and colloidal particles on the determination of chromium(VI) in natural waters. *Talanta*, **30**, 523.

PASCAL, P., 1968. *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome VIII (1er fascicule: Carbone), Masson (editors), Paris, 1044pp.

PRANGE, A., & KREMLING, K., 1985. Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Marine Chemistry*, **16** : 259 - 274.

SCHLEMMER, G., & WELZ, B., 1986. *Spectrochim. Acta*, **41B**, 1157.

SCHWARZ, K. & MERTZ, W., 1957. *Arch. Biochem. Biophys.*, **72** : 292.

SHAN, X.-Q., & NI, Z.-M., 1981. *Acta Chim. Sin.*, **31**, 575.

SHAN, X.-Q., NI, Z.-M., & ZHANG LI, 1983. *Anal. Chim. Acta*, **151**, 179.

SHAN, X.-Q., NI, Z.-M., & ZHANG LI, *Talanta*, 1984, **31**, 150.

SHIMUZU, T., ICHIKAWA, K., IZAWA, M. & SHIJO, Y., 1989. Graphite furnace AAS determination of vanadium in natural waters after préconcentration with mini-column chelating resin. *Bunseki Kagaku*, **38** : 201 - 203.

SHITTASHIMA & TSUBOTA, 1990.

SHREEDHARA MUTHY, R. S., & RYAN D. E., 1983. Determination of arsenic, molybdenum, uranium, and vanadium in seawater by neutron activation analysis after preconcentration by colloid flotation. *Anal. Chem.*, **55** : 682 - 684.

SILLEN, L. G., & MARTELL, A.E., 19 *Stability Constants of Metal-Ion complexes*, Supplement n°1, Special Publication n°25. The Chemical Society, London, 865.

SPERLING, M., YIN, X., & WELZ, B., 1992. Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic adsorption spectrometry. *Analyst*, **117**, 629.

SUGIMOTO, F., MAEDA, Y. & AZUMI, T., 1988. Separation analysis of trace amount of chromium in sea and river waters by using GFAAS method. *Association marine*, **4** : 20 - 27.

VAN DEN BERG, C.M.G., KHAN, S.H., DALY, P.J., RILEY, J.P. & TURNER, D.R., 1991. An electrochemical study of Ni, Sb, Se, Sn, U and V in the estuary of the Tamar. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **33** : 309 - 322.

VAN DER SLOOT, H. A., HOEDE, D., WIJKSTRA, J., DUINKER, J. C. & NOLTING, R. F., 1985. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Sheldt and Rhine estuaries and the southern Bight (North Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **21** : 633 - 651.

VAN DER WEIJDEN, C., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J., VAN DER SLOOT, H.A., HOEDE, D. & WOITTIEZ, R.W., 1990. Profiles of the redox - sensitive trace elements As, Sb, V, Mo, and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Marine Chemistry*, **31** : 171 - 186.

VEGA, M., & VAN DER BERG, C. M. G., 1994. Determination of vanadium in seawater by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **293** : 19 - 28.

VEILLON, C., GUTHRIE, B. E., AND WOLF, W. R., 1980. Retention of chromium by graphite furnace tubes. *Anal. Chem.*, **52**, 457.

WEIBUST, G., LANGMYHR, F.J., THOMASSEN, Y., 1981. *Anal. Chim. Acta*, **128**, 23.

WEISEL, C.P., DUCE, R.A., ET FASCHING, J.L., 1984. Determination of aluminium, lead, and vanadium in North Atlantic seawater after coprecipitation with ferric hydroxide. *Anal. Chem.*, **56** : 1050 - 1052.

WELLS, A.F., 1962. *Structural Inorganic Chemistry (third edition)*, Clarendon Press, Oxford, 1055pp.

YEATS, P. A., 1992. The distribution of dissolved vanadium in eastern canadian coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **34** : 85 - 93.

ZATKA, V. J. 1978. Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic adsorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **50**, 538.

ZHANG, H.F., HOLZBECHER, J. & RYAN, D.E., 1983. Preconcentration and speciation of chromium in waters by coprecipitation with lead salts and neutron activation - γ - Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **149** : 385 - 388.

CHAPITRE 3

<p>CHAPITRE III: INFLUENCE DU REJET SUR LES EAUX COTIERES DE LA FLANDRE : SUIVI DES METAUX-TRACES DANS LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE.</p>
--

I. METHODOLOGIE	p 81
I. A. SITES ET CAMPAGNES DE PRELEVEMENT	p 81
I. B. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES	p 84
II. LES METAUX DANS LES EAUX COTIERES	p 84
II. A. LA MATIERE EN SUSPENSION	p 85
II. B. ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE	p 86
II. C. ENRICHISSEMENT ET NORMALISATION DE LA PHASE PARTICULAIRE	p 94
II. D. LA PHASE DISSOUTE	p 102
III. ETUDE DE LA DISPERSION DU REJET PAR SIMULATION	p 106
III. A. PRINCIPE DE LA MODELISATION DES COURANTS MARINS	p 106
III. B. DONNEES DE LA SIMULATION	p 107
BIBLIOGRAPHIE	p 116

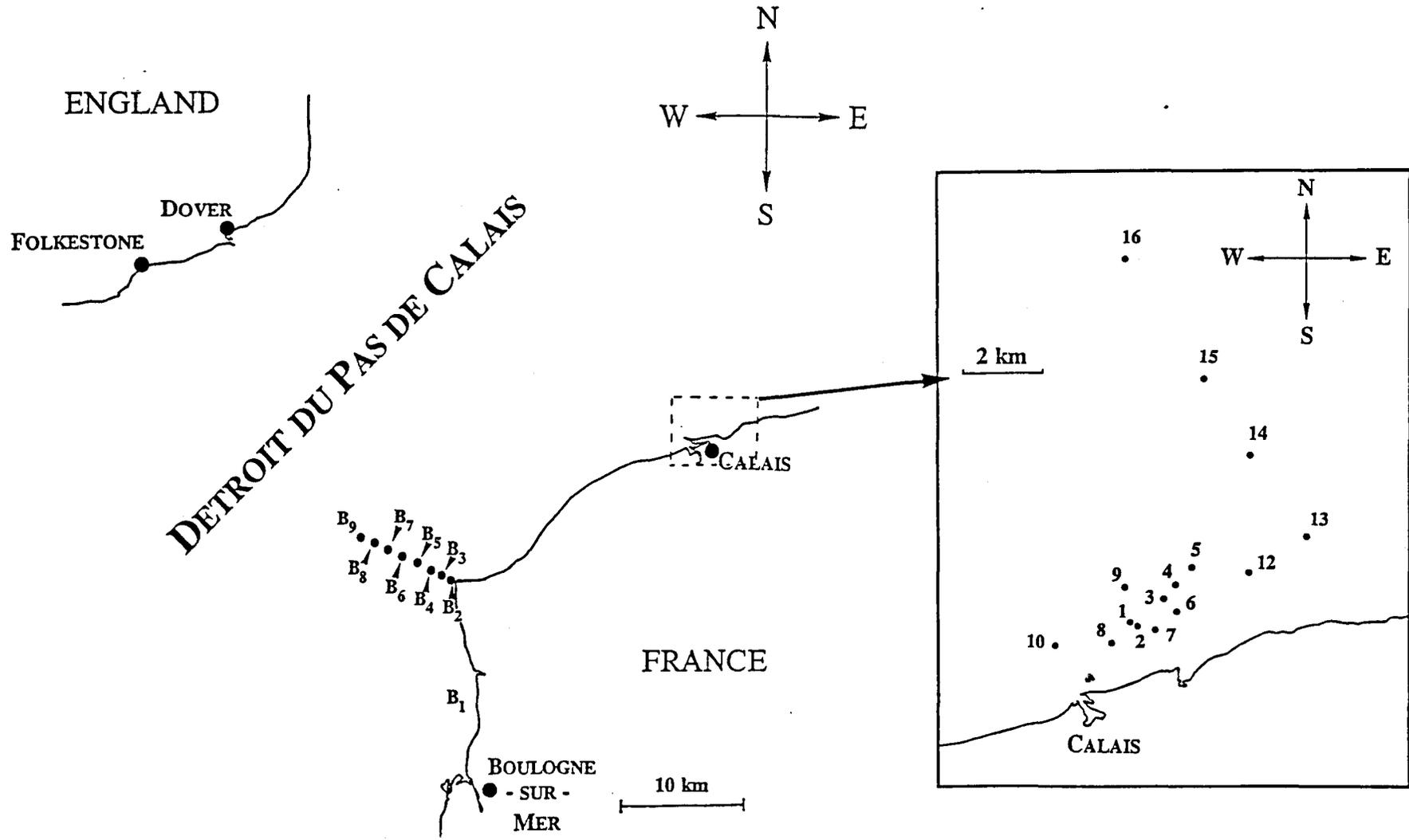
CHAPITRE III: INFLUENCE DU REJET SUR LES EAUX COTIERES DE LA FLANDRE : SUIVI DES METAUX-TRACES DANS LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE.

I. METHODOLOGIE

I. A. SITES ET CAMPAGNES DE PRELEVEMENT.

10 campagnes de prélèvement ont été réalisées sur le navire CNRS "SEPIA 2" entre Septembre 1991 et Novembre 1993. Neuf d'entre elles ont été effectuées (carte III.-1) en partie dans la rade de Calais autour de l'émissaire de *TIOXIDE* (points numérotés de 1 à 12), en partie suivant une radiale côte - large allant du phare de Walde au banc du Out Ruytingen (points numérotés de 13 à 16). Ces campagnes sont appelées dans le texte T et chronologiquement numérotées de 100 à 190. La dernière campagne (B 100) est relative à une radiale longue de 3 milles réalisée perpendiculairement à la côte française au niveau du Cap Gris-Nez afin de disposer éventuellement d'une référence sur la qualité des eaux venant de la Manche et pénétrant dans la mer du Nord. Le tableau III.-1 résume les conditions hydrodynamiques rencontrées lors de ces campagnes.

CARTE III.-1: POINTS DE PRELEVEMENT DE LA ZONE DE CALAIS ET DU CAP GRIS-NEZ.



TABIEAU III-1: CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES RENCONTREES LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT

Campagne	Date	M.E.S. mg/l	Vent		Coéfficient de marée
			m / s	direction	
B 100	08-mar-93	30.3	5	ESE	114
T 100	12-sep-91	58.7	6	E - NE	91
T 110	07-oct-91	-	2 - 4	S - SE	97
T 120	21-fev-92	133.6	4	W- SW	109
T140	09-sep-92	24.5	4 - 5	S	60
T 150	9 Fev. 93	93.3	2 - 3	SE	115
T160	10-mar-93	149.0	1 - 2	S	119
T170	12-mai-93	34.8	4	W - NW	54
T180	06-jul-93	59.2	2 - 3	W - NW	85
T 190	19-nov-93	65.1	4	E - ENE	65

I. B. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES.

Les prélèvements d'eau ont toujours été réalisés dans des conditions de courant de flot, soit pendant un laps de temps allant de 2 heures avant la pleine mer à 2 heures après (ce temps correspondant approximativement à la durée du rejet de l'émissaire).

Les techniques d'échantillonnage et d'analyse propres au savoir-faire du laboratoire ont été utilisées:

*les prélèvements sont effectués à l'aide d'un tuyau en Téflon relié à une pompe volumétrique à corps Téflon au préalable nettoyés en milieu acide afin d'éviter toute contamination.

*la matière en suspension (M.E.S.) est déterminée en filtrant un litre d'eau de mer brute sur filtre 0.45 μ m. Les filtrations sont réalisées sous hotte à flux laminaire immédiatement après prélèvement à l'aide d'un porte-filtre muni d'une membrane Nucléopore de porosité 0.45 μ m préalablement pesée.

*les échantillons de matière particulaire sont minéralisés en milieu acide par micro-ondes en bombe Téflon.

*tous les éléments sont dosés par spectrométrie d'émission atomique (I.C.P.-A.E.S.), à l'exception du chrome dissous pour lequel l'analyse est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman. Les protocoles précis d'analyse sont fournis en annexe.

II. LES METAUX DANS LES EAUX COTIERES

Nous disposons d'un échantillon statistique de 71 observations et 8 variables (soit la M.E.S. et les 7 métaux analysés: V, Ti, Cr, Fe, Al, Mn, Ca). L'intérêt du suivi du Sc n'ayant été décelé qu'au cours de notre travail, seules les 47 dernières observations ont été enrichies par l'étude de cette nouvelle variable. Le code utilisé dans la suite du texte pour identifier chaque observation consiste à prendre comme chiffre(s) le numéro du site d'échantillonnage

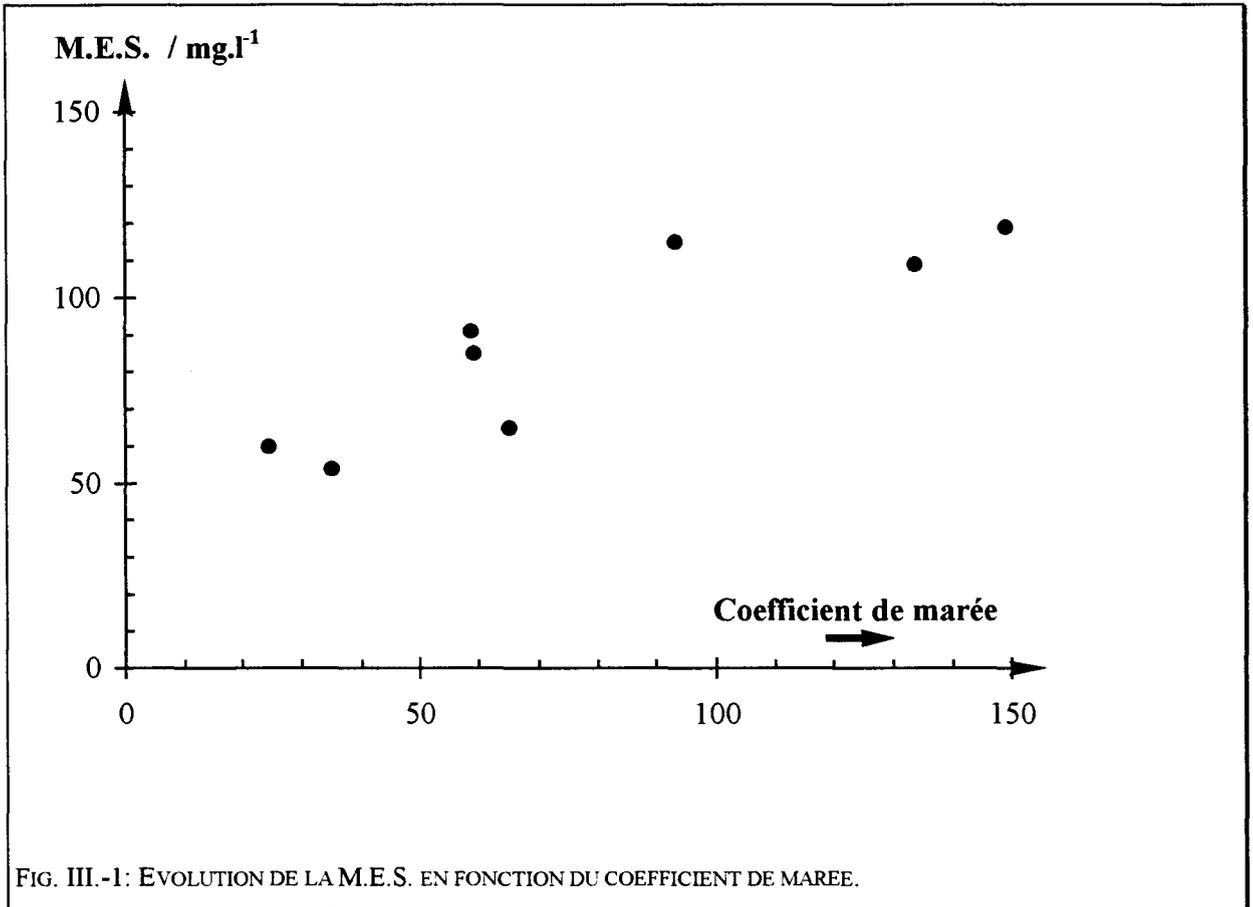
(avec éventuellement la lettre S ou F pour préciser si le prélèvement a été effectué en surface ou en fond) suivi(s) de la lettre T et du nombre caractérisant la campagne.

II. A. LA MATIERE EN SUSPENSION.

Les données bibliographiques faisant référence restent rares: *Eisma et Kalf (1979)* trouvent en moyenne entre 0.9 et 11 mg.l⁻¹ de M.E.S. (Matières En Suspension) dans le bassin sud de la Mer du Nord, valeurs qui se trouvent confirmées par celles de *Van Alfen (1990)* à partir d'échantillons prélevés au large des côtes de la Belgique (entre 3.4 et 10.6 mg.l⁻¹). Plus près des côtes françaises, *Eisma (1981)* trouve entre 10 et 50 mg.l⁻¹ de M.E.S., et récemment, *Douez et coll.(1993 a)* donnent des valeurs comprises entre 5 et 25 mg.l⁻¹ dans le détroit du Pas de Calais et observent un gradient prononcé entre la côte et le large: les teneurs les plus élevées sont trouvées côté français où la matière en suspension est composée d'environ 25% d'alumino-silicates et se trouve particulièrement enrichie en phase carbonatée (41%) par suite de l'érosion littorale.

Nous retrouvons cet ordre de grandeur de la M.E.S. pour la campagne B100 (Détroit du Pas de Calais, 30 mg.l⁻¹ en moyenne), ainsi que pour les points de prélèvement des campagnes TIOX les plus éloignés de la côte (valeur moyenne :16.7 mg.l⁻¹, écart-type: 15 mg.l⁻¹).

Les teneurs moyennes en M.E.S. des campagnes TIOX sont par contre beaucoup plus élevées (jusqu'à 300 mg.l⁻¹) en raison principalement de la proximité de la côte: les courants de marée provoquent en effet dans les zones côtières une érosion plus forte du fond et entraînent une remise en suspension des sédiments dans la colonne d'eau. Ce matériel peut alors déterminer de façon significative la composition de la M.E.S. (*Salomons et Forstner, 1984*). Au vu des différentes campagnes, nous observons parmi les paramètres qui influencent habituellement l'état de la mer — vitesse et/ou direction du vent, coefficient de marée — que ce dernier paramètre est un des facteurs prépondérants de la teneur en M.E.S.: en effet, aux coefficients de marée les plus élevés (campagnes T120, 150 et 160) correspondent les teneurs moyennes de M.E.S. les plus importantes (respectivement 133, 94 et 115 mg.l⁻¹) alors qu'inversement la plus faible teneur (24 mg.l⁻¹) se trouve associée au plus petit coefficient (60 pour la campagne T140) (Fig. III.-1).



II.-B. ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE

Pour une bonne compréhension de ce chapitre, nous précisons que nous considérons comme phase particulaire celle récupérée par filtration $0.45 \mu\text{m}$ et résultant donc d'une précipitation (ou d'une floculation). Les colloïdes qui appartiennent thermodynamiquement à la phase solide seront associés à la phase dissoute tant qu'ils n'ont pas floculé.

Les résultats bruts de l'analyse de la phase particulaire sont rassemblés dans le tableau III. -2. La première ligne de ce tableau (échantillon B) représente la moyenne des résultats obtenus à partir de la campagne B100 réalisée au niveau du cap Gris-Nez. Ces valeurs peuvent servir, dans une première lecture du tableau, de reflet de la qualité de la phase particulaire entrant dans la mer du Nord avant son contact avec le rejet. Dans ce tableau, les concentrations des éléments abondants à l'état naturel (Fe, Al et Ca) sont exprimées en mg.g^{-1} de M.E.S., celles de Ti, V, Cr, Sc et Mn en $\mu\text{g.g}^{-1}$ de M.E.S. . Elles doivent dépendre en particulier:

*pour chaque métal, des concentrations initiales respectives dans le milieu naturel et dans le rejet;

* de sa capacité à précipiter ou s'adsorber sur les différents substrats lorsqu'il passe du rejet (milieu acide et réducteur) au milieu naturel (oxique, pH voisin de 8);

* de la proximité du site d'échantillonnage par rapport au rejet.

En d'autres termes et très schématiquement, chacun des éléments étudiés devrait — à l'exception du calcium — se retrouver dans la phase particulaire à des teneurs d'autant plus importantes que (i) l'échantillon prélevé aura subi une influence forte du rejet et que (ii) sa concentration initiale dans le rejet sera élevée.

Une observation attentive des résultats, toutes campagnes confondues, (tableau III.-2), montre que les concentrations des métaux dans la M.E.S. évoluent différemment d'un métal à l'autre: exception faite des échantillons 12 et 15 de la campagne T170 où les concentrations des métaux sont très faibles en raison d'un fort bloom planctonique, les valeurs minimales et maximales des concentrations varient d'un facteur évoluant de 3 à 50 suivant le métal.

L'évolution la plus faible (facteur 3: de 14.5 à 49.5 mg.g⁻¹) concerne l'aluminium. L'explication tient à ce que cet élément est, parmi les métaux étudiés, l'un des plus abondants dans le milieu naturel (avec le calcium), tout en ayant une concentration faible dans le rejet. La concentration de l'aluminium dans la M.E.S. est donc peu susceptible d'être perturbée par le rejet. Si nous remarquons qu'il existe déjà une variation de concentration de l'aluminium d'un facteur 2 sur les 3 seuls échantillons prélevés au point 16 — site le plus éloigné du rejet — le facteur 3 trouvé sur l'ensemble des échantillons semble devoir être imputé plus à la variabilité de l'échantillonnage qu'à une éventuelle influence du rejet. Cette conclusion constitue un premier argument pour justifier la normalisation que nous ferons ultérieurement des différents métaux à l'aluminium.

Pour le calcium et le manganèse les évolutions de concentration restent encore faibles (environ un facteur 5). Dans le cas du calcium, elle se trouve justifiée (comme pour l'aluminium) par l'abondance de cet élément dans les eaux côtières en provenance du cap Gris-Nez (113 mg Ca.g⁻¹ M.E.S.). Le manganèse par contre est beaucoup moins abondant à

l'état naturel ($0.37 \text{ mg. Mn.g}^{-1}$ M.E.S. pour les particules transitant par le détroit du Pas de Calais). Sa concentration dans la M.E.S. devrait donc être beaucoup plus influencée par le rejet, à l'image par exemple du titane (facteur proche de 20 bien qu'il soit plus abondant à l'état naturel). Cela nous amène à conclure que le manganèse en provenance du rejet ne se retrouve que très partiellement dans la phase particulaire.

ECH. I	$\mu\text{g. g}^{-1}$ v	mg. g^{-1} Ti	mg. g^{-1} Fe	$\mu\text{g. g}^{-1}$ Cr	mg. g^{-1} Al	mg. g^{-1} Ca	$\mu\text{g. g}^{-1}$ Mn	mg. l^{-1} MES
B	90.10	2.25	18.40	63.70	31.70	113.40	368.00	30.30
1 T100	240.00	4.02	26.70	140.00	34.60	145.00	368.00	32.95
2 T100	160.00	3.65	28.20	130.00	41.40	167.00	750.00	45.72
4 T100	200.00	4.22	29.40	140.00	42.40	160.00	810.00	78.96
5 T100	180.00	3.54	26.60	140.00	38.40	140.00	750.00	59.54
7 T100	180.00	3.57	26.50	130.00	38.30	156.00	750.00	19.82
8 T100	200.00	3.88	28.30	130.00	36.60	111.00	720.00	77.46
10 T100	190.00	3.90	29.10	130.00	41.60	155.00	850.00	68.31
11 T100	240.00	4.32	29.60	160.00	39.60	161.00	800.00	33.72
12 T100	190.00	3.98	31.30	120.00	39.10	132.00	840.00	143.33
3 T100	180.00	3.98	26.70	130.00	44.30	142.00	700.00	-
6 T100	210.00	3.94	28.60	140.00	38.30	149.00	760.00	-
2 T110	266.00	3.92	27.30	174.00	35.40	144.00	473.00	-
3 T110	176.00	3.07	21.00	115.00	29.50	137.00	431.00	-
6 T110	255.00	3.93	27.50	175.00	37.00	146.00	530.00	-
2S T110	390.00	4.72	29.20	228.00	32.10	136.00	378.00	25.20
1F T120	188.00	3.18	22.87	108.00	31.80	155.00	362.00	274.00
1S T120	163.00	2.82	20.73	98.00	26.80	126.00	321.00	92.90
2F T120	208.00	3.34	23.20	112.00	34.80	160.00	369.00	64.80
2S T120	197.00	3.24	23.75	114.00	31.70	166.00	377.00	23.80
6 T120	191.00	3.01	23.58	110.00	31.50	148.00	379.00	545.00
7 T120	124.00	2.33	18.38	76.00	28.60	140.00	294.00	73.00
8 T120	108.00	2.33	17.36	76.00	26.60	158.00	325.00	42.30
10 T120	105.00	2.25	17.24	70.00	27.00	145.00	328.00	28.40
12 T120	103.00	2.27	16.33	58.00	22.40	132.00	316.00	58.00
2F T140	172.00	2.68	16.60	106.00	22.40	136.00	294.00	58.70
2S T140	157.00	2.15	14.20	91.00	18.20	105.00	265.00	52.42
5 T140	138.00	2.42	17.80	86.00	27.30	160.00	415.00	17.77
6 T140	208.00	3.11	20.40	116.00	27.50	161.00	434.00	42.62
13 T140	200.00	2.80	19.40	109.00	25.60	144.00	448.00	37.27
14 T140	78.00	1.77	15.10	67.00	25.70	146.00	431.00	7.82
15 T140	52.00	1.40	11.90	55.00	22.00	101.00	363.00	4.35
16 T140	38.00	1.05	8.06	71.00	14.90	59.00	248.00	2.65
8 T150	203.00	3.86	23.40	120.00	49.20	220.00	421.00	45.13
2S T150	479.00	7.56	15.20	213.00	24.00	131.00	257.00	72.80
2 T150	145.00	3.03	16.60	85.00	24.30	148.00	294.00	178.10
4 T150	303.00	4.73	16.00	150.00	24.30	139.00	268.00	48.66
12 T150	151.00	3.13	20.10	93.00	31.40	175.00	363.00	375.48
14 T150	63.00	1.81	10.80	42.00	18.30	137.00	252.00	47.30
16 T150	65.00	1.93	14.60	44.00	29.00	164.00	338.00	15.39
11 T160	84.00	1.98	16.70	54.00	26.10	102.00	377.00	74.81
10 T160	111.00	2.45	19.10	79.00	34.40	123.00	401.00	34.91
8 T160	131.00	2.83	22.90	85.00	41.00	139.00	474.00	61.06
1 T160	136.00	2.93	24.50	91.00	42.90	142.00	471.00	203.94
2 T160	117.00	2.55	21.50	80.00	35.80	117.00	480.00	80.94
2F T160	526.00	5.46	27.80	223.00	40.50	61.00	273.00	364.12
3 T160	106.00	2.45	20.30	68.00	35.20	125.00	414.00	261.07
4 T160	110.00	2.60	20.80	67.00	36.40	128.00	430.00	231.04
6 T160	109.00	2.46	20.10	74.00	34.90	135.00	393.00	141.84
7 T160	108.00	2.51	20.10	70.00	36.10	127.00	412.00	216.45
12 T160	116.00	2.61	21.60	72.00	39.00	130.00	434.00	201.34
15 T160	69.00	1.83	14.20	43.00	28.80	135.00	300.00	31.22
8 T170	113.00	1.94	11.90	70.00	17.60	68.00	276.00	29.21
2S T170	75.00	1.43	7.20	45.00	10.80	46.00	160.00	34.10
6 T170	433.00	7.43	24.00	202.00	24.30	72.00	239.00	81.10
12 T170	24.00	0.54	3.17	31.00	5.20	28.00	68.00	31.49
15 T170	25.00	0.53	3.90	29.00	7.50	22.70	82.00	3.32
8 T180	192.00	4.01	23.70	122.00	37.50	125.00	609.00	123.44
6 T180	1450.00	16.20	36.40	627.00	48.50	64.00	282.00	63.20
7 T180	2000.00	20.40	50.40	716.00	36.20	78.00	227.00	38.72
12 T180	158.00	3.62	22.40	102.00	36.20	125.00	597.00	72.06
13 T180	56.00	1.36	8.31	47.00	14.50	55.00	271.00	5.63
8 T190	115.00	2.30	17.00	70.00	27.90	85.00	328.00	25.00
2 T190	404.00	4.79	23.30	262.00	38.60	108.00	390.00	24.17
6 T190	297.00	4.17	24.20	167.00	40.20	98.00	333.00	83.81
4 T190	135.00	2.70	21.80	88.00	36.00	104.00	418.00	113.45
7 T190	1530.00	15.00	15.30	640.00	30.60	70.00	181.00	21.59
12 T190	140.00	2.78	23.70	92.00	39.50	102.00	438.00	146.53
13 T190	97.00	1.94	15.30	96.00	26.60	80.00	297.00	33.74
15 T190	84.00	2.04	16.70	92.00	29.20	105.00	337.00	23.25
16 T190	69.00	1.87	14.90	83.00	27.70	92.00	304.00	15.49

TABLEAU III-2: RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE DE LA PHASE PARTICULAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES TIOX.

Les concentrations des autres éléments évoluent plus nettement d'un échantillon à l'autre: nous trouvons un facteur 7 pour le fer (de 7.20 mg.g^{-1} à 50.4 mg.g^{-1}) aussi abondant que l'aluminium à l'état naturel (Fe/Al voisin de 0.5) mais plus concentré dans le rejet (Fe/Al voisin de 5), des facteurs proches de 20 pour Ti (de 0.1 mg.g^{-1} à 20.4 mg.g^{-1}), Cr (de $42 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ à $716 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) Sc (de $2.0 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ à $45.8 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$) ou de 50 pour V (de $38 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ à $2000 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$). Tous ces facteurs élevés traduisent évidemment une influence plus ou moins grande du rejet sur la qualité de la phase particulaire.

Une étude complémentaire des résultats (tableau III.-2) nous a permis d'apprécier l'évolution des concentrations des métaux dans la M.E.S. en fonction du site. Pour les campagnes (T140, 150, 160, 170 et 190) où nous disposons d'un maximum d'informations tant près du rejet (sites 1 à 12) qu'au large (sites 14 à 16), il apparaît clairement que:

* au voisinage du rejet, les concentrations des métaux dans la phase particulaire sont évidemment plus importantes que dans les eaux en amont (détroit du Pas de Calais, échantillon B). D'autre part, certains échantillons apparaissent particulièrement enrichis en V, Ti et Cr, même à plus de 600 mètres du point de rejet (site 6), traduisant ainsi une mauvaise homogénéisation de la masse d'eau en raison des conditions hydrodynamiques (écoulement généralement laminaire des masses d'eaux côtières).

* à l'inverse, les échantillons prélevés plus au large, déjà caractérisés par une M.E.S. faible, ont aussi des concentrations faibles de métaux dans la M.E.S. Ce résultat est évidemment conforme à l'habituel gradient côte-large observé au voisinage de toute zone côtière à forte activité anthropique. La qualité de la phase particulaire apparaît peu affectée par le rejet sur les sites 16, 15 et 14 du moins pour les conditions météorologiques rencontrées lors des prélèvements (tableau III-1). Le panache lié au rejet reste donc confiné dans un espace d'une largeur inférieure à 3 kilomètres par rapport au trait de côte. Ce résultat se trouvera confirmé par une étude de simulation du déplacement des masses d'eaux faite plus loin dans ce chapitre.

Cette grande dispersion des valeurs des concentrations se traduit évidemment par des écarts-types importants, parfois supérieurs aux moyennes elles-mêmes (tableau III.-3). Dans ce tableau, nos résultats (étendue des concentrations trouvées, moyenne arithmétique, écart-type) ont été comparés avec ceux de *Dehairs et Baeyens(1989)*, *Baeyens et coll.(1987)*, et *Nolting et Eima (1988)* obtenus sur des sites voisins et soumis aussi à des influences anthropiques.

Compte tenu du gradient côte-large observé précédemment, cette comparaison doit être faite avec prudence puisque les prélèvements effectués par ces différents auteurs sont plus éloignés de la côte que les nôtres. Nous constatons cependant que si pour Al, Ca, Mn et à la limite Fe l'ordre de grandeur des concentrations moyennes est semblable, la matière particulaire apparaît globalement dans nos échantillons plus riche en Ti, V et Cr.

Zones	V($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Ti(mg.g^{-1})	Fe(mg.g^{-1})	Cr($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Al(mg.g^{-1})	Ca(mg.g^{-1})	Mn(mg.g^{-1})
Manche	-	-	6.2 - 7.8	-	9.7 - 13.3	>100	208 - 300
Côtes Belges	50 - 200	-	6 - 19	-	7 - 22	-	158 - 488
Côtes Anglaises	-	3.7	-	-	-	-	-
Côtes Allemandes	-	-	-	63.2 \pm 23.9	-	-	-
Skagerrak	-	2	9.8	20 - 80	-	-	2.75
Nord de la Mer du Nord	-	2	2 - 2.29	20 - 80	5 - 7.5	>1	39 - 61
Sud de la Mer du Nord	50 - 200	<2	9.5 - 14.2	20 - 80	8.4 - 13.6	>1	39 - 61
<i>Calais</i>	<i>21 - 2000</i>	<i>0.53 - 20.4</i>	<i>3.17 - 50.4</i>	<i>29 - 716</i>	<i>5.2 - 49.2</i>	<i>22.7 - 220</i>	<i>68 - 850</i>
<i>moyenne</i>	<i>230</i>	<i>3.62</i>	<i>20.7</i>	<i>128</i>	<i>31.1</i>	<i>123</i>	<i>410</i>
<i>écart type</i>	<i>322</i>	<i>3.17</i>	<i>7.45</i>	<i>123</i>	<i>9.1</i>	<i>37.1</i>	<i>177</i>

TABLEAU III-3: COMPARAISON DE NOS RESULTATS (POUR LA PHASE PARTICULAIRE) AVEC CEUX DE LA BIBLIOGRAPHIE (DEHAIRS, 1989; BAEYENS, 1987 ET LORING, 1988).

Cette dispersion des valeurs nous a conduits à distinguer 2 séries de prélèvements aux concentrations en métaux très opposées: dans la première série (R) nous avons regroupé des prélèvements ayant une empreinte assez forte du rejet, soit parce que le pH de l'échantillon prélevé est encore inférieur de 0.5, voire 1 unité, au pH du milieu ambiant, soit parce que la concentration trouvée en Scandium (Sc) y est relativement élevée: cet élément, comme nous le verrons plus loin, est à la fois peu abondant dans le milieu naturel ($Sc/Al = 0.0002$ dans les shales) et se trouve relativement concentré dans le rejet ($Sc/Al = 0.0041$) et pouvait donc éventuellement servir de traceur). A l'opposé sont rassemblés dans la seconde série (L) les prélèvements à priori les moins influencés par le rejet par suite de l'éloignement du site d'échantillonnage (sites 14,15,16) et d'une concentration en Sc très faible. Nous avons pris le même nombre de prélèvements dans les 2 séries afin d'étudier l'évolution des corrélations significatives au seuil de 5%. Les observations faites précédemment avec l'évolution des concentrations des métaux vont se trouver précisées:

* dans les échantillons de la série R (tableau III.-4), des corrélations très significatives existent entre V, Ti, Cr, et Sc. Ces 4 éléments, placés dans les mêmes conditions de variation de pH, précipitent donc rapidement. Il n'en est pas de même avec le fer ou l'aluminium qui n'apparaissent pas corrélés, d'une part parce que Al est peu présent dans le rejet, d'autre part parce que les précipitations de ces éléments transitent par la formation plus ou moins importante de colloïdes qui ne sont pas piégés lors de la filtration (les échantillons 7 T190 et 2S T150 présentent à cet égard des concentrations en fer particulaire très faibles en regard des concentrations en métaux traces).

Stations:	2 T190	6 T180						
	7 T190	6 T170						
	6 T190	2F T160						
	7 T180	2S T150						
Valeurs moyennes et écarts types:								
V= 890 µg/g	$\sigma = 660 \mu\text{g/g}$	Al=35.4 mg/g $\sigma = 8.5 \text{ mg/g}$						
Ti= 10.1 mg/g	$\sigma = 6.1 \text{ mg/g}$	Sc=23.2 µg/g $\sigma = 14.7 \mu\text{g/g}$						
Fe=27.1 mg/g	$\sigma = 11.6 \text{ mg/g}$	Mn=273 µg/g $\sigma = 65 \mu\text{g/g}$						
Cr=381 µg/g	$\sigma = 235 \mu\text{g/g}$	Ca= 85 mg/g $\sigma = 25 \text{ mg/g}$						
MES= 94 mg/l	$\sigma = 112 \text{ mg/l}$							
Matrice de corrélation (avec sélection des coefficients compris entre 0.670 et 1.000)								
	V	Ti	Fe	Cr	Ca	Sc	Mn	MES
V	-							
Ti	0.984	-						
Fe	-	-	-					
Cr	0.985	0.965	-	-				
Ca	-	-	-	-	-			
Sc	0.950	0.903	-	0.972	-	-		
Mn	-	-	-	-	-	-	-	
MES	-	-	-	-	-	-	-	-

TABEAU III.-4: VALEURS MOYENNES, ECARTS TYPES ET MATRICE DE CORRELATION POUR LES POINTS CONTAMINES PAR LES EAUX DE REJET.

Stations:	16 T190	14 T150						
	13 T180	16 T150						
	15 T170	15 T140						
	15 T160	16 T140						
Valeurs moyennes et écarts types:								
V= 54.6 µg/g	$\sigma = 15.8 \mu\text{g/g}$	Al=20.3 mg/g $\sigma = 7.9 \text{ mg/g}$						
Ti= 1.47 mg/g	$\sigma = 1.49 \text{ mg/g}$	Sc=3.51 µg/g $\sigma = 1.25 \mu\text{g/g}$						
Fe=10.8 mg/g	$\sigma = 3.9 \text{ mg/g}$	Mn=270 µg/g $\sigma = 65 \mu\text{g/g}$						
Cr=51.8 µg/g	$\sigma = 17.4 \mu\text{g/g}$	Ca= 85 mg/g $\sigma = 25 \text{ mg/g}$						
MES= 16 mg/g	$\sigma = 16.0 \text{ mg/g}$							
Matrice de corrélation (avec sélection des coefficients compris entre 0.670 et 1.000)								
	V	Ti	Fe	Cr	Ca	Sc	Mn	MES
V	-							
Ti	0.980	-						
Fe	0.909	0.932	-					
Cr	-	-	-	-				
Ca	0.867	0.889	0.988	-	-			
Sc	0.799	0.881	0.832	-	0.824	-		
Mn	0.850	0.815	0.899	-	0.873	-	-	
MES	0.754	0.775	0.840	-	0.804	0.688	0.685	-

TABEAU III.-5: VALEURS MOYENNES, ECARTS TYPES ET MATRICE DE CORRELATION POUR LES POINTS NON CONTAMINES PAR LES EAUX DE REJET.

Le manganèse apparaît anti-corrélé au titane et au vanadium (au seuil de 10%). Sans être aussi significatives, des anti-corrélations existent entre Mn et Cr (-0.517) ou Sc (-0.563). Les échantillons les plus concentrés en métaux-traces (2S T150 et 7 T190) ont en effet des concentrations faibles en manganèse, inférieures à celle trouvée dans la phase particulaire en amont du rejet (échantillon B): il faut donc admettre que non seulement, comme nous l'avions déjà signalée, la précipitation de Mn n'a pas lieu ou est très lente, mais encore qu'une partie du Mn particulaire présent initialement dans les particules de carbonates (*Wartel et coll., 1990 et 1991*) repasse en solution par suite d'une destruction en surface du carbonate naturel au contact du rejet acide. Cette conclusion se trouve confirmée par les anti-corrélations de Ca avec V, Cr et Ti (bien que celles-ci ne soient pas significatives au seuil de 5%).

* Dans l'autre série de mesures (L, tableau III.-4), les corrélations sont plus nombreuses et souvent plus fortes: cela signifie que toutes ces particules présentent de grandes similitudes de composition et qu'elles sont plus typées. Ca et Mn sont à présent corrélés (il y a donc probablement présence d'une phase carbonatée) et le rapport Fe / Al est égal à 0.53 (une valeur comprise entre 0.50 et 0.60 caractérise généralement la fraction alumino-silicate détritique de la phase particulaire). La comparaison de la composition moyenne de ces particules avec celle des particules recueillies dans le détroit du Pas de Calais (campagne B 100) montre que les qualités sont identiques et que seul un facteur de dilution intervient. Ces particules (série L) peuvent donc bien être considérées comme étant "naturelles", donc non perturbées par le rejet (ou très peu).

En conclusion, il apparaît :

*qu'à plus de 3 kms des côtes, la phase particulaire n'est pas ou très peu influencée par le rejet. Les prélèvements faits dans cette zone pourront donc servir de référence pour permettre le calcul des enrichissements à proximité du rejet.

*qu'à proximité du rejet les concentrations de V, Cr et Ti sont beaucoup plus élevées, témoignant d'une précipitation rapide de ces éléments. Elles pourraient servir de traceur pour le panache qui s'homogénéise lentement avec les eaux côtières (les enrichissements les plus notables sont aux points de prélèvement 2, 6, 7 ou 13 selon les campagnes et les conditions hydrodynamiques).

* que le rejet affecte peu la qualité de la phase particulaire en ce qui concerne l'aluminium (plus abondant à l'état naturel que dans le rejet) et le manganèse (faible cinétique de précipitation).

II.-C. ENRICHISSEMENT ET NORMALISATION DE LA PHASE PARTICULAIRE

Afin de mettre en évidence une évolution dans la composition des différentes particules, on trouve souvent dans la bibliographie pour un métal le calcul de son facteur d'enrichissement $F = (X - X_{ref}) / X_{ref}$ où X est la concentration du métal dans la particule analysée et X_{ref} celle dans une phase particulaire de référence. Ce facteur n'apparaît pas adapté à notre problème: non seulement la quantité de M.E.S. varie beaucoup entre côte et large, mais aussi sa qualité, la proportion de matière organique particulaire tendant à s'accroître quand on s'éloigne de la côte (*Kersten et coll., 1988*).

Pour pallier cet inconvénient et dégager une interprétation correcte de nos analyses, nous avons rapporté les teneurs mesurées à celles d'éléments constitutifs de la fraction alumino-silicatée de la M.E.S.. Cette méthode, connue sous le nom de normalisation, prend en compte non plus les teneurs totales X , mais les rapports X / M où M est la teneur d'un élément pris comme référence. Elle permet de comparer entre-elles des teneurs en métaux-traces dans différents échantillons à condition qu'il n'y ait pas apport anthropique du métal de référence dans la zone étudiée. Cet élément, supposé être un marqueur conservatif de la phase détritique "naturelle", doit être fortement associé à la maille argileuse pour être peu sensible aux variations physico-chimiques du milieu et si possible en concentration importante. Al, Fe et quelquefois Sc (bien que celui-ci soit peu abondant dans les argiles) sont utilisés pour ces normalisations. Nous avons recherché parmi ces trois éléments celui dont l'impact sur le milieu serait le plus faible.

Il est clair que le scandium ne pouvait être choisi comme référence puisqu'il est relativement abondant dans le rejet. Par contre l'aluminium, dont la concentration vis à vis du fer est plus grande dans le matériel détritique et plus faible dans le rejet pouvait convenir dès l'instant où l'apport anthropique de cet élément restait petit en regard des quantités transportées naturellement par les courants côtiers. Or plusieurs arguments tendent à le confirmer:

* globalement, la quantité de M.E.S. due à la précipitation des métaux du rejet lors de son mélange avec les eaux côtières est faible en regard de la quantité de matières en suspension naturellement en transit dans ces eaux. En effet, compte tenu que nous avons pu mesurer qu'un ajout de 20 cm³ de rejet dans 1 litre d'eau de mer maintenu à pH 8 entraînait un précipité de 360 mg, les 8500 m³.jour⁻¹ de rejet occasionneraient donc un apport d'environ 4,7 kg.s⁻¹ de

matières précipitées durant les instants de rejet. D'autre part, nous avons calculé le flux entrant dans une "boîte" de largeur suffisante (1,7 km) pour contenir l'ensemble des points de prélèvements 1 à 12 proches du rejet. Ce flux est déterminé à partir des courants instantanés extraits d'une base de données de Ifremer (*Salomon, 1989*) et son calcul prend en considération la bathymétrie locale. Un débit moyen de $16900 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été trouvé. Si on admet que dans cette zone la teneur moyenne de M.E.S. est de $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (comme au niveau du détroit du Pas de Calais, échantillon B), il en résulterait un flux naturel de M.E.S. d'environ $510 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, soit 100 fois plus important que les apports liés au rejet. Même si cette comparaison suppose implicitement que le rejet s'homogénéise instantanément sur toute la largeur de la "boîte", ce qui n'est pas le cas, on peut imaginer que l'apport d'aluminium anthropique reste très faible.

* les tableaux III.-3 et III.-4 précédents montrent que le rapport Fe/Al est en moyenne de 0,77 pour les prélèvements influencés par le rejet, et de 0,53 pour les échantillons prélevés au large. Si on observe que ce rapport est initialement de 4,91 dans le rejet, l'augmentation du rapport Fe/Al s'explique avec un apport de 6% de Fe et d'Al anthropiques sur ces échantillons trouvés être les plus "marqués", ceci en supposant que les cinétiques de précipitation de l'aluminium et du fer sont voisines.

* une estimation de la proportion d'aluminium d'origines anthropique et naturelle dans le prélèvement le plus influencé par le rejet a été faite. Le critère de choix d'un tel prélèvement a été le pH (échantillon 2T190, pH = 6.31). Compte tenu de l'alcalinité habituelle de l'eau de mer ($2.3 \cdot 10^{-3}$ équivalent $\text{OH}^- \cdot \text{l}^{-1}$) et de son pH normal (pH # 8.1), on trouve alors que $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ H}^+ \cdot \text{l}^{-1}$ sont nécessaires pour amener le pH à la valeur mesurée (6.31). Ceci correspond approximativement à l'acidité apportée par 1 cm^3 de rejet (soit un facteur de dilution de 1000) et donc à un apport de 0.6 mg. d'Al. Par ailleurs, la M.E.S. moyenne de nos échantillons étant de $80 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ et la concentration moyenne en Al (campagne B100) de $31.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, la quantité d'Al apportée naturellement serait de $2.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. La proportion d'Al apporté par le rejet serait donc pour cet échantillon d'environ 20%, le pourcentage réel étant probablement inférieur puisque nous n'avons pas pris en compte les acidités de Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} ou (et) Fe^{3+} . Le même calcul effectué sur un échantillon un peu moins acide (pH = 6.7) donne moins de 10% comme proportion d'Al d'origine anthropique, pourcentage qui va diminuant lorsque le pH continue de croître. On peut donc considérer que pour l'ensemble de nos échantillons l'apport d'aluminium du rejet modifie peu la concentration naturelle de cet élément dans la phase particulaire et qu'il peut donc être choisi comme élément normalisateur.

Nous appellerons dans la suite de ce chapitre X/Al la teneur de l'élément X normalisée à l'aluminium. Ces valeurs (reportées en annexe, tableau A.-3) ont été utilisées pour calculer les facteurs d'enrichissement. Nous avons choisi comme rapport X/Al de référence une valeur propre à chaque campagne pour prendre en compte l'existence d'éventuelles fluctuations saisonnières: cette valeur est celle d'un échantillon éloigné du rejet (site 14, 15 ou 16) où le rapport Sc/Al est le plus faible. Les variations les plus caractéristiques des facteurs d'enrichissement obtenus dans ces conditions sont représentées (Figs. III.-2, III.-3) en fonction de Sc/Al, paramètre choisi comme marqueur de l'influence du rejet (seuls les 47 échantillons dont on connaît la concentration en scandium sont traités).

Deux remarques peuvent être faites:

* les prélèvements où l'enrichissement est nul (et qui ne subissent donc pas l'influence du rejet) sont regroupés autour de la même abscisse à l'origine (Fig. III.-2 et III.-3), soit pour une valeur de Sc/Al $\approx 1,8 \cdot 10^{-4}$. Cette valeur doit donc refléter le rapport Sc/Al dans le milieu détritique naturel. Nous constatons qu'elle est parfaitement en accord avec les données bibliographiques qui donnent pour ce rapport $2,1 \cdot 10^{-4}$ pour les sédiments argileux des fonds marins ou $1,5 \cdot 10^{-4}$ pour les roches de surface (*Martin et Meybeck, 1979*). Ces prélèvements à très faible enrichissement sont relatifs évidemment aux sites situés au large, mais aussi à des sites géographiquement proches de la sortie de l'émissaire (par exemple les sites 12, 1, 8, 7 T160, ou 8, 1, 3 T160 etc.). Ceci confirme la dispersion relativement faible du rejet dans les eaux côtières. Par ailleurs, si on admet que la dilution du rejet s'effectue suivant le sens du courant résiduel, c'est à dire selon un axe parallèle à la côte, il apparaît, au vu des enrichissements calculés, que l'impact du rejet sur la qualité de la phase particulaire est déjà atténué à 4 kms de la sortie de l'émissaire (site 12), du moins dans les conditions hydrodynamiques vécues.

* nous observons de très bonnes relations linéaires entre Sc/Al et V/Al ou Ti/Al. Les mêmes prélèvements présentent des enrichissements élevés aussi bien pour V/Al que pour Ti/Al, et suivant le même ordre croissant: 6 T 170 < 2S T150 < 6 T 180 < 7 T 180 < 7 T190 et dans une moindre mesure pour les prélèvements 2F T160, 4 T150, 2 T190, 2S T140, 2F T140, 6 T140, 13 T140, 6 T190 et 2S T170; ces éléments (Sc, V et Ti) ont donc des comportements très proches dans les premiers instants du mélange du rejet avec les eaux côtières (points 2,6 et 7).

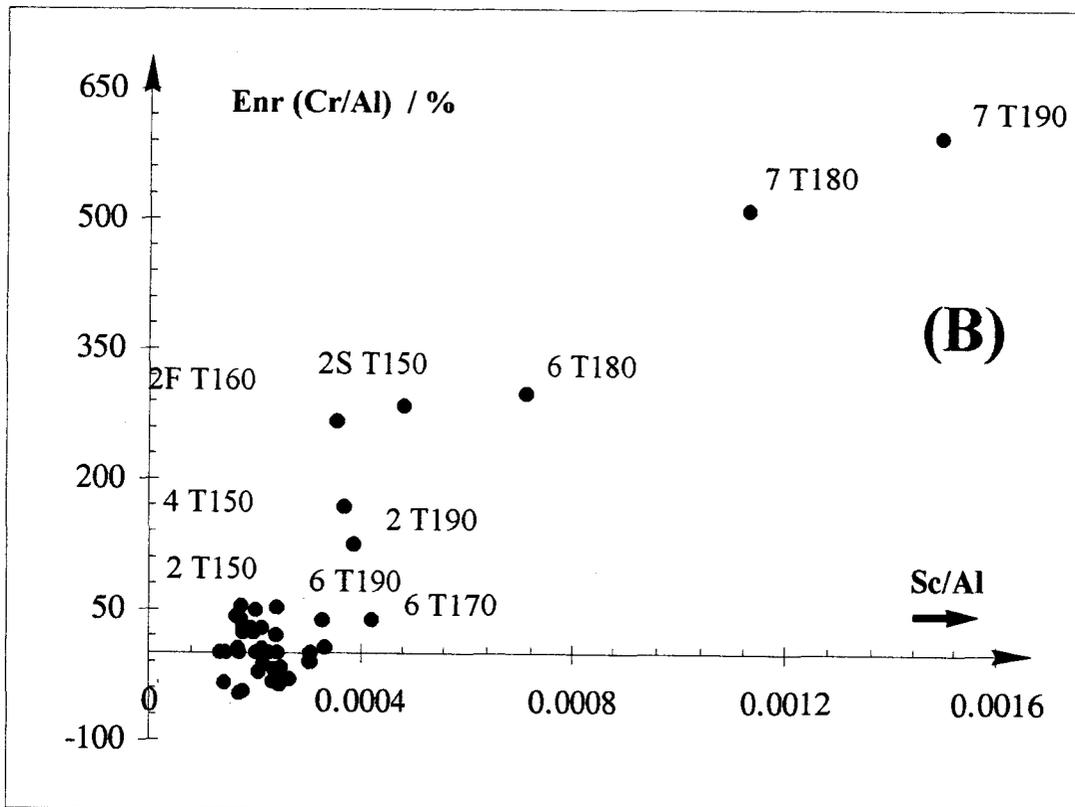
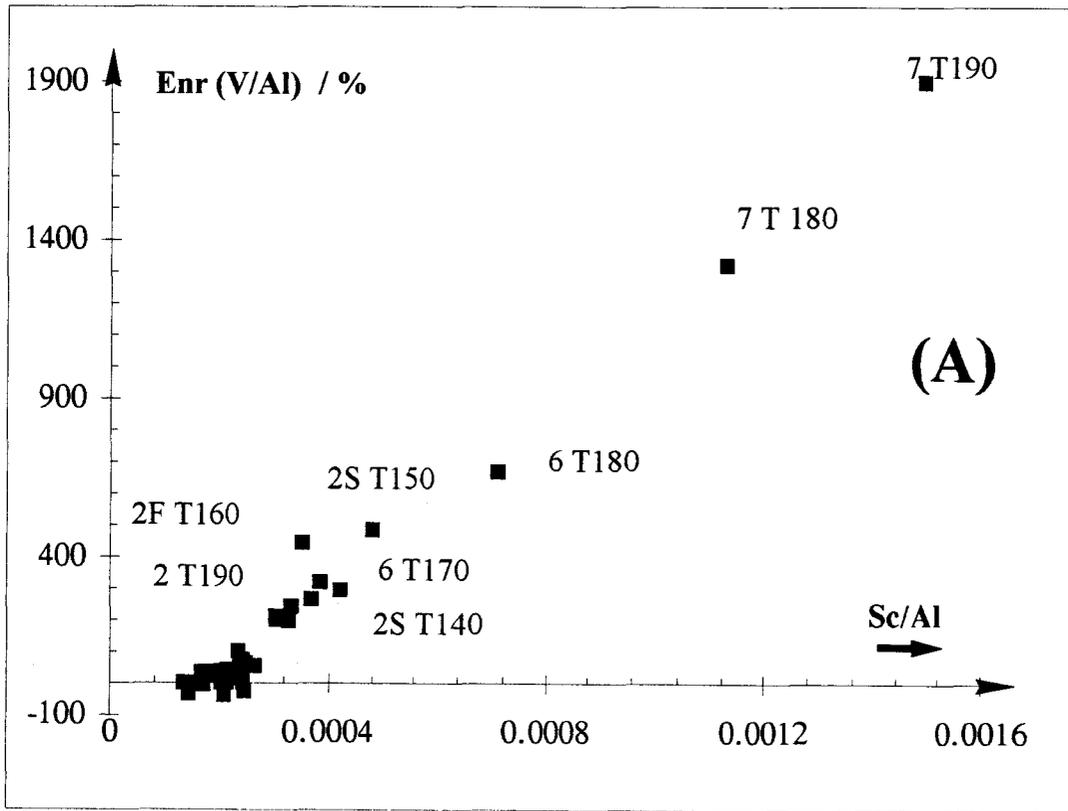


FIG. III.-2: EVOLUTION DE L'ENRICHISSEMENT DU VANADIUM ET CHROME NORMALISE A L'ALUMINIUM, EN FONCTION DU RAPPORT Sc/Al.

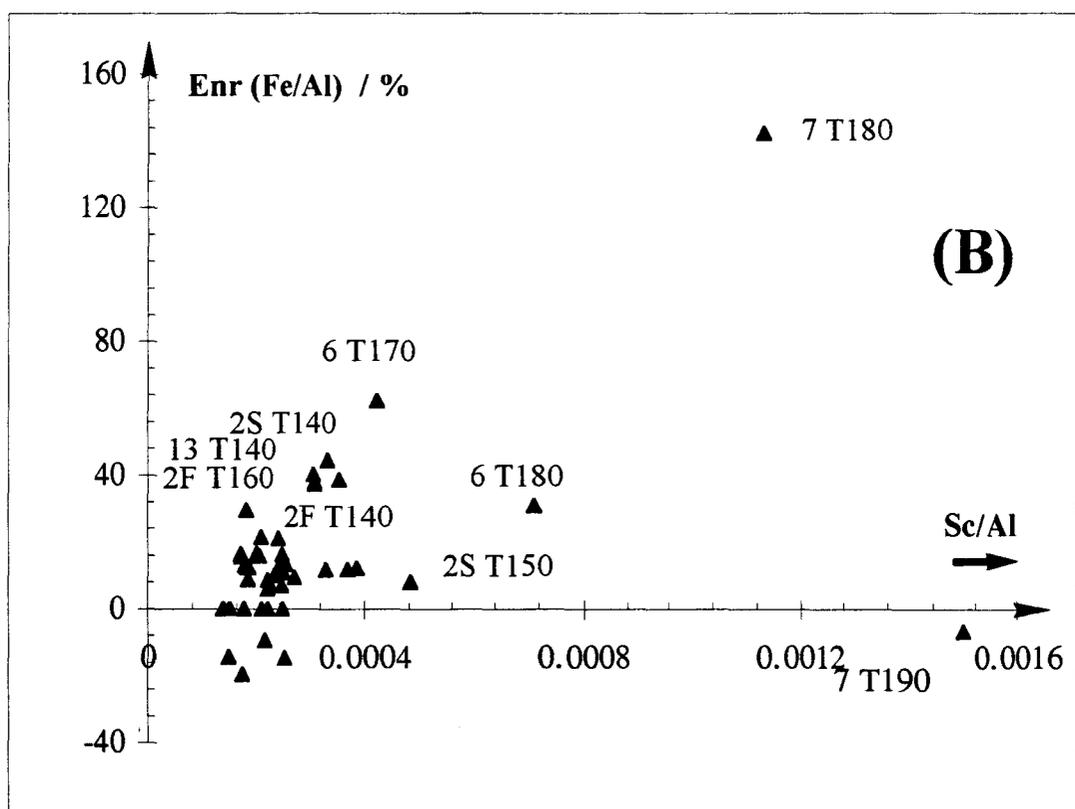
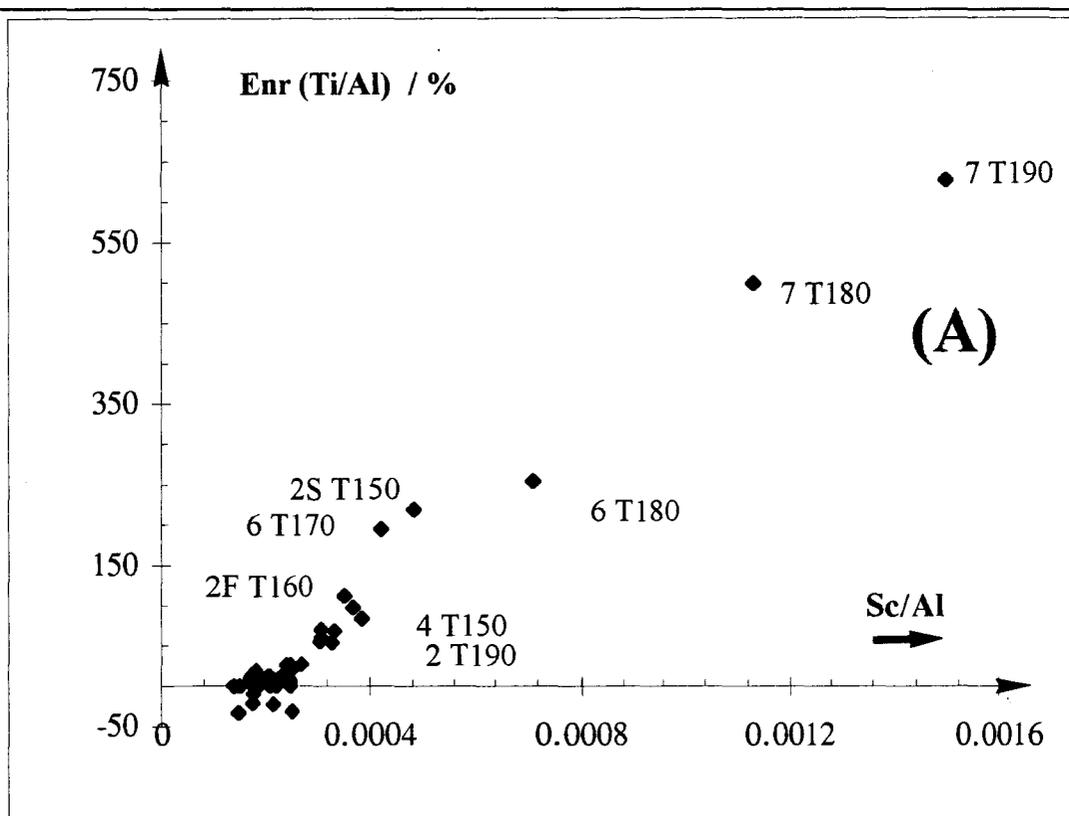


FIG. III.-3: EVOLUTION DE L'ENRICHISSEMENT DU TITANE ET FER NORMALISE A L'ALUMINIUM, EN FONCTION DU RAPPORT Sc/AL.

L'évolution de l'enrichissement de Cr/Al présente globalement la même tendance [Fig. III.-2 (B)]; les prélèvements trouvés précédemment enrichis en Ti/Al ou V/Al le sont aussi en Cr/Al. La linéarité est un peu moins bien respectée, notamment au niveau des échantillons ayant un rapport Cr/Al faible: l'influence de paramètres agissant sur le couple Red/Ox Cr(III)/Cr(VI) et provoquant soit la formation de Cr(VI) soluble soit celle de Cr(III) complexé par la matière organique est probablement responsable de la dispersion de ces valeurs qui apparaît d'autant plus importante que la teneur en Cr est faible.

Les enrichissements en fer [Fig.III.-3 (B)] varient de façon très aléatoire; ils sont plus faibles que ceux des éléments traces (compte tenu des concentrations naturelles élevées en fer). L'ordre des enrichissements observé précédemment en fonction des sites est ici fortement perturbé, confirmant que la précipitation du fer est ou lente, ou rendue très incomplète par la présence de colloïdes (prélèvements 7 T190, 2S T150, 6 T180).

Nous avons essayé enfin d'affiner les comportements relatifs de Ti, V, et Cr lors de leur précipitation rapide à la sortie de l'émissaire. Nous nous sommes donc intéressés principalement aux échantillons ayant une matière en suspension « fraîchement » précipitée, c'est à dire à ceux présentant un pH encore inférieur à la normale pour voir si les proportions en V, Cr, et Ti précipitées étaient celles du rejet. Nous avons pris comme hypothèse pour effectuer le calcul sur les 8 échantillons retenus (tableau III.-7) que la totalité du titane et de l'aluminium contenu dans le rejet précipitait. A partir des 2 bilans:

$$\text{Al (mesuré)} = \text{Al (anthropique)} + \text{Al (naturel)}$$

$$\text{Ti (mesuré)} = \text{Ti (anthropique)} + \text{Ti (naturel)}$$

et des rapports Cr/Al, V/Al et Ti/Al dans le rejet et les particules détritiques naturelles, nous avons pu calculer les quantités des métaux V_a , Ti_a et Cr_a contenus dans la phase particulaire et provenant du rejet.

Echantillon	pH	Ti/Al N (ref)	V/Al N (ref)	Fe/Al N (ref)	Cr/Al N (ref)	Ti _{mes} mg.g ⁻¹	Al _{mes} mg.g ⁻¹	Ti _a mg.g ⁻¹	Cr _a µg.g ⁻¹	V _a µg.g ⁻¹	Fe _a mg.g ⁻¹
6 T170	6.73	0.071	0.0033	0.52	0.0039	7.43	24.3	6.06	127	369	14.0
2S T170	8.01	0.071	0.0033	0.52	0.0039	1.43	10.8	0.70	5.2	41	1.9
7 T180	6.49	0.067	0.0026	0.52	0.0025	20.4	36.2	19.0	665	1950	39.8
6 T180	6.98	0.067	0.0026	0.52	0.0025	16.2	48.5	13.7	534	1350	17.1
12 T180	7.91	0.067	0.0026	0.52	0.0025	3.62	36.2	1.26	14.1	67	4.1
2S T190	6.31	0.067	0.0025	0.54	0.003	4.79	38.6	2.33	152	312	3.5
7 T190	6.43	0.067	0.0025	0.54	0.003	15.0	30.6	13.7	582	1480	5.0
6 T190	7.31	0.067	0.0025	0.54	0.003	4.17	40.2	1.56	50.3	200	3.2

TABLEAU III-7: CONCENTRATIONS CALCULEES DE Ti_a, Cr_a, V_a ET Fe_a ANTHROPIQUES DANS LA PHASE PARTICULAIRE (LES VALEURS DES RAPPORTS (Ti/Al), (V/Al), (Fe/Al) ET (Cr/Al) DANS LE REJET SONT DEPUTES DU TABLEAU I-3 ET RESPECTIVEMENT EGALES A 1.19; 0.200; 4.91 ET 0.0663)

L'évolution des rapports Ti_a / Cr_a et Ti_a / V_a est reportée Fig. III.-4.

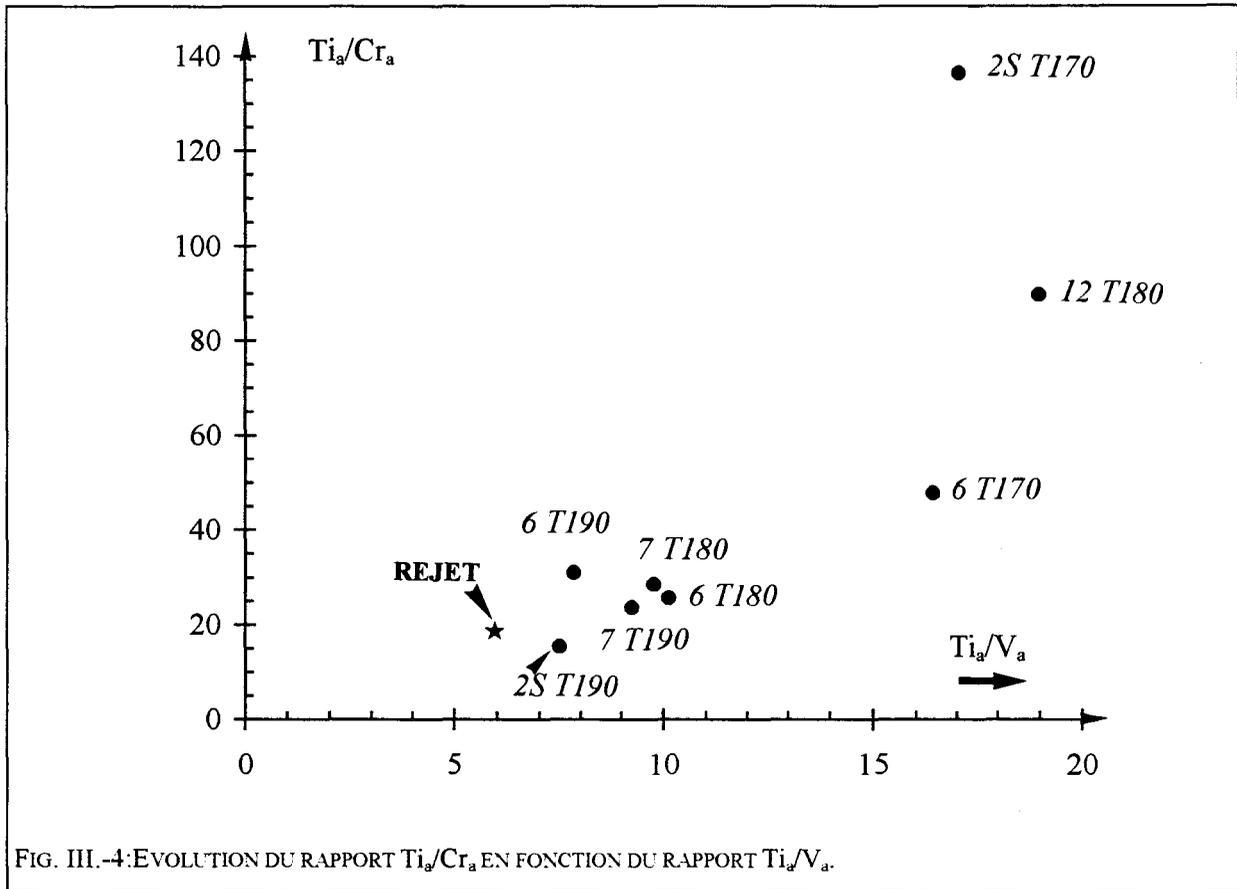


FIG. III.-4:EVOLUTION DU RAPPORT Ti_a / Cr_a EN FONCTION DU RAPPORT Ti_a / V_a .

Nous constatons que :

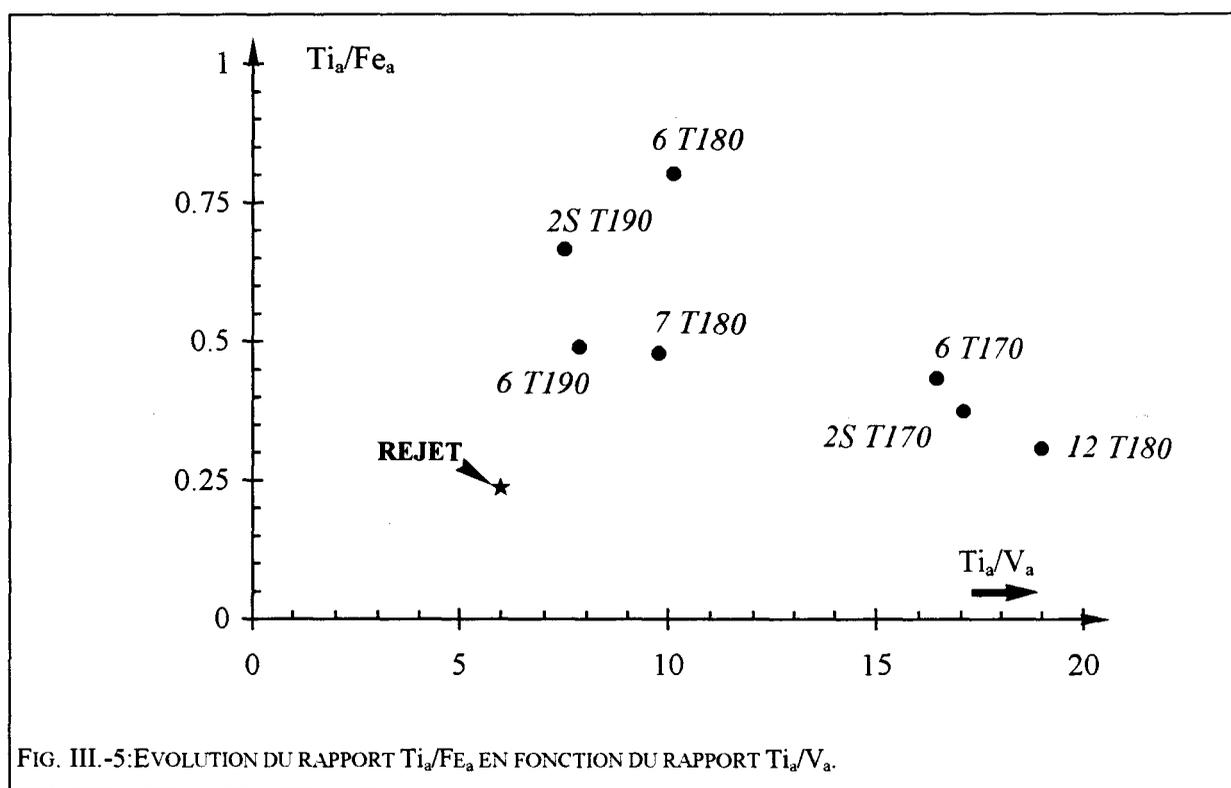
* les échantillons présentant les pH les plus faibles (2S T190, 7 T180 et 7T 190) ont des valeurs de Ti_a / V_a et de Ti_a / Cr_a très proches de celles existant dans le rejet, ce qui implique bien que ces éléments précipitent initialement simultanément.

* pour les autres échantillons, les valeurs de ces rapports deviennent de plus en plus grandes lorsque le pH augmente. Cela signifie donc que le vanadium et le chrome tendent à disparaître de la phase particulière avant que l'eau de mer ne soit revenue à son pH normal. On peut imaginer que ces éléments, venant d'un milieu réducteur (le rejet), ont rapidement précipité respectivement sous les degrés d'oxydation IV et III, puis qu'ils s'oxydent en passant progressivement sous les formes solubles V(V) et Cr (VI).

* le nuage de points est approximativement linéaire, et la pente voisine de 1.8 . Or le rapport V/Cr est proche de 3 dans le rejet, et donc dans la phase particulière dès précipitation.

La diminution du rapport V / Cr implique donc que le vanadium quitte plus vite la phase particulaire que le chrome.

Le même raisonnement appliqué au fer montre que le rapport Ti_a / Fe_a évolue différemment en fonction de Ti_a / V_a ou de Ti_a / Cr_a . Il diminue quand le pH croît et tend à se rapprocher de la valeur du rapport Ti/Fe du rejet (Fig. III.-5). Comme le passage du titane en phase dissoute n'est pas envisageable, la diminution de ce rapport ne peut s'expliquer que par une augmentation de la concentration du fer particulaire, en accord avec une cinétique de précipitation beaucoup plus lente pour cet élément que pour Ti, V ou Cr.



II.-D. LA PHASE DISSOUTE

Les seuls métaux-traces ciblés par cette analyse sont ceux typant le rejet (soit V, Ti, et Cr, exception faite du scandium). Les analyses du fer et du manganèse dissous devraient être intéressantes à faire dans l'avenir afin de vérifier les hypothèses avancées (existence de colloïdes pour Fe, cinétique de précipitation très faible pour Mn).

Compte tenu des analyses faites, nous disposons pour l'étude de la phase dissoute d'un sous-ensemble de 32 individus issus du tableau A.-1 mis en annexe. Pour les 3 éléments concernés, les valeurs des concentrations, exception faite des échantillons 2S T150 et 2 T150, sont beaucoup plus homogènes que celles trouvées dans la phase particulaire tout site confondu (y compris ceux situés les plus au large: sites 14, 15 et 16). Pour le vanadium, elles sont la plupart du temps comprises entre 2,5 et 4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et donc supérieures aux valeurs rencontrées généralement en surface en mer du Nord (environ 1,3 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Dupont, 1990)). La concentration moyenne en Cr est de 170 ng.l^{-1} (une concentration de 100 ng.l^{-1} est généralement admise pour les eaux océaniques de surface (Florence, 1981), et celle de titane de 93 ng.l^{-1} .

L'uniformisation des concentrations fait que les corrélations (tableau III- 7) qui étaient fortes entre ces trois éléments dans la phase particulaire se trouvent affaiblies (le coefficient de corrélation entre V et Ti passe par exemple de 0,950 dans la phase particulaire à 0,388 en phase dissoute pour les mêmes échantillons) ou disparaissent (comme entre V et Cr). Seule est maintenue la corrélation entre Ti et Cr. D'autre part, l'étude des concentrations respectives d'un même élément entre les phases solide (exprimées en $\mu\text{g.l}^{-1}$) et dissoute ne met en évidence qu'une seule corrélation dans le cas du vanadium ($r = 0,381$). On observe d'ailleurs (Fig. III.-6) que les concentrations en vanadium dissous semblent liées à la richesse de la particule en vanadium, ce qui est en accord avec la redissolution partielle du vanadium particulaire déjà signalée.

	Vp	Vd	Vt	p/t V	Tip	Tid	Tit	p/t Ti	Crp	Crd	Crt	p/t Cr	M.E.S.
Vp	-												
Vd	0.381	-											
Vt	0.999	0.423	-										
p/t V	0.546	-	0.549	-									
Tip	0.950	0.363	0.950	0.682	-								
Tid	-	0.388	-	-	-	-							
Tit	0.950	0.364	0.950	0.682	1.000	-	-						
p/t Ti	-	-	-	0.645	-	-0.372	-	-					
Crp	0.986	0.370	0.985	0.610	0.985	-	0.985	-	-				
Crd	-	-	-	-	-	0.974	-	-0.414	-	-			
Crt	0.986	0.377	0.985	0.610	0.986	-	0.986	-	1.000	-	-		
p/t Cr	-	-	-	0.869	0.438	-	0.438	0.775	0.388	-	0.384	-	
M.E.S.	0.640	-	0.630	0.666	0.822	-	0.821	0.350	0.749	-	0.747	0.467	-

TABLEAU III.-7 MATRICE DE CORRELATION POUR LES PHASES DISSOUTES ET PARTICULAIRES (COEFFICIENT DE CORRELATION >0.350 POUR UN SEUIL DE CONFIANCE DE 95%)

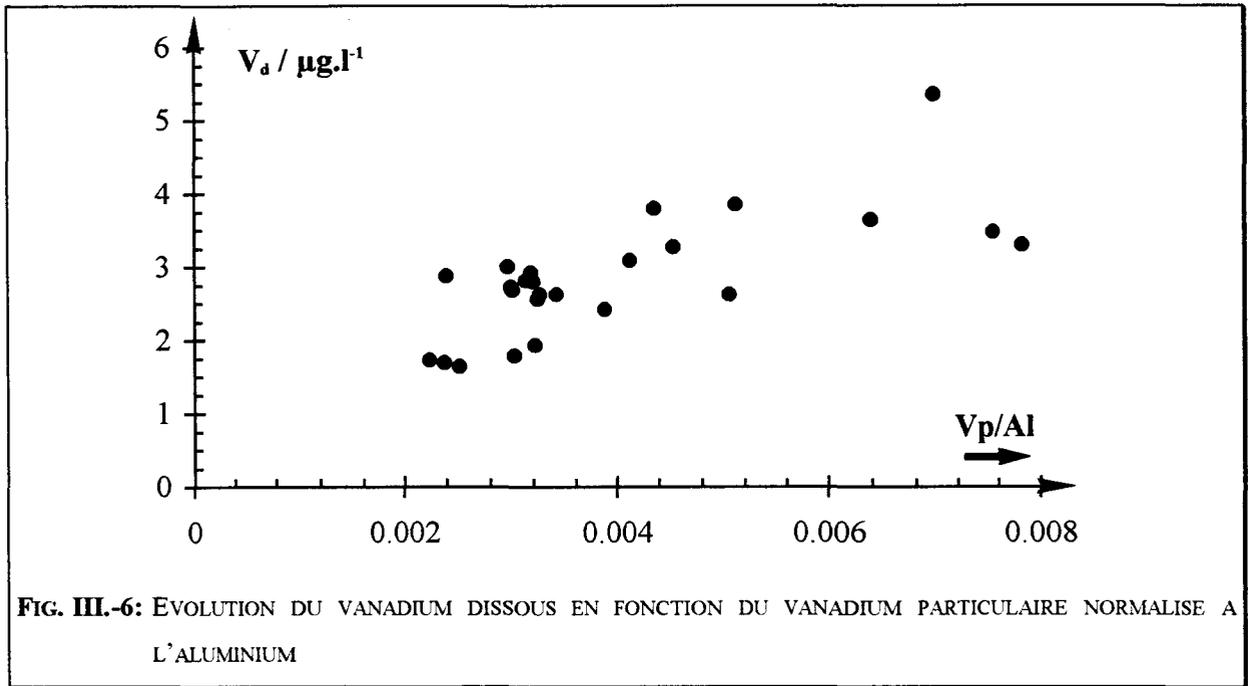


FIG. III.-6: EVOLUTION DU VANADIUM DISSOUS EN FONCTION DU VANADIUM PARTICULAIRE NORMALISE A L'ALUMINIUM

La comparaison des courbes représentant le pourcentage de l'élément sous forme particulaire en fonction de la concentration totale de l'élément confirme d'ailleurs (Figs. III.-7) que:

- * le titane existe essentiellement sous forme particulaire;
- * la proportion de vanadium dans la phase dissoute devient plus importante lorsque la concentration totale en V diminue, c'est à dire quand on s'éloigne du rejet;
- * le chrome passe moins facilement en phase dissoute et possède finalement un comportement intermédiaire entre celui de Ti et de V.

En conclusion, le suivi des métaux-traces dans les eaux côtières montre que:

- * le panache résultant de l'arrivée du rejet anthropique en mer se disperse mal perpendiculairement au trait de côte. Parallèlement à celui-ci, et suivant les conditions hydrodynamiques, il peut rester perceptible à 4 kilomètres de la sortie de l'émissaire;
- * l'impact du rejet se matérialise par une précipitation immédiate de Ti, V et Cr liée essentiellement au brusque changement de pH. A l'inverse, Fe précipite plus lentement et on observe même une remobilisation partielle du Mn^{2+} contenu dans la calcite lorsqu'elle se retrouve au contact du rejet acide; ces résultats seront confirmés dans le chapitre 4.
- * la composition de la phase particulaire évolue avec l'âge: alors qu'elle s'enrichit en fer, le chrome et surtout le vanadium passent en solution par suite de leur oxydation progressive ($Cr\{III\} \Rightarrow Cr\{VI\}$ et $V\{IV\} \Rightarrow V\{V\}$). Les concentrations de ces éléments en phase dissoute apparaissent supérieures aux teneurs habituelles, même loin du rejet.

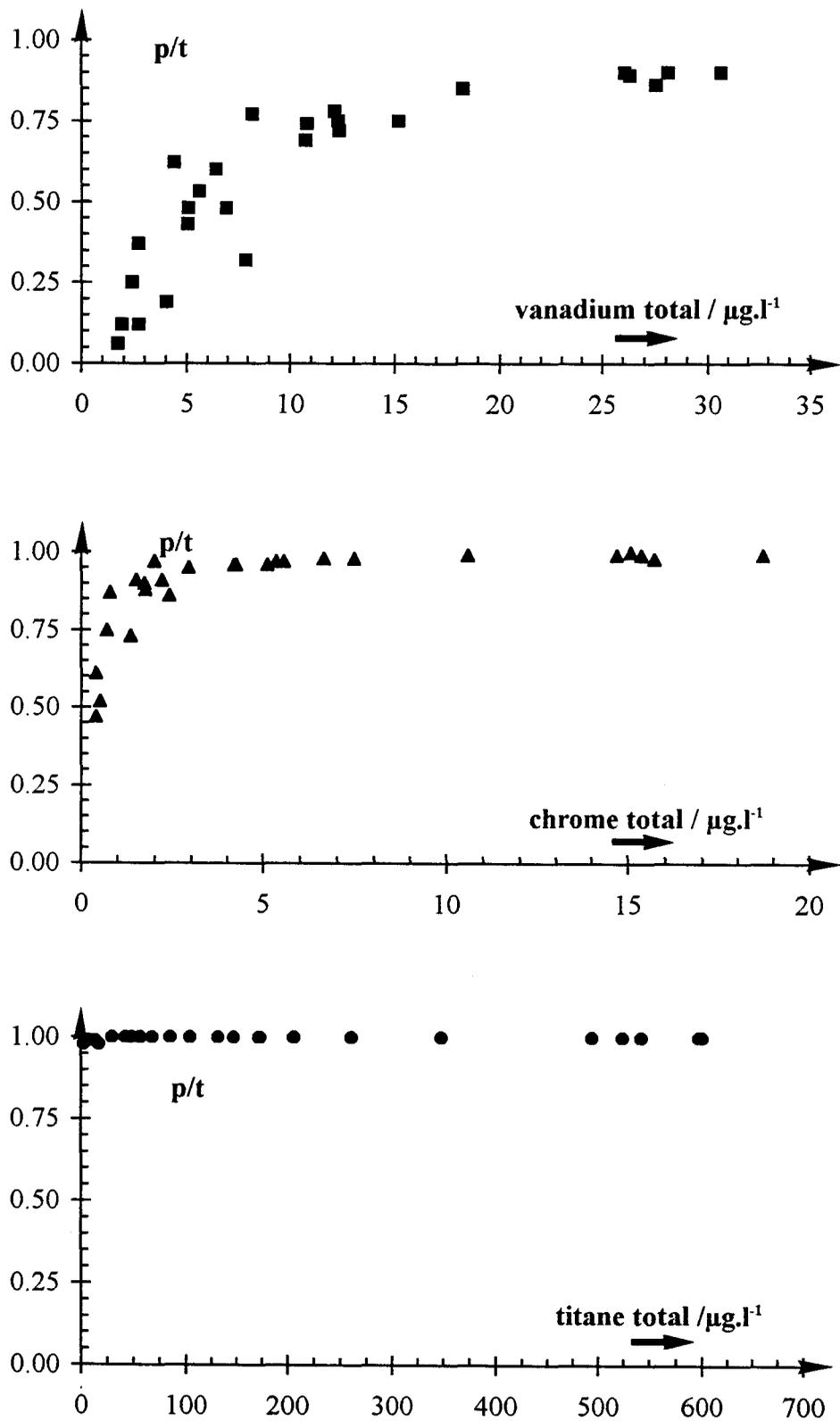


FIG. III.-7: PROPORTIONS DE VANADIUM, CHROME ET TITANE PARTICULAIRES EN FONCTION DE LEURS TENEURS TOTALES RESPECTIVES.

III. ETUDE DE LA DISPERSION DU REJET PAR SIMULATION

III.-A. PRINCIPE DE LA MODELISATION DES COURANTS MARINS.

En hydrodynamique, un modèle mathématique est une séquence de calcul résolvant les équations qui décrivent le mouvement du fluide marin et des constituants dissous qu'il contient (*Mauvais, 1991*). Une méthode originale de résolution numérique de ce système d'équations a été développée par *J.C. Salomon (1989)*. Cette procédure de calcul génère des champs de courants instantanés suivant une discrétisation spatiale définie (la maille). La représentation de ces courants est supposée traduire l'hydrodynamisme propre à la zone marine étudiée.

A partir de la base de données établie par Salomon (modèle 2D donnant un champ de courants toutes les 12 minutes pendant un cycle de marée de 12 heures 24 mns, soit 62 représentations), il est possible de simuler la trajectoire d'une masse d'eau. Celle-ci, du fait des hypothèses requises dans le calcul de la modélisation, aura un déplacement « moyen » (la vitesse est intégrée sur la colonne d'eau) peu représentatif du déplacement qu'aurait un flotteur sensible au vent et au courant de surface. Aussi préfère-t-on représenter, grâce à une procédure de calcul, les résiduels des courants marins dont les effets se traduisent par les distances entre le point de départ et le point d'arrivée d'une trajectoire pendant un cycle de marée.

L'équation générale de l'advection-dispersion en deux dimensions nécessite des temps de calcul élevés et donc un équipement informatique lourd. Une solution alternative mise au point au laboratoire (*Douez, 1993 b*) a consisté à employer la méthode des traceurs imaginée par *Maier-Reimer (1973)* et souvent utilisée en océanographie côtière (*Bork et Maier-Reimer, 1978; Maier-Reimer et Sunderman, 1982; Hunter, 1987; Al Rabeh et coll., 1989*). L'un des principaux avantages de la méthode des traceurs ou méthode de Monte-Carlo réside dans le fait que l'exécution de l'algorithme se fait sur un matériel informatique banal. Le principe de la méthode est de considérer la masse d'eau comme un ensemble fini de particules, le rejet étant lui-même un groupe de particules. Le déplacement de ces dernières -qui n'ont aucune réalité physique- sera tributaire à la fois du déplacement advectif (fonction du courant

généralisé par la marée et le vent) et d'un déplacement aléatoire qui simule la dispersion (fonction d'une distribution gaussienne).

Cette méthode, utilisée pour la modélisation du déplacement des masses d'eau le long du littoral calaisien, n'a nécessité qu'un matériel informatique classique de type PC 386, 8 Mo de mémoire vive.

III.-B. DONNEES DE LA SIMULATION

III.-B. 1 Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme dans la zone côtière de Calais

La zone étudiée a été découpée en mailles carrées de 500 m de côté. La vitesse, ainsi que la bathymétrie, sont connues à chaque noeud de la maille. Les champs de courants sont renouvelés toutes les 12 minutes et le calcul prend en compte le coefficient de marée [(morte eau (45) et vive eau (95))] et trois conditions de vent correspondant aux conditions climatiques les plus fréquemment observées sur la zone marine considérée (sans vent, Sud-Ouest 25 noeuds et Nord-Est 25 noeuds).

Pour simuler le panache, les polluants émis par l'émissaire ont été assimilés à des traceurs dissous et traités en tant que tels par le logiciel comme des particules fictives. Chacun des sites réels d'échantillonnage a été pris comme centre d'une maille et la densité des points observés par unité de volume résultant du calcul est proportionnelle à la concentration de contaminants. Pour obtenir des gradients de concentration stables dans la zone d'étude (signifiant que la stabilité numérique est alors atteinte), une période d'au moins 15 cycles de marée a été trouvée nécessaire. Dans chaque cycle, nous avons tenu compte des conditions réelles des rejets qui commencent 2,5 h avant la pleine mer et se terminent 2 h après la pleine mer.

Les simulations du déplacement des masses d'eau dans la zone marine proche du port de Calais ont été effectuées en considérant le traceur comme conservatif, c'est à dire, inerte par rapport au milieu naturel. De ce fait, le traceur obéit uniquement aux lois de dilution

et de dispersion. Le logiciel, mis au point au sein du laboratoire (*Douez, 1993 b*) permet de visualiser l'extension du panache d'un contaminant quelconque le long du littoral du Nord-Pas de Calais. Les figures III.-8 et III.9 représentent le panache d'un contaminant à différents instants du cycle de marée (fin de jusant A, étales de pleine mer B, et fin de flot C).

Dans la banque de données de *Salomon (1989)* deux conditions de vent (vent nul et N.E. 25 noeuds) et une condition de marée (vive-eau) ont retenu notre attention pour les raisons suivantes:

- * possibilité de comparer les résultats simulés avec des résultats de campagnes ayant des caractéristiques climatiques et marégraphiques très voisines (T160 et T180)

- * le régime de marée de vive-eau exacerbe les conditions hydrodynamiques de la zone marine par une augmentation des vitesses des courants marins

- * enfin, la condition d'un vent de N.E est intéressante car elle pourrait inhiber, en partie ou en totalité, l'effet de l'onde de marée en provenance de l'Océan Atlantique et en direction de la Mer du Nord.

Dans les deux figures proposées (Figs. III.-8 et III.-9), le panache est plus particulièrement étendu dans le sens longitudinal (sens : S.W. → N.E.) que transversal. En effet, l'extension longitudinale peut être estimée à 35 km alors que la largeur maximale du panache atteint difficilement les 7 km, soit un rapport longueur/largeur supérieur à 5. Cette observation permet de conforter les hypothèses émises par plusieurs auteurs (*Mauvais, 1991; Arnal et Burkhalter, 1985; Arnal, 1988; Salomon et Breton, 1991*) sur l'hydrodynamisme spécifique de la zone étudiée:

- * un transport par advection prédominant par rapport à la dispersion. Les courants marins sont parallèles à la côte, alternatifs avec la marée et leur vitesse est élevée (phénomène induit par le brusque rétrécissement du détroit du Pas de Calais);

- * en condition de vent de Nord-Est, les eaux de la Mer du Nord franchissent le détroit en période de jusant.

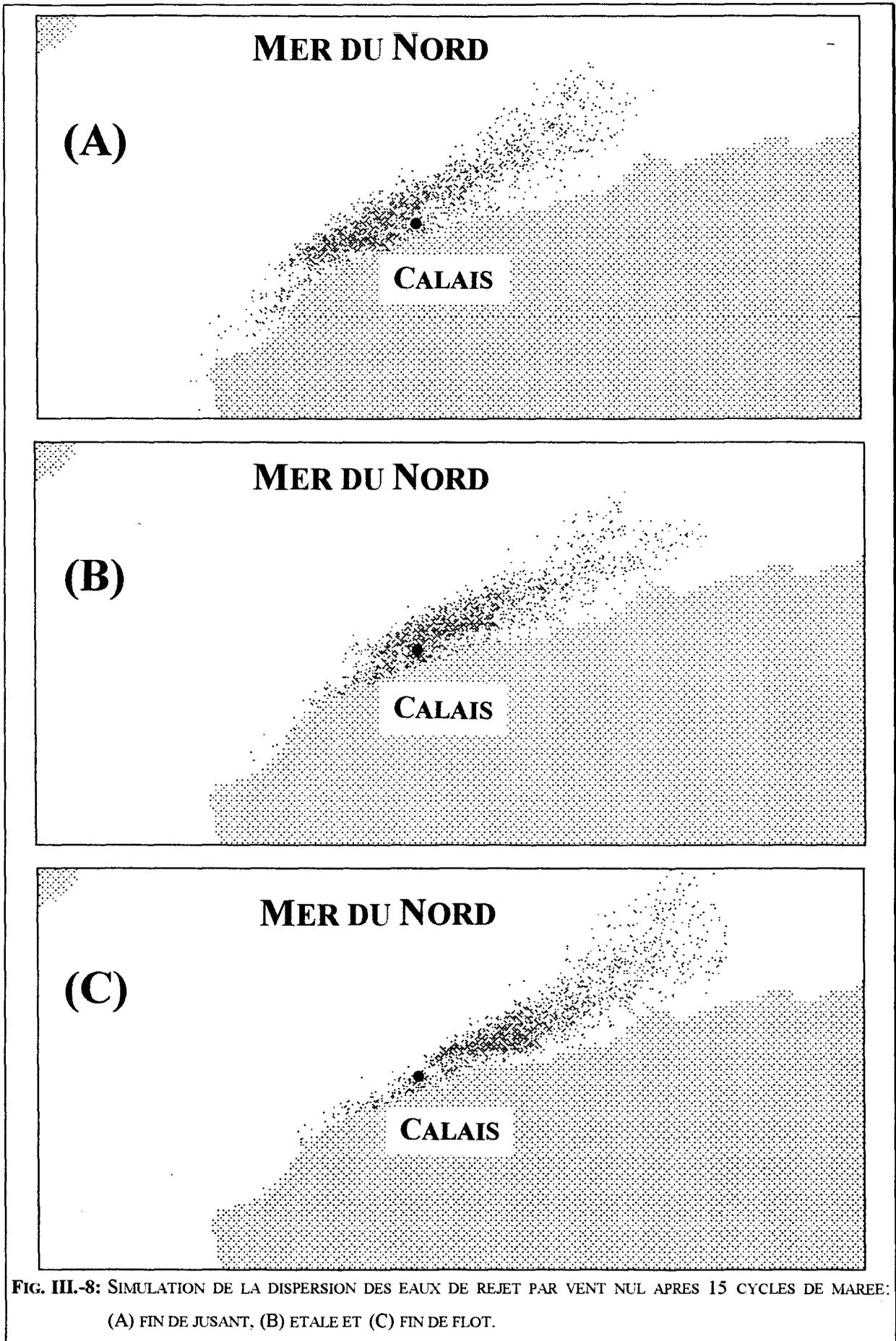


FIG. III.-8: SIMULATION DE LA DISPERSION DES EAUX DE REJET PAR VENT NUL APRES 15 CYCLES DE MAREE:

(A) FIN DE JUSANT, (B) ETALE ET (C) FIN DE FLOT.

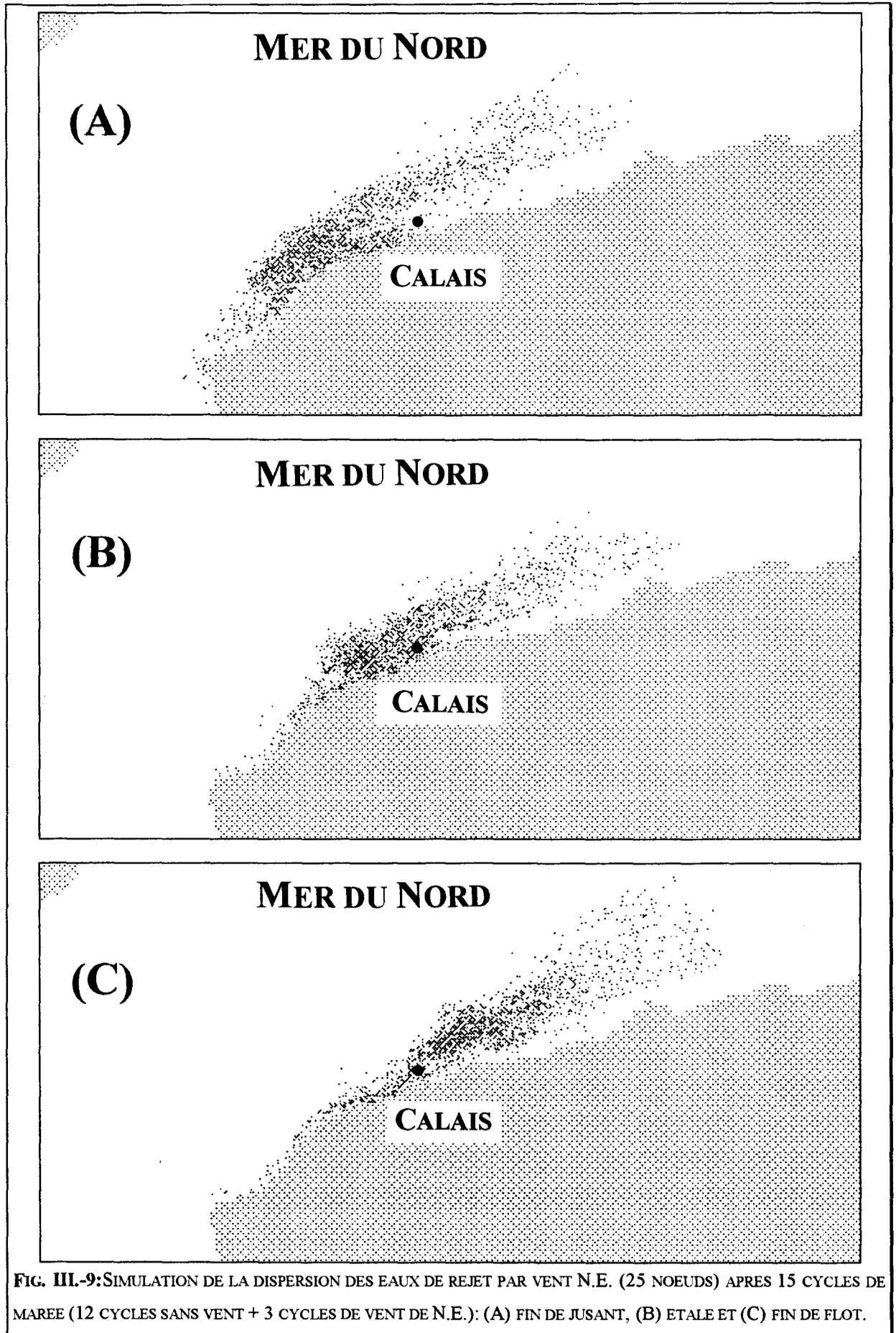
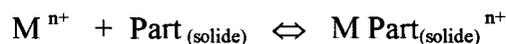


FIG. III-9: SIMULATION DE LA DISPERSION DES EAUX DE REJET PAR VENT N.E. (25 NOEUDS) APRES 15 CYCLES DE MAREE (12 CYCLES SANS VENT + 3 CYCLES DE VENT DE N.E.): (A) FIN DE JUSANT, (B) ETALE ET (C) FIN DE FLOT.

III.B.-2 Impact des rejets

Nous nous sommes approchés des conditions réelles de dispersion en prenant en compte le caractère non conservatif des contaminants dissous qui sont susceptibles de coprécipiter ou de s'adsorber. Si nous symbolisons les différents processus responsables du contrôle de la concentration d'un métal en phase soluble sous la forme M^{n+} par l'équilibre:



où « Part » correspond au matériel détritique particulaire d'origine biotique (acides humiques, fulviques...) ou abiotique (CaCO_3 , argiles, oxydes ou hydroxydes, ...), il est concevable d'admettre une loi logarithmique pour la disparition du métal de la colonne d'eau selon (*De Ruijter, 1988*):

$$[M^{n+}_{(s)}] = [M^{n+}_{(0)}] \exp. (-kt)$$

si on choisit une cinétique simple et si on considère que le nombre de sites actifs d'adsorption ou de complexation dans les particules par unité de volume d'eau de mer est nettement supérieur à la quantité de M^{n+} (on a alors une dégénérescence d'ordre); t représente l'âge de la masse d'eau, et k est la constante de décroissance. Pour appliquer cette loi de disparition à l'espèce soluble, prévoir par calcul sa concentration et la comparer à celle mesurée sur un site d'échantillonnage, il est nécessaire de connaître l'âge des masses d'eau. Grâce à la méthode des traceurs, il est facile de connaître l'instant initial où l'espèce se retrouve dans le milieu marin (*Douez et coll., 1994*). L'âge moyen de la masse d'eau se calcule par une moyenne arithmétique pondérée de l'âge des particules qui la composent.

Le calage du modèle se fait en donnant comme conditions initiales les concentrations réelles de V, Ti, et Cr dissous au point source (2S) et l'ajustement, si nécessaire, en prenant en compte le point 12. Deux types d'études ont été entreprises:

- * le suivi de l'évolution de panache en fonction des conditions météorologiques (sans vent et vent de Nord-Est);
- * le comportement du V, Ti et Cr dissous dans le milieu.

Dans la première étude, le chrome a été choisi comme traceur des masses d'eau afin de déterminer l'éloignement du panache par rapport aux côtes. Pour cela, les points d'échantillonnage 12, 13, 14 situés sur une radiale, sont les plus intéressants. Dans les campagnes concernées, certains échantillons font défaut; le modèle permet de pallier à cet

inconvenient en donnant les concentrations calculées. Le tableau III.-8 permet de confronter les concentrations simulées et réelles en chrome dissous. A une exception près (point 6), on observe une bonne concordance entre elles. Nous expliquons l'anomalie observée sur le site 6 par une mauvaise position géographique du point de prélèvement par rapport au point 6 référencé lors des précédentes campagnes, résultant d'une dérive de 320 m vers le large. De ce fait, le point 6 de la campagne T160 est moins affecté par le rejet.

Station	Concentration mesurée (ng.l ⁻¹)	Concentration calculée (ng.l ⁻¹)
6 T180	91	93
12 T180	113	98
13 T180	243	195
2 T160	300	310
6 T160	95	265
4 T160	241	257
12 T160	200	216

TABLEAU III.-8: COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES LORS DE DIFFERENTES CAMPAGNES AVEC CELLES CALCULEES PAR SIMULATION.

Par ailleurs, s'il apparaît normal que les concentrations en chrome dissous soient moins élevées au point 13 qu'au point 12 en absence de vent, on observe le contraire dans les conditions de vent de N.E. . Le panache semble donc dévié vers le large. Ceci est du, à la période du cycle de marée où les prélèvements 12 et 13 ont été faits (pleine mer + 1,5 h), à l'apport au niveau du point 12 d'eau « plus propre » qui va diluer la contamination. Cet apport se fait par les courants de surface induits par le vent qui sont à cet endroit d'autant plus importants que la bathymétrie est faible.

Les faibles teneurs observées au point 16, quelque soit les conditions de vent, nous incitent à penser que les bancs de sable (Dyck occidental, Ridens de Calais) ont une incidence sensible sur le déplacement des masses d'eau le long du littoral et canalisent les eaux en provenance de Calais.

Enfin, l'hypothèse d'une contamination possible des eaux de la Manche dans le Déroit n'est plus envisageable. Le caractère non-conservatif du chrome dissous ayant été pris en compte par le modèle, le panache (Fig III.-10) apparait moins dense au niveau du Déroit. Plusieurs campagnes menées dans cette zone dans le cadre d'un autre programme du laboratoire (FLUXMANCHE II) n'avaient d'ailleurs jamais permis de mettre en évidence des concentrations significatives en chrome.

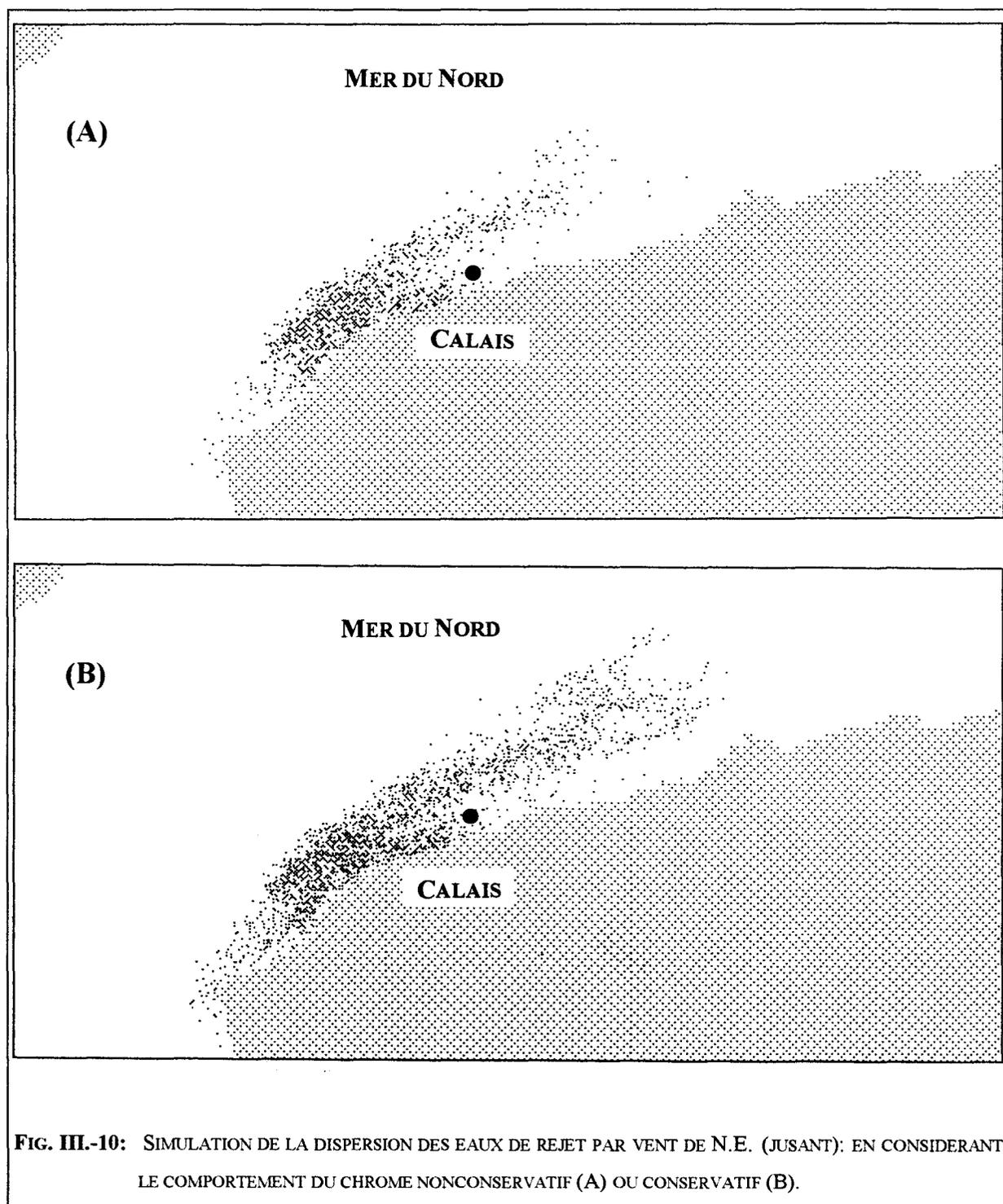


FIG. III.-10: SIMULATION DE LA DISPERSION DES EAUX DE REJET PAR VENT DE N.E. (JUSANT): EN CONSIDERANT LE COMPORTEMENT DU CHROME NONCONSERVATIF (A) OU CONSERVATIF (B).

Comme le modèle semble donner une image correct du comportement du chrome dissous dans le milieu, nous avons voulu, dans une deuxième étude, comparer ce comportement à celui du titane et du vanadium. Les différentes extensions de panaches, à l'intérieur desquels M^{n+} est sous la forme dissoute à plus de 25%, sont visualisées figures III-11 (A, B et C).

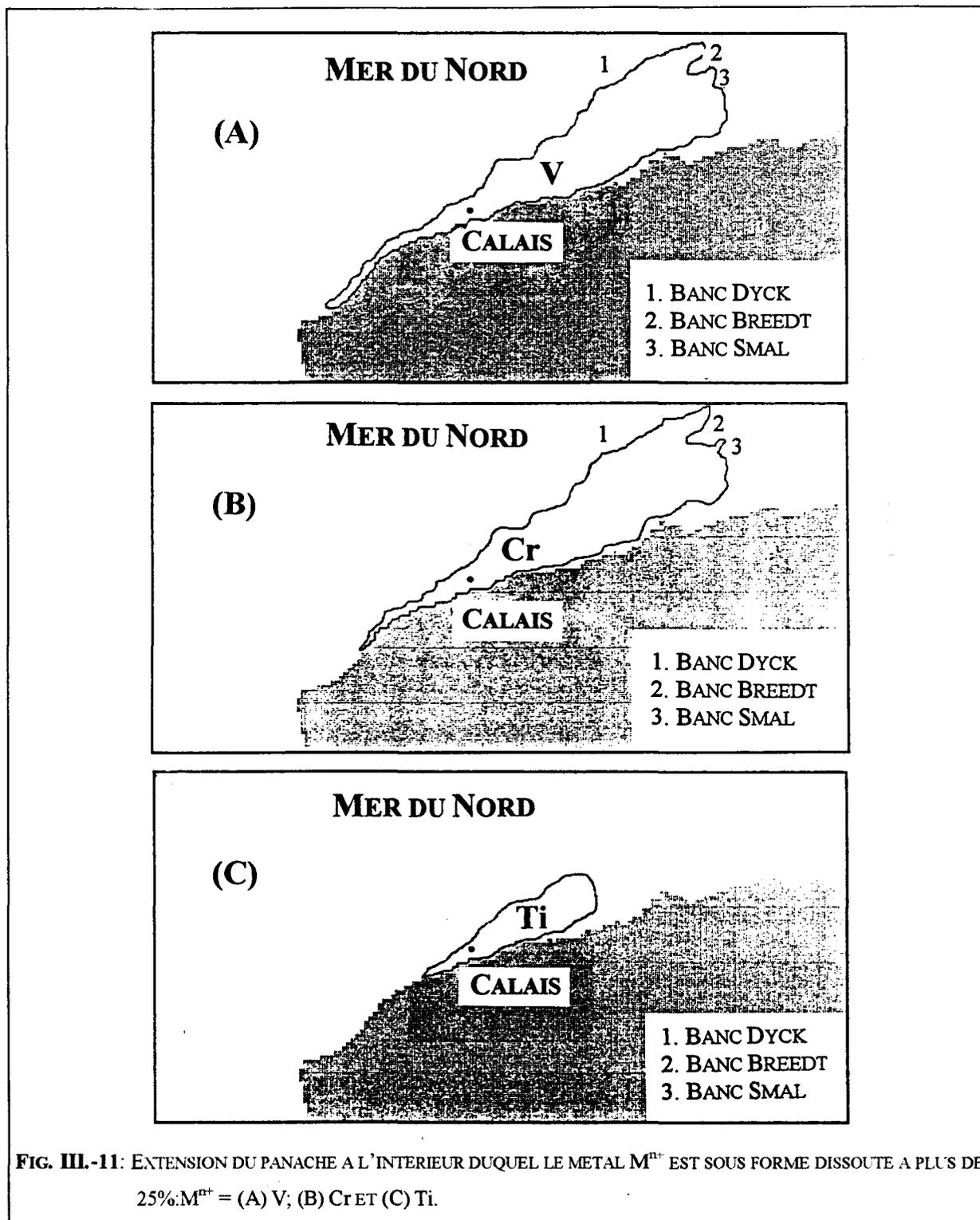


FIG. III-11: EXTENSION DU PANACHE A L'INTERIEUR DUQUEL LE METAL M^{n+} EST SOUS FORME DISSOUE A PLUS DE 25%: M^{n+} = (A) V; (B) Cr ET (C) Ti.

Il apparait clairement que l'extension se fait suivant l'ordre croissant Ti, Cr et V. Le traitement mathématique de ces panaches nous donne les valeurs de la constante de la loi de décroissance (Tableau. III.-9). Plus la valeur de k est faible, plus l'équilibre : $M_{(dissous)} \leftrightarrow M_{(particulaire)}$ sera déplacé vers la gauche.

	Cr	V	Ti
k / unité ⁻¹ de cycle de marée	0.071	0.024	0.152

TABLEAU III.-9: VALEURS SIMULEES DE LA CONSTANCE DE DECROISSANCE DE DIFFERENTS METAUX.

Nous constatons donc que l'élimination des métaux de la phase dissoute se fait selon l'ordre $Ti > Cr > V$. Cette dernière remarque est complémentaire d'une des conclusions de l'étude de la phase particulaire: des trois éléments étudiés, le vanadium puis le chrome étaient ceux qui quittaient le plus vite la phase particulaire. Le vanadium existerait donc principalement sous forme dissoute. Ceci est en accord avec les résultats de *Dupont (1990)* en Mer du Nord et justifie les teneurs élevées trouvées dans le Déroit du Pas de Calais lors de certaines campagnes [après de longues périodes de vent de N.E. (FLUXMANCHE I)].

BIBLIOGRAPHIE

AL-RABEH, A.H., CEKIRGE, H.M. & GUNAY, N., 1989. A stochastic simulation model of oil spill fate and transport. *Appl. Math. Modelling*, **13**, 322 - 329.

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

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

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.

BORK, I. & MAIER-REIMER, E., 1978. On the spreading of power plant cooling water in a tidal river applied to the river Elbe. *Advances in Water Resources*, **1**(3), 161 - 168.

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. *Estuar. coast. Shelf Sci.*, **29**(5) 457-471.

DOUEZ, C., 1993 b. Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme du littoral Nord-Pas de Calais: Recherche de traceurs et modélisation. Thèse de Doctorat , Université des Sciences et Technologies de Lille 169 p.

DE RUIJTER, W.P.M., POSTMA, L. & DE KOK, J.M., 1988. Transport atlas of the Southern North Sea. Rijkswaterstraat Tidal Waters Division, Delft Hydraulics.

DOUEZ, C., STATHAM, P., AUGER, Y., CHOISY, P., DERAM, L., DUPONT, J.P., FISCHER, J.C., PUSKARIC, E. & WARTEL, M., 1993 a. Distribution spatio-temporelle des éléments Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Ti et V particuliers dans le détroit du Pas de Calais. *Oceanologica Acta*, 16, 5(6), 565-575.

DUPONT, V., 1990. Le vanadium en Mer du Nord. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 165 pp.

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.

EISMA, D., 1981. Supply and deposition of suspended matter in the North Sea. *Spec. Publ. int. Ass. Sediment.* 5, 415-428.

FLORENCE, T.M., 1981. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, 29 : 345 - 364.

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

KERSTERN, M., DICKE, M., KRIEWS, M., NAUMAN, K., SCHMIDT, D., SCHULZ, M., SCHWIKOWSKI, M. & STEIGER, M., 1988. *Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. Pollution of the North Sea. An assessment.* Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, p 300 - 347.

MAIER-REIMER, E. & SÜNDERMANN, J., 1982. *On tracer methods in computational hydrodynamics.* In Engineering applications of computational hydraulics édité par Abott M.B. et Cunge J.A., Pittman Advanced Publishing Program, Boston, 198 - 217.

MAIER-REIMER, E., 1973. Hydrodynamisch-numerische Untersuchungen zu horizontalen Ausbreitungs und Transportvorgängen in der Nordsee. *Mitt. d. Inst. f. Meereskunde d. Univ. Hamburg*, n°21.

MAUVAIS, J.L., 1991. The role of hydrodynamics in environmental studies. The case of tidal seas. *Oceanologica Acta*, **11**, 29 - 46.

MARTIN, J.M., & MEYBECK, M., 1979. Elemental mass balance of mineral carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, **7** : 173 - 206.

NOLTING, R.F. & EISMA, D., 1988. Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea. Res.*, **22**(3) : 219 - 236.

NOLTING, R.F., 1986. Copper, zinc, cadmium, nickel, iron and manganese in the southern bight of the North Sea. *Mar. Poll. Bull.*, **17**(3) : 113 - 117.

SALOMON, J.C. & BRETON, M., 1991. Courants résiduels de marée dans la Manche. *Oceanologica Acta*, **11**, 47 - 53.

SALOMON, J.C., 1989. Moélisation de la courantologie côtière en région Nord-Pas de Calais. Convention Ifremer- Région Nord Pas de Calais n° 89350060.

SALOMONS, W. & FORSTNER, U., 1984. *In: Metals in the hydrocycle*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York Tokyo, p 63.

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.

WARTEL, M., SKIKER, M., AUGER, Y. & BOUGHRIET, A., 1990. Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn-distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ particles. *Mar. Chem.*, **29** : 99 - 117.

WARTEL, M., SKIKER, M., AUGER, Y., BOUGHRIET, A., PUSKARIC, E. & GUEGUENIAT, P., 1991. Seasonal variation of Mn^{2+} adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. *Marine Chemistry*, **36** : 85 - 105.

CHAPITRE 4

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU CHROME ET DU VANADIUM ANTHROPIQUES REJETES DANS LES EAUX CALAISIENNES

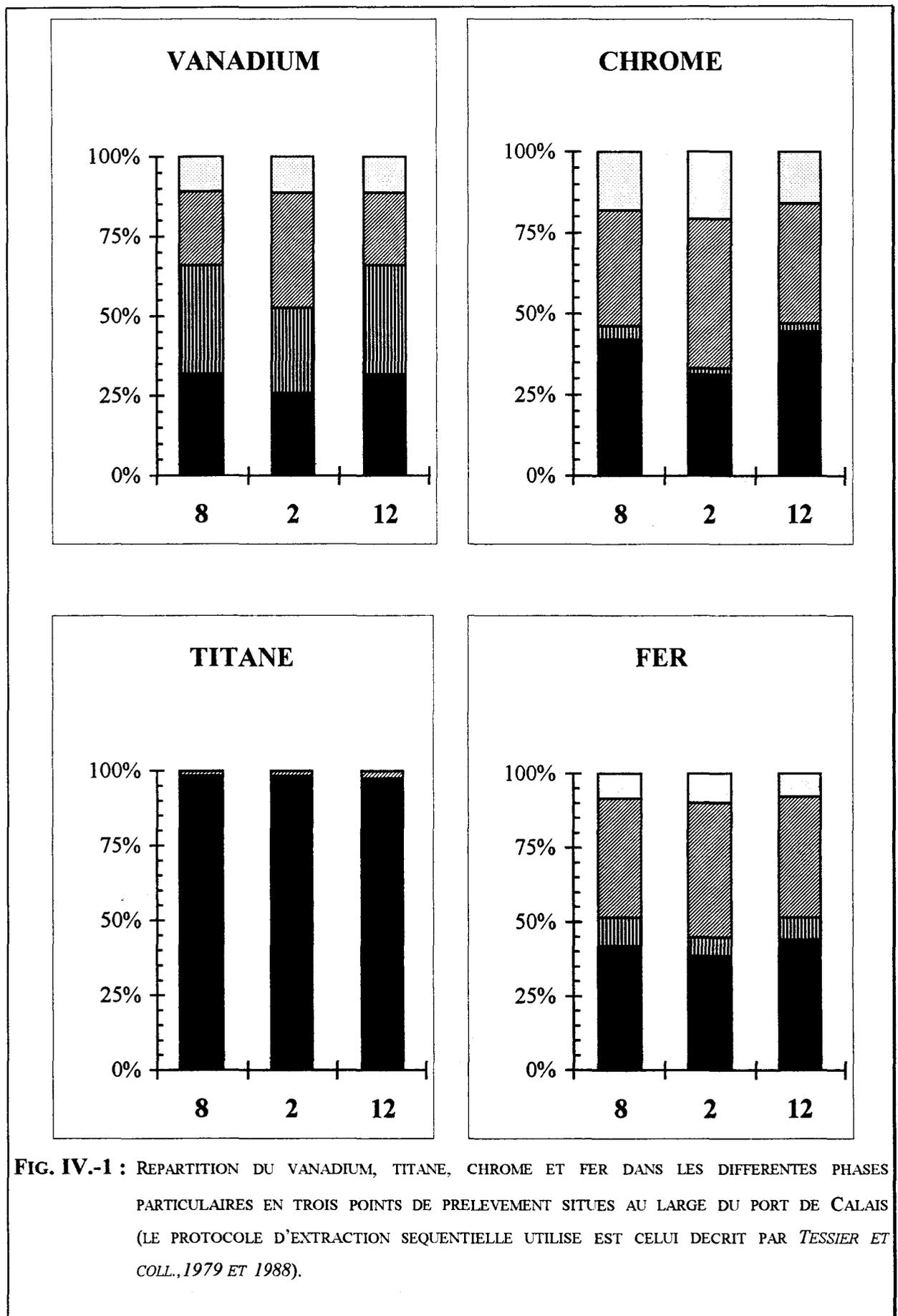
I. INTRODUCTION: SPECIATION CHIMIQUE DES ELEMENTS PARTICULAIRES ANTHROPIQUES.	p 122
II. EVOLUTION CHIMIQUE DU CHROME ANTHROPIQUE DANS LES EAUX MARINES CALAISIENNES	p 132
II. A. COMPORTEMENT DU CHROME(III) VIS-A-VIS DE LA CALCITE DANS L'EAU DE MER.	p 133
II. B. COPRECIPITATION DU CR(III), MN(II) ET FE(II) ANTHROPIQUES DANS L'EAU DE MER.	p 137
II. C. EVOLUTION DU RAPPORT CR(III)/CR(VI) ET INTERPRETATION.	p 139
III. EVOLUTION CHIMIQUE DU VANADIUM (IV) ANTHROPIQUE DANS LES EAUX MARINES CALAISIENNES	p 148
III. A. INTRODUCTION : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DU VANADIUM (IV) DANS LE MILIEU NATUREL	p 149
III. B. ETUDE RPE SUR LA STABILITE ET DEVENIR DU VANADIUM(IV) DANS L'EAU DE MER	p 152
III.B. -1 Analyses RPE des eaux rejetées par la société <i>TIOXIDE</i>	p 152
III. B. 2. Comportement du vanadium (IV) anthropique dans une eau de mer désoxygénée	p 155
III. C. COMPORTEMENT DU VANADIUM (IV) ANTHROPIQUE DANS UNE EAU DE MER BIEN OXYGENEE.	p 169
BIBLIOGRAPHIE	p 177

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DU CHROME ET DU VANADIUM ANTHROPIQUES REJETES DANS LES EAUX CALAISIENNES

I. INTRODUCTION: SPECIATION CHIMIQUE DES ELEMENTS PARTICULAIRES ANTHROPIQUES.

En raison des mécanismes complexes observés pour les éléments vanadium et chrome dans le chapitre III, il nous a paru intéressant de confirmer ces résultats; une étude de l'hydrolyse du rejet a été entreprise en laboratoire pour mieux comprendre la chimie en milieu marin de ces deux métaux. Dans une première étape nous avons entrepris la spéciation chimique de certains métaux rejetés (V, Ti, Fe, Cr, Al, Ca, Mn et Cu).

Nous avons utilisé le protocole de spéciation chimique d'extractions séquentielles décrit par *Tessier et Campbell, 1979/1988*. Les histogrammes représentés dans les figures IV.-1 et IV.-2 donnent la répartition des métaux cités ci-dessus entre quatre phases particulières: carbonatée, oxyde, organique et résiduelle.



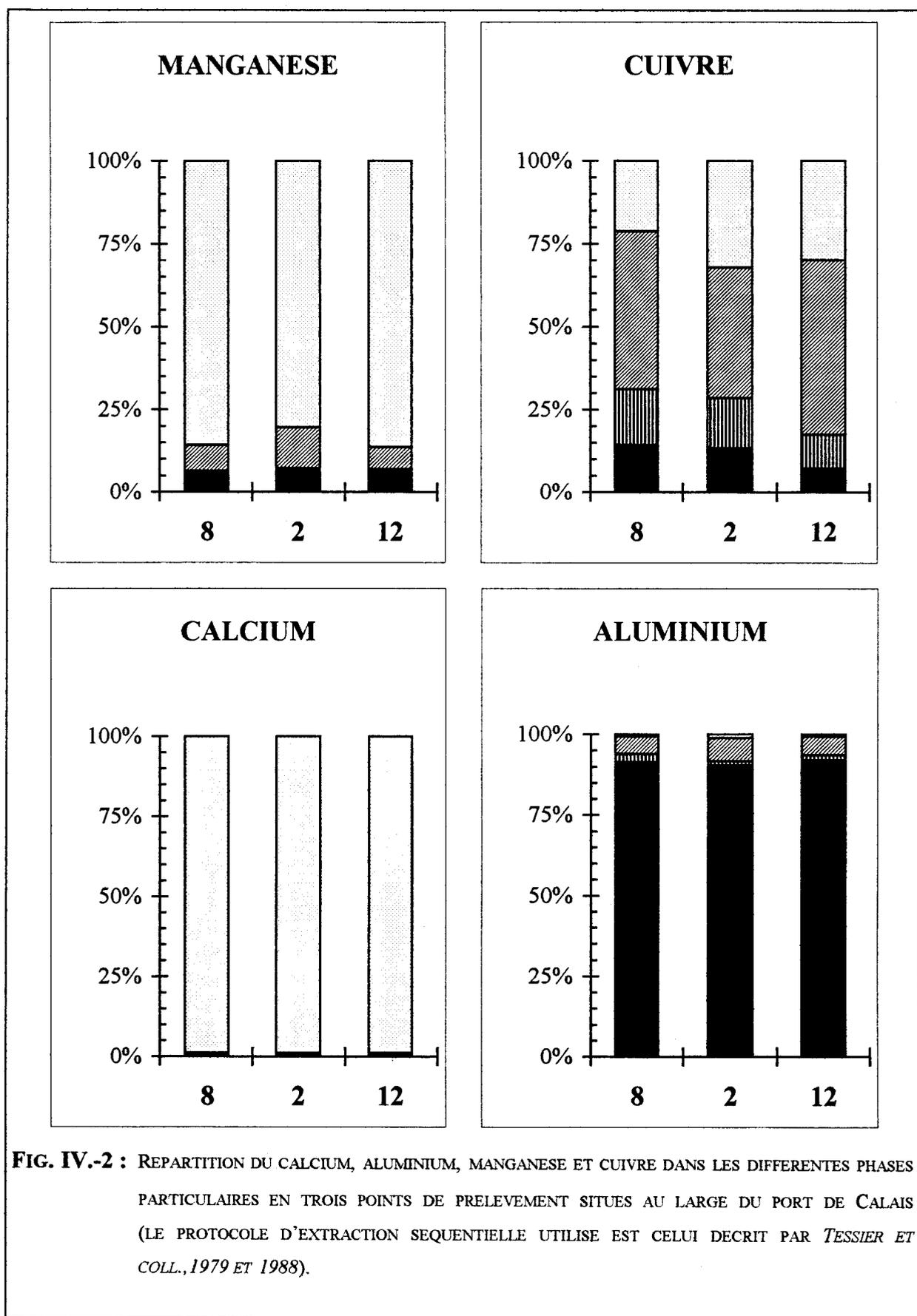


FIG. IV.-2 : REPARTITION DU CALCIUM, ALUMINIUM, MANGANESE ET CUIVRE DANS LES DIFFERENTES PHASES PARTICULAIRES EN TROIS POINTS DE PRELEVEMENT SITUES AU LARGE DU PORT DE CALAIS (LE PROTOCOLE D'EXTRACTION SEQUENTIELLE UTILISE EST CELUI DECRIT PAR *TESSIER ET COLL., 1979 ET 1988*).

Après attaque acide de la phase carbonatée, l'analyse spectroscopique de la solution résultante met en évidence des éléments à l'état de traces liés au carbonate de calcium. La proportion de CaCO_3 dans les particules marines (bien que surtout dépendant de la nature géochimique du terrain) varie avec le pH des eaux marines. La fraction dite « oxydes » est essentiellement composée d'oxydes/hydroxydes de fer et de manganèse, et son évolution est partiellement contrôlée par le potentiel redox du milieu. La présence d'éléments traces dans cette phase oxyde résulte principalement de réactions d'adsorption et (co)précipitation. L'existence d'éléments trace dans la phase organique est le résultat de réactions de complexation avec différentes formes chimiques de matière organique en suspension dans le milieu marin. La phase résiduelle est essentiellement composée d'aluminosilicates, et éventuellement de composés sulfurés et de matières organiques difficilement dégradables: les éléments liés à cette fraction sont supposés être biologiquement inactifs dans les eaux aquatiques. Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés aux variations observées dans la répartition métallique entre les différentes phases présentes dans les particules marines prélevées dans la zone située à proximité du port de Calais le 21 février 1992. La campagne a été appelée *TIOX 120*.

Le fer — Selon nos analyses, les proportions de fer dans les phases carbonatées et organiques (Fig. IV.-1) atteignent toutes deux le même ordre de grandeur: 7.5 - 10 % et 6 - 10 %, respectivement. Un spectre Mössbauer (Fig. IV.-3) réalisé sur des particules marines préalablement traitées par une solution molaire d'acétate de sodium fixée à pH 5 avec de l'acide acétique (réactifs spécifiques utilisés pour attaquer la phase carbonatée) a permis de montrer la disparition d'une composante du fer. Cette composante représentative de 1 - 3% du fer total détecté par cette technique, correspond aux ions Fe^{2+} liés aux carbonates.

Station	IS (mm.s ⁻¹)	EQ (mm.s ⁻¹)	L (mm.s ⁻¹)	A (%)
Fe^{2+}	1.15 ± 0.09	2.68 ± 0.04	0.28 ± 0.04	13 ± 2
Fe^{2+}	1.1 ± 0.2	2.2 ± 0.5	0.56 ± 0.39	6 ± 2
Fe^{3+}	0.41 ± 0.08	1.06 ± 0.16	0.29 ± 0.10	7 ± 2
Fe^{3+}	0.34 ± 0.01	0.57 ± 0.02	0.44 ± 0.04	74 ± 2
Fe^{2+}	1.15 ± 0.05	2.60 ± 0.10	0.44 ± 0.04	18 ± 2
Fe^{3+}	0.37 ± 0.09	1.05 ± 0.18	0.37 ± 0.10	8 ± 2
Fe^{3+}	0.35 ± 0.02	0.54 ± 0.04	0.44 ± 0.02	74 ± 2

TABLEAU IV.-1: DONNEES SPECTRE MOSSBAUER OBTENUES A PARTIR DE PARTICULES MARINES COLLECTEES AU POINT 5 (CARTE 1)

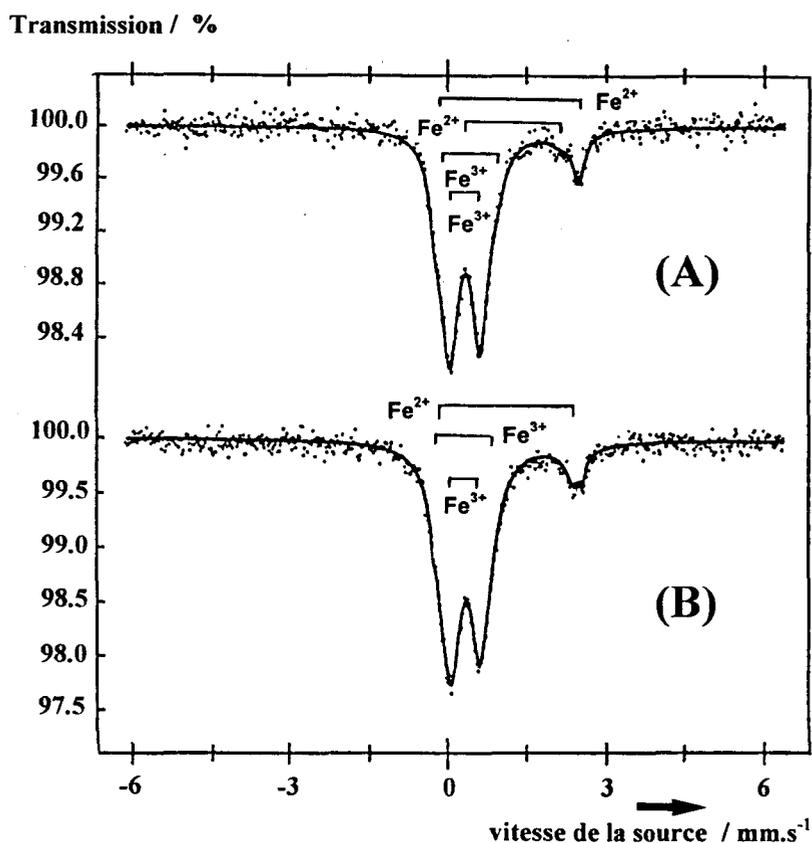


FIG. IV.-3: SPECTRES MÖSSBAUER (REALISE A TEMPERATURE AMBIANTE) DE PARTICULES MARINES PRELEVEES AU LARGE DU PORT DE CALAIS (POINT 5): (A) PARTICULES BRUTES; (B) PARTICULES TRAITÉES PAR UN MELANGE $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ A PH 5.

Des quantités relativement importantes de fer sont présentes dans la phase dite « oxydes » (39.0 - 44.5 %), ainsi que dans la fraction résiduelle (37.0 - 43.7%). Une étude RPE a été réalisée sur du matériel particulaire brut (Fig. IV.-4. A; Tableau IV.-2). Le spectre RPE détecté présente grossièrement trois absorptions: (i) six raies intenses associées à dix raies de plus faible intensité et centrées à $g \sim 2$ (elles sont toutes représentatives de la résonance du manganèse adsorbé dans les carbonates; (ii) un signal large ($\Delta H \geq 500$ Gauss) centré à $g \sim 2$ et attribué à la résonance du fer(III) dans les oxydes et les argiles (Reid et coll., 1968; McBride et coll., 1975; Goodman, 1978; Hall, 1980; Abdul-Halim et coll., 1981; Craciun et Meghea, 1985; Wikander et Norden, 1988; Goodman et al., 1988; Swami et al., 1990); et (iii) un signal centré à $g \sim 4.3$ et correspondant à la résonance du fer(III) cristallisé dans un site rhombique (Griffith, 1964; Dowsing et Gilson, 1969; Burgess et al., 1975; Abdul-Halim et al., 1981; Swami et al., 1990).

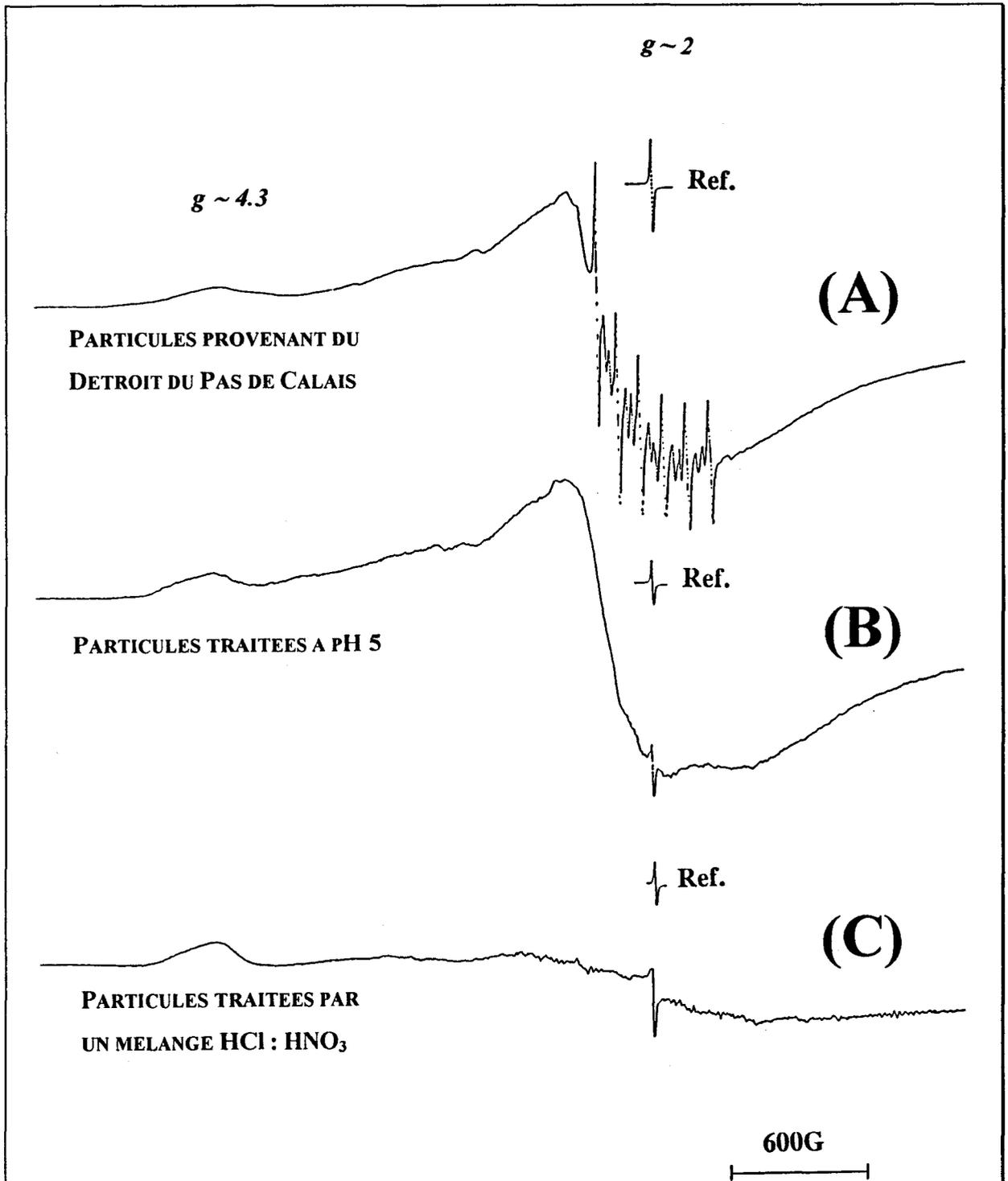


FIG. IV.-4: SPECTRES RPE (ENREGISTRES A TEMPERATURE AMBIANTE) DE PARTICULES MARINES COLLECTEES DANS LE DETROIT DU PAS DE CALAIS. (A) PARTICULES BRUTES; (B) APRES TRAITEMENT AVEC UN MELANGE $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ A PH5 PENDANT 4H A TEMPERATURE AMBIANTE; (C) APRES ATTAQUE PAR UN MELANGE D'ACIDES HCl/ HNO_3 1:3 (v:v) A 60°C PENDANT 1H.

Les raies caractéristiques du manganèse disparaissent après traitement des particules marines brutes à l'aide d'un mélange tampon acide acétique + acétate de sodium fixé à pH =5 (qui permet l'élimination de la phase carbonatée; *Tessier et Campbell, 1988*), voir Fig. IV.-4 B. Le signal large centré à $g \sim 2$ disparaît presque totalement lorsque les particules sont traitées à l'eau régale pendant une heure. Cette disparition d'absorption RPE est due à l'élimination d'oxydes de fer ainsi qu'une partie de fer(III) lié aux argiles.

Manganèse — Près de 79 à 85.5 % du manganèse sont liés à la phase carbonatée (Fig. IV.-2). Le reste est réparti entre la phase oxyde (12.4 - 3.3%) et résiduelle (7.4 - 5.8%). De récents travaux réalisés au laboratoire (*Wartel et coll., 1990, 1991*) ont montré que les concentrations du manganèse dissous dans les eaux marines le long des côtes françaises du Nord - Pas de Calais sont principalement contrôlées par les réactions d'adsorption/substitution sur la calcite. A partir des résultats RPE déjà publiés sur les interactions Mn-carbonates, nous pouvons affirmer que le manganèse se trouve à l'état d'oxydation(II) dans la phase carbonatée de nos particules marines. En effet, nous détectons six raies intenses à $g \approx 2.0$ complétées par dix raies de faibles intensités (attribuables aux transitions interdites) caractéristiques de la résonance du Mn(II) lorsqu'il se trouve dispersé dans la matrice « calcite » pour donner une solution solide $Mn_xCa_{1-x}CO_3$. Cette disparition est d'autant plus facilitée par la présence de calcite naturelle ayant une très grande surface spécifique et provenant de squelette de *Emiliana Huxleyi* (*Wartel et coll., 1990 et 1991*). Ces raies disparaissent après un traitement des particules marines par une solution tampon acide acétique + acétate de sodium fixé à pH 5 (Fig. IV.-4). Notons que ce type de mélange est communément employé par les géochimistes pour l'élimination de la phase carbonatée. L'analyse par diffraction de RX (RDX) des particules marines récupérées après traitement à pH 5 a permis de confirmer l'élimination totale des raies caractéristiques de la forme principale cristallisée de la phase carbonatée, c'est à dire la calcite (Fig. IV.-5).

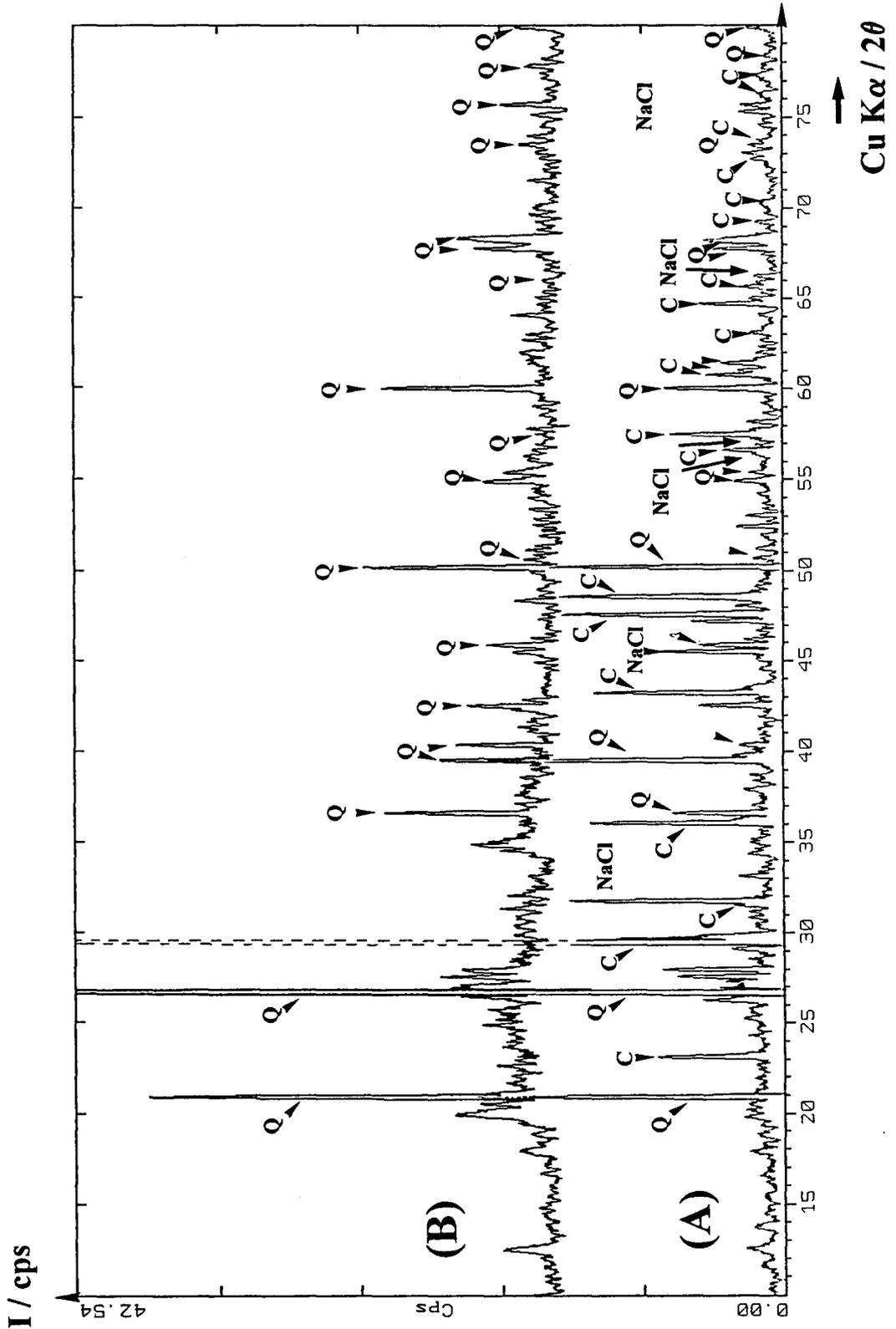
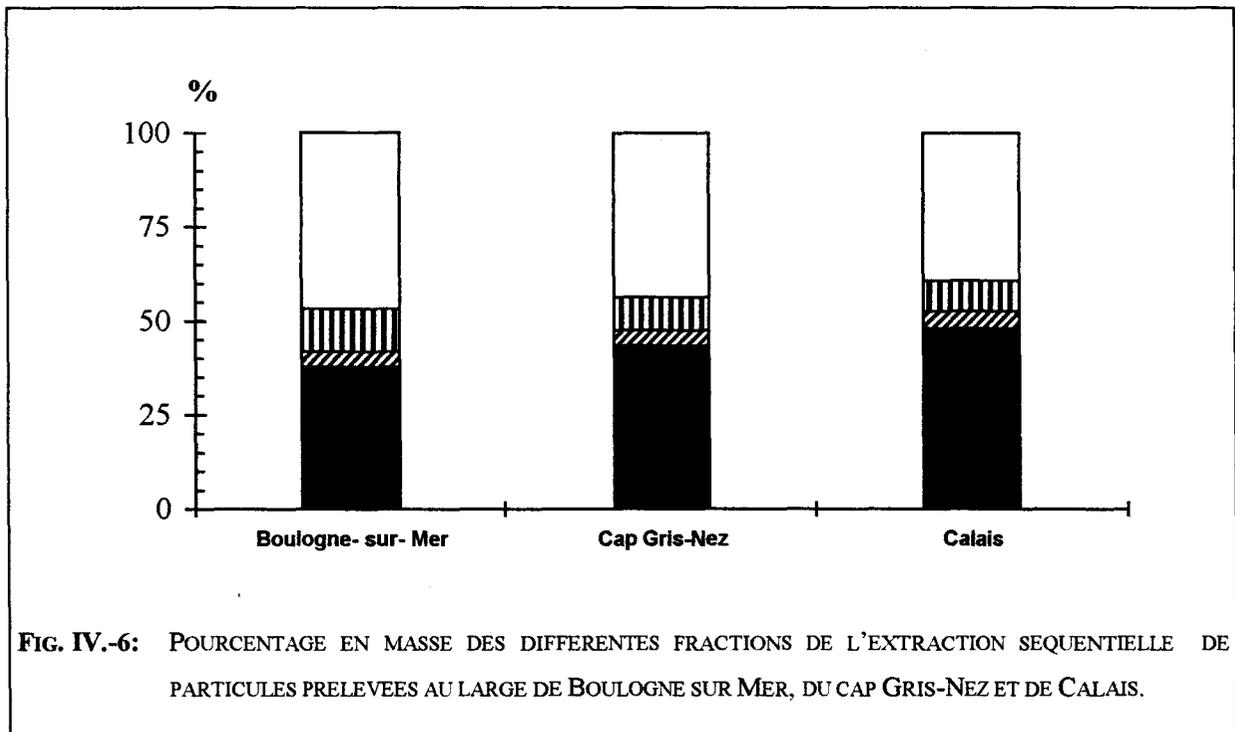


FIG. IV.-5: DIAGRAMMES RX OBTENUS A PARTIR DE PARTICULES PRELEVEES AU LARGE DU PORT DE CALAIS :
 (A) PARTICULES BRUTES ; (B) PARTICULES TRAITÉES PAR UNE SOLUTION D'ACÉTATE DE SODIUM 1M
 FIXÉE A PH5 AVEC DE L'ACIDE ACÉTIQUE .

Cuivre — La spéciation du cuivre particulaire se distingue par ses teneurs élevées trouvées dans les phases carbonatées (32.0 - 20.5%) et oxydes (52 - 39.0%) (Fig. IV.-2). Des pourcentages plus faibles de cuivre particulaire apparaissent dans la phase organique (en raison de la stabilité bien connue des complexes « ligands organiques - cuivre »; 15.4 - 10 %) et la phase résiduelle (14.2 - 7.3%)

Calcium — Le calcium se trouve essentiellement dans la phase carbonatée (~99 %) sous la forme de CaCO_3 (Fig. IV.-2). L'analyse par diffraction de RX révèle que la calcite est un constituant principal des particules marines recueillies le long des côtes françaises du Nord - Pas de Calais (Fig. IV.-5): CaCO_3 représente environ 39 - 46 % de la masse particulaire totale. Nous avons comparé la répartition en masse des différentes fractions particulières par spéciation chimique des particules marines prélevées dans la zone Calaisienne avec celles trouvées au large du Cap Gris-Nez et du port de Boulogne (Fig. IV.-6). Les teneurs en carbonate semblent être un peu plus élevées au abord du port de Boulogne sur Mer (CaCO_3 : ~38 %). A l'inverse, le calcium est associé dans de très faibles proportions (≤ 0.8 %) à la phase résiduelle et de façon négligeable dans les autres phases (< 0.1 %).



Aluminium — La majorité de l'aluminium particulaire est présent dans la phase résiduelle (91 - 89 %) sous la forme d'aluminosilicates; tandis que des proportions nettement plus faibles se retrouvent dans les fractions oxyde (7.3 - 5.0 %), organique (<1.2%), et carbonatée (<0.9%), (Fig. IV.-2).

Vanadium — Ce métal se trouve majoritairement dans les trois phases: oxyde (36.1 - 22.2 %); organique (34.3 - 26.8 %); et résiduelle (31.5 - 25.9%) dans des proportions assez voisines (Fig. IV.-1). Par contre, il est plus faiblement lié aux carbonates (12 - 11 %) probablement sous la forme $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ et/ou CaHVO_4 (Sadiq, 1988).

Chrome — Pour ce métal, nous avons obtenu la répartition moyenne suivante (Fig. IV.-1): (i) le chrome est associé aux carbonates (21 - 15.4 %), (ii) à la matière organique (4.6 - 1.8 %), (iii) aux oxydes de fer et manganèse (41.0 - 35.4 %) et (iv) enfin associé à la phase résiduelle (43.5 - 30.5%). Les proportions élevées de chrome particulaire dans les oxydes de Fe et Mn ont été justifiées par des études effectuées au laboratoire et décrites ci-après sur le comportement chimique de ce métal dans les eaux contaminées du Littoral Calaisien.

Dans les paragraphes suivants, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la géochimie du chrome et du vanadium au voisinage de la zone de rejet. Ces deux éléments ont été choisis en raison de la complexité de leur chimie (surtout par l'existence de nombreux degrés d'oxydation) et de leur haute toxicité (voir chapitre 1, page 6)).

II. EVOLUTION CHIMIQUE DU CHROME ANTHROPIQUE DANS LES EAUX MARINES CALAISIENNES

D'après le diagramme potentiel-pH représenté au chapitre I à la page 10, le chrome rejeté par la Société *TIOXIDE* est présent au degré d'oxydation III dans les eaux de pompage, car la zone de pH et de potentiel mesurés sur ces eaux de process (pH ~0 et E= 291 mV (ECS)) se trouvent dans le domaine d'existence des ions Cr(III). De plus, grâce à la spéciation chimique du chrome réalisée sur des particules marines, nous avons constaté une augmentation

sensible de ce métal dans les phases carbonatée et oxyde d'échantillons prélevés au voisinage du site de rejet. Pour mieux comprendre les processus chimiques mettant en jeu le chrome (III) anthropique au niveau du rejet, nous avons tenté de simuler ces phénomènes en entreprenant des études en laboratoire à partir d'eaux du large (dite « propres ») filtrées puis dopées avec du chrome (III) (provenant soit d'une solution standard Titrisol ou soit du rejet industriel), ceci dans des conditions physico-chimiques se rapprochant le plus possible de celles du milieu naturel.

II. -A. COMPORTEMENT DU CHROME(III) VIS-A-VIS DE LA CALCITE DANS L'EAU DE MER.

La spéciation chimique du chrome réalisée sur le matériel particulaire prélevé au large du port de Calais a permis de révéler l'existence d'une proportion non négligeable de Cr dans la phase carbonatée (4 -5%; Fig. IV.-6) cristallisée sous la forme de calcite. Ceci peut s'expliquer par une absorption des ions Cr^{3+} sur des grains de calcite à grandes surfaces, phénomènes accentués par l'existence de $CaCO_3$ provenant de squelettes de micro-organismes (coccolithophorids *Emiliana huxleyi*, Wartel et coll., 1991). Au niveau du site de rejet, le pourcentage de chrome adsorbé atteint jusqu'à 8.6 % (Fig. IV.-6).

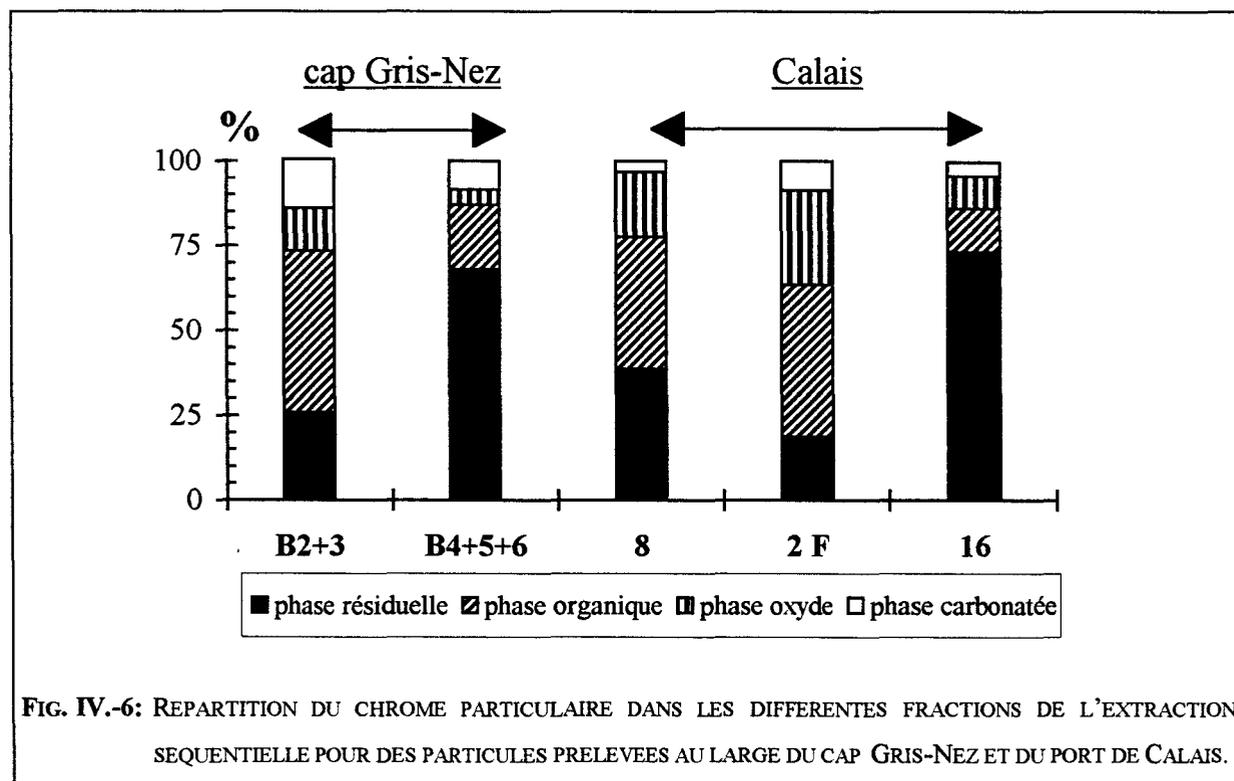
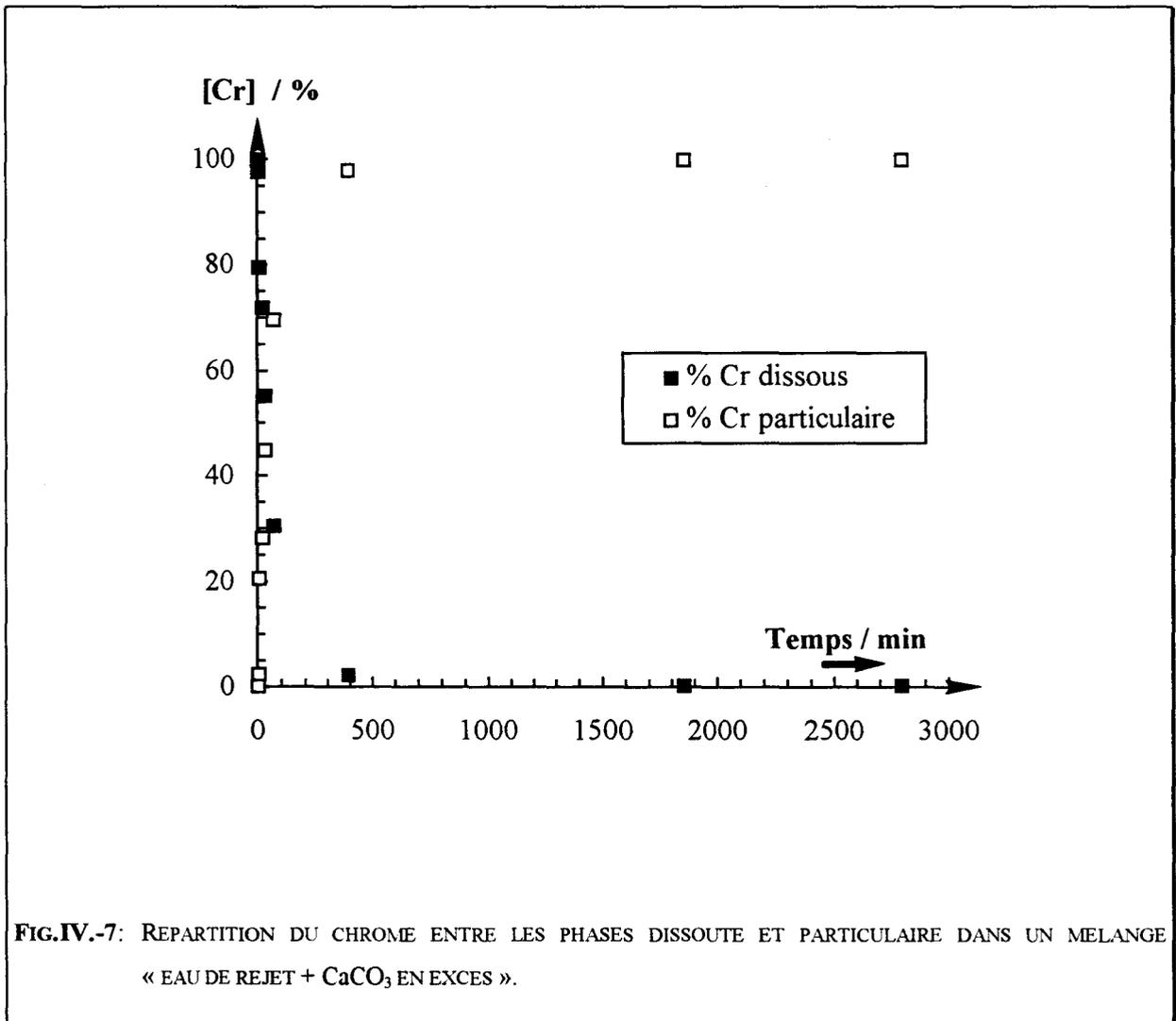


FIG. IV.-6: REPARTITION DU CHROME PARTICULAIRE DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE POUR DES PARTICULES PRELEVEES AU LARGE DU CAP GRIS-NEZ ET DU PORT DE CALAIS.

Cette observation suggère que le Cr(III) anthropique serait en partie responsable de cette augmentation. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences en laboratoire sur des mélanges « rejet industriel+calcite en excès » dans de l'eau de mer non contaminée (prélevée bien au large du port de Calais) et filtrée sur le bateau. Nous avons représenté sur la figure IV.-7 l'évolution en fonction du temps d'une part des teneurs en Cr dissous restant et d'autre part celles en chrome particulaire généré dans le milieu réactionnel.



Nos résultats montrent que le chrome(III) soluble rejeté par la Société *TIOXIDE* est rapidement précipité. Ceci a pu être vérifié grâce aux analyses d'échantillons prélevés au cours de diverses campagnes dans la zone marine Calaisienne: l'examen des données montre en effet une répartition plus favorable du chrome dans la phase particulaire lorsque les eaux de mer se trouvent polluées par les eaux de rejet de la Société *TIOXIDE* (Fig. IV.-8).

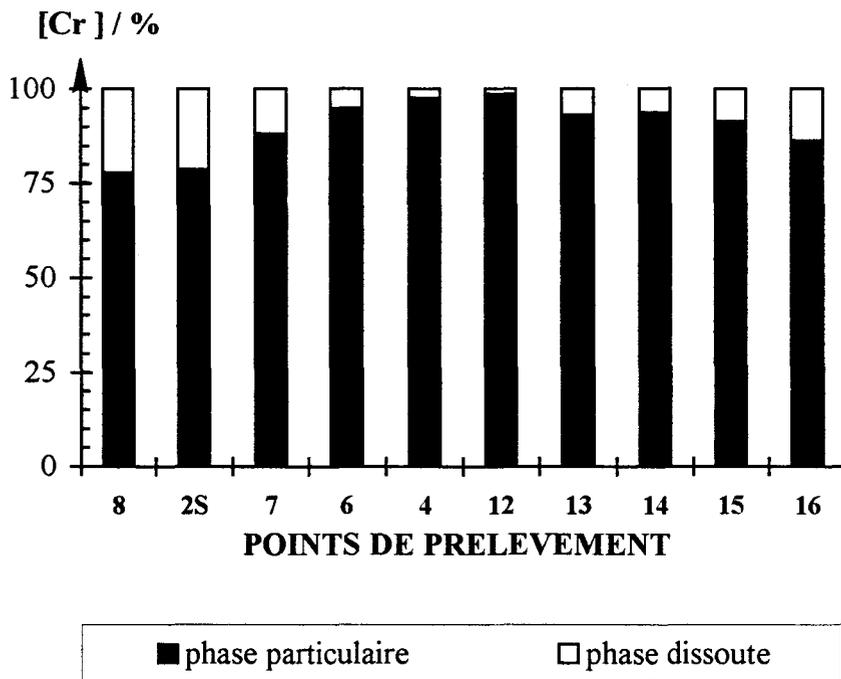
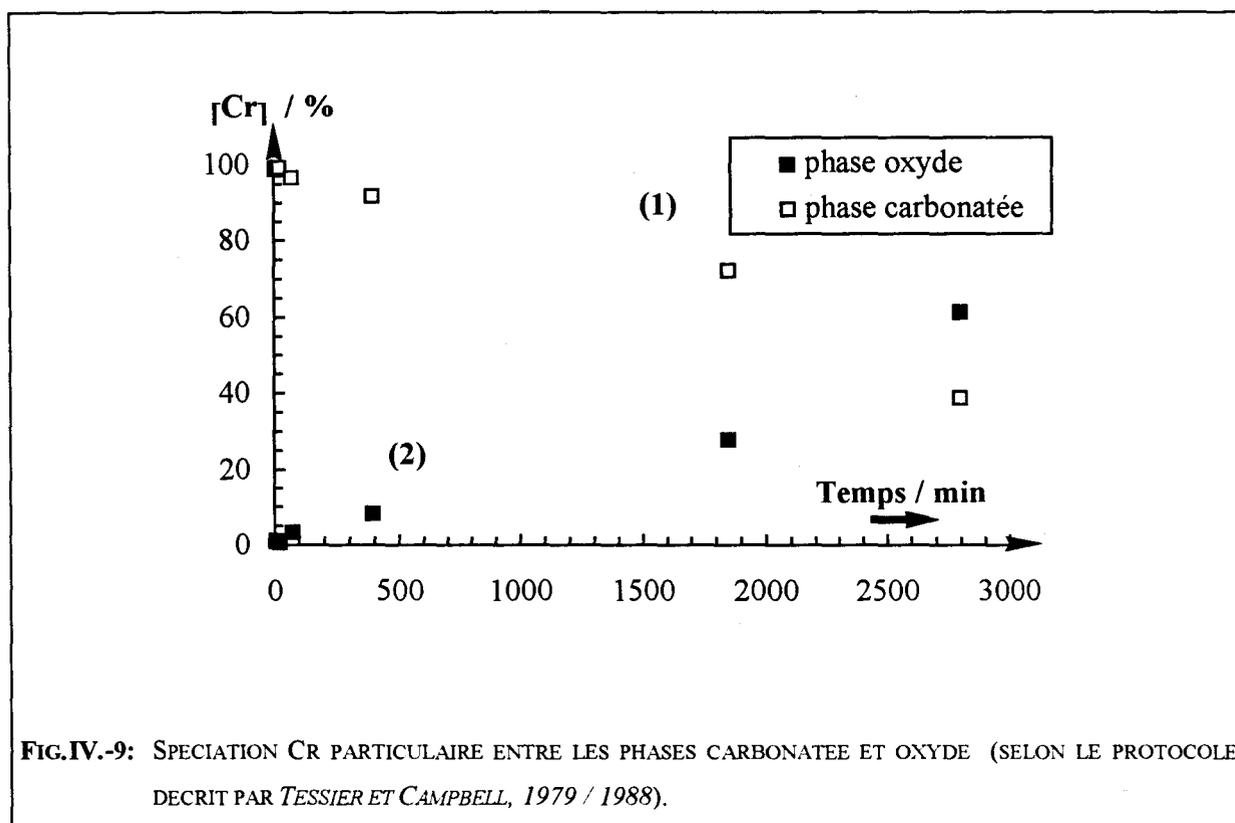


FIG.IV.-8: REPARTITION DU CHROME ENTRE LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE POUR LA CAMPAGNE TIOX 190 DU 19/11/93.

Nous pensons que cette décroissance rapide du chrome dissous en fonction du temps résulte de la formation progressive d'un composé chimique de formule $Cr_x Ca_{1-x} CO_3$ et éventuellement d'oxyde(s) de chrome. Pour évaluer l'étendue des réactions d'adsorption du chrome sur la calcite et de formation d'oxydes de chrome dans l'eau de mer (ceci dans nos conditions expérimentales décrites ci-dessus), nous avons effectué une spéciation chimique du chrome sur les solides récupérés à différents temps d'avancement de la réaction « $Cr^{3+} + CaCO_3$ » selon la méthode d'extractions séquentielles élaborée par *Tessier et Campbell (1988)*; pour cela, nous avons traité le matériel particulier avec une solution molaire d'acétate de sodium fixée à pH 5 avec de l'acide acétique en vue d'éliminer les carbonates. Le chrome libéré dans la phase liquide a été analysé par la technique GFAAS-ZC. Le chrome restant sur le filtre (membrane en polycarbonate; Nucléopore 0.45 μm) est sous forme d'oxyde(s); le filtre récupéré a été attaqué par une solution HCl (1M) suprapur, puis la solution résultante a été dosée par la méthode GFAAS-ZC. D'après l'évolution de la courbe (1) représentée sur la figure IV.-9, nous pouvons affirmer que la réaction d'adsorption du chrome(III) sur la calcite est prédominante dans nos conditions expérimentales. Sur la courbe (2) figure IV.-9, nous avons également

représenté la variation en fonction du temps de la teneur en chrome sous forme d'oxyde(s) généré(s) dans le milieu réactionnel suivant: « rejet TIOXIDE+calcite+eau de mer ».



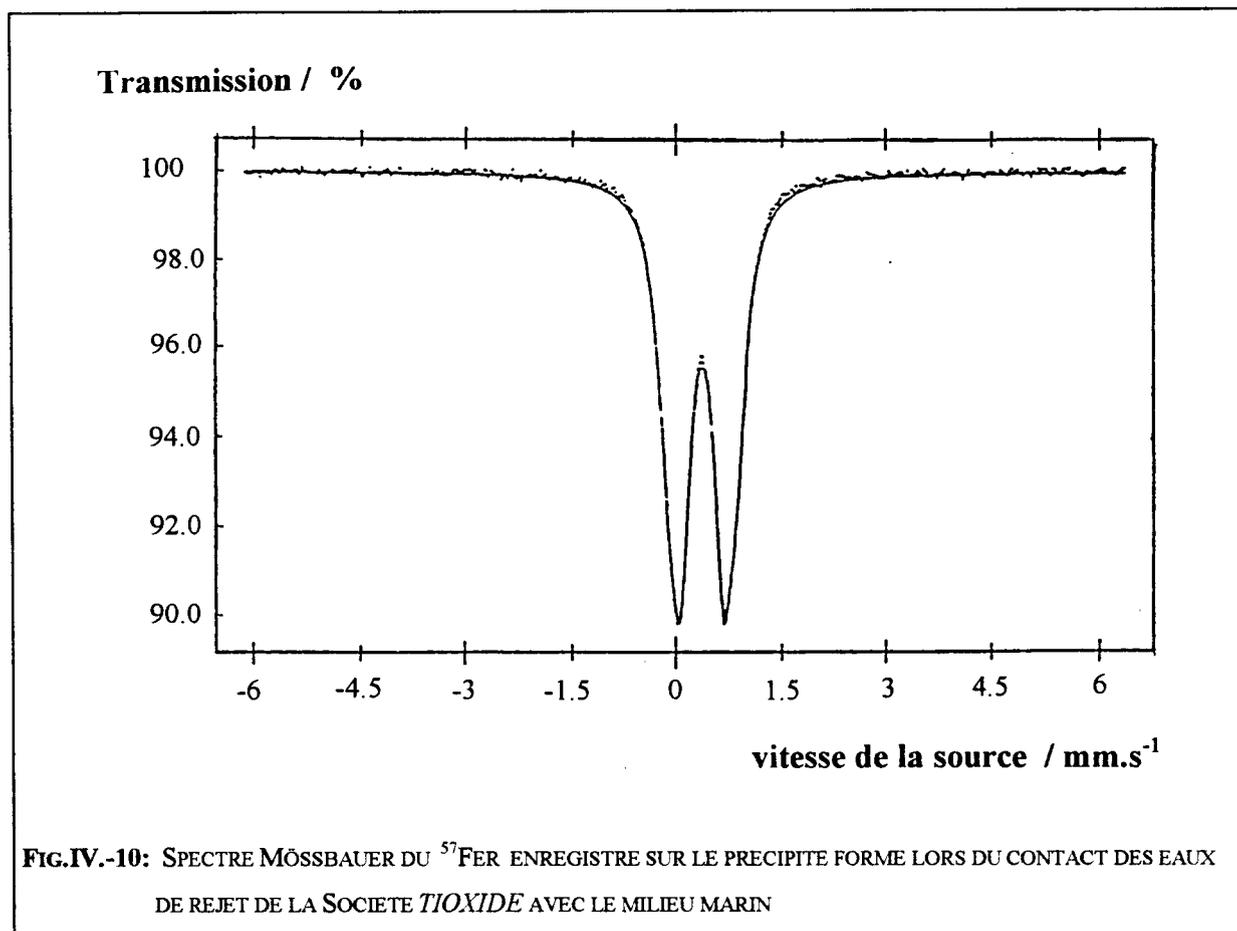
Nous constatons que la génération d'oxyde(s) est lente et est induit par une réaction mettant en jeu l'entité $Cr_x Ca_{1-x} CO_3$ et l'oxygène du milieu. Cependant la très faible quantité d'oxyde(s) de chrome (évaluée à partir de la courbe (2) figure IV.-9) formé(s) durant une période correspondant au renouvellement de la colonne d'eau (induit par les phénomènes hydrodynamiques; voir chapitre III concernant la modélisation et simulation sur les déplacements des masses d'eau en vue d'évaluer l'impact des contaminants sur le littoral Calaisien) au niveau du site de rejet ne peut pas expliquer la totalité du chrome trouvé dans la phase oxyde lors de la spéciation chimique de ce métal effectuée sur les particules marines polluées (Fig. IV.-6). Nous pensons que la coprécipitation du chrome (III) anthropique avec le fer (II) et le manganèse (II) rejetés en quantités élevées par l'usine *TIOXIDE* doit contribuer à l'augmentation sensible de la teneur en chrome constatée lors de la spéciation de ce métal dans la phase oxyde de nos particules marines au niveau du site de rejet. Dans ce contexte, et à ce stade, nous nous proposons d'étudier cette réaction.

II. B. COPRECIPITATION DU CR(III), MN(II) ET FE(II) ANTHROPIQUES DANS L'EAU DE MER

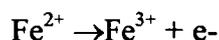
A partir de considérations thermodynamiques (voir les diagrammes E-pH) du fer et manganèse élaborés par *Brookins (1988)* les conditions redox du milieu marin sont favorables à la formation d'oxydes /hydroxydes de Fe et Mn. De plus, le chrome(III) est peu soluble dans l'eau de mer (produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $K_s \approx 10^{-30}$; *Charlot, 1961*). Ces caractéristiques physico-chimiques de ces métaux nous laissent à penser à l'existence d'une accumulation possible de chrome par coprécipitation des ions Fe^{2+} , Mn^{2+} et Cr^{3+} au cours de leur décharge dans la mer par l'usine *TIOXIDE*. Pour cela nous avons entrepris l'étude en laboratoire et en milieu bien aéré d'un mélange « Rejet industriel (~50 ml) + eau de mer filtrée et non contaminée (~10l; la teneur de chrome dissous dans cette eau de mer dite « propre » ne dépassant pas 200 ng). Nous rappelons que les teneurs en Fe, Mn, et Cr dans les eaux de rejet sont égales à 2902, 73, et 39 ppm respectivement. Pour ajuster le pH à 8, nous avons rajouté de petites quantités d'une eau de mer synthétique (NaCl 30 g/l) contenant de la soude 2M. La coprécipitation survient en quelques secondes. Après une heure, la solution a été filtrée (membrane en polycarbonate, Nucléopore 0.45 μm), puis le chrome présent à la fois dans le filtrat et dans le solide récupéré a été analysé au moyen de la technique GFAAS-ZC. Nos résultats d'analyse montrent qu'à peine 1% du chrome(III) anthropique (présent au départ à l'état soluble) est encore dans la phase liquide. Un spectre Mössbauer (Fig. IV.-10) et Tableau IV. -3) sur le coprécipité formé (contenant $\geq 99\%$ du chrome rajouté dans le mélange au départ) a permis de révéler l'état d'oxydation(III) du fer et l'absence totale de fer(II).

	EQ mm/s	IS mm/s	L mm/s	A %
Fe^{3+}	0.94 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.37 ± 0.01	44 ± 1
Fe^{3+}	0.58 ± 0.01	0.36 ± 0.01	0.32 ± 0.01	56 ± 1

TABLEAU IV.-2: PARAMETRES MÖSSBAUER OBTENUS AVEC LE PRECIPITE RESULTANT DE LA PRECIPITATION DU FER (II) PROVENANT DES EAUX DE REJET DE LA SOCIETE *TIOXIDE* AU CONTACT DU MILIEU MARIN.



La réaction d'oxydation suivante:



est donc totale dans nos conditions opératoires.

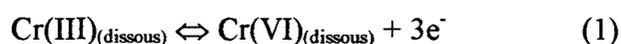
Pour confirmer l'existence de cette réaction dans le milieu naturel étudié, nous avons également enregistré une série de spectres Mössbauer sur divers échantillons de particules marines prélevées en zone « propre » (au large de Calais) et en zone polluée, puis nous avons mesuré les teneurs en fer(II) et fer(III). Nous avons moyenné, et obtenu des rapports Fe(II)/Fe(III) : 19.3 - 22.0 % / 78.0 - 80.7 % en zone « propre »; et 18.0% / 82.0% en zone polluée. Nous avons interprété la légère augmentation de fer(III) allant de 1.3 à 3 % à la contamination de nos particules par les eaux de rejet provenant de l'usine *TIOXIDE*.

En résumé, nos expériences effectuées en laboratoire ont permis de montrer l'importance de l'adsorption du chrome(III) sur la calcite et de la réaction de coprécipitation $\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$ (phase particulière présente en quantités importantes dans les particules marines Calaisiennes: 39 - 45%) dans le devenir du chrome rejeté par l'usine *TIOXIDE*. La toxicité de

ce métal dépend de son degré d'oxydation. Dans le chapitre II, nous avons décrit une méthode originale de la spéciation du chrome dissous dans l'eau de mer. Nous avons constaté que la répartition Cr(III)/Cr(VI) dépend fortement du site de prélèvement. Nous avons voulu comprendre ces variations du rapport Cr(III)/Cr(VI) et tenté d'identifier les processus chimiques responsables de cette évolution.

II. C. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DE CR(III) ET CR(VI) DISSOUS DANS LES EAUX CALAISIENNES ET INTERPRETATION

L'équilibre électrochimique:



est fortement dépendant des caractéristiques complexantes du chrome (III). Nous avons voulu rappeler dans un premier temps certaines de ces propriétés fondamentales relatives à la stabilité des complexes octaédriques et tétraédriques susceptibles d'être formés. Nous avons ensuite réalisé des expériences en laboratoire en vue de mieux connaître les limites de solubilité du chrome(III) dissous (qui sont dépendant des équilibres de complexation) et d'identifier l'(es) entité(s) et/ou phases contrôlant sa concentration.

Ce métal possède des électrons 3d et sa forme ionique trivalente présente 3 électrons célibataires. Le chrome (III) peut facilement générer des complexes stables et cinétiquement inertes, ceci suivant une coordination octaédrique en raison de la valeur élevée de l'énergie de stabilisation du champ cristallin. En effet dans les complexes octaédriques, les trois électrons non appariés sont situés au niveau d_e (dans les orbitales d_{yz} , d_{zx} et d_{xy} les plus basses). Ils ont une énergie de liaison (*Garric, 1970*):

$$W^*_{\text{octa}} = W^+_{\text{octa}} - 0.8 \Delta_{\text{octa}} \quad (\text{en prenant comme unité } \Delta_{\text{octa}}) \quad (2)$$

où W^*_{octa} représente l'énergie du complexe hypothétique à 5 orbitales dégénérées. Les complexes ainsi formés sont donc stables de la quantité $0.8 \Delta_{\text{octa}}$. Ce gain de stabilité est encore appelé énergie de stabilisation du champ cristallin. Par contre, dans les complexes

tétraédriques du chrome (III), l'énergie de stabilisation du champ cristallin est donnée par l'expression:

$$W^*_{\text{tetra}} = 0.8 \Delta_{\text{tetra}} \quad (\text{Garric, 1970}) \quad (3)$$

Pour les mêmes cation et ligand et la même distance cation-ligand, on démontre que: $\Delta_{\text{tetra}} = 4/9 \Delta_{\text{octa}}$. On peut donc considérer que $\Delta W^*_{\text{tetra}} = 0.355 \Delta_{\text{octa}}$. Cette variation d'énergie est plus faible que celle trouvée ci-dessus pour une coordination octaédrique du Cr(III) ($W^*_{\text{octa}} = 0.8 \Delta_{\text{octa}}$): ceci explique la stabilité moindre des complexes tétraédriques du Cr(III).

Les caractéristiques paramagnétiques du chrome (III) dues à la présence de trois électrons se trouvant à l'état de haut spin permettent sa détection au moyen de la technique RPE. Le spectre RPE du chrome(III) dilué dans une « matrice liquide » telle que l'eau ne peut donner qu'une seule raie hyperfine en raison de l'absence d'interactions entre les trois électrons célibataires 3d de cet ion et le noyau atomique de l'isotope ^{52}Cr . Ce phénomène résulte de l'absence de spin nucléaire dans le noyau de cet isotope dont l'abondance naturelle est la plus élevée: ^{52}Cr , abondance naturelle = 83.79% (*Handbook, 1981-82*). Quant aux autres isotopes, ils sont présents dans la nature dans des proportions moindres, et ceci explique l'absence de leurs résonances paramagnétiques caractéristiques dans nos spectres RPE et selon nos conditions expérimentales: ^{50}Cr d'abond. nat. = 4.35%; ^{53}Cr , abondance naturelle = 9.50%; ^{54}Cr , abondance naturelle = 2.36% (*Handbook, 1981 - 1982*). Nous avons tenté d'évaluer les limites de détection du Cr(III) dans l'eau Milli-Q acidifiée (pH<3) par cette méthode. Le spectre RPE enregistré à la température de l'azote liquide (77°K; voir Fig. IV.-11, Tableau IV.-2) révèle un signal d'adsorption caractéristique des ions Cr(III) complexés avec des molécules d'eau: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$. Ce signal reste visible pour des teneurs de Cr(III) > 2 ppm (Fig. IV.-11). Pour une concentration de 1 ppm de Cr^{3+} dissous dans l'eau Milli-Q à pH = 2-3, on peut considérer que ce métal n'est plus détectable par notre appareil RPE (voir Fig. IV.-11). Nous avons ensuite entrepris la même étude dans une eau de mer prélevée au large de Calais [station(s) 15 et/ou 16 non contaminée(s)], filtrée puis acidifiée avec une solution de HCl N/10 (ceci pour baisser le pH de 8.0 à 2-3), et finalement dopée avec une solution standard de chrome(III) (CrCl_3 , 1000 ppm).

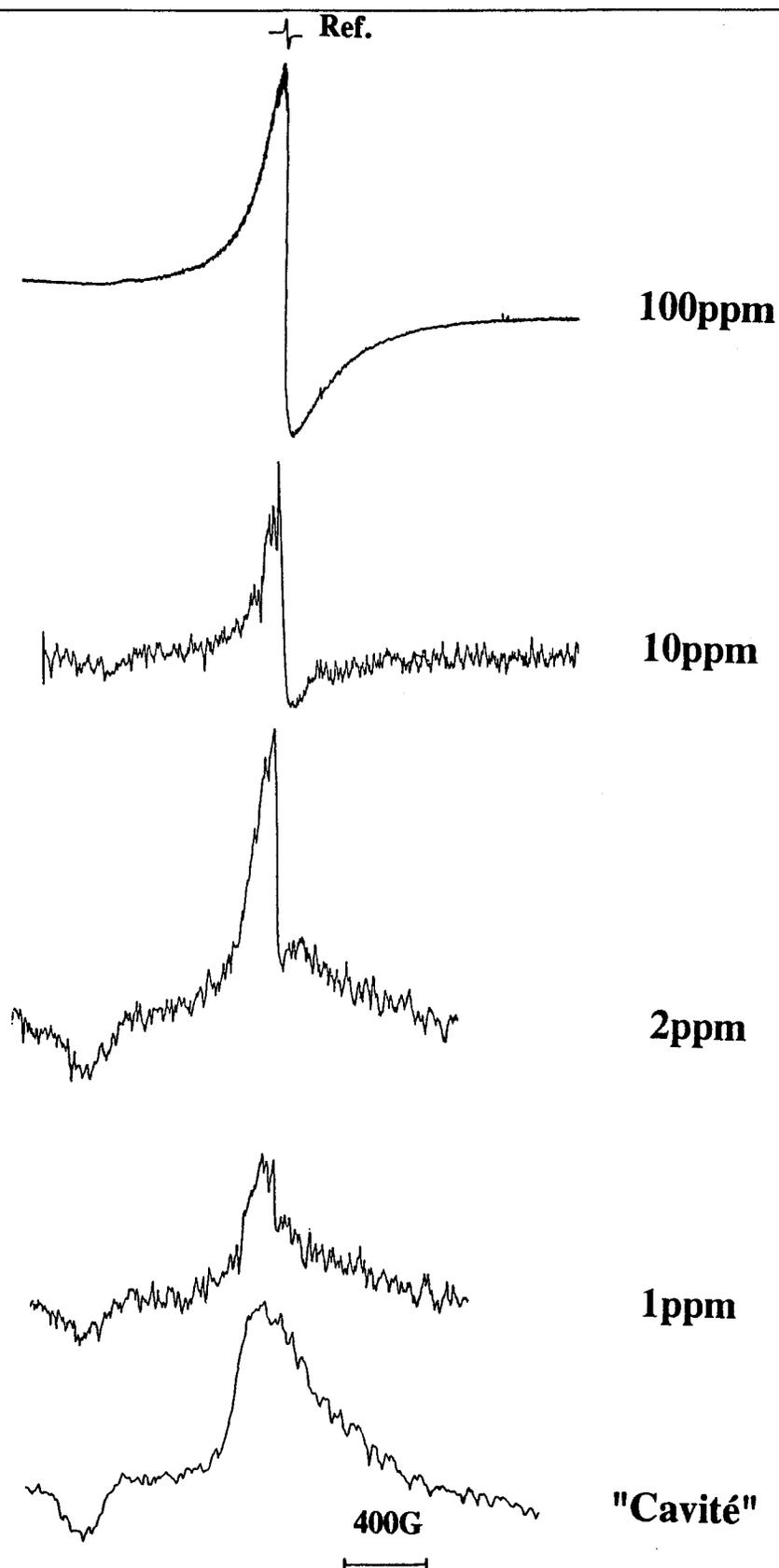
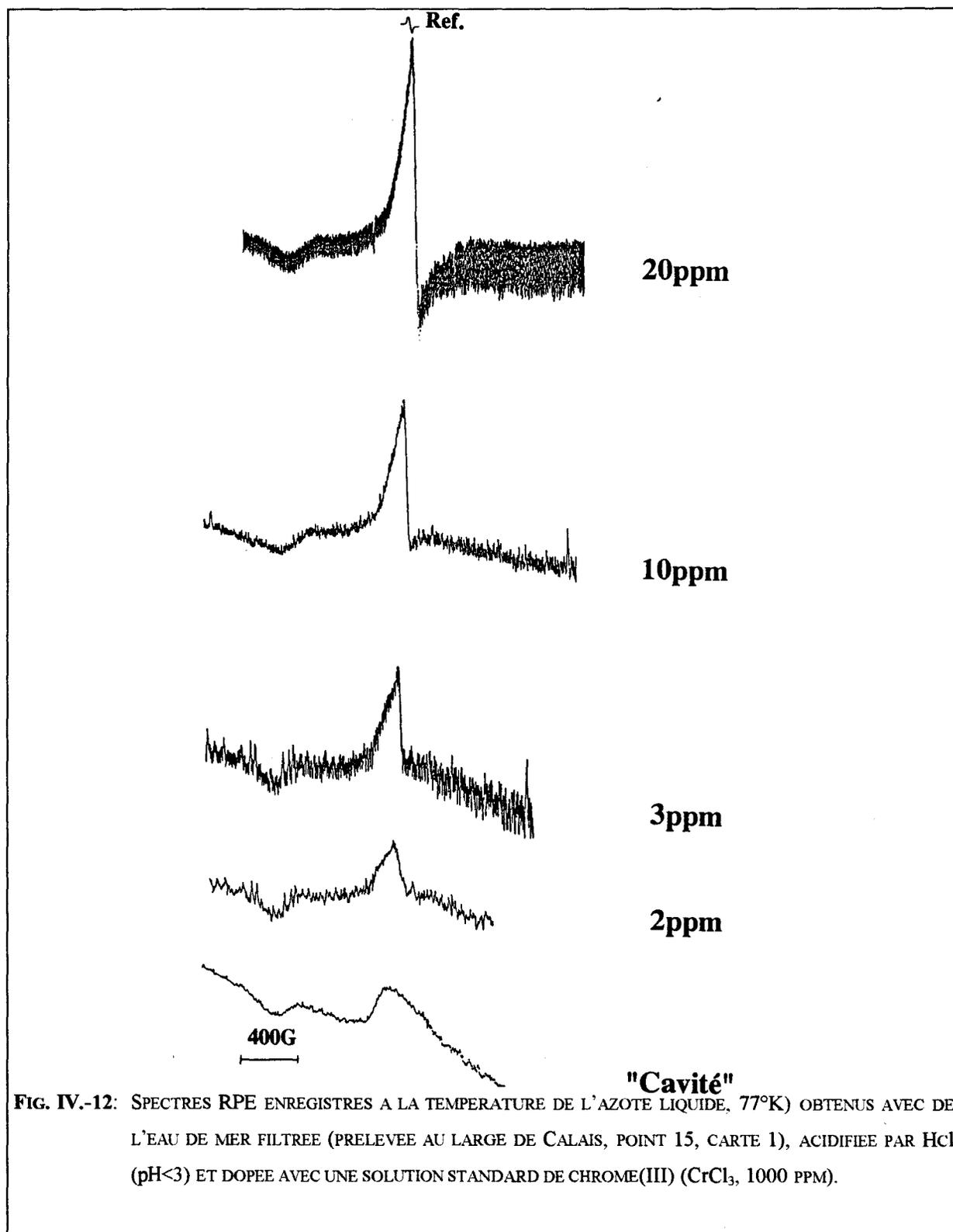
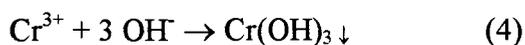


FIG. IV.-11 : SPECTRES RPE (ENREGISTRES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE, 77°K) OBTENUS AVEC UNE SOLUTION STANDARD DE Cr(III) (CrCl_3 , 1000 PPM) DANS L'EAU MILLI-Q ACIDIFIEE PAR HCl, $\text{pH} < 3$.

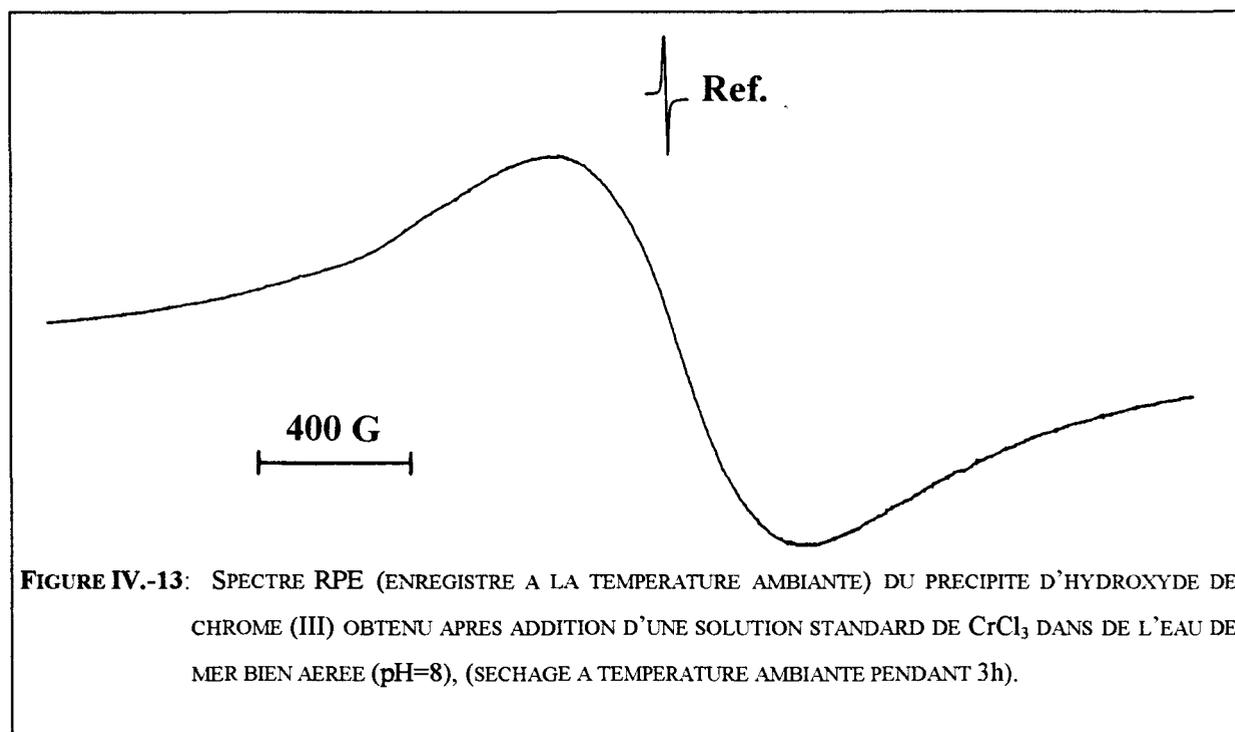
Nous avons constaté que le Cr(III) dissous est plus difficilement détectable dans le milieu marin acidifié que dans l'eau Milli-Q acidifiée ($[\text{Cr(III)}] > 3 \text{ ppm}$), Fig. IV.-12; Tableau IV.-2]. Ceci peut s'expliquer par des propriétés plus polaires des eaux marines, et de ce fait peut se traduire par une perte de signal RPE.



Lorsque le pH augmente, nous observons une précipitation du Cr(III) selon l'équilibre:

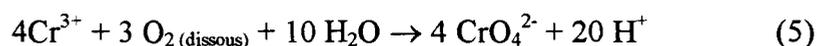


confirmant ainsi les calculs thermodynamiques ($K_s = 10^{-30}$, *Charlot, 1961*). Dans ces conditions, les espèces encore solubles du chrome: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, CrCl^+ , (*Sadiq, 1992*) en équilibre avec le solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ne peuvent pas être détectées à ce pH car leurs concentrations sont inférieures à celle déterminée ci avant et correspondant à la limite de détection de notre appareil RPE (i.e. 3ppm). Le précipité d'hydroxyde de chrome obtenu a été analysé par spectroscopie RPE. Nous avons détecté un signal large caractéristique d'interactions « spin-spin » entre atomes de chrome $\text{Cr}^{3+} \cdots \text{Cr}^{3+}$ (Fig.IV.-13; Tableau IV.-2).



Un spectre de forme identique a été observé pour le coprecipité d'hydroxyde de fer et de chrome obtenu au cours de la réaction « eaux de rejet + eau de mer » en contrôlant le pH du milieu à 8: le signal large résulte dans ce cas d'interactions spin-spin entre atomes de Fe(III) voisins. Au cours de cette réaction, la formation d'hydroxyde est conditionnée par l'oxydation du fer divalent en fer trivalent au moyen de l'oxygène dissous dans l'eau de mer. Cette réaction est d'autant plus rapide que le pH est plus élevé, et très lente à un pH inférieur à 6 (*Legrand et Leroy, 1981*). Si ces eaux naturelles présentent une concentration en oxygène suffisante, la

précipitation devient pratiquement instantanée à un pH voisin de 8. De plus, si le pH n'excède pas 9, la surface du précipité d'hydroxyde ferrique à l'état colloïdal ou en suspension dans une eau naturelle présente toujours des charges électriques positives (*Legrand et coll., 1981*). L'apparition de ces charges a lieu selon un mécanisme analogue à celui décrit pour des particules fines de carbonate de calcium dans une eau calcifiante (*Legrand et coll., 1981*). Comme le pH de nos échantillons d'eau de mer ne dépasse jamais une valeur de l'ordre de 8.3 nous pouvons envisager une adsorption spontanée d'ions CrO_4^{2-} provenant de la réaction globale d'oxygénation:



sur la couche externe des particules d'hydroxyde ferrique où le pH est plus élevé que dans le milieu aqueux interparticulaire. L'écart de pH entre le voisinage immédiat des parois de particules et celui au sein de l'eau pouvant être d'une unité ou même davantage (*Legrand et coll., 1981*), va faciliter la transformation $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$ d'après les calculs thermodynamiques (voir diagramme E-pH du chrome, Fig. IV.-14). Nous n'avons pas envisagé une réaction d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) catalysée par MnOOH (comme suggéré par *Sadiq, 1992*) en raison des faibles teneurs de manganèse aussi bien dans le rejet industriel ($\text{Fe/Al} = 41$) que dans les particules marines ($\text{Fe/Al} = 0.58$).

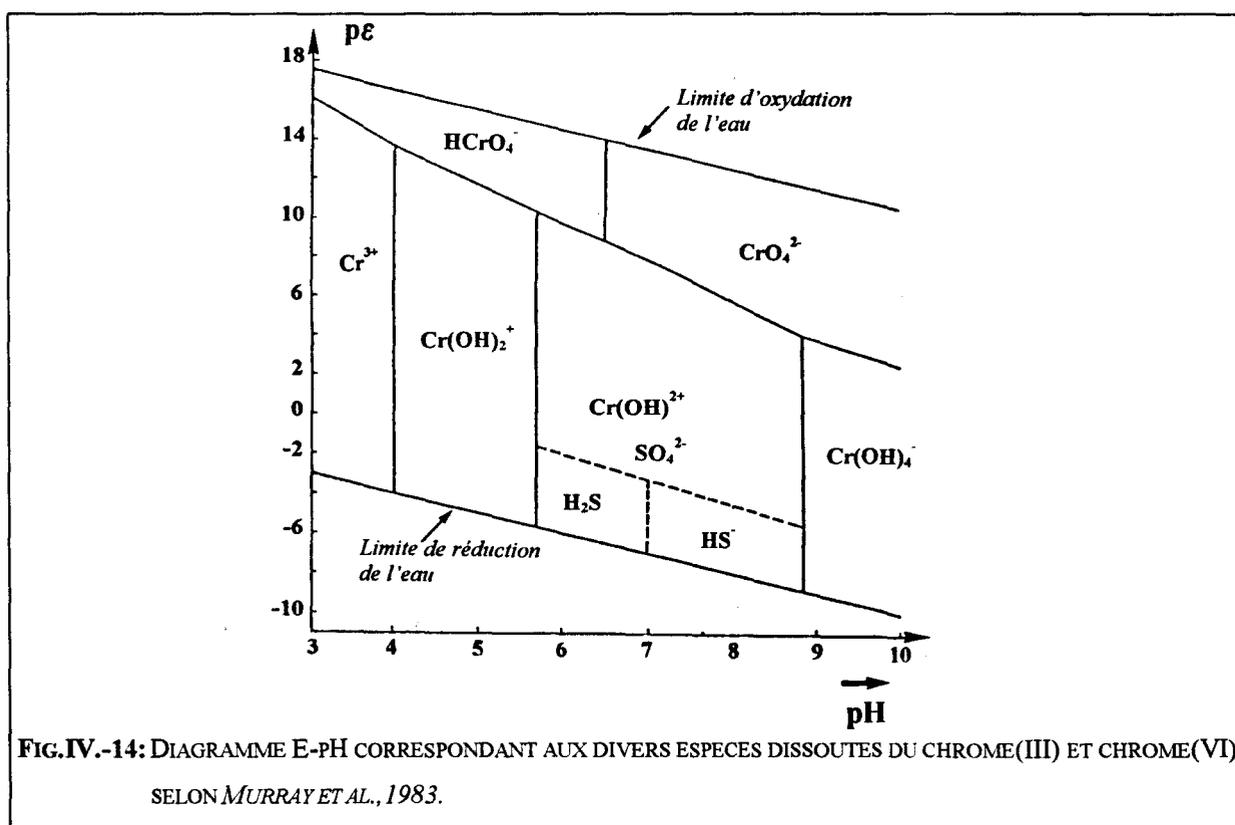
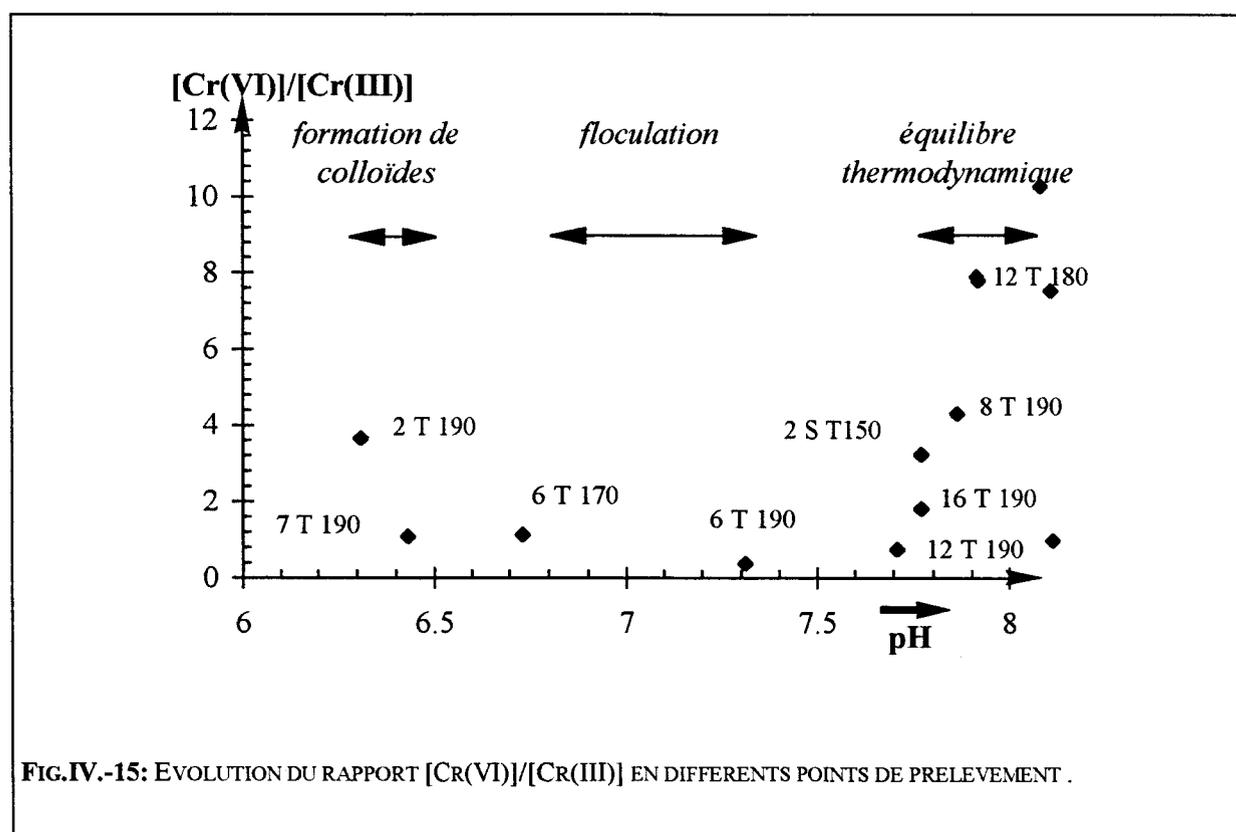


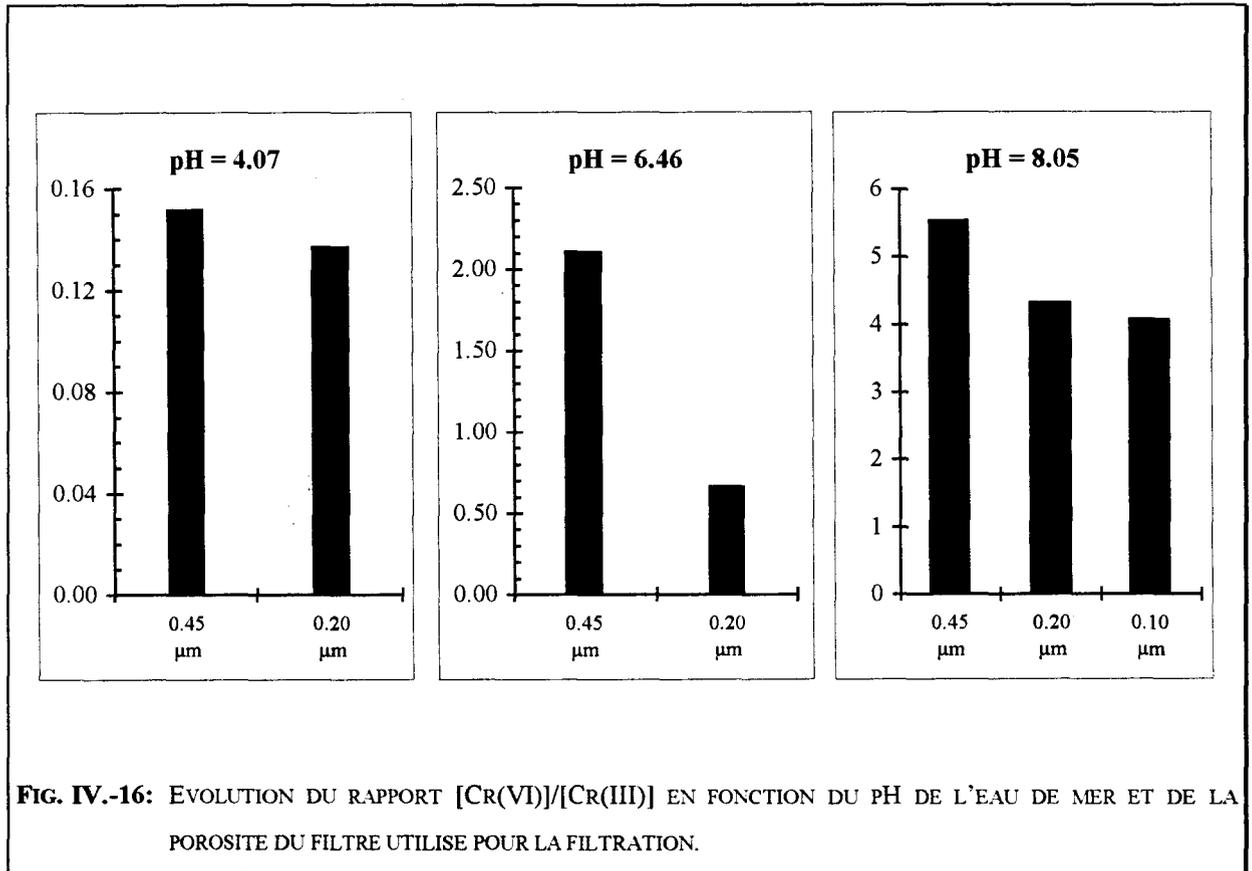
FIG.IV.-14: DIAGRAMME E-pH CORRESPONDANT AUX DIVERS ESPECES DISSOUTES DU CHROME(III) ET CHROME(VI) SELON MURRAY ET AL., 1983.

Ce phénomène d'adsorption précédé de la réaction d'oxygénation de Cr^{3+} en CrO_4^{2-} va donc contribuer au déplacement de l'équilibre électrochimique $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)} + 3e^-$ dans un milieu marin où l'abondance d'hydroxyde ferrique a été constaté: globalement, cette réaction est en quelque sorte « catalysée » par les surfaces positives de ces particules. Dans ces conditions, la quantité importante de fer(II) rejetée par l'usine *TIOXIDE* devrait favoriser nettement la diminution de Cr(VI) au voisinage du site de rejet par floculation, et entraîner en conséquence une diminution sensible du rapport Cr(VI)/Cr(III). Or, nous constatons à l'inverse de nos prévisions que le rapport croît sensiblement au niveau des stations proches du site de rejet (Fig. IV.-15).



Nous avons attribué ce phénomène à la persistance de colloïdes dans nos échantillons d'eau de mer filtrée de porosité $0.45 \mu\text{m}$. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris la même étude avec des filtres de porosité plus fine ($0.2 \mu\text{m}$ et $0.1 \mu\text{m}$). Nous constatons alors une nette diminution du rapport Cr(VI)/Cr(III) mesuré sur les eaux de filtration (Fig. IV.-16). Nous avons également étudié l'évolution du rapport Cr(VI)/Cr(III), et avons remarqué une baisse sensible de ce rapport selon que le pH du milieu baissait (Fig. IV.-16), ceci en raison d'une

augmentation de stabilité du Cr(III) par rapport au Cr(VI) lorsque l'acidité de nos eaux augmentait.



Cependant, la lente évolution chimique des colloïdes et leur floculation contribue à une baisse notable de la concentration de chrome(VI) dissous présent dans nos échantillons d'eau de mer prélevés non loin de la zone de rejet. Ceci se traduit alors par une diminution importante du rapport Cr(VI)/Cr(III) telle que nous l'avons observée au cours de nos nombreuses campagnes dans la région contaminée du Littoral Calaisien (Fig. IV.-16). Cette floculation de colloïdes constitue donc une étape importante dans le processus de décontamination naturelle du milieu marin. Les rapports Cr(VI)/Cr(III) trouvés dans les stations 15 et 16 sont tout à fait identiques à ceux observés dans les eaux non contaminées du large de la Mer du Nord.

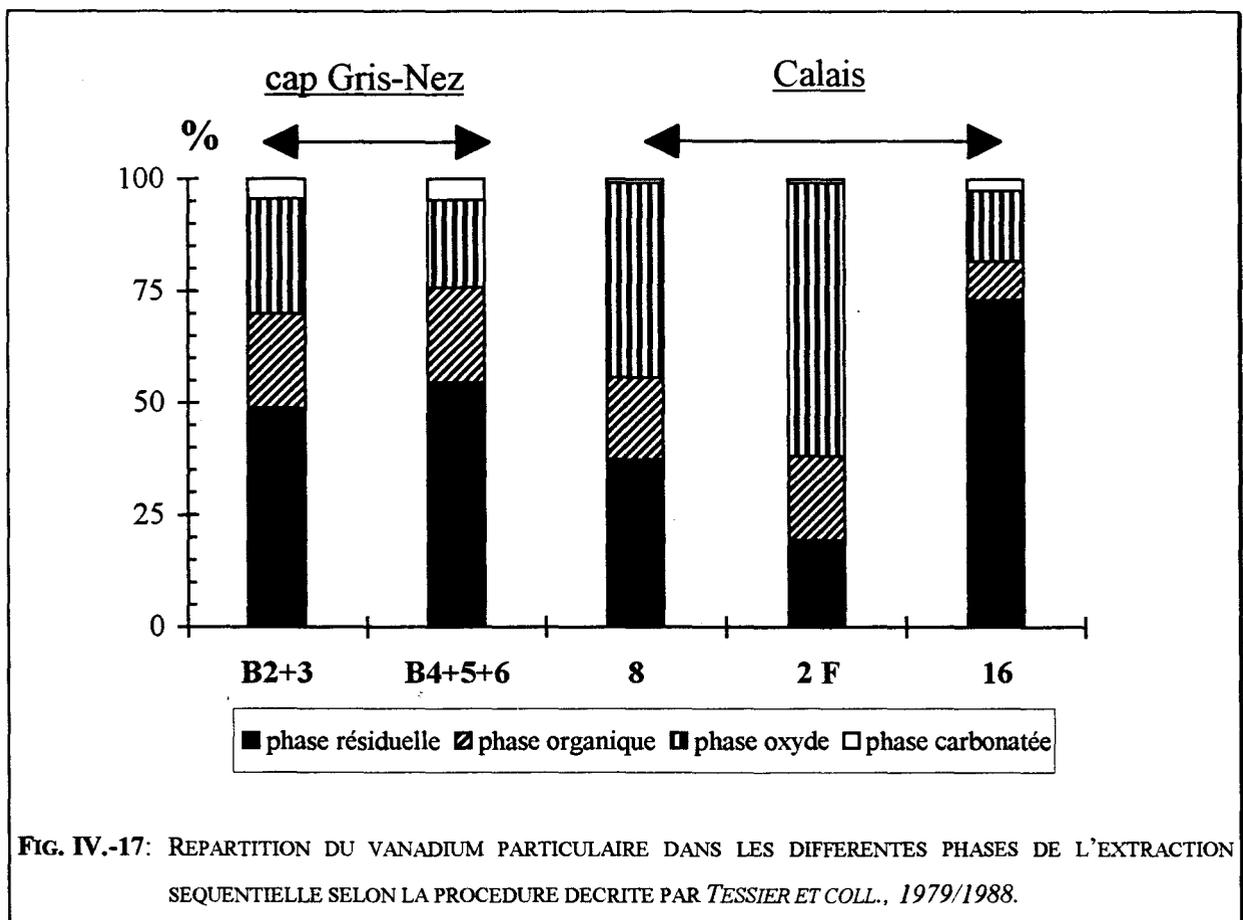
Pour information, nous avons reporté dans le tableau IV.-3 les concentrations de chrome (III) et du chrome (VI) dissous trouvées dans les eaux françaises du Nord de la France.

TABEAU IV.3: TENEURS EN CR(III) ET CR(VI) DETERMINEES LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES TOX.

Lieu	Concentrations moyennes en Chrome dissous ng.l-1		
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr total
Port de Boulogne sur mer	10-37	58-82	68-119
Cap Gris-Nez	12-42	29-89	41-131
Au large du cap Gris-Nez (~ 5 km des côtes françaises)	6-9	28-31	34-40
Port de Calais	47-61	96-316	143-377
Au large du port de Calais (~ 6 km des côtes françaises)	15-52	51 - 117	66 - 169
Détroit du Pas de Calais	≤ 6	≤ 25	≤ 31

III. EVOLUTION CHIMIQUE DU VANADIUM (IV) ANTHROPIQUE DANS LES EAUX MARINES CALAISIENNES

Nous avons représenté sur la figure IV-17 les histogrammes de distribution du vanadium particulaire élaborés à partir de nos résultats d'analyses par extractions séquentielles (Tessier et Campbell, 1988). Au niveau du point de rejet, nous constatons un changement significatif de la répartition du vanadium entre les différentes phases particulaires : carbonate ; oxyde ; organique ; et résiduelle (Fig. IV.-17), ceci en comparant avec les résultats relatifs aux stations non polluées du littoral Calaisien et celles situées aux abords du Cap Gris-Nez (stations B1 à B6, carte 1). Nous constatons en particulier une augmentation sensible de vanadium dans la fraction oxyde des particules recueillies au large du port de Calais (station 16; carte 1). Cet enrichissement (pouvant atteindre jusqu'à 41%) pourrait s'expliquer par la prédominance de réaction telle que: (co)précipitation/oxydation des entités VO^{2+} anthropiques et/ou leur adsorption sur les surfaces oxydes/hydroxydes de fer dans ce milieu marin.



Pour mieux comprendre le comportement physico-chimique du vanadium dans les eaux du littoral Calaisien, nous avons d'abord récapitulé dans le paragraphe suivant quelques propriétés chimiques connues à ce jour sur ce métal lorsqu'il se trouve à l'état oxydé dans la nature.

III.A. INTRODUCTION : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU VANADIUM (IV) DANS LE MILIEU NATUREL

En 1958, *Pascal* a reporté certains aspects généraux de la chimie du vanadium. La configuration électronique d^1 et la charge centrale + 4 confèrent à l'entité VO^{2+} des caractéristiques d'acide fort de type *Lewis* dans l'eau. Si le milieu est acide et réducteur, le vanadium a été trouvé à l'état d'oxydation (IV) : (i) dans les sols et sédiments où l'ion VO^{2+} se trouve complexé par des acides fulviques (*Cheshire et coll., 1977; Mc Bride, 1980*); (ii) les schistes (*Eckstrom et coll., 1983*); et (iii) les sédiments charbonneux (*Premovic et coll., 1986*). Cependant cet ion peut facilement être oxydé dans des eaux naturelles bien aérées, comme c'est le cas des ions Mn^{2+} et Fe^{2+} [voir diagramme E-pH des systèmes "métal-eau" élaborés par *Brookins (1988)* et *Wehrli et Stumm (1989)*]. Antérieurement, des travaux ont été consacrés à la cinétique des processus d'oxygénation des espèces VO^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} lorsque ces dernières se trouvent soit adsorbées sur des particules ou dans des milieux homogènes (*Tamura et coll., 1980; Sung et Morgan, 1981; Diem et Stumm, 1984; Millero, 1985; Wehrli et Stumm, 1988 et 1989; Boughriet et al., 1992*). *Wehrli et Stumm (1988 et 1989)* ont considéré que l'oxydation des ions VO^{2+} par l'oxygène est une étape cruciale, ceci aux limites des équilibres redox, survenant dans les sols et sédiments. Ces auteurs ont également indiqués que : (i) la vitesse d'oxygénation de VO^{2+} est accélérée par l'hydrolyse de cet ion ou bien par son adsorption sur les surfaces d'oxydes hydratés ; (ii) le transfert électronique a lieu par l'intermédiaire de groupements OH coordonnés provenant de surfaces solides ou de complexes "hydroxo" solubles selon un mécanisme comparable à ceux déjà proposés pour expliquer l'oxygénation des ions Mn^{2+} et Fe^{2+} . *Wanty et Goldhaber (1992)* ont montré qu'en absence de ligands organiques les produits d'hydrolyse sont majoritaires dans la distribution des espèces dissoutes du vanadium IV. L'hydrolyse de VO^{2+} conduit à la formation de nombreux complexes "hydroxo" (*Wehrli et Stumm, 1989*). Les complexes hydroxydes de VO^{2+} ($VOOH^+$, $VO(OH)_2$, $(VOOH)_2^{2+}$ et $VO(OH)_3^-$) sont stables en milieu suffisamment réducteur. Les spectres RPE enregistrés sur les particules provenant de certains sols, ont montré l'existence d'entités du

vanadium(IV) stables dans les argiles (*Goodman et Nadeau, 1990*) ainsi que dans certaines substances organiques (*Neto et al., 1991*). Des travaux récents ont également montré que dans certains échantillons naturels, le vanadium peut se trouver principalement à l'état réduit V(III) (*Wanty, 1986 ; Wanty et al., 1990*). A partir d'études thermodynamiques et cinétiques sur des échantillons provenant des plateaux du Colorado, *Wanty et Goldhaber (1992)* ont démontré l'importance d'un réducteur fort tel que H_2S dans le processus de transformation du V(IV) en V(III) en milieu naturel. Un tel processus peut également se rencontrer dans des sédiments soumis à une atmosphère anoxique. Cependant, de telles conditions géochimiques et redox ne peuvent pas se produire à proximité du port de Calais, car la mer est bien oxygénée à cet endroit, y compris à des profondeurs allant au-delà de 5m en raison de l'agitation et des déplacements importants de masses d'eau survenant dans cette région. A partir des constantes d'équilibre reportées dans le Tableau IV.-4, nous avons tracé les courbes $\log [V(IV)]$ en fonction du pH et montré que, dans la gamme de pH généralement rencontrée dans le milieu marin (c'est-à-dire entre 7.8 et 8.3), le complexe hydroxyde $VO(OH)_3^-$ doit constituer l'espèce V(IV) soluble prédominante si le milieu est strictement exempt de tout autre ligand que OH⁻ et surtout de toute trace d'oxygène (Fig. IV.-18).

Réactions chimiques	Log K	Sources
$CaCO_3 \downarrow + 2 H_2VO_4^- + H^+ \Leftrightarrow Ca(VO_3)_2 \downarrow + HCO_3^- + 2 H_2O$	+11.3	Sadiq, 1988
$VO^{2+} + 3 H_2O \Leftrightarrow VO(OH)_3^- + 3 H^+$	-17.70	Iannuzzi & Rieger, 1975 Komura et coll., 1977
$VO^{2+} + 2 H_2O \Leftrightarrow VO(OH)_2 \downarrow + 2 H^+$	-12.00	Kragten, 1978
$2 VO^{2+} + 2 H_2O \Leftrightarrow (VOOH)^{2+}_2 + 2 H^+$	-6.69	Henry et coll., 1973
$VO^{2+} + H_2O \Leftrightarrow VOOH^+ + H^+$	-5.65	Henry et coll., 1973

TABLEAU IV.-4 : CONSTANTES THERMODYNAMIQUES METTANT EN JEU LES ESPECES V-HYDROXYDES/OXYDES SOLUBLES RELEVÉES DANS LA LITTÉRATURE.

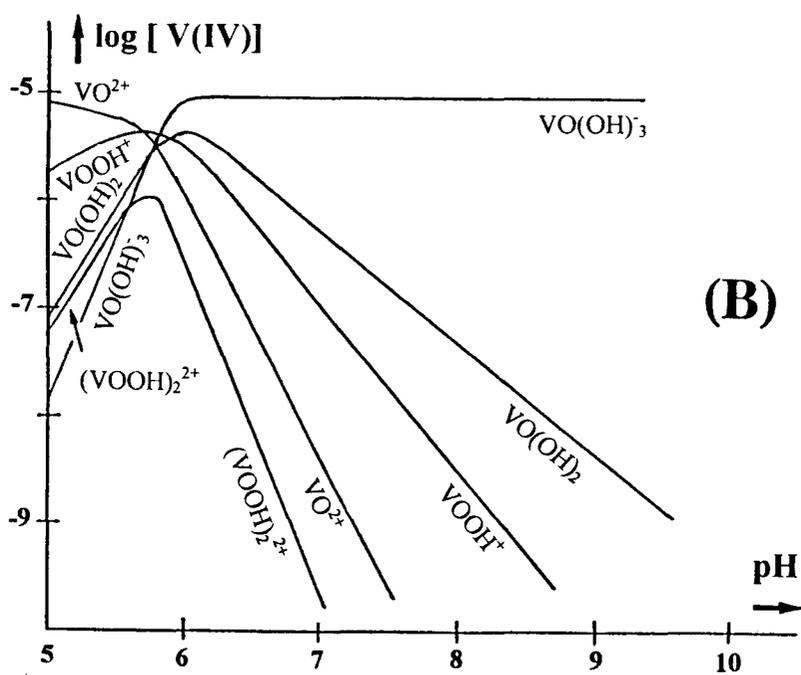
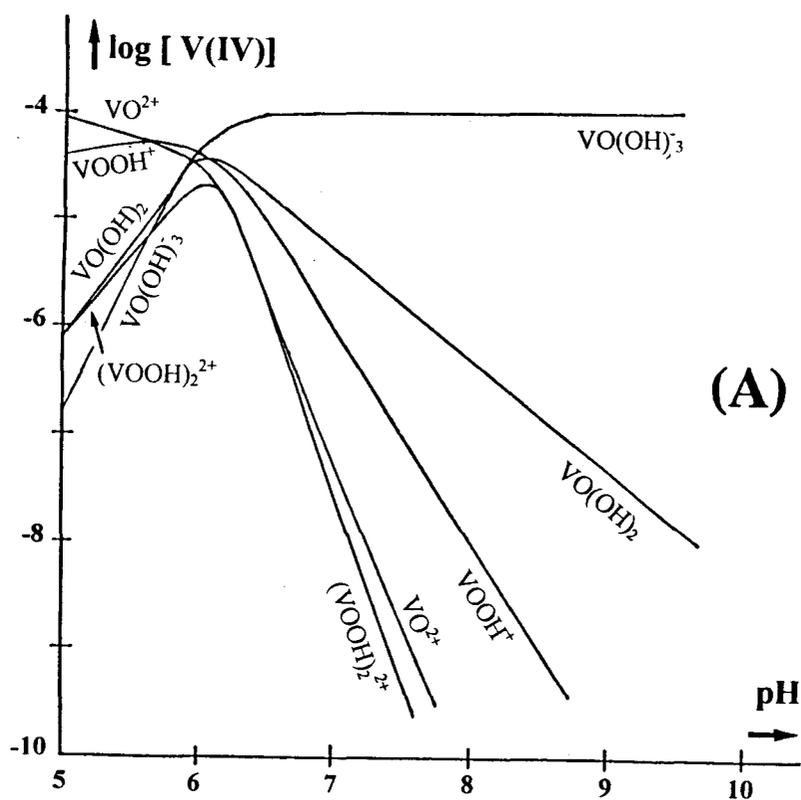


FIG. IV.-18: VARIATION EN FONCTION DU pH DE LA CONCENTRATION DES COMPLEXES « V(IV)-HYDROXO » GENERES PAR HYDROLYSE DES IONS VO^{2+} . $[\text{V}]_{\text{TOTAL}} = 10^{-4} \text{ M}$: (A); $[\text{V}]_{\text{TOTAL}} = 10^{-5} \text{ M}$ (B)

Dans le sous paragraphe suivant, nous avons tenté d'évaluer le degré de stabilité du vanadium (IV) anthropique dans l'eau de mer et connaître son devenir en simulant les phénomènes naturels au moyen d'expériences effectuées en laboratoire sous diverses conditions physico-chimiques (pH, O₂). Pour suivre ces réactions, nous avons utilisés entre autre la résonance paramagnétique électronique (RPE) en raison des propriétés paramagnétiques du vanadium(IV) (*Ayscough, 1967*).

III. B. ETUDE RPE SUR LA STABILITE ET LE DEVENIR DU VANADIUM(IV) DANS L'EAU DE MER

III. B. -1 Analyses RPE des eaux rejetées par la société *TIOXIDE*

Au moyen de la technique RPE, nous avons d'abord cherché à mettre en évidence les caractéristiques magnétiques des eaux de rejet *TIOXIDE*. Un spectre RPE enregistré à la température de l'azote liquide (77°K) est représenté à la figure IV.-19 (A) (Tableau IV.-4).

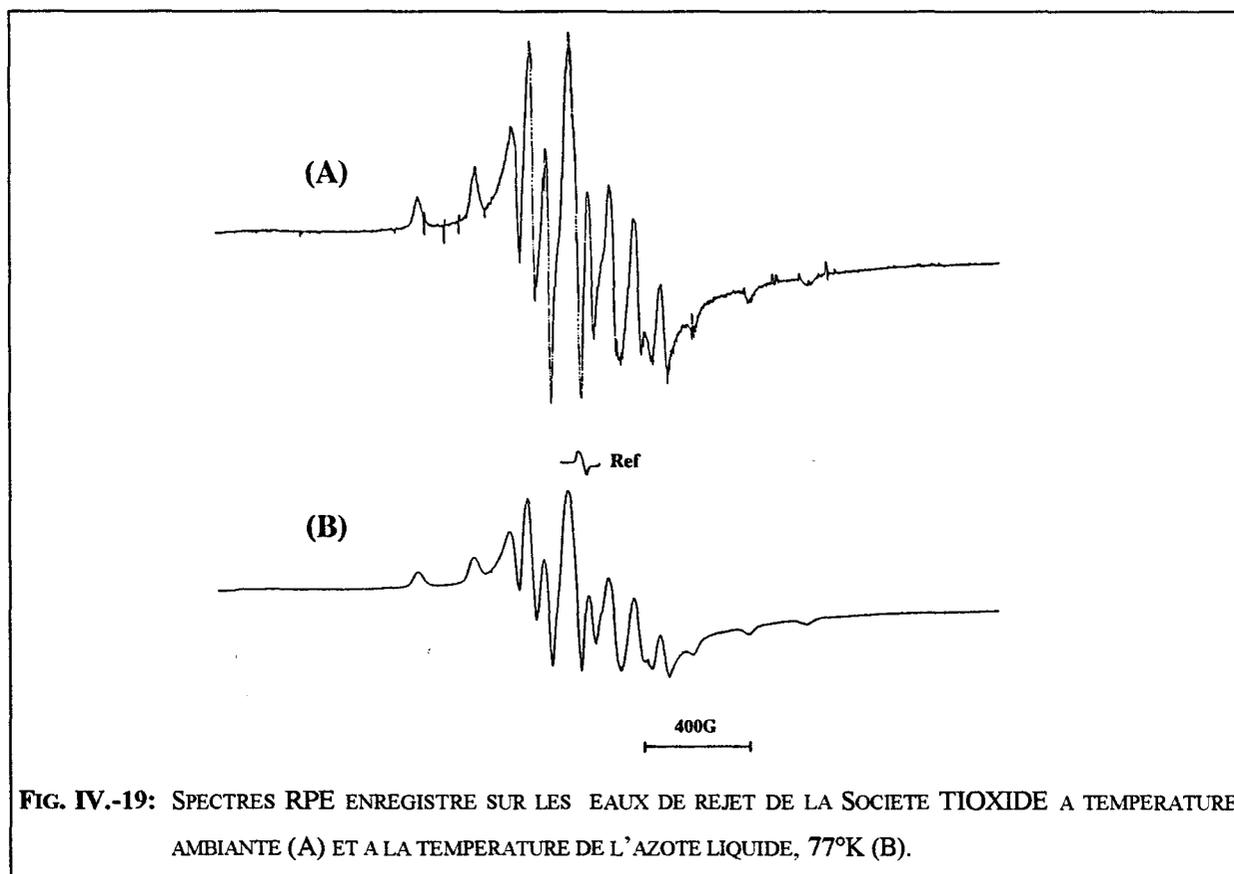


FIG. IV.-19: SPECTRES RPE ENREGISTRE SUR LES EAUX DE REJET DE LA SOCIETE *TIOXIDE* A TEMPERATURE AMBIANTE (A) ET A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE, 77°K (B).

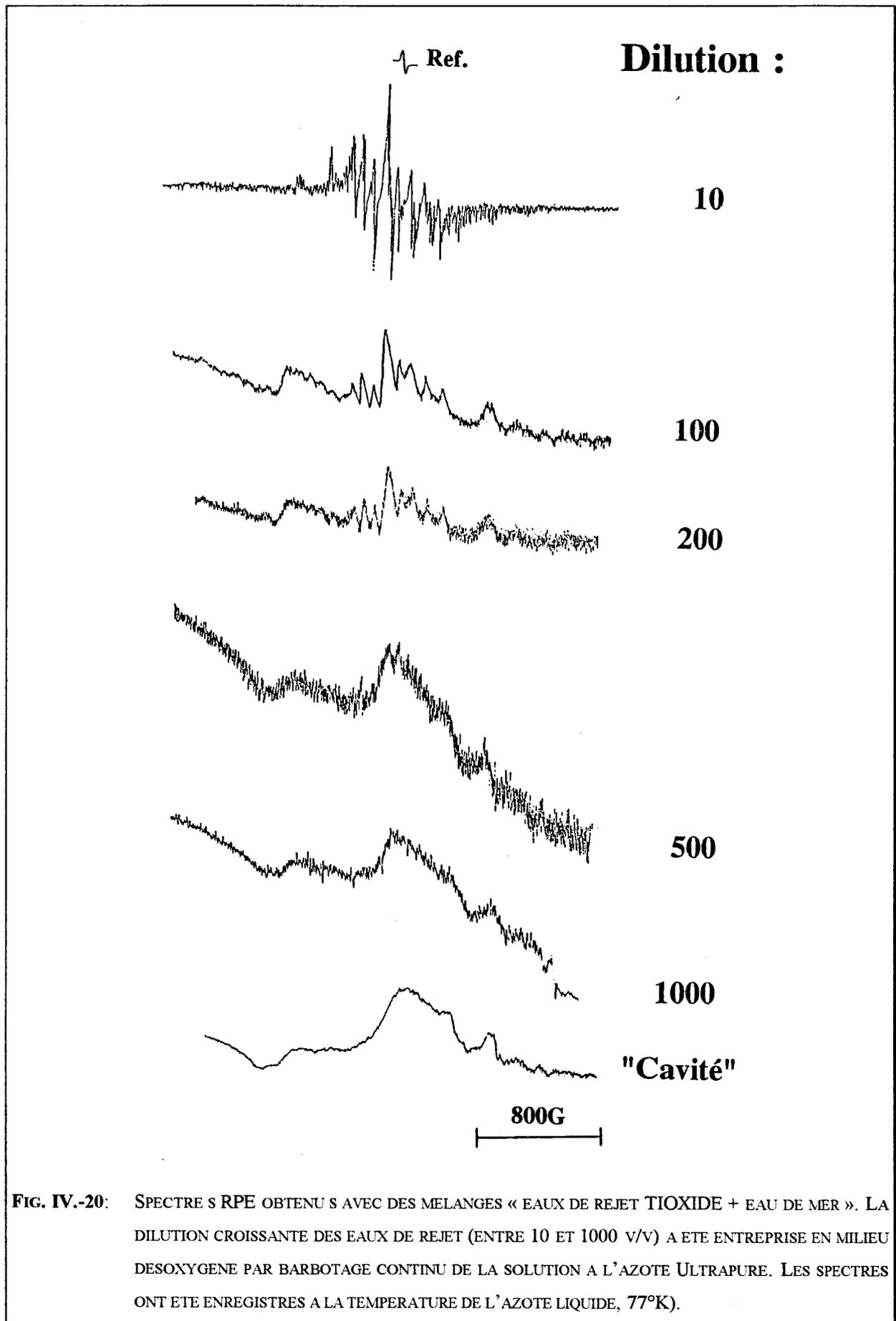
TABLEAU IV.-4: ANALYSES RPE: INTERACTION DU VANADIUM(IV) AVEC DIFFERENTS COMPOSES.

Composés en interaction avec l'oxovanadium (IV)	T/°K	Composante hyperfine - g			Couplage hyperfin (Gauss)			Référence
		g//	g⊥	g _o	A//	A⊥	A _o	
Zéolithe	295	1.943	1.983		170	60		Martini et al.,(1975)
Hectorite	295	1.935 (a)	1.973 (a)		175	65		Mc Bride, 1979
Rectorite	77	1.948	1.990		181.6	56		Goodman and Nadeau, 1990
Argile calcinée, mol.100%	80	1.934	1.979		182	68		Braddell et al., 1990
Argile calcinée, mol.5%	290	1.935	1.973		173	62		Braddell et al., 1990
Argile non calcinée, mol.100%	290			1.964			106	Braddell et al., 1990
	80	1.933	1.979		182	70		
Argile non calcinée, mol.5%	290	1.935	1.973		172	60		Braddell et al., 1990
Smectite hydratée	77				204	81		Mc Bride, 1978
Argile extraite de particules de la Mer du Nord	≈ 293			1.966			104	ce travail
	77	1.938	1.978		185	69		ce travail
Montmorillonite saturée en Na ⁺ (SFB)	≈ 293			1.968			105	ce travail
	77	1.940	1.975		185	71		ce travail
Alumine	≈ 293				187	67		Mc Bride, 1978
VO(OH) ₂ coprécipité dans Al(OH) ₃	295				169	62		Mc Bride, 1979
VO(H ₂ O) ₅ ²⁺		1.936	1.982		178	70		Martini et al., 1979
		1.932	1.981	1.965	182.6	71.8	106.4	Kon and Sharpless,1966
Tourbe	≈ 293	1.940	1.977		167	60		Cheshire et al., 1977
Acide humique extrait d'un sol minéral (séché à 383°K)	≈ 293				193	75		Mc Bride, 1978
Oxalate	≈ 293				188	65		Boucher et al., 1969
Acide humique (Fluka)	≈ 293	1.950	1.977		191	73		ce travail
Tourbe 1	≈ 293	1.943	1.980		190	72		ce travail
Tourbe 2	≈ 293	1.945	1.972		191	70		ce travail
Terre de bruyère	≈ 293	1.945	1.978		189	71		ce travail
Montmorillonite saturée en Na ⁺ + Acide humique	≈ 293	1.955	1.969		188	70		ce travail
Ca CO ₃ (calcite)	≈ 293	1.947	1.965		182	71		ce travail
Coprécipité (CO ₃ ²⁻ ; 2 Na ⁺) + VO ²⁺	≈ 293	1.949	1.970		185	71		ce travail
CaCO ₃ + Acide humique	≈ 293	1.946	1.976		187	72		ce travail
CaCO ₃ + terre de bruyère	≈ 293	1.945	1.978		185	72		ce travail

Il révèle un signal d'absorption, caractérisant la présence d'ions VO^{2+} complexés avec cinq molécules d'eau : $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$. De plus, ce spectre est comparable à celui obtenu à la température de l'azote liquide avec un sel de vanadium (IV) tel que $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau (Fig. IV.-19 (B)). Pour se mettre dans des conditions expérimentales se rapprochant de celles rencontrées dans le milieu marin, nous avons ensuite tenté d'évaluer la limite de détection du V(IV) dans les eaux de rejet lorsque ces dernières se trouvent fortement diluées dans l'eau de mer. Ces expériences ont été effectuées en milieu désoxygéné, ceci par barbotage continu d'azote *ultrapur*. Pour cela, nous avons prélevé puis filtré de l'eau de mer provenant de la zone marine située au large du port de Calais. De retour au laboratoire, nous y avons ajouté des quantités variables de rejet provenant de la société *TIOXIDE*. Nous avons dilué les eaux de rejet de 10 à 1000 fois (v/v). Nous avons constaté que le signal de résonance attribué au V(IV) reste encore visible en diluant les eaux de rejet jusqu'à 500 fois, mais disparaît au delà de cette valeur (Fig. IV.-20, Tableau IV.-4).

Au cours de nos expériences, la détection du signal RPE correspondant à la résonance du vanadium (IV) soluble est rendue difficile en raison de la présence d'oxygène à l'état de traces pouvant facilement oxyder le V(IV) en V(V), malgré les nombreuses précautions prises au cours de la désoxygénation du milieu par l'azote *ultrapur*. A partir de ces observations, nous avons jugé qu'il ne fallait pas diluer plus de 200 fois les eaux de rejet pour permettre une détection raisonnable du signal RPE attribué au vanadium (IV).

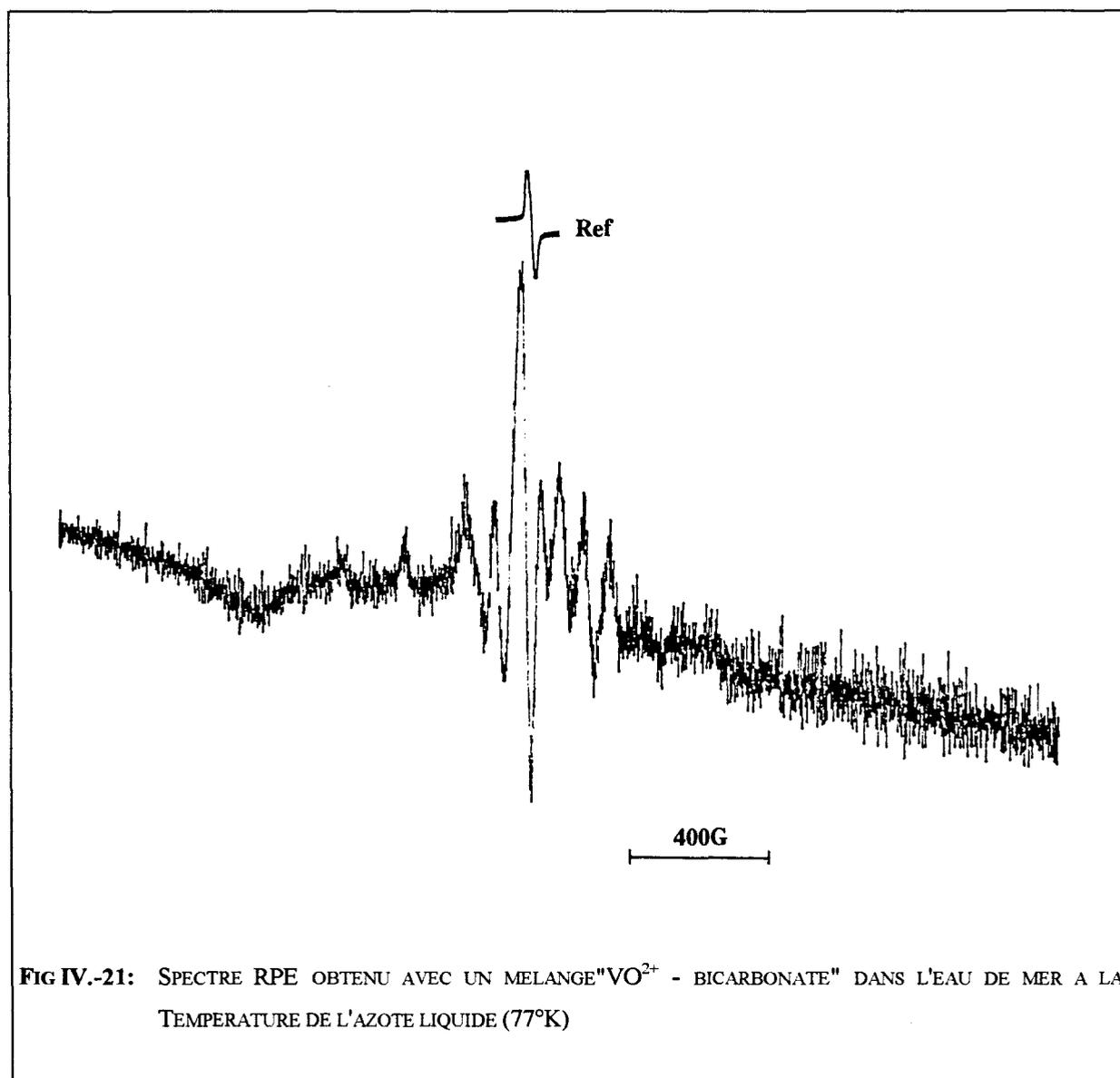
Pour la suite de nos expériences sur le comportement du vanadium anthropique, nous nous sommes limité à un facteur de dilution des eaux de process (provenant de la société *TIOXIDE*) de 200, ceci par de l'eau de mer prélevée au large du port de Calais. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'évaluer l'importance que peut avoir l'association de l'élément vanadium avec certaines phases et l'impact qu'il en résulte sur les échanges chimiques entre les eaux de mer et les sédiments marins.



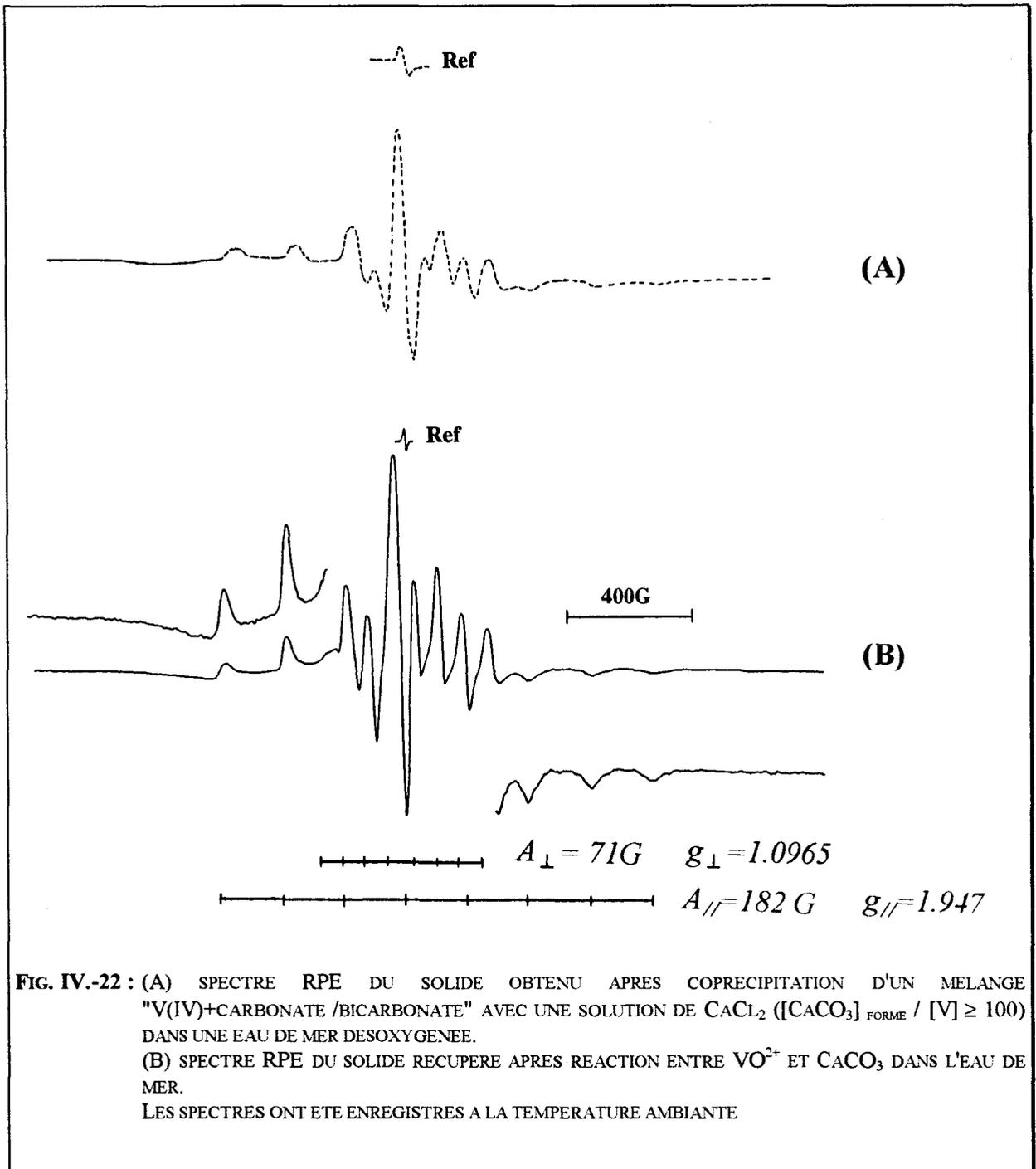
III. B.-2. Comportement du vanadium (IV) anthropique dans une eau de mer désoxygénée

Interactions "carbonates-VO²⁺" — La physicochimie du vanadium (IV) est fortement influencée par les réactions d'hydrolyse de l'ion VO²⁺ (Wehrli et Stumm, 1989). La figure IV.-18 représente l'évolution des concentrations des complexes "VO²⁺ - hydroxo" en fonction du pH. Notons que les phénomènes de complexation par les anions tels que les chlorures, sulfates, phosphates ... ont peu d'effet sur la chimie du V(IV) dans les eaux naturelles. De ce fait, nous avons considéré qu'en absence de matière organique et/ou de certains réactifs tels que carbonates et oxygène, seul l'entité VO(OH)₃⁻ devait exister en quantités élevées dans l'eau. Cependant en raison de la proportion importante que constitue la phase carbonatée dans les particules marines du littoral Calaisien (39 - 45 % de calcite dans la matière en suspension) ainsi que du rôle primordial joué par le système H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ dans le contrôle du pH du milieu marin nous avons voulu connaître l'effet de certaines espèces carbonatées sur le vanadium(IV) anthropique en absence d'oxygène. Bien qu'aucun complexe carbonaté du vanadium (IV) n'ait encore été rapporté, il semble pourtant probable qu'ils puissent exister. Ainsi, à partir de calculs thermodynamiques *Wanty et Golhaber (1992)* ont émis l'hypothèse selon laquelle des complexes carbonatés d'ion vanadyle (VOCO₃^o; VO(CO₃)₂²⁻; et VO(OH)CO₃⁻) pourraient se former en milieu aquatique.

Effet des anions CO₃²⁻ / HCO₃⁻ — La complexation par les anions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ présents en abondance dans les eaux Calaisiennes (concentration moyenne du carbone inorganique: 2.3 × 10⁻³ M, *Dickson, 1981*) doit également influencer le comportement chimique du vanadium dans ce milieu marin. En effet, une étude des interactions entre les ions VO²⁺ et bicarbonates a révélé l'apparition d'une coloration jaune-verdâtre attribuée à la présence de complexes solubles encore mal connus: VOCO₃^o; VO(CO₃)₂²⁻; et/ou VO(OH)CO₃⁻ (*Wanty et Golhaber, 1992*). Sur la figure IV.-21 (Tableau IV.-4) est représenté le spectre RPE du vanadium (IV) dans un mélange "eau de mer + bicarbonate". Ce spectre enregistré à la température de l'azote liquide est assez comparable à celui détecté avec VO(H₂O)²⁺, dans l'eau désoxygénée [Fig. IV.-19 (B)].



Effet combiné des ions Ca²⁺ et CO₃²⁻ — Nous avons ensuite entrepris une étude de la coprécipitation des complexes "V(IV) - carbonate" avec une solution de CaCl₂, et analysé le précipité obtenu par la technique RPE. Lorsque le rapport massique [CaCO₃]_{formé} / [V] est très grand (environ 200 fois), le spectre détecté est caractéristique d'un vanadium(IV) dilué dans une matrice solide [Fig. IV.-22 (A), Tableau IV.-4].

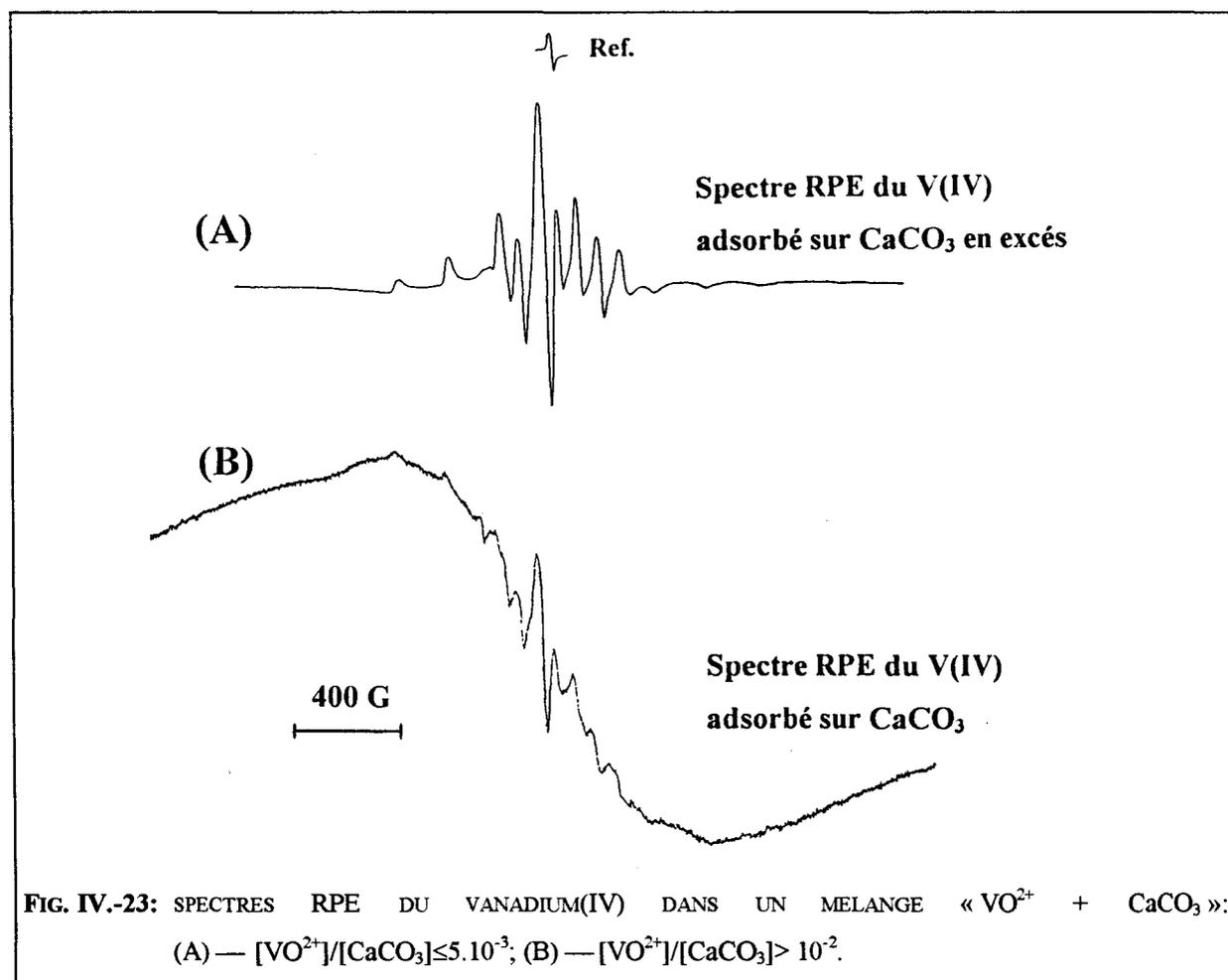


Nous avons également étudié l'adsorption directe des ions VO^{2+} sur la calcite pour donner VOCO_3° et/ou des complexes doubles du vanadium encore mal définis (Pascal, 1958; Wanty et Golhaber, 1992). Le spectre RPE détecté (Fig.IV.-22(B)) présente les mêmes caractéristiques que celui obtenu avec le solide résultant de la coprécipitation entre les complexes solubles "V(IV) -carbonate" (formés à partir de la réaction: $\text{VO}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$) et CaCl_2 (Fig.IV.-22 (A)).

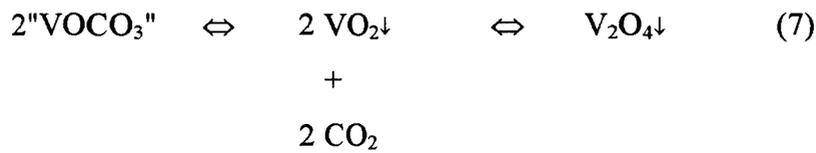
Effet de la calcite — L'interaction entre l'ion VO^{2+} et le solide CaCO_3 dans l'eau de mer désoxygénée conduit à la formation d'ions intermédiaires VOCO_3 selon la réaction:



En utilisant la spectroscopie RPE, nous avons analysé le solide récupéré du mélange « $\text{VO}^{2+} + \text{CaCO}_3$ », et avons détecté deux types de spectres selon le rapport massique $[\text{VO}^{2+}] / [\text{CaCO}_3]$ présent dans le milieu réactionnel. Pour des rapports $[\text{VO}^{2+}] / [\text{CaCO}_3]$ petit ($\leq 5 \times 10^{-3}$), nous avons détecté 8 raies hyperfines correspondant à la résonance du V(IV) lorsque ce dernier se trouve dilué dans la matrice CaCO_3 pour former une solution solide $\text{V}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ [Fig.IV.-23 (A), Tableau IV.-4]. Pour des rapports massiques $[\text{VO}^{2+}] / [\text{CaCO}_3]$ élevé ($\geq 10^{-2}$), en plus des 8 raies attribuées au V(IV) dilué dans CaCO_3 , il apparaît un signal large résultant d'interactions dipolaires spin-spin entre atomes de V(IV) voisins localisés à la surface de la calcite (Fig. IV.-23 (B)).



L'existence d'oxyde(s) de vanadium(IV) paramagnétique(s) généré(s) à partir des réactions:



peut également expliquer, du moins partiellement, l'apparition de ce signal RPE très large (Fig. IV.-23 (B)). Pour confirmer cette hypothèse, nous avons entrepris la spéciation chimique du vanadium dans le précipité formé au cours de la réaction $\text{VO}^{2+} + \text{CaCO}_3$ dans l'eau de mer désoxygénée. L'analyse chimique des précipités récupérés à différents temps d'avancement de la réaction et après traitement acide à pH 5 pendant 4h (en vue d'éliminer la phase carbonatée) a permis de montrer la présence importante dans le solide restant de vanadium oxyde(s) (Fig. IV.-24, Tableau IV.-4). Ceci est d'ailleurs confirmé par la coloration verdâtre caractéristique des oxydes de vanadium(IV).

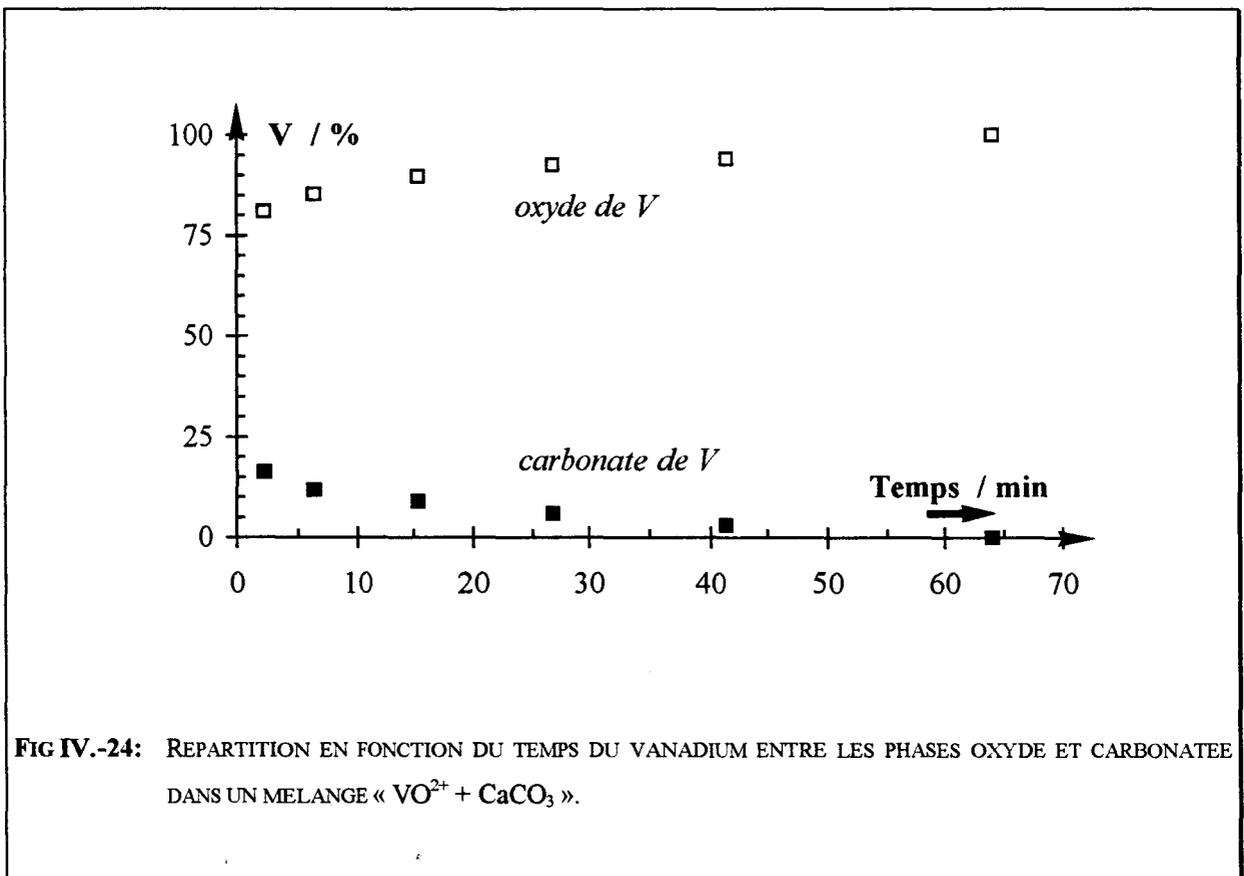
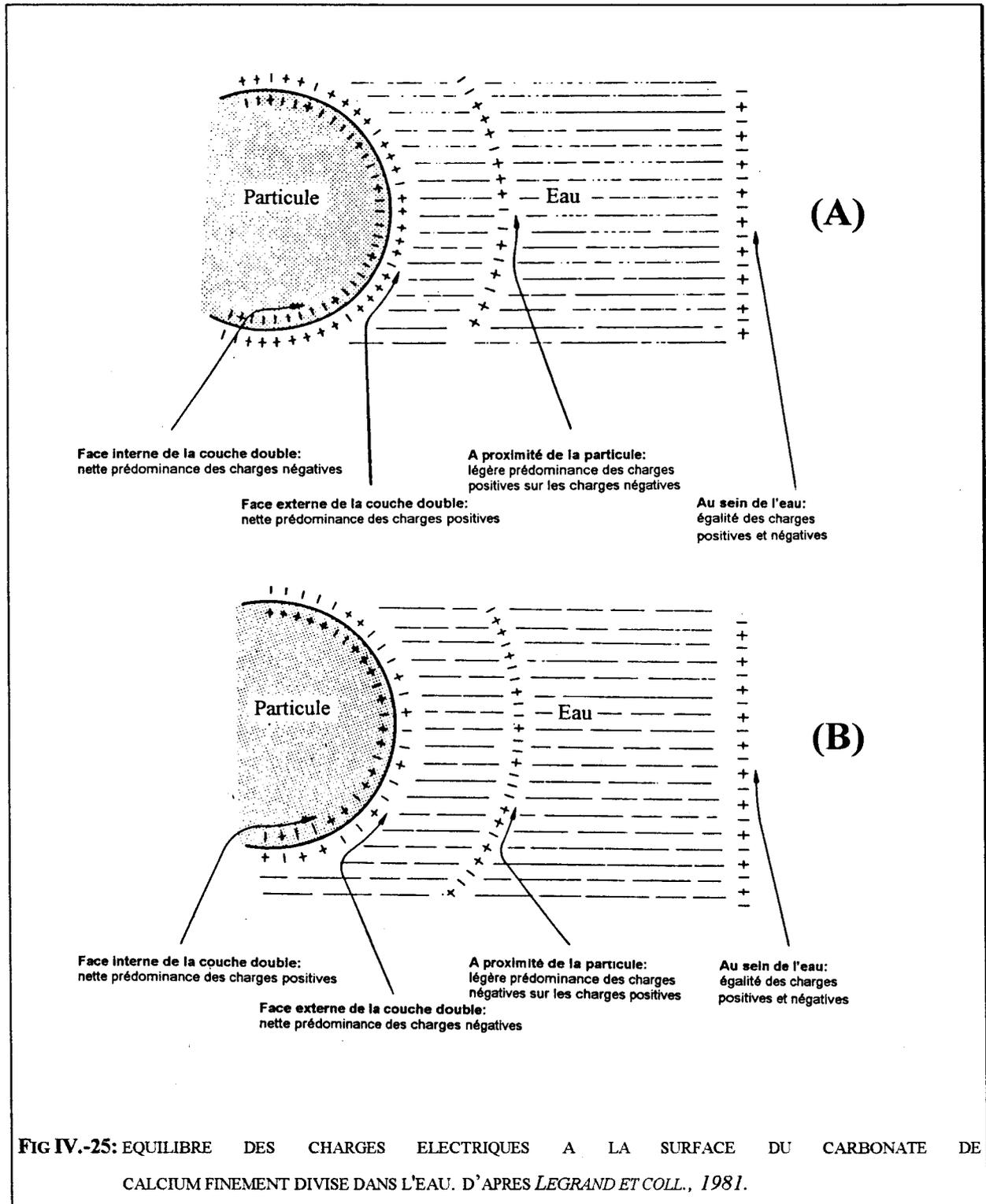


FIG IV.-24: REPARTITION EN FONCTION DU TEMPS DU VANADIUM ENTRE LES PHASES OXYDE ET CARBONATEE DANS UN MELANGE « $\text{VO}^{2+} + \text{CaCO}_3$ ».

Cependant, il est important de rappeler que des charges électriques positives ou négatives peuvent apparaître selon l'agressivité du milieu. Deux cas peuvent être rencontrés dans notre système « eau de mer + eau de rejet » de la société *TIOXIDE*.

— Si l'on considère une suspension de carbonate de calcium dans une eau agressive (c'est à dire acide), la paroi des particules de soluté présente un excès d'ions négatifs, car les ions Ca^{2+} apparemment plus mobiles que les ions CO_3^{2-} , s'échappent les premiers de sorte que la surface de CaCO_3 présente un excès d'ions CO_3^{2-} négatifs [Fig. IV.-25 (A)].

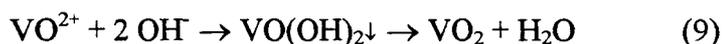


Il est important de noter que ces charges sont mises en évidence si le carbonate de calcium est finement divisé. Autour de chaque particule il apparaît une couche double « électrique » d'une épaisseur de quelques dizaines d'Angströms; (a) une couche négative sur la paroi de la particule, comprenant un excès d'ions CO_3^{2-} ; et (b) une couche positive externe comprenant un excès de cations tel que H^+ attirés par la couche négative. Cette redistribution de charges électriques entraîne donc une baisse de pH au voisinage de la surface de la particule de CaCO_3 assurant la stabilité du vanadium (IV). Cette caractéristique des particules va favoriser la formation de l'entité VOCO_3° selon la réaction:



Nous pensons qu'un tel phénomène doit survenir aux abords immédiats de la sortie de l'émissaire de l'usine *TIOXIDE*.

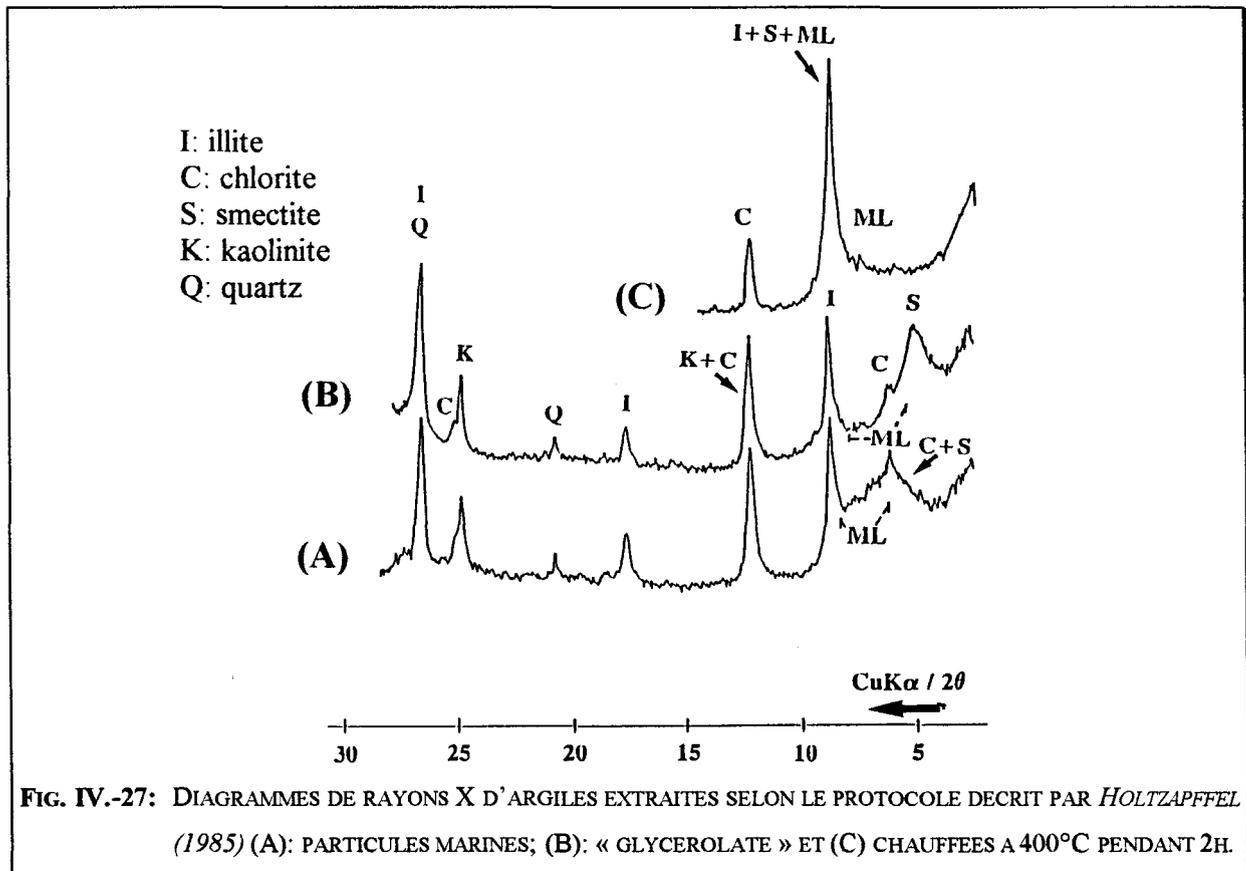
— Si l'on considère une suspension de carbonate de calcium dans une eau calcifiante, la paroi des grains de CaCO_3 présente un excès d'ions positifs, car l'élément calcium est plus mobile dans l'eau que les ions CO_3^{2-} [Fig. IV.-25 (B)]. Par suite, autour de chaque particule, il apparaît une *couche double électrique*: (a) une couche négative externe contenant un excès d'anions, tels que les ions OH^- , attirés par la paroi particulaire positive; et (b) une couche positive sur la surface de la particule possédant un excès d'ions Ca^{2+} . Cette redistribution de charges électriques entraîne donc une élévation de pH au voisinage de la surface de la particule de CaCO_3 pouvant atteindre jusqu'à une unité et davantage encore. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter la vitesse de précipitation du composé hydroxyde instable « $\text{VO}(\text{OH})_2$ » selon:



au dépend de l'espèce " VOCO_3 ". Un tel mécanisme contribue à la formation directe d'oxydes de V(IV) sans l'intervention de l'intermédiaire " VOCO_3 " et pourrait ainsi expliquer la présence importante de VO_2 et V_2O_4 mise en évidence lors de la spéciation chimique du vanadium dans les solides récupérés au cours de la réaction dans l'eau de mer. Un tel mécanisme est applicable pour des ions VO^{2+} n'ayant pas pu réagir à proximité immédiate de la bouche du pipeline où le milieu est fortement agressif.

En résumé: ces expériences en laboratoire ont montré l'existence indiscutable de vanadium lié à la phase carbonatée lorsqu'un apport important du rejet industriel de la société *TIOXIDE* est en contact direct avec l'eau de mer. Nous pensons néanmoins que les deux mécanismes décrits ci-dessus doivent intervenir simultanément dans le site de rejet avant que le vanadium(IV) soit oxydé par l'oxygène dissous en raison de la cinétique d'oxygénation et du gradient élevé constaté dans le panache dérivant.

Interactions VO^{2+} - argiles - $CaCO_3$ — Pour extraire les argiles marines, nous avons acidifié des particules marines provenant des eaux Calaisiennes au moyen d'un mélange $HCl:HNO_3$ (3:1 v/v) à $60^\circ C$ pendant une heure. Une analyse par diffraction de rayon X (DRX) du solide récupéré après traitement a permis de montrer que les raies DRX ainsi que leurs intensités sont comparables à celles trouvées dans les argiles extraites à partir de la procédure décrite par *Holtzapffel (1985)* (Fig. IV.-26). Ceci semble indiquer que la matière argileuse a peu souffert du traitement acide fort. Nous avons consigné dans le tableau IV.-5 la composition des argiles provenant de différentes zones marines du Nord de la France.



TABEAU IV.-5: COMPOSITION DES ARGILES PROVENANT DE PARTICULES PRELEVEES DANS DIFFERENTES REGIONS MARINES.

Echantillon	Chlorite	Illite	Interstratifiés irréguliers		Smectite	Kaolinite	Quartz	Feldspaths
			Illite-Smectite	Chlorite-Smectite				
Calais	5 (*)	30 (**)	~ 5	~ 5	40 (**)	15 (**)	+	+
Nord de la Mer du Nord								
particules brutes	15 (**)	45 (***)	traces	5	20	15	++	++
phase résiduelle	10 (**)	40 (***)	traces	traces	30	20	+	+
cap Gris-Nez								
particules brutes	~ 5 (*)	~ 30 (**)	~ 5	~ 5	~ 40	~ 15	+	+
phase résiduelle	5 (*)	35 (**)	traces	5	35	20	++	+
Sud de la Mer du Nord								
particules brutes	~ 5 (*)	30 (**)	~ 5	~ 5	~ 40 (**)	~ 15 (**)	+	+
phase résiduelle	5 (*)	30 (***)	5	5	40 (**)	15 (**)	+	+

Cristallinité : * médiocre; ** moyenne; *** bonne

Abondance: + rare; ++ commun; +++ abondant

Pour étudier l'interaction « VO^{2+} - argiles », nous avons dispersé environ 200 mg d'argiles extraites selon le protocole décrit ci-dessus dans un litre d'eau de mer synthétique (0.5 M NaCl dans l'eau Milli-Q), puis ajouté quelques millilitres d'une solution de sel $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 8×10^{-4} M. Nous avons ensuite agité vigoureusement le mélange pendant 4 heures sous atmosphère inerte, puis filtré. Nous avons enregistré à la température ambiante un spectre RPE du solide récupéré non séché [Fig. IV.-27 (B), Tableau IV.-4]. Le spectre RPE est constitué de 8 raies résultantes de l'interaction entre l'électron célibataire 3d du vanadium et le noyau de l'isotope $^{23}\text{V}^{51}$ (le spin nucléaire du vanadium est égal à $I=7/2$; l'abondance naturelle de $^{23}\text{V}^{51}$ est de 99.75%). Quant à l'autre isotope $^{23}\text{V}^{50}$, son abondance naturelle est beaucoup plus faible: 0.25 %, ce qui explique l'absence de sa résonance paramagnétique sur nos spectres RPE. Les huit raies RPE bien résolues observées sur notre spectre [Fig. IV.-27 (B)] indiquent que les ions VO^{2+} se trouvent *magnétiquement dilués* dans la matrice "argile + eau". Autrement dit, le spectre détecté correspond à la résonance de VO^{2+} avec une mobilité presque similaire à celle trouvée dans un liquide. Les composantes isotropiques (facteur de Landé et tenseurs hyperfins) ont été calculés: $g_0= 1.968$ et $A_0= 105\text{G}$. Ces données voisines de celles trouvées dans la littérature pour VO^{2+} en interaction avec différents types d'argiles sont également assez comparables aux valeurs obtenues pour le complexe $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (Tableau IV.-5). Nous avons également enregistré à la température de l'azote liquide, le spectre RPE d'un mélange « VO^{2+} - argiles » et comparé avec celui correspondant à $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ [Fig. IV.-27 (C-D)]. Nous confirmons à nouveau la similitude des signaux RPE trouvés dans les deux cas. Nous avons ensuite examiné les effets de la calcite (avec des rapports massiques $m_{\text{argile}} / m_{\text{CaCO}_3} \approx 2.0 - 2.1$ comparables à ceux trouvés dans les eaux Calaisiennes) sur la relative stabilité de la combinaison "VO²⁺ - argiles marines". Nous avons constaté la disparition du spectre isotropique enregistré à la température ambiante et constitué de huit raies bien résolues, et l'apparition de nouveaux signaux caractérisant la résonance du V(IV) dispersé dans la calcite [Fig. IV.-27 (E)].

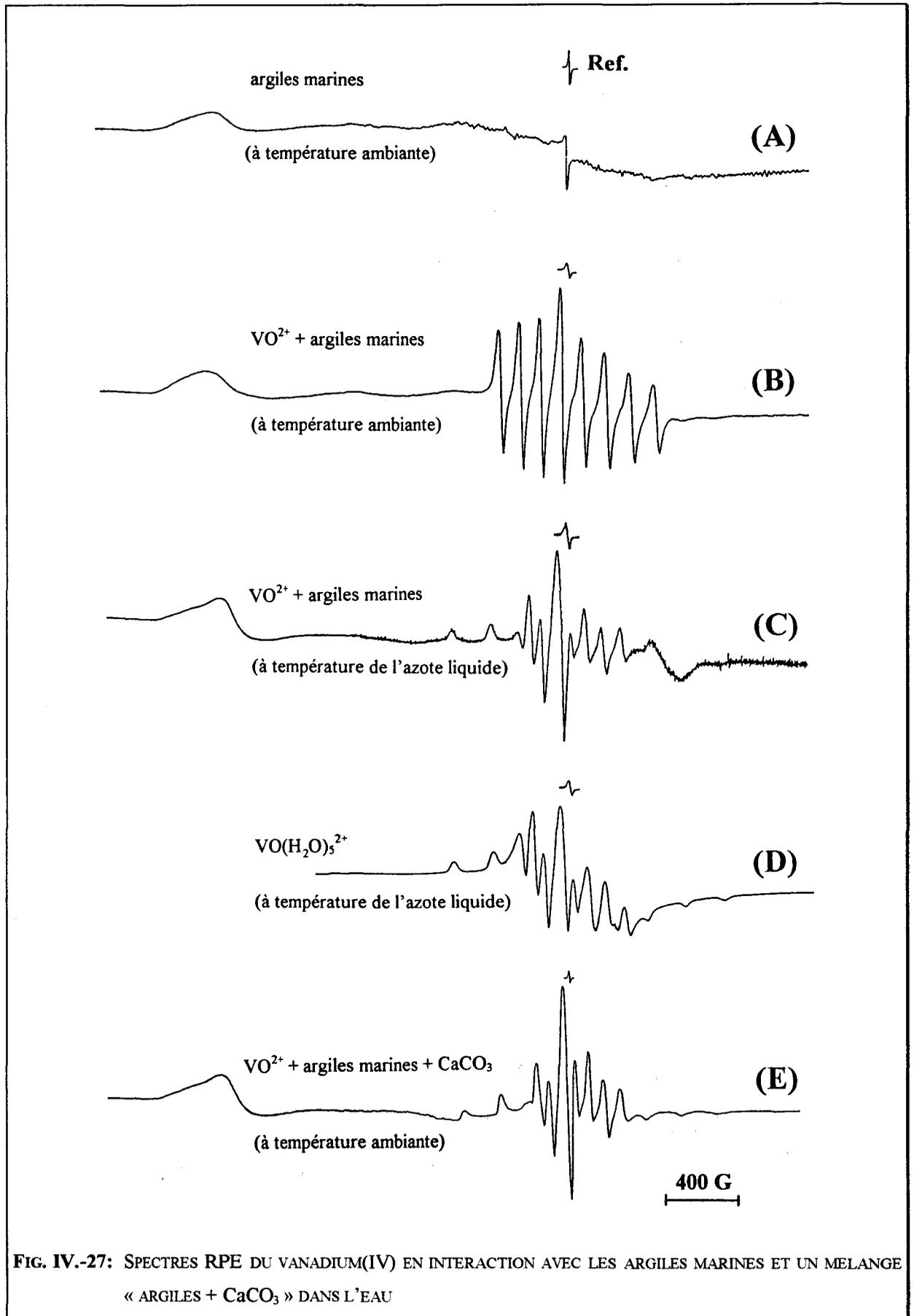
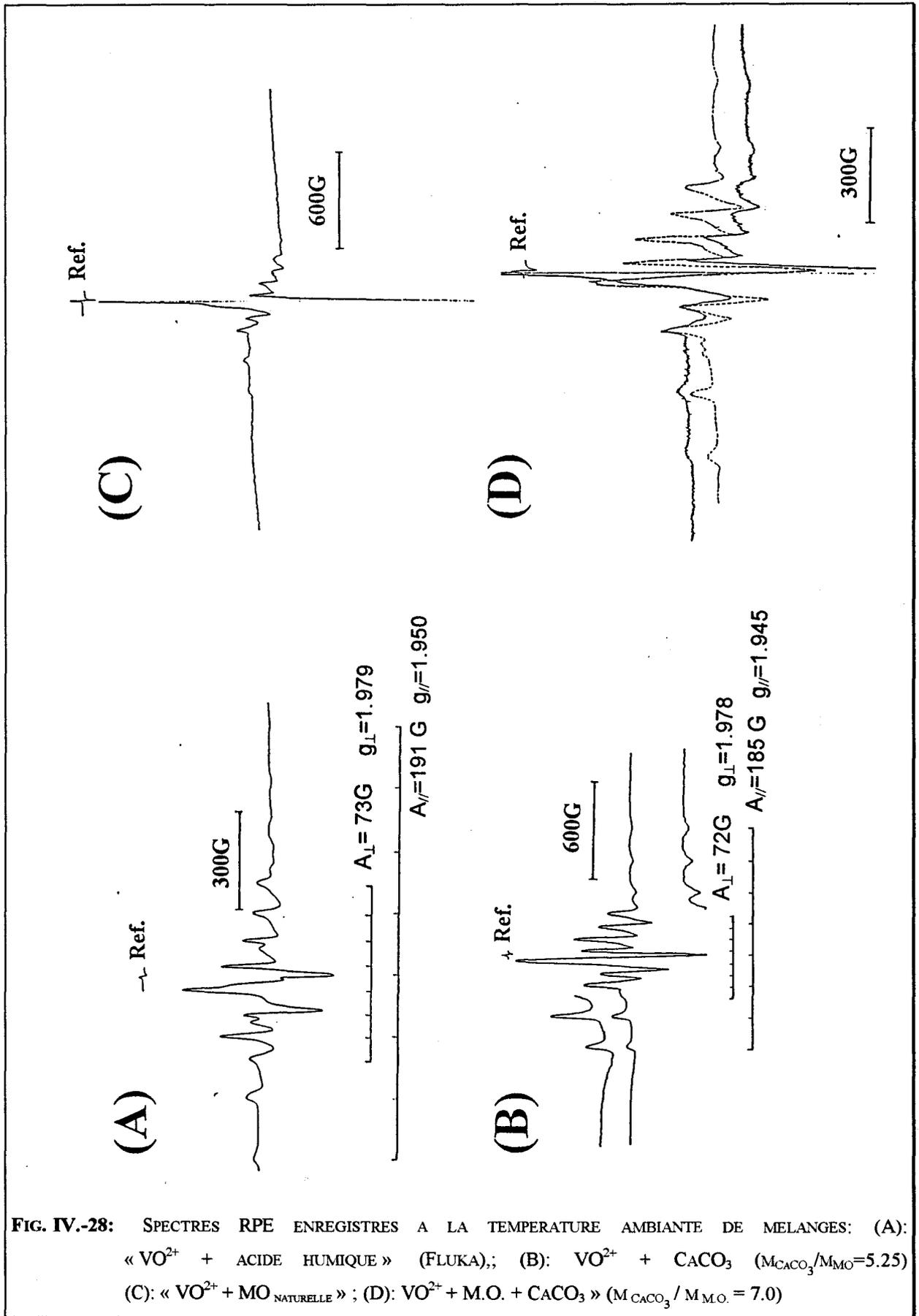


FIG. IV.-27: SPECTRES RPE DU VANADIUM(IV) EN INTERACTION AVEC LES ARGILES MARINES ET UN MELANGE « ARGILES + CaCO₃ » DANS L'EAU

Interactions VO^{2+} - matière organique - $CaCO_3$ — Au cours de cette étude, nous avons utilisé de la matière organique (M.O.) naturelle provenant de végétaux de différentes origines végétales: acide humique soluble fourni par la Société Fluka tourbes et terres de bruyère. Nous avons fait réagir VO^{2+} avec ces composés organiques dans une eau de mer synthétique (0.5 M NaCl dans l'eau Milli-Q) désoxygénée. Nous avons utilisé le même mode opératoire que celui décrit précédemment pour la préparation des combinaisons " VO^{2+} - argiles marines". Le spectre RPE obtenu à la température ambiante avec le complexe « VO^{2+} -matière organique » (encore bien hydraté) montre l'absence de toute mobilité des ions VO^{2+} , en raison des fortes liaisons de complexation entre VO^{2+} et M.O. [Fig. IV.-28 (A et C), Tableau IV.-4]. Les paramètres RPE mesurés sont comparables à ceux mentionnés dans la littérature concernant les associations entre vanadium(IV) et M.O. (Tableau IV.-4). Une étude RPE complémentaire a permis de montrer que l'ion métallique VO^{2+} s'associe préférentiellement à la M.O. lorsque l'on étudie un mélange « montmorillonite sodique + M.O. + VO^{2+} » (avec un rapport massique $m_{\text{argile}} / m_{\text{M.O.}} \cong 9.5$ qui correspond à celui généralement trouvé dans les particules marines), voir Fig. IV.-28. Ceci se justifie dans l'allure des spectres RPE montrant la forte mobilité de l'ion VO^{2+} dans les argiles. Les études RPE sur la réaction " $VO^{2+} + M.O. + CaCO_3$ " (avec un rapport massique $[CaCO_3] / m_{\text{M.O.}} = 7.0$ correspondant à celui trouvé dans les particules marines) ont également été effectuées et ont permis de montrer l'importance que pourrait constituer l'association " $VO^{2+} - CaCO_3$ " par rapport aux autres types de combinaisons décrites ci-dessus: l'allure des spectres RPE est en effet assez identique à celle décrite précédemment pour " $VOCO_3^0$ " dispersé sur la surface de la calcite. Par suite, l'existence de vanadium lié à la matière organique ne peut pas être entièrement exclue. Pour élucider ce problème, nous avons effectué une vérification par voie chimique en traitant le solide récupéré de la réaction " $VO^{2+} + M.O. + CaCO_3$ " avec un excès d'une solution diluée d'HCl ($10^{-4} - 10^{-5}$ M) $\sim 2l$, ceci pendant 4 heures en vue d'éliminer la fraction carbonatée. Après filtration, les particules récupérées ont été analysées par spectroscopie RPE (Fig. IV.-29). Le spectre obtenu révèle la présence en faible quantité de complexe " $VO^{2+} - M.O.$ ".



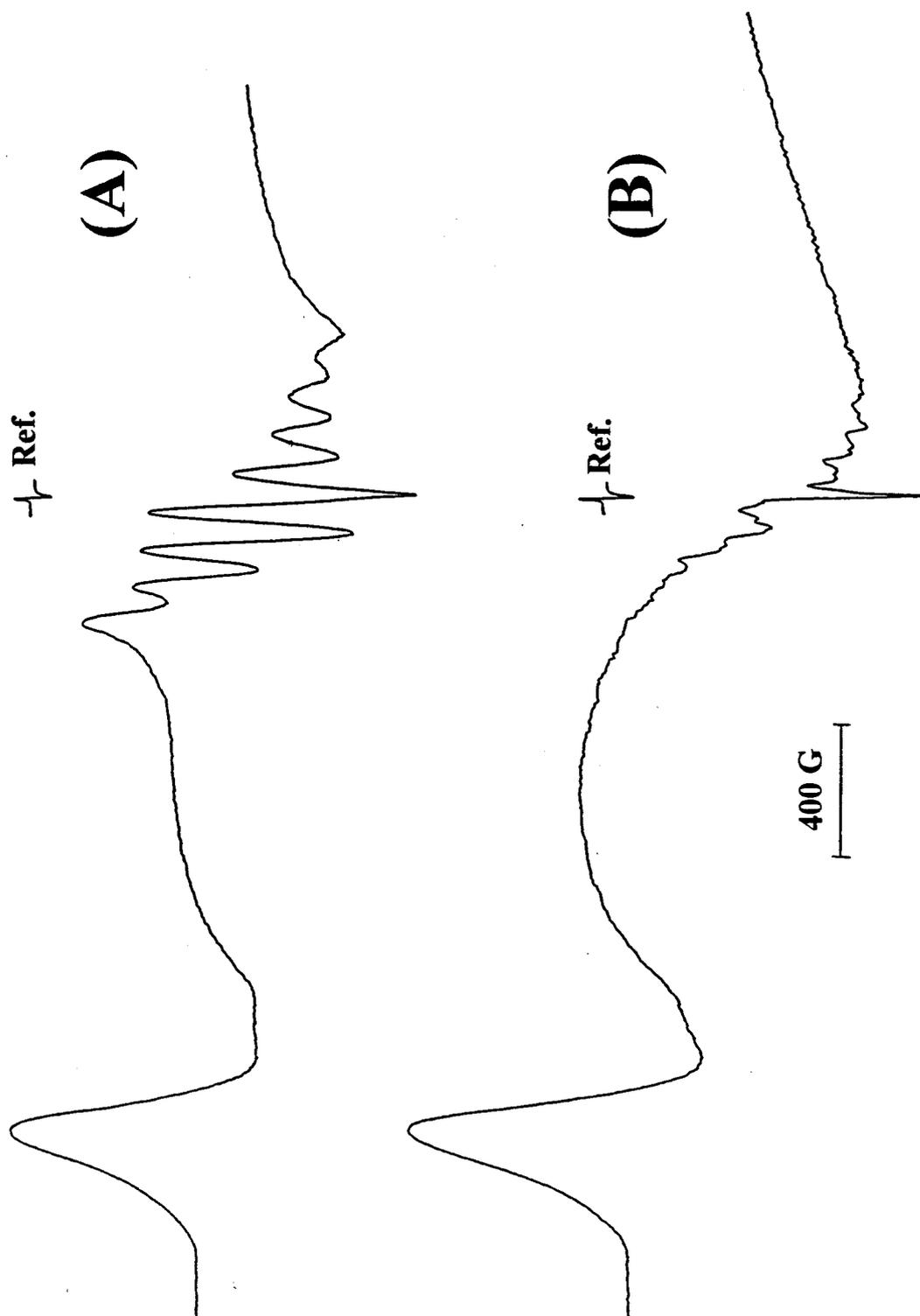


FIG. IV.-29: SPECTRES RPE D'UN MELANGE « VO^{2+} ONMORILLONITE SODIQUE » (A) , ET D'UN MELANGE VO^{2+} + ARGILES MARINES ». LES SPECTRES ONT ETE ENREGISTRES A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

En conclusion de cette partie, dans nos conditions expérimentales, le vanadium à l'état d'oxydation +4 est préférentiellement lié aux carbonates, il se complexe légèrement à la M.O., et est pratiquement inexistant dans la phase résiduelle. Globalement, cette étude confirme le haut pouvoir complexant de l'entité VO^{2+} vis à vis de ligands donneurs d'oxygène, comme cité précédemment par *Wehrli et Stumm (1989)* et *Breit et Wanty (1991)*. Nos expériences en laboratoire sur le comportement du vanadium (IV) en interaction avec les différentes phases particulières marines, nous ont permis de montrer le rôle important des carbonates en milieux aquatiques anoxiques. Dans ce qui suit, nous avons concentré nos efforts sur l'évolution chimique et devenir des produits de réaction entre espèces carbonatées et le vanadium (IV) anthropique lorsque ces derniers se trouvent soumis aux conditions physico-chimiques / marines propres au littoral Calaisien. Dans le paragraphe suivant, nous avons tenté d'évaluer le rôle du pH et de l'oxygène sur le système " VO^{2+} - calcite - eau de mer", et d'identifier les processus chimiques susceptibles de survenir au niveau du rejet industriel de la société *TIOXIDE*.

III. C. COMPORTEMENT DU VANADIUM (IV) ANTHROPIQUE DANS UNE EAU DE MER BIEN OXYGENEE.

Influence combinée de O_2 et du pH sur la stabilité du V(IV)

Les conditions d'oxydoréduction et de pH des eaux de mer auraient tendance à satisfaire la stabilisation du vanadium à l'état d'oxydation V, comme le montre la figure IV.-30. Ceci est en accord avec les travaux récents de *Sadiq (1988)*, *Wehrli et Stumm (1989)*, *Breit et Wanty (1991)*, et *Wanty et Golhaber (1992)* sur le comportement du vanadium dans le milieu naturel. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons examiné le degré de stabilité de l'espèce soluble V(IV) présente dans les eaux de rejet "*TIOXIDE*" diluées 200 fois dans de l'eau de mer filtrée, préalablement prélevée au large du port de Calais. Au cours de cette opération, le pH a été réajusté à 7.5 - 8.5 (domaine de pH de l'eau de mer) au moyen d'une solution de soude 10^{-3} M. La technique RPE a été utilisée pour mettre en évidence les caractéristiques magnétiques de ce mélange. Nous avons constaté qu'en *milieu aéré* le signal de résonance du vanadium (IV) diminue nettement au cours du temps [Fig. IV.-31, Tableau IV.-4].

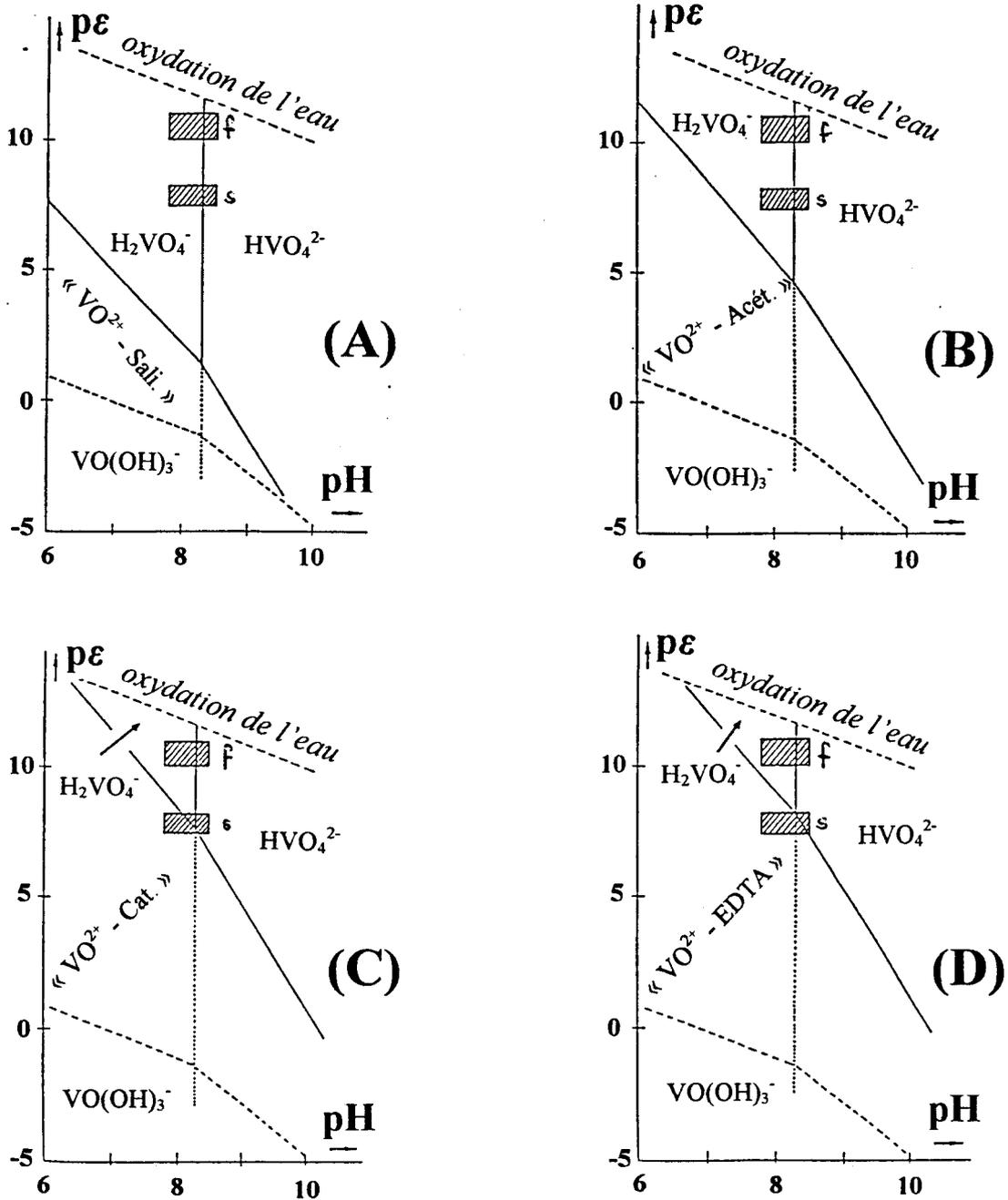


FIG IV.-30: DIADRAMMES $pe - pH$ DU VANADIUM EN INTERACTION AVEC DIFFERENTS ACIDES ORGANIQUES: (A) ACIDE SALICYLIQUE, (B) ACIDE ACETYL ACETONATE, (C) CATECHOL, (D) EDTA. POUR TRACER CES DIAGRAMMES, NOUS AVONS SUPPOSE QUE LES CONCENTRATIONS MOYENNES EN VANADIUM ET MATIERE ORGANIQUE DISSOUS DANS L'EAU DE MER SONT RESPECTIVEMENT $\sim 10^{-10}$ MOL.L⁻¹ ET $\sim 10^{-6}$ MOL L⁻¹. NOUS AVONS PRIS EN COMPTE DANS NOS CALCULS LES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DE COMPLEXATION « $VO^{2+} +$ MATIERE ORGANIQUE » REPORTEES PAR MARTELL ET SMITH (1974-1982) ET GONCALVES ET MOTA (1987). DOMAINES DE POTENTIEL ET pH MESURES DANS LES EAUX CALAISIENNES (A L'AIDE D'UNE ELECTRODE DE PLATINE ET DE VERRE), (WAETEL ET COLL., 1991) (s); DANS LES EAUX PROFONDES (STUMM ET MORGAN, 1981) (f)

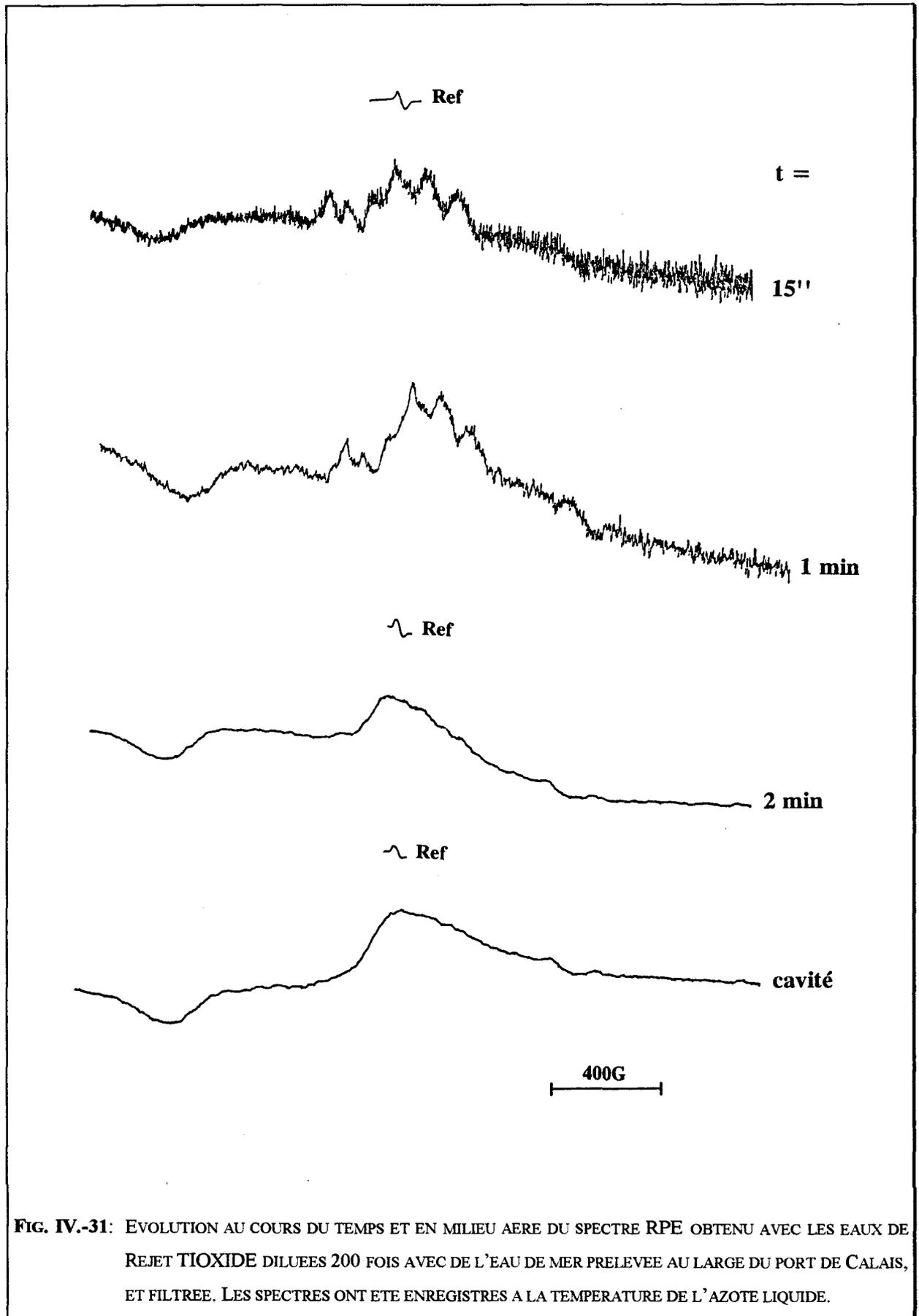
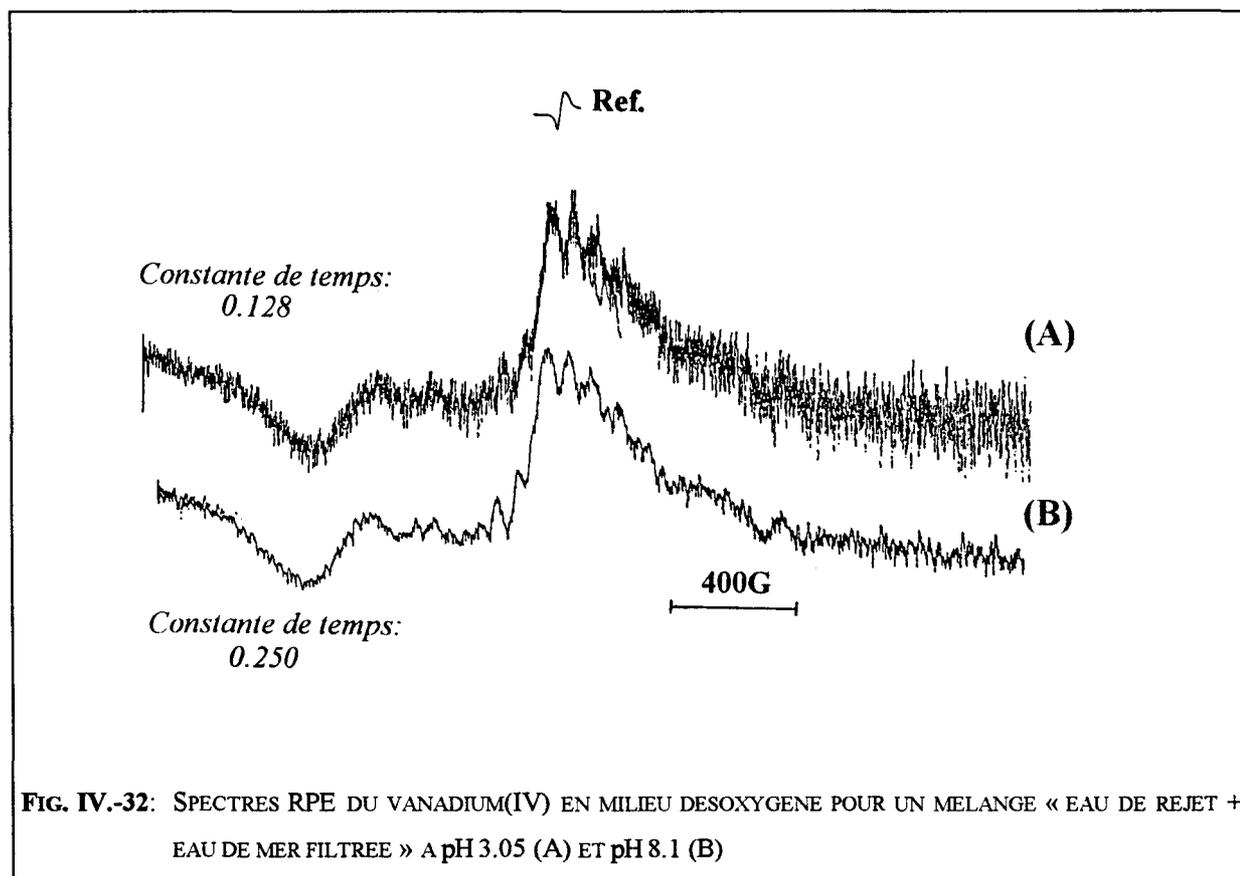


FIG. IV.-31: EVOLUTION AU COURS DU TEMPS ET EN MILIEU AERE DU SPECTRE RPE OBTENU AVEC LES EAUX DE REJET TIOXIDE DILUEES 200 FOIS AVEC DE L'EAU DE MER PRELEVEE AU LARGE DU PORT DE CALAIS, ET FILTREE. LES SPECTRES ONT ETE ENREGISTRES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE.

Cependant, nous avons montré qu'en milieu désoxygéné et pH neutre l'espèce soluble V(IV) était stabilisée dans l'eau Milli-Q (Fig. IV.-32, Tableau IV.-4). L'oxygène est donc responsable de l'oxydation du V(IV) en V(V). Ce vanadium (V) est probablement sous la forme d'ions H_2VO_4^- , comme suggéré antérieurement par *Sadiq (1988)*, *Wehrli et Stumm (1989)*, *Breit et Wanty (1991)*, et *Wanty et Golhaber (1992)*. L'ion H_2VO_4^- n'est malheureusement pas détectable par la spectroscopie RPE dû à l'absence de propriétés paramagnétiques.



Globalement, nos études confirment l'importance de l'oxygène dissous sur la stabilité du vanadium (IV) en milieu marin. Nous avons tenté d'établir le diagramme $p\epsilon$ -pH du vanadium dans les conditions naturelles en utilisant les données thermodynamiques reportées dans la littérature (*Hill et coll., 1971*; *Henri et coll., 1973*; *Naumov et coll., 1974*; *Iannuzi et Rieger, 1975*; *Komura et coll., 1977*; *Kragten, 1978*; *Wagman et coll., 1982*; *Sadiq, 1988*). Dans le Détroit du Pas de Calais, les concentrations en vanadium soluble varient de 1 à 9 ppb. Dans nos calculs, nous avons moyenné cette concentration à 5 ppb ($10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$). Comme le montre la figure IV.-30, $\text{VO}(\text{OH})_3^-$ est instable dans les gammes de potentiels correspondant à celles

trouvées dans les eaux de fond (f.), $(p\epsilon)_f \approx 10 - 11$ (Stumm et Morgan, 1981) et dans les eaux Calaisiennes au sud de la Mer du Nord, $(p\epsilon)_f \approx 7.4 - 8.2$ (Wartel et coll., 1991). Néanmoins, d'après les données thermodynamiques, le vanadium (IV) devrait être stable en milieu bien aéré dans des solutions dont le pH ne dépasse pas 4 unités [d'après le diagramme E - pH du vanadium établi par Wehrli et Stumm (1991)]. Nous avons voulu vérifier cette propriété thermodynamique en prenant des échantillons d'eau de mer polluée. Pour cela, nous avons évalué le degré de stabilité du vanadium (IV) anthropique à partir d'une solution d'eau de mer prélevée à proximité de la zone de rejet (station S2; voir carte 1) lors de la campagne TIOX 150 effectuée le 9/02/1993. Un spectre RPE de ces eaux de rejet acide (pH= 3.05) enregistré à la température de l'azote liquide montre la présence notable de vanadium (IV) soluble (Fig. IV.-33). Afin d'augmenter le pH de cette eau de mer contaminée, nous avons ajouté en *milieu aéré* de petites quantités d'hydroxyde de sodium (0.1 M).

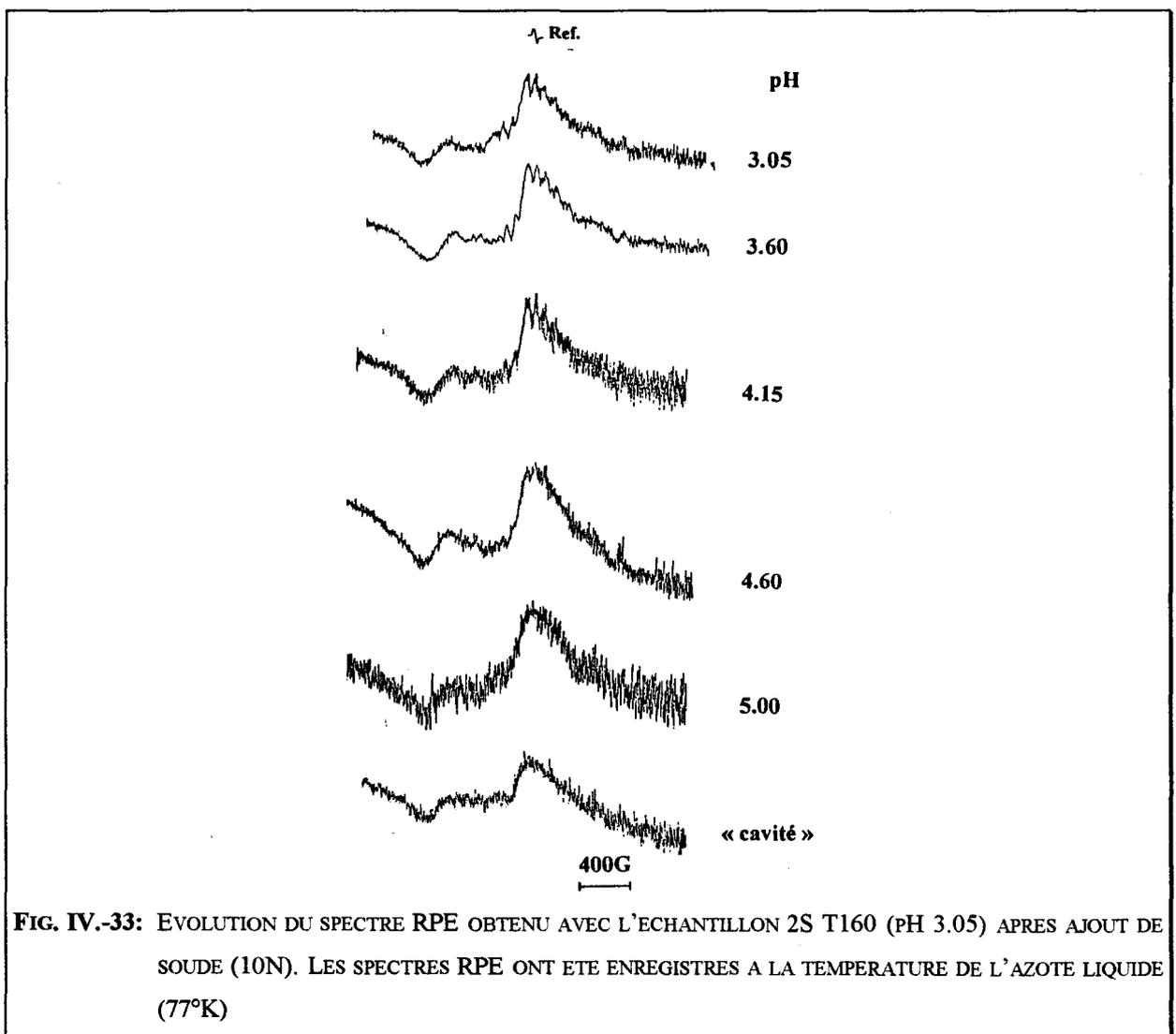


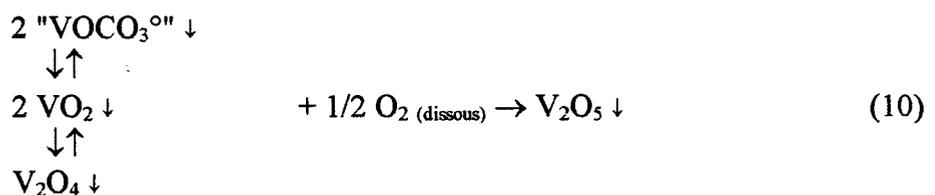
FIG. IV.-33: EVOLUTION DU SPECTRE RPE OBTENU AVEC L'ECHANTILLON 2S T160 (pH 3.05) APRES AJOUT DE SOUDE (10N). LES SPECTRES RPE ONT ETE ENREGISTRES A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE (77°K)

Nous avons observé la disparition immédiate des signaux RPE attribués au V(IV) dès que le pH de la solution dépassait 4.5 unités (Fig. IV.-33, Tableau IV.-4), en raison de la transformation V(IV)→ V(V) par l'oxygène dissous. Ces observations sont en accord avec les prédictions thermodynamiques (Wehrli et Stumm, 1989; Wanty et Golhaber, 1992). Par ailleurs, nous avons voulu apprécier l'importance à accorder aux réactions de complexation "VO²⁺+M.O.soluble" sur l'oxydation du V(IV) en V(V) dans le milieu marin. Pour cela, nous avons élaboré des diagrammes potentiel-pH applicables à nos conditions physico-chimiques/marines (Fig. IV.-30). Nous avons choisi plusieurs composés organiques: acide éthylenediamine tetracétique; salicylate, acetonate d'acethyle et catechol. Ces produits ont généralement été considérés comme de bon substrats en vue d'étudier et de simuler la complexation "VO²⁺-acides humiques" en milieu naturel (Goncalves et Mota, 1987; Mangrich et Ungman, 1988; Wehrli et Stumm, 1989; Breit et Wanty, 1991). Les diagrammes E- pH (Fig. IV.-30) ont été tracés pour des conditions voisines de celles trouvées dans les eaux marines, soit pour des concentrations de 10⁻¹⁰ M de vanadium et de 10⁻⁶ M de M.O. .Il est observé une augmentation sensible de la stabilité du V(IV), toutefois, elle ne peut être jugée suffisante pour empêcher l'oxydation V(IV) → V(V) et justifier ainsi l'existence éventuelle de V(IV) complexé avec M.O., excepté peut-être (?) en période de fort blooms marins ou de prolifération d'algues.

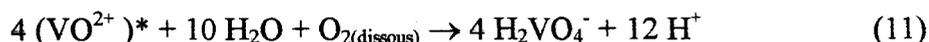
Mécanismes réactionnels

En se référant aux travaux antérieurs de Sadiq (1988) et Wanty et Golhaber (1992) sur le comportement du vanadium dans des eaux de mer riches en carbonate, nous proposons un mécanisme réactionnel rendant compte de l'ensemble des phénomènes chimiques et électrochimiques susceptibles de se produire au niveau du rejet industriel de TIOXIDE:

•Réactions d'échanges "carbonate ↔ liquide"



•Réaction redox dans la phase liquide



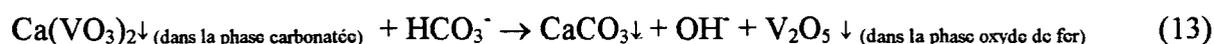
$(\text{VO}^{2+})^*$: représente l'ion VO^{2+} complexé avec des carbonates pour produire des espèces solubles telles que : $\text{VO}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et $\text{VO}(\text{OH})\text{CO}_3^-$.

L'existence d'un tel processus a été confirmée par spectroscopie RPE en suivant l'évolution en fonction du temps des signaux attribués au vanadium (IV) dilué dans la matrice solide CaCO_3 en milieu oxygéné.

Par ailleurs, la spéciation chimique du vanadium dans les particules marines du littoral Calaisien montre la présence importante de ce métal dans la fraction carbonatée (entre 4 et 5 %; Fig IV.-18). Ceci peut s'expliquer par la génération de l'espèce $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (comme suggéré par *Sadiq (1988)* selon l'équation chimique:



Le composé $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ peut ensuite réagir pour donner l'oxyde de V(V) selon:



Cependant, comme montré dans le sous paragraphe II.-B relatif à l'élément chrome, l'excès d'ions ferreux rejetés par la Société *TIOXIDE* doit contribuer, du moins en partie, à l'élimination du V(IV) anthropique de la phase liquide par coprécipitation avec l'hydroxyde de fer. Ce phénomène a déjà été constaté lors de notre étude sur le comportement chimique du chrome (III) anthropique décrite ci-dessus: nous avons en effet constaté la formation d'un coprécipité amorphe de formule générale $\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_z (?) (\text{OH})_n$. L'analyse chimique de cet hydroxyde et du filtrat récupéré nous a également permis de montrer que plus de 99.9% du V(IV) anthropique ont été coprécipités. Ces études en laboratoire nous confirment donc l'efficacité de la réaction de coprécipitation entre ions VO^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} provenant des eaux de process dans le processus d'élimination naturelle de ces métaux dans le littoral Calaisien. Dans les conditions idéales d'oxygénation, nous avons en plus montré en laboratoire que cette coprécipitation était rapide et de ce fait, par elle seule pouvait justifier la proportion élevée d'oxyde de vanadium trouvée dans nos échantillons de particules polluées lors de la spéciation chimique de l'élément vanadium (selon la procédure d'extractions séquentielles

décrite par *Tessier et ses collaborateurs (1979) et (1988)*; voir Fig. IV.-16). Malgré ces observations, nous ne pouvons pas exclure l'intervention de réactions mettant en jeu directement le matériel particulaire (spécialement les carbonates) et VO^{2+} . En effet, comme la conduite de rejet de la Société *TIOXIDE* est posée sur le fond de mer, l'effluent est en contact direct avec les sédiments marins lors du déversement. Ceci a d'ailleurs pour effet de soulever d'importantes quantités de sédiments, et de générer un panache à la surface de l'eau bien visible lors de nos campagnes. Les fortes teneurs de matières en suspension autour de la bouche du pipeline va donc contribuer à favoriser les interactions "carbonates - VO^{2+} " suivies de l'oxygénation des produits formés comme cela a été décrit ci-dessus.

En résumé, dans ce chapitre nous avons tenté d'élucider certaines caractéristiques physico-chimiques du vanadium et chrome dans l'eau de mer. Des études en laboratoire ont montré que l'élimination de ces éléments de la colonne d'eau est due dans une première étape à la présence d'une phase carbonatée et à sa coprécipitation avec les ions anthropiques Fe(II) et Mn(II) . Dans une seconde étape, le vanadium est oxydé en vanadium(V), et passe alors soit dans la solution soit dans la phase oxydes/hydroxydes de fer et manganèse. Pour le vanadium, les processus chimiques conduisent à terme aux entités particulières V_2O_5 (coprécipité avec les hydroxydes de fer), $\text{Ca(VO}_3)_2$ et à l'espèce soluble H_2VO_4^- . Parallèlement au vanadium le chrome passe aussi en solution et s'oxyde en chrome(VI), en accord avec le diagramme E-pH. Les hydroxydes de fer principalement sous forme colloïdale possèdent une charge positive et adsorbent le chromate formé. La filtration ne retenant pas l'ensemble des colloïdes, on observe donc une augmentation « anormale » du rapport Cr(VI)/Cr(III) en solution. En s'éloignant du rejet, les colloïdes flocculent en raison de la force ionique de l'eau de mer, entraînant ainsi une partie du chrome(VI). Le rapport Cr(VI)/Cr(III) diminue alors vers des valeurs plus proches de celles observées au large.

BIBLIOGRAPHIE

- ABDUL-HALIM, A.L., EVANS, J.C., ROWLANDS, C.C. & THOMAS, J.H., 1981. An EPR spectroscopic examination of heavy metals in humic and fulvic acid soil fractions. *Geochim. Cosmochim.*, **45** : 481 - 487.
- AYSCOUGH, P.B., 1967. *Electron spin resonance in chemistry*. Methuen, London, 451pp.
- BOUCHER, L.J., TYNAN, E.C. & YEN, T.F., 1969. *Spectral properties of oxovanadium(IV) complexes: 4. correlation of ESR spectra with ligand type*. In: *Electron spin resonance of metal complexes*. T.F. Yen (éditeur). Plenum Press, New York, pp 111 - 130.
- BOUGHRIET, A., OUDDANE, B., CORDIER, C., & WARTEL, M., 1992. Oxidation state(s) of particulate manganese in waters from the Seine river. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **343** : 395 - 402.
- BRADDELL, O., BARKLIE, R.C. & DOFF, D.H., 1990. EPR of VO₂⁺ ions in Al-pillared montmorillonite. *Clay Minerals*, **25** : 15-25.
- BREIT, G. N. & WANTY, R. B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chemical Geology*, **91** : 83 - 97.
- BROOKINS, D. G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. *Springer-Verlag, New York*, pp 1 - 176.
- BURGESS, B.A., CHASTEEN, N.D. & GAUDETTE, H.E., 1975. Electron paramagnetic resonance spectrometry: a suggested approach to trace metal analyses in marine environments. *Environ. Geol.*, **1** : 171 - 180.
- CHARLOT, G., 1961. *Les méthodes de la chimie analytique: Analyse Quantitative Minérale* (4th edition). Masson, Paris, p. 58.

CESHIRE, M. V., BERROW, M. L., GOODMAN, B. A. & MUNDIE, C. M., 1977. Metal distribution and nature of some Cu, Mn, and V complexes in humic and fulvic acid fractions of soil organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41** : 1131 - 1138.

CRACIUN, C. & MEGHEA, A., 1985. Electron spin resonance studies of montmorillonites. *Clay Minerals*, **20** : 181 - 290.

DICKSON, A.G., 1981. An exact definition of total alkalinity and procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research*, **28A**, **6** : 609 - 623.

DIEM, D. & STUMM, W., 1984. Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysis? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** : 1571 - 1573.

DOWSING, R.D. & GIBSON, J.F., 1969. Electron spin resonance of high-spin d5 systems. *J. Chem. Phys.*, **50** : 294 - 303.

ECKSTROM, A., FOOKS, C. J. R., HAMBLEY, T., LOEH, H. J., MILLER, S. A. & TAYLOR, J. C., 1983. Determination of the crystal structure of a porphyrin isolated from oil shale. *Nature*, **306** : 173 - 174.

GARRIC, M., 1970. *Cours de chimie. Tome I. Mathématiques supérieures et PC1*, Dunod, Paris, p 190 - 200.

GONCALVES, M. L. S. & MOTA, A. M., 1987. Complexes of vanadyl and uranyl ions with the chelating groups of humic matter. *Talanta*, **34** : 839 - 847.

GOODMAN, B. A. & NADEAU, P. H., 1990. Electron paramagnetic resonance study of non - exchangeable vanadium(IV) in rectorites. *Clay Minerals*, **25** : 283 - 287.

GOODMAN, B.A., 1978. An investigation by Mössbauer and EPR spectroscopy of the possible presence of iron-rich impurity phases in some montmorillonites. *Clay Minerals*, **13** : 351 - 356.

GOODMAN, B.A., NADEAU, P.H. & CHADWICK, J., 1988. Evidence for the multiphase nature of bentonites from Mössbauer and EPR spectroscopy. *Clay Minerals*, **23** : 147 - 159.

GRIFFITH, J.S., 1964. Theory of the isotopic g-value of 4.27 found for some high-spin ferric ions. *Mol. Phys.*, **8** : 213 - 216.

HALL, P.L., 1980. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties. *Clay Minerals*, **15** : 321 - 335.

Handbook of chemistry and Physics, 62nd edition, 1981 - 1982.

HENRY, R. P., MITCHELL, P. H. C. & PRUE, J. E., 1973. Hydrolysis of the oxovanadium(IV) ion and the stability of its complexes with the 1, 2 dihydroxybenzenato (2-) ion. *J. Chem. Soc. Dalton*, **11** : 1156 - 1159.

HILL, J. O., WORSLEY, I. G. & HEPLER, L.G., 1971. Thermochemistry and oxidation potentials of vanadium, niobium, and tantalum. *Chem. Rev.*, **71** : 127 - 137.

HOLTZAPFFEL, T., 1985. Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord*. Publication n° 12 : 136 pp.

IANNUZZI, M. M. & RIEGER, P. H., 1975. Nature of vanadium(IV) in basic aqueous solutions. *Inorg. Chem.*, **14** : 2895 - 2899.

KOMURA, A., HAYASHI, M. & IMANAGA, H., 1977. Hydrolytic behavior of oxovanadium-IV ions. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50** : 2927 - 2931.

KRAGTEN, J., 1978. Atlas of metal - Ligand Equilibria in Aqueous Solutions. *Wiley - Interscience*, New York, pp 781.

LEGRAND, L., POIRIER, G., LEROY, P. & BASALO, C., 1981. *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*. Editions Eyrolles, Paris.

- MANGRICH, A.S. & VUGMAN, N.V., 1988. Bonding parameters of vanadyl ion in humic acid from the Jucu River estuarine region, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **75** : 235 - 241.
- MARTINI, G., OTTAVIANI, M.F. & SERAVALLI, G.L., 1975. Electron spin resonance study of vanadyl complexes adsorbed on synthetic zeolites. *J. Phys. Chem.*, **79** : 1716 - 1720.
- MC BRIDE, M., PINNAVAIA, T.J. & MORTLAND, M.M., 1975. Perturbation of structural Fe³⁺ in smectites by exchange ions. *Clays Clay Miner.*, **23** : 103 - 108.
- MCBRIDE, M. B., 1980. Influence of pH and metal ion content on vanadyl ion-fulvic acid interactions. *Can. J. Soil. Sci.*, **60** : 145 - 149.
- McBRIDE, M.B., 1978. Transition metal bonding in humic acid: an ESR study. *Soil. Sci.*, **126** : 200 - 209.
- McBRIDE, M.B., 1979. Mobility and reactions of VO²⁺ on hydrated smectite surfaces. *Clays Clay Miner.*, **27** : 91 - 96.
- MILLERO, F., 1985. The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **49** : 547 - 553.
- MURRAY, J.W., SPELL, B. & PAUL, B., 1983. The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical pacific ocean. Dans Wong, C.S. et al (eds), *Trace metals in seawater*. Plenum Press, New York, pp 643 - 669.
- NAUMOV, G.B., RYZHENKO, B.N. & KHODAKOVSKY, F.L., 1974. *Handbook of Thermodynamic data*. Atomizdat, Moscou, pp 328.
- NETO, L. M., NASCIMENTO, O. R., TALAMONI, J. & POPPI, N. R., 1991. EPR of micronutrients - humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. *Soil Science*, **151** : 369 - 376.

PASCAL, P., 1958. Nouveau Traité de Chimie Minérale: *Tome XII. Masson et Cie*, Paris, pp. 1 - 279.

PREMOVIC, P.I., PAVLOVIC, M.S. & PAVLOVIC, N.Z., 1986. Vanadium in ancient sedimentary rocks of marine origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** : 1923 - 1931.

REID, A.F., PERKINS, H.K. & SIENKO, M.J., 1968. Magnetic, electron spin resonance, optical and structural studies of the isomorphous series $\text{Na}(\text{Se}, \text{Fe}) \text{TiO}_4$. *Inorg. Chem.*, **7** : 119 - 126.

SADIQ, M., 1988. Thermodynamic solubility relationships of inorganic vanadium in the marine environment. *Marine Chemistry*, **23** : 87 - 96.

SADIQ, M., 1992. *Toxic Metals in Marine Environments*, Marcel Dekker Inc., New York, , 390pp.

STUMM, W. & MORGAN, J. J., 1981. *Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley, New York, pp. 285 - 299.

STUMM, W. & MORGAN, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley, New York, pp. 285 - 299.

SUNG, K. & MORGAN, J.J., 1981. Oxidative removal of Mn(II) from solution catalyzed by the γ -FEOOH (Lepidocrocote) surface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45** : 2377 - 2383.

SWAMI, S., AGARWAL, V.K., SHARMA, S.S. & VARMA, J., 1990. Mössbauer and ESR studies of polymetallic nodules. *Phys. Sta. Sol. (a)*, **122** : K87 - K82.

TAMURA, H., KAWAMURA, S. & NAGAYAMA, M., 1980. Acceleration of the oxidation of Fe^{2+} -ions by Fe(III)-oxihydroxides. *Corros. Sci.*, **20** : 963 - 971.

TESSIER, A. & CAMPBELL, P. G. C., 1988. *Partitioning of trace metals in sediments*. In: J. R. Kramer and H. E. Allen (eds.), *Metal Speciation: Theory, Analysis and Application*. Lewis, Chelsea, MI, pp. 183 - 194.

TESSIER, A. & CAMPBELL, P. G. C., AND BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51** : 844 - 851.

WAGMAN, D. D., EVANS, W. H., PARKER, V. B., SCHUMM, R. H., HALOW, I., BAILEY, S. M., CHURNEY, K. L. & NUTALL, R. L., 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. N°2.

WANTY, R. B. & GOLGHABER, M. B., 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56** : 1471 - 1483.

WANTY, R. B., 1986. Geochemistry of vanadium in an epigenetic sandstone-hosted vanadium-uranium deposit, Henry basin, Utah. Ph. D. *Thesis*, Colorado School of Mines.

WANTY, R. B., GOLGHABER, M. B. & NORTHROP, H. R., 1990. Geochemistry of vanadium in an epigenetic sandstone-hosted vanadium-uranium deposit, Henry basin, *Utah*. *Econ. Geol.*, **85** : 270 - 284.

WARTEL, M., SKIKER, M., AUGER, Y. & BOUGHRIET, A., 1990. Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater: assessment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn-distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ particles. *Mar. Chem.*, **29** : 99 - 117.

WARTEL, M., SKIKER, M., AUGER, Y., BOUGHRIET, A., PUSKARIC, E. & GUEGUENIAT, P., 1991. Seasonal variation of Mn^{2+} adsorption on to calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. *Marine Chemistry*, **36** : 85 - 105.

WEHRLI, B. & STUMM, W., 1988. Oxygenation of vanadyl(IV); effect of coordinated surface-hydroxyl groups and OH-. *Langmuir*, **4** : 753 - 758.

WEHRLI, B. & STUMM, W., 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** : 69 - 77.

WIKANDER, G., & NORDEN, B., 1988. Investigation of paramagnetic species in peat. *Soil Sci.*, **145** : 289 - 297.

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de ce travail a été de comprendre le devenir des métaux contenus dans un effluent industriel lors de son contact avec le milieu marin. Nous nous sommes intéressés plus spécialement au vanadium et au chrome, ce dernier étant considéré par les réglementations internationales comme l'un des polluants à traiter en priorité pour sa toxicité. Le site d'étude choisi a été le littoral calaisien en raison des apports anthropiques importants faits dans cette zone.

Une synthèse des connaissances actuelles sur la spéciation du chrome et du vanadium dans l'environnement marin a été réalisée. La chimie du chrome, présent sous les 2 états de valence (III) et (VI), est contrôlée par les conditions rédox du milieu; le chrome(III) a une forte capacité d'adsorption sur les particules en suspension (matière organique, calcite), alors que le chrome(VI) sera essentiellement présent dans la phase soluble. La chimie du vanadium apparaît dominée par le degré d'oxydation (V) en raison de l'oxygénation des eaux marines. Aux confins des zones oxygène et anoxique, le vanadium peut exister au degré (IV) où il s'adsorbe plus facilement sur les surfaces hydroxylées.

L'analyse directe du chrome et vanadium dans les échantillons d'eau de mer filtrée s'est avérée difficile, voire impossible, en raison à la fois des effets de matrice et des faibles teneurs de ces métaux dans l'eau de mer. Nous avons donc été amenés à utiliser dans les deux cas une méthode de préconcentration. Nous avons copécipité quantitativement et sélectivement le chrome(III) dissous avec l'hydroxyde de gallium; après dissolution acide du « gel », l'analyse a été faite par spectroscopie GFAAS-ZC au moyen de fours tantalisés (afin d'accroître leur durée de vie) et d'un modificateur mixte de matrice $\{Pd(NO_3)_2, [Mg(NO_3)_2, 6H_2O]\}$ (afin d'assurer la reproductibilité de la mesure). Nous avons également suivi ce protocole pour le dosage du chrome dissous total *i.e.*, Cr(III) + Cr(VI), ceci après que le chrome (VI) ait été réduit par l'action du chlorure d'hydroxylamine. La méthode que nous proposons pour l'analyse du chrome dissous dans l'eau de mer permet d'évaluer des teneurs limites de l'ordre de 0.02 mg.l^{-1} pour un volume de 500 ml d'échantillon initial d'eau de mer (le facteur de préconcentration

étant de 100). En ce qui concerne l'analyse du vanadium dissous, nous avons affiné la méthode mise au point antérieurement au laboratoire qui s'effectue en trois étapes : (i) préconcentration de l'élément sur une résine Chélex 100, (ii) minéralisation de la résine par micro-ondes, (iii) analyse par ICP-AES.

L'influence du rejet sur les eaux côtières a pu être étudiée sur la base d'une série de 71 observations (résultant de 10 campagnes) et de 8 variables (M.E.S., Cr, V, Ti, Al, Fe, Ca, Mn). Le suivi montre que:

- * le panache résultant de l'arrivée du rejet anthropique en mer se disperse mal perpendiculairement au trait de côte. Parallèlement à celui-ci, et suivant les conditions hydrodynamiques, l'influence du panache est faible à 4 km de la sortie de l'émissaire;

- * l'impact du rejet se matérialise par une précipitation immédiate de Ti, V et Cr liée essentiellement au brusque changement de pH. A l'inverse, Fe précipite plus lentement et on observe même une remobilisation partielle du Mn^{2+} contenu dans la calcite lorsqu'elle se retrouve au contact du rejet acide;

- * la composition de la phase particulaire évolue avec l'âge: alors qu'elle s'enrichit en fer, le chrome et surtout le vanadium passent en solution par suite de leur oxydation progressive. L'analyse de la phase dissoute montre d'ailleurs que le rapport $M_{(dissous)} / M_{(particulaire + dissous)}$ augmente pour $M=Cr$ et surtout pour $M=V$ quand on s'éloigne de l'émissaire.

A partir d'une banque de données fournie par IFREMER et d'un logiciel mis au point au laboratoire, une simulation de la dispersion d'un contaminant (Cr) le long du littoral a pu être réalisée. Le calcul montre que cette dispersion s'effectue principalement par advection et parallèlement à la côte. Les concentrations de chrome dissous trouvées par simulation sont bien corroborées par celles observées sur le site. Enfin la comparaison des panaches obtenus lorsque la simulation prend en compte la non-conservativité des éléments Ti, Cr et V montre que l'élimination de ces éléments de la colonne d'eau se fait selon l'ordre $Ti > Cr > V$.

Enfin, nous avons réalisé la spéciation chimique des éléments particuliers afin de connaître leur distribution dans les quatre phases: carbonatée, organique, oxyde et résiduelle. Globalement nos résultats montrent que deux zones marines peuvent être distinguées : l'une est fortement influencée par les eaux de rejet industriel, et localisée à proximité du site de déversement; pour l'autre, la contamination est dépendante des conditions météorologiques et

hydrodynamiques. A l'intérieur de la zone influencée par le rejet, nous observons des particularités au niveau de la spéciation des éléments Cr, V et Ti entre les phases particulières et dissoutes.

Grâce à l'utilisation combinée des techniques Mössbauer, Résonance Paramagnétique Electronique, nous avons identifié les degrés d'oxydation des métaux Fe, V et Cr dans l'évolution du rejet industriel, et avons tenté de comprendre leur devenir en milieu marin en simulant les phénomènes physico-chimiques par le biais d'expériences réalisées au laboratoire. Globalement nos résultats impliquent que: (i) le fer(II) anthropique est rapidement oxydé en fer(III) par l'oxygène dissous pour précipiter en hydroxyde/oxyde ferrique; (ii) le chrome(III) et vanadium (IV) anthropiques sont rapidement éliminés de la colonne d'eau par deux réactions compétitives: leur adsorption sur la calcite, et leur coprécipitation avec les hydroxydes de fer et de manganèse. Dans le cas du vanadium, ces réactions conduisent à terme à l'espèce soluble H_2VO_4^- et aux entités particulières V_2O_5 et $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ constatées lors de la spéciation chimique. Quant au chrome, sa disparition rapide de la colonne d'eau au site de rejet industriel est accompagnée d'une augmentation "anormale" du rapport $[\text{Cr(VI)}] / [\text{Cr(III)}]$ que nous avons attribuée à l'existence de chrome(VI) associé à des colloïdes. Ce rapport $[\text{Cr(VI)}] / [\text{Cr(III)}]$ diminue rapidement en s'éloignant de cette zone polluée grâce à un phénomène de floculation colloïde \Rightarrow oxyde/hydroxyde solide, limitant ainsi les effets toxiques de la contamination.

ANNEXE

ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE

Nous décrivons dans un premier temps le protocole d'analyse utilisé pour déterminer les concentrations en métaux-traces dans les particules en suspension. Ce protocole a été testé sur des standards de référence.

Les métaux étudiés existant sous différentes formes chimiques, nous nous sommes intéressés ensuite aux techniques d'extraction séquentielle permettant la séparation des diverses phases particulières (*Batley, 1989*); nous détaillerons l'analyse séquentielle que nous avons adoptée.

I. ANALYSE DES METAUX

I.A. PROCEDURE DE MINERALISATION DES ECHANTILLONS

L'attaque acide des particules, préalable nécessaire à l'analyse des métaux-traces par I.C.P. / A.E.S. ou G.F.A.A.S.Z. est toujours l'étape la plus lente du protocole d'analyse. L'utilisation de ces appareils, rapides et performants, a donné l'élan à une recherche de techniques de minéralisation plus rapides.

L'emploi de sources micro-ondes comme source de chaleur dans l'attaque acide a été utilisée avec succès depuis une quinzaine d'années. Des techniques d'attaque variées (temps de réaction et mélanges d'acides différents) ont été appliquées avec un gain de temps appréciable pour la minéralisation d'échantillons biologiques (*Barrett et coll., 1978*) ainsi que pour des échantillons métalliques et minéraux (*Mattles et coll., 1983*).

I.A.-1. UTILISATION DE BOMBES TEFLON

L'attaque acide en milieu ouvert (bécher) peut entraîner non seulement une corrosion progressive du four et donc un risque élevé de contamination de l'échantillon (*Lamothe et coll., 1986*), mais encore une perte possible de l'analyte par volatilisation (*Nadkarni et coll., 1984*). Afin d'éliminer ces problèmes, nous avons utilisé des bombes en Téflon fermées. Ceci a pour effet d'une part d'augmenter la température et la pression in situ et donc d'accélérer encore l'attaque acide, d'autre part de réduire le risque de contamination ainsi que la quantité d'acide nécessaire à l'attaque. Pour éviter un dépassement des conditions limites de température et de pression supportables par la bombe, le programme thermique alterne temps d'irradiation et temps de repos; l'entretien de l'attaque acide à la limite des conditions critiques se fait ainsi avec un minimum de risque d'explosion (le tarage des soupapes est fixé à 10 bars).

Avant utilisation, les bombes Téflon sont décontaminées de toute présence métallique par lavage à chaud (150°C) pendant une nuit avec un mélange à 10% d'HCl et HNO₃ (*Suprapur*).

I.A.-2 REACTIFS UTILISES

Les méthodes de décomposition totales nécessitent l'emploi des acides HNO₃, HCl et HF. Ce dernier permet la dissolution totale des silicates et donc la libération des métaux associés (notamment Al et Fe).

Tous les réactifs utilisés sont de qualité *Suprapur* (Merck):

acide fluorhydrique	[HF], 49%
acide nitrique	[HNO ₃], 70%
acide chlorhydrique	[HCl], 37%
eau régale	[HNO ₃ -HCl], (1:3 v/v)

I.A.-3. MINERALISATION

Environ 100 à 150 mg de particules sont pesés précisément et introduits dans les bombes en Téflon ; l'addition d'acide (5 ml HF, 0,75 ml HNO₃, 2,25 ml HCl) est faite avec précaution afin d'éviter toutes pertes par projection. Les bombes sont ensuite fermées et placées dans un four micro-ondes ordinaire (HITACHI, 800 W). L'attaque des échantillons se fait durant 7 cycles alternant chauffage (5 min, 450 Watts) et repos (5 min). Après retour à température ambiante, on évapore à sec (150°C pendant 5h); 3 ml d'HNO₃ concentré (*Suprapur*) sont ensuite ajoutés au résidu obtenu, et les bombes sont de nouveau chauffées pendant 5 cycles (5 mn, 450 W et repos 5mn). Après refroidissement, les solutions sont récupérées dans des godets en Téflon. Les bombes sont ensuite rincées à l'eau Milli-Q plusieurs fois pour compléter le volume de l'échantillon jusqu'à 25 ml. L'analyse est réalisée ensuite par ICP-AES.

I. B. ANALYSE D'UN MATERIAU DE REFERENCE

Nous avons testé ce protocole en analysant des standards de sédiments marins. Ces standards de référence ne sont certifiés que pour des teneurs en métaux totaux. En conséquence, leur dissolution doit être faite avec HF.

Nous avons eu à notre disposition 3 standards du Centre National de Recherche Canadien (NRCC):

BCSS-1: sédiment estuarien (Golf du St Laurent)

PACS-1: sédiment portuaire (British Columbia)

Les résultats obtenus pour l'analyse de ces standards sont présentés dans le tableau suivant.

Standard	V µg/g	TiO ₂ ppm	Fe ₂ O ₃ ppm	Mn µg/g	CaO ppm	Al ₂ O ₃ %	Cr µg/g
BCSS 1	93 ± 5	0.72 ± 0.04	4.71 ± 0.28	224 ± 13	0.77 ± 0.05	11.05 ± 0.65	94 ± 5
NRCC	93.4 ± 4.9	0.734 ± 0.024	4.70 ± 0.14	229 ± 15	0.76 ± 0.074	11.83 ± 0.41	123 ± 14
PACSS 1	115 ± 7	0.70 ± 0.04	6.58 ± 0.38	435 ± 26	2.71 ± 0.16	10.47 ± 0.63	91 ± 5
NRCC	127 ± 5	0.703 ± 0.011	6.96 ± 0.12	470 ± 12	2.92 ± 0.13	12.23 ± 0.22	113 ± 8

TABLEAU A.- 1 : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR ICP-AES (NOTRE TRAVAIL) AVEC CEUX CERTIFIES PAR LE NRCC

I.C INTERCALIBRATION AVEC L' I.N.R.A.

Nos résultats obtenus par voie chimique ont été comparés avec ceux obtenus à l'INRA d'Arras (Institut National de Recherche Agronomique, spécialisé dans l'analyse des sols) par fluorescence X.

Les histogrammes suivants présentent les résultats pour les standards canadiens dans le cas de l'analyse du Ti, Fe et Al.

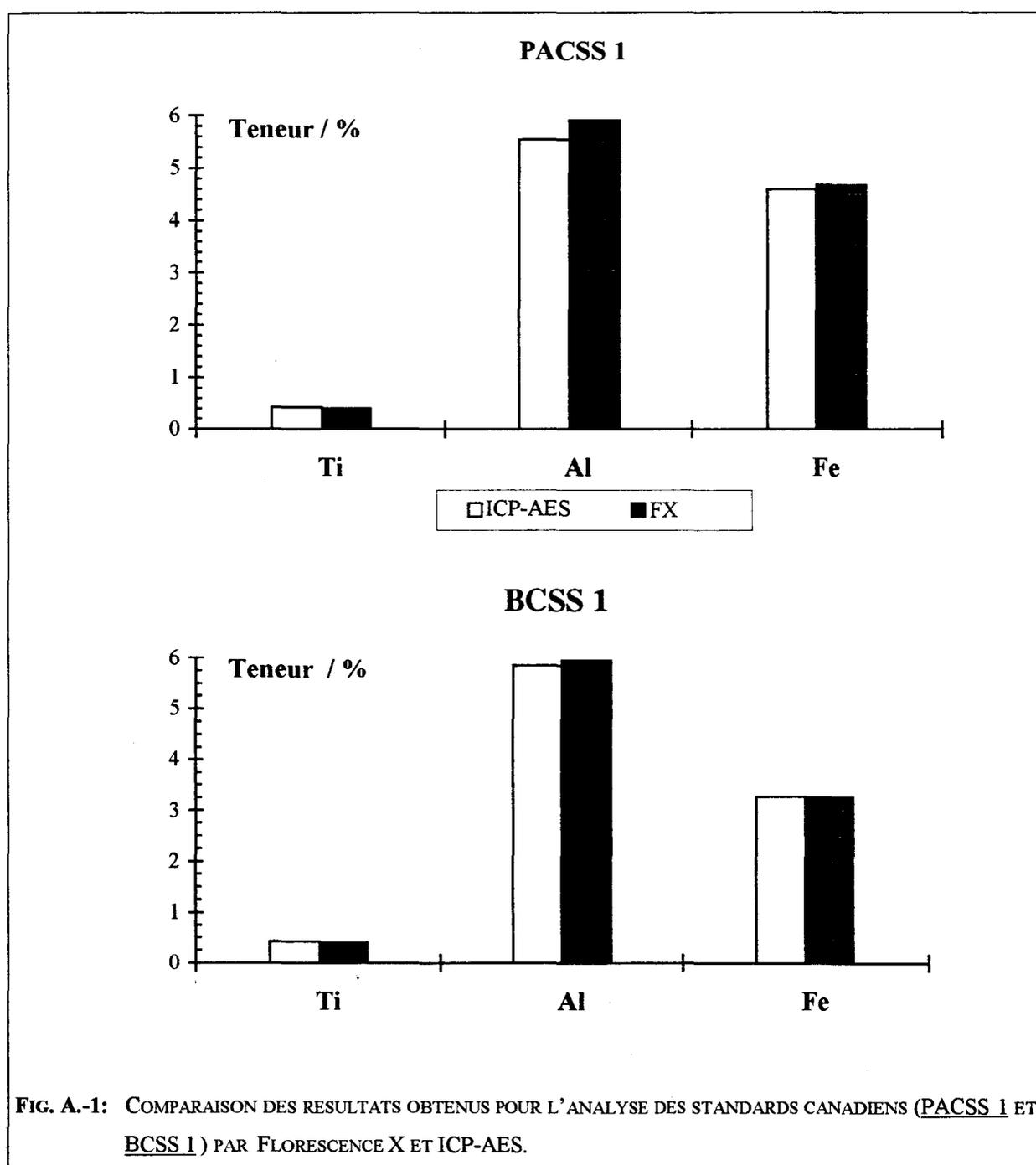
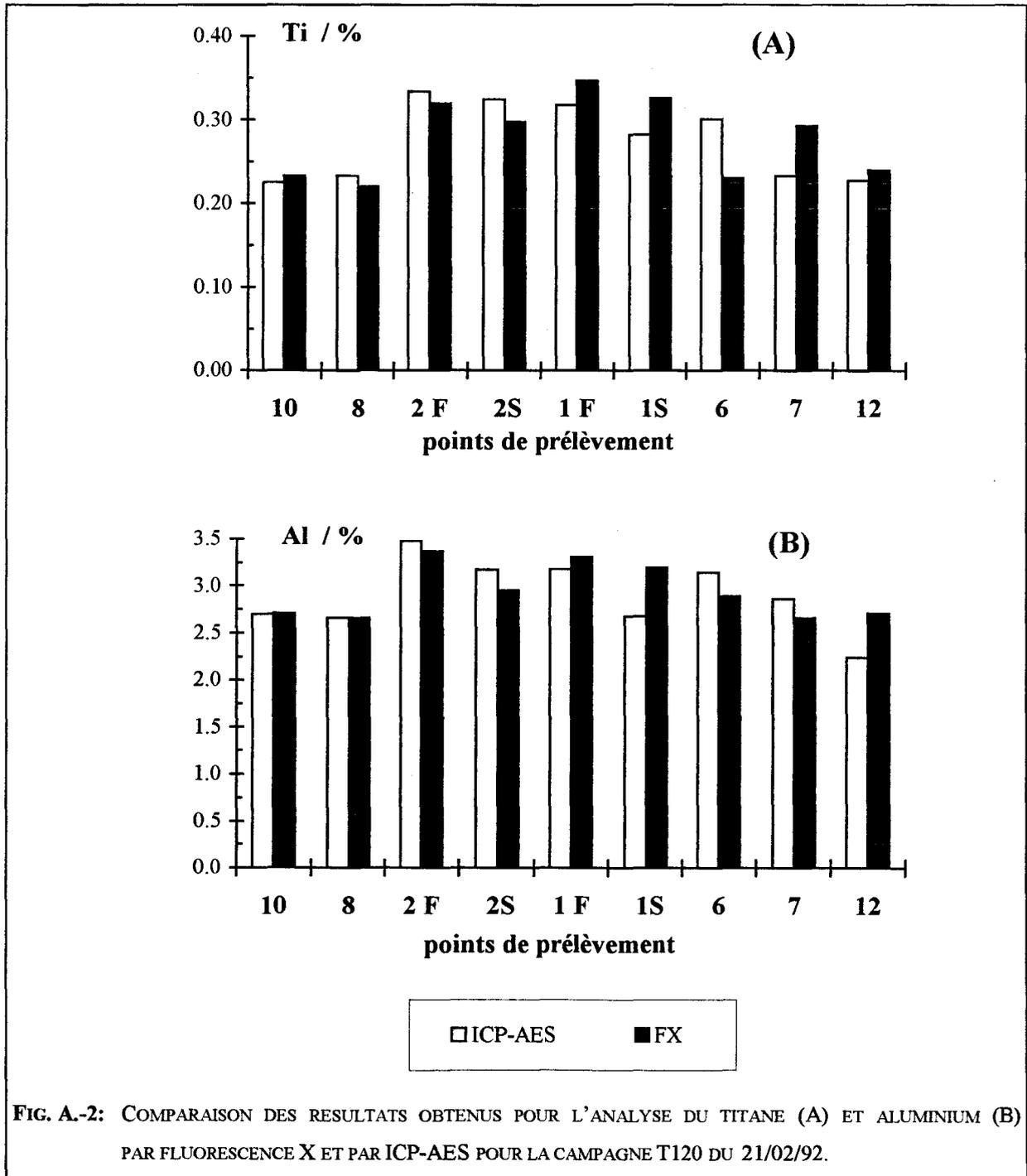


FIG. A.-1: COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS POUR L'ANALYSE DES STANDARDS CANADIENS (PACSS 1 ET BCSS 1) PAR FLORESCENCE X ET ICP-AES.

La même intercalibration a été réalisée sur les particules provenant des différentes stations de la campagne T120 (21/02/92).



II. ANALYSE SEQUENTIELLE.

II.A. APPLICATIONS ET LIMITES

L'existence d'un outil permettant de déterminer la part des éléments, sous forme particulaire, susceptible d'être affectée par des processus à court terme, peut faciliter l'estimation de l'origine des éléments introduits dans l'océan ainsi que leur réactivité en fonction des variations des conditions physico-chimiques du milieu.

Les extractions séquentielles permettent d'apprécier le devenir des polluants et des éléments traces dans l'environnement en estimant leur affinité pour différentes composantes de la matière particulaire. Elles ont été largement utilisées pour:

- déterminer les principaux supports des éléments traces.
- estimer les modes de transport des éléments, mettre en évidence les pollutions et prévoir le devenir des polluants, en particulier leurs possibilités de remobilisation
- apprécier la disponibilité des polluants pour les organismes vivants.

L'absence de standardisation de toutes ces méthodes limite les possibilités d'intercomparaison. L'ordre des attaques est établi de façon à accroître l'agressivité des réactifs tout en limitant les recouvrements entre fractions. Ceci soulève une limite conceptuelle importante quant au pouvoir de ces méthodes pour simuler les processus naturels: il est évident que les conditions physico-chimiques utilisées (réactifs agressifs et réactions à court terme) diffèrent considérablement des conditions naturelles (réactifs doux et réactions à plus long terme).

II. C. SELECTIVITE ET SPECIFICITE

Dans le milieu marin, les éléments particuliers existent sous différentes formes. Dans notre laboratoire, plusieurs études ont été entreprises afin de caractériser et de différencier les diverses phases particulières. Parmi les différentes approches envisagées, nous nous sommes intéressés aux techniques d'extraction séquentielle permettant la séparation de ces phases (*Batley, 1989*).

Les extractions séquentielles reposent principalement sur l'hypothèse que les réactifs employés peuvent détruire une phase (sélectivité) sans attaquer les autres (spécificité).

Les principales méthodes sont regroupées dans le tableau (A.-2). Selon la méthode d'attaque, le nombre de phases mises en évidence est différent, et l'ordre dans lequel elles apparaissent peut lui même varier. De plus, le nombre de phases séparées provient uniquement du choix des réactifs et est indépendant de la composition du matériel particulière. Un bon réactif doit être capable de solubiliser le maximum d'un métal contenu dans l'une des phases sans attaquer les suivantes, tout en évitant sa refixation.

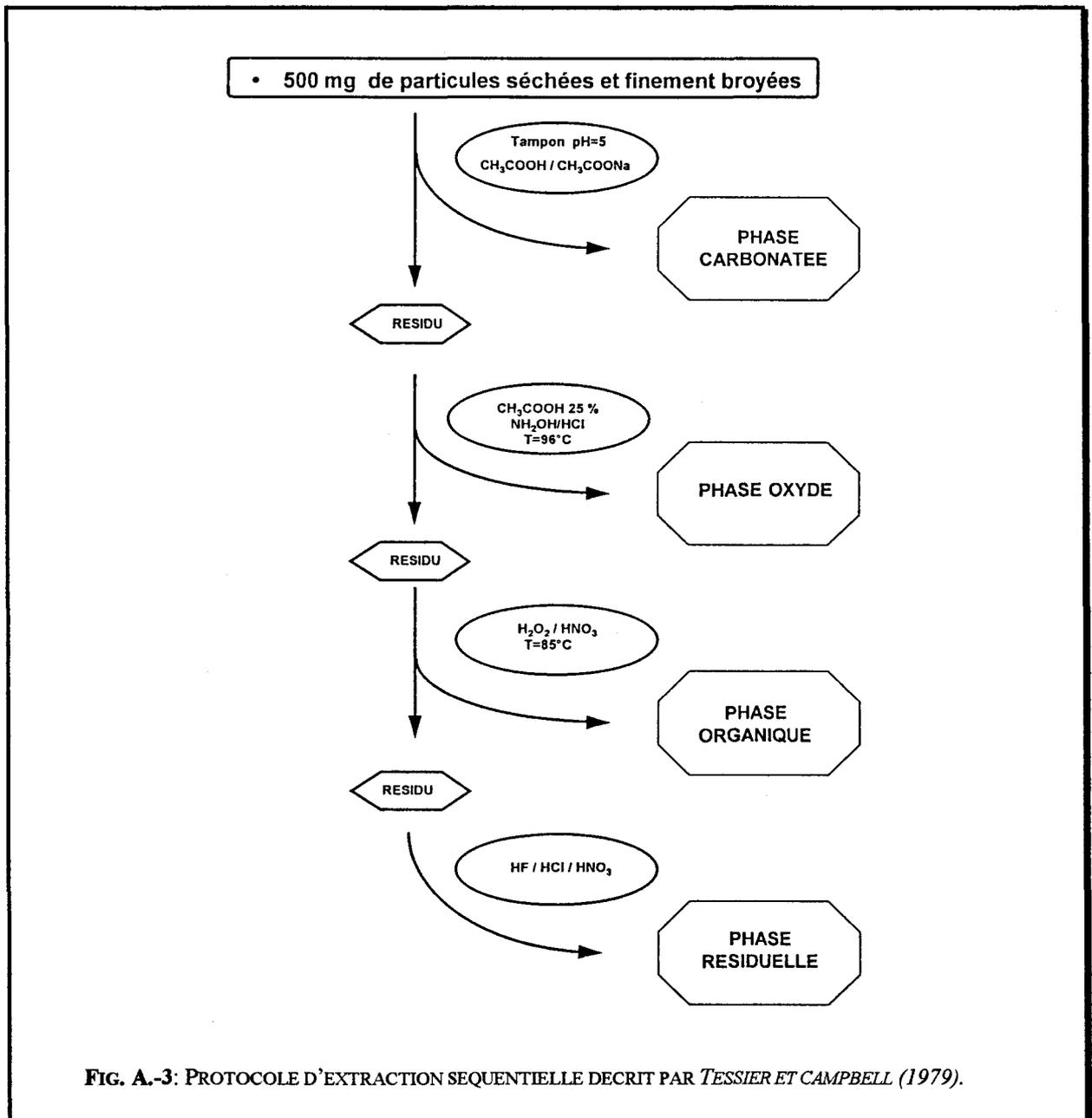
Méthode	Fraction					
	1	2	3	4	5	
1	NaOAc	H ₂ O ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	-	-	Rose & Suhr (1971)
2	NH ₂ OH.HCl / HNO ₃	NH ₂ OH.HCl/HOAc	Na ₂ S ₂ O ₄	KClO ₄ /HCl/HNO ₃	-	Engler et coll. (1977)
3	NH ₄ OAc	NH ₂ OH.HCl	H ₂ O ₂ /HNO ₃	Na ₂ S ₂ O ₄ /HF/HNO ₃	-	Engler et al. (1977)
4	MgCl ₂	NaOAc/HOAc	NH ₂ OH.HCl/HOAc	H ₂ O ₂ /HNO ₃	HF/HClO ₄	Tessier et coll.,(1979)
5	NaOCl	NH ₂ OH.HCl	C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂ /H ₂ C ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₄		Hoffman & Kletcher (1979)
6	HOAc	NH ₂ OH.HCl/HNO ₃	H ₂ O ₂ /HNO ₃	NH ₂ OH.HCl/NOAc	HF	Flipek & Theobald (1981)
7	NH ₄ OAc	NH ₂ OH.HCl/HNO ₃	C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂ /H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O ₂ /HNO ₃	HNO ₃	Föstner (1982)

TABLEAU A.-2- : REACTIFS PRECONISES POUR CHAQUE FRACTION DES DIFFERENTES PROCEDURES D'EXTRACTIONS SEQUENTIELLES D'APRES *TESSIER ET CAMPBELL (1988)*.

Il est de plus connu que les résultats de l'analyse séquentielle sont susceptibles d'être influencés par la durée des réactions, la finesse du broyage, la température, et le rapport entre

masse du solide attaqué et volume du réactif. Pour avoir une bonne reproductibilité, il est donc impératif d'observer strictement les mêmes conditions opératoires.

Le choix d'un protocole d'extraction, qui résulte souvent d'un compromis, dépend de la nature du solide à analyser. La méthode préconisée par *Tessier (1979)* s'est avérée la mieux adaptée à la composition chimique de nos échantillons de particules marines. Lors de ces extractions séquentielles, quatre fractions ont été séparées (Fig A.-3).



(1) les phases carbonatée et échangeable sont mises en solution en traitant les particules avec un mélange tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ pH 5 à température ambiante pendant 4 heures.

(2) l'élimination de la phase oxydes/hydroxydes de Fe et Mn est obtenue par action de l'hydroxylamine sur les particules à 96°C pendant 6 heures.

(3) la dégradation de la matière organique est obtenue en faisant réagir les particules avec H_2O_2 en milieu acide nitrique à pH 2 et à 85°C pendant 2 heures. Les métaux ainsi libérés sont ensuite complexés par l'acétate d'ammonium en milieu acide nitrique 20%, ceci afin d'éviter que ces métaux soient absorbés par les argiles.

(4) la fraction résiduelle est attaquée dans les bombes en Téflon par un mélange HF: HCl: HNO_3 (5:2.25:0.75; v/v/v) dans un appareil à micro-ondes suivant le protocole décrit précédemment pour l'attaque totale des particules marines.

Nous avons effectué la spéciation des éléments suivants: V, Ti, Fe, Mn, Al, Cr, Ca. La concentration des éléments dans les phases extraites a été déterminée grâce aux techniques de Spectrométrie d'Absorption Atomique avec four de graphite (G.F.A.A.S.Z.) et de Spectrométrie d'Emission Atomique à Couplage Inductif (I.C.P.-A.E.S.)

BIBLIOGRAPHIE

- BARRETT, P., LEON-DAVIDOWSKI, Jr, PENARO, K.W. & COPELAND, T.R., 1978. Microwave oven-based wet digestion technique. *Anal. Chem.*, **50**(7) : 1021 - 1023.
- ENGLER, R.M., BRANNON, J.M., ROSE, J. & BIGHAM, G., 1977. A practical selective extraction procedure for sediment characterization, In *Chemistry of Marine Sediments*, T.F. Yen, ed (Ann Arbor: Ann Arbor Science Publisher Inc., 1977, p163.
- FORSTNER, U., 1982. Accumulative phases for heavy metals in Limnic sediments. *Hydrobiologia*, **91** : 269 - 284.
- HOFFMAN, J.S. & FLETCHER, W.K., 1978. *Selective sequential extraction of Cu, Zn, Fe, Mn and Mo from soil and sediments*. In *Geochemical Exploration*, JR Watterson and PK Theobald, Ed (Rexdale, Ont: Assoc. Explor. Geochem.).
- LAMOTHE, P.J., FRIES, T.L. & CONSUL, J., 1986. Evaluation of microwave oven system for the dissolution of geologic samples. *Anal. Chem.*, **58** : 1881 - 1886.
- MATTHES, S.A., FARRELL, S.A., MACKHE, A.J., 1983. *A.J. Tech. Prog. Rep. U.S. Bur. Mines*, 120.
- NADKARNI, R.A., 1984. Applications of microwave oven sample dissolution in analysis. *Anal. Chem.*, **56** : 2233 - 2237.
- ROSE, A.W. & SUHR, N.H., 1971. « Major element constant as means of allowing for background variation in stream-sediment geochemical, Exploration » in *Geochemical Exploration*, *Can. Inst. Min. Metall.*, **11**, R.W. Boyle, Ed, p587.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., AND BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51** : 844 - 851.

T 190	Sc/Al	V/Al	Enr.V	Ti/Al	Enr.Ti	Fe/Al	Enr.Fe	Cr/Al	Enr.Cr	Al(mg/g)	Ca/Al	Enr.Ca	Sc/Al	Enr.Sc	Mn/Al	Enr.Mn
8	0.252	0.0041	64	0.082	22	0.81	13	0.0026	-17	28	3.03	-8	0.26	23	0.0118	7
2	0.385	0.0106	318	0.124	84	0.80	12	0.0068	126	39	2.82	-15	0.39	88	0.0101	-8
6	0.329	0.0074	195	0.104	54	0.80	12	0.0041	37	40	2.45	-28	0.33	60	0.0083	-25
4	0.239	0.0038	50	0.075	11	0.81	13	0.0024	-19	36	2.90	-12	0.24	16	0.0116	6
7	1.498	0.0500	1898	0.490	626	0.50	-7	0.0209	594	31	2.30	-31	1.50	628	0.0059	-46
12	0.248	0.0035	41	0.070	4	0.80	11	0.0023	-23	40	2.59	-22	0.26	20	0.0111	1
13	0.244	0.0037	46	0.073	8	0.58	7	0.0036	20	27	2.99	-10	0.24	19	0.0112	2
15	0.217	0.0029	15	0.070	3	0.57	6	0.0031	4	29	3.58	8	0.22	5	0.0115	5
16	0.206	0.0025	0	0.067	0	0.54	0	0.0030	0	28	3.31	0	0.21	0	0.0110	0
8 T180	0.230	0.0051	32	0.107	14	0.83	10	0.0032	0	38	3.32	-12	0.23	6	0.0162	-13
2S	1.172	0.0435	1019	17.449	18451	0.80	4	0.0187	477	33	0.08	-98	1.17	438	0.0035	-81
6	0.711	0.0299	668	0.333	254	0.76	31	0.0129	298	49	1.33	-65	0.71	226	0.0058	-69
7	1.130	0.0551	1317	0.563	499	1.39	142	0.0198	510	36	2.18	-43	1.13	419	0.0083	-66
12	0.220	0.0044	12	0.100	6	0.82	8	0.0028	-13	36	3.45	-9	0.22	1	0.0166	-12
13	0.218	0.0039	0	0.094	0	0.57	0	0.0032	0	14	3.79	0	0.22	0	0.0187	0
8 T170	0.248	0.0064	90	0.110	55	0.67	30	0.0039	2	18	3.83	27	0.26	-1	0.0157	43
2S	0.268	0.0070	108	0.132	86	0.67	28	0.0042	9	11	4.31	43	0.27	8	0.0148	35
4	0.211	0.0027	-18	0.080	14	0.55	6	0.0047	22	2	6.52	116	0.21	-15	0.0101	-8
6	0.421	0.0178	431	0.306	332	0.99	90	0.0083	115	24	2.94	-2	0.42	69	0.0098	-10
12	0.248	0.0045	35	0.104	47	0.81	17	0.0060	58	5	5.36	78	0.25	-1	0.0131	19
15	0.249	0.0034	0	0.071	0	0.52	0	0.0039	0	8	3.02	0	0.25	0	0.0110	0
11 T160	0.177	0.0032	34	0.076	18	0.64	30	0.0021	38	26	3.92	-16	0.18	21	0.0145	38
10	0.177	0.0032	35	0.071	12	0.56	12	0.0023	54	34	3.57	-24	0.18	21	0.0117	12
8	0.174	0.0032	34	0.069	8	0.56	13	0.0021	39	41	3.39	-28	0.17	19	0.0115	10
1	0.168	0.0032	33	0.068	7	0.57	16	0.0021	42	43	3.32	-29	0.17	14	0.0110	5
2S	0.196	0.0031	30	0.069	8	0.55	12	0.0017	11	150	3.34	-29	0.20	34	0.0118	12
2	0.205	0.0033	36	0.071	12	0.80	21	0.0022	49	36	3.28	-30	0.20	40	0.0134	29
2	0.353	0.0130	442	0.135	112	0.89	39	0.0055	266	41	1.49	-68	0.35	141	0.0067	-35
3	0.197	0.0030	25	0.070	9	0.58	17	0.0019	29	35	3.56	-24	0.20	34	0.0118	13
4	0.202	0.0030	26	0.071	12	0.57	16	0.0018	23	36	3.51	-25	0.20	38	0.0118	13
6	0.167	0.0031	31	0.071	11	0.58	16	0.0021	42	35	3.86	-18	0.17	14	0.0113	8
7	0.181	0.0030	25	0.069	9	0.56	12	0.0019	29	36	3.51	-25	0.18	23	0.0114	9
12	0.181	0.0030	24	0.067	5	0.56	12	0.0018	23	39	3.33	-29	0.18	23	0.0111	7
15	0.148	0.0024	0	0.064	0	0.49	0	0.0015	0	29	4.88	0	0.15	0	0.0104	0
8 T150	0.171	0.0041	84	0.078	18	0.47	-6	0.0024	62	49	4.46	-21	0.17	18	0.0085	-27
2S	0.482	0.0200	792	0.318	375	0.84	26	0.0089	491	24	5.46	-4	0.48	234	0.0107	-8
2	0.245	0.0060	166	0.125	88	0.88	36	0.0035	133	24	6.09	7	0.25	70	0.0121	4
4	0.369	0.0125	458	0.195	194	0.86	31	0.0062	311	24	5.71	1	0.37	158	0.0110	-5
12	0.217	0.0048	115	0.100	50	0.64	27	0.0030	97	31	5.56	-2	0.22	60	0.0116	-1
14	0.173	0.0034	53	0.089	49	0.59	17	0.0023	54	18	7.50	32	0.17	20	0.0138	18
16	0.144	0.0022	0	0.066	0	0.50	0	0.0015	0	29	5.67	0	0.14	0	0.0117	0
2F T140	0.307	0.0077	224	0.120	89	0.74	38	0.0047	88	22	6.10	32	0.31	78	0.0132	-20
2S	0.333	0.0087	284	0.119	87	0.78	44	0.0050	100	18	5.78	25	0.33	93	0.0148	-12
5	0.238	0.0051	113	0.089	40	0.65	21	0.0031	25	27	5.86	27	0.24	38	0.0152	-8
6	0.307	0.0076	218	0.113	78	0.74	37	0.0042	67	28	5.84	27	0.31	78	0.0158	-5
13	0.305	0.0078	229	0.109	72	0.76	40	0.0043	70	26	5.64	22	0.31	77	0.0175	6
14	0.180	0.0030	27	0.069	9	0.59	9	0.0026	4	26	5.69	24	0.18	4	0.0188	2
15	0.172	0.0024	0	0.064	0	0.54	0	0.0025	0	22	4.81	0	0.17	0	0.0165	0
16	0.135	0.0025	6	0.070	11	0.54	0	0.0047	88	15	3.92	-15	0.14	-22	0.0166	0

TABLEAU A.-3: FACTEURS D'ENRICHISSEMENT CALCULES POUR LES DIFFERENTS METAUX NORMALISES A L'ALUMINIUM.

INSTRUMENTS D'ANALYSE

Appareil	Marque	Modèle
Spectromètre d'émission atomique	ARL	3510
Spectromètre d'absorption atomique électromagnétique équipé d'un correcteur à effet Zeeman	Varian	Série Spectra
Spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique	Varian	E-109
Diffractomètre de rayon X	Philips	PW 1730
Spectromètre Mössbauer		source ⁵⁷ Co(Rh)
Centrifugeuse	Prolabo	X 340
Microdigesteur à micro-ondes	Prolabo	microdigest 300
Four micro-ondes	Hitachi	micro 800

CAMPAGNE B100 (8 MARS 1993)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	MES	V $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr (VI) ng / l	T i ng / l
B1	7.92	27.57	1.58 ± 0.09	89 ± 5	11 ± 1	77 ± 5	53 ± 3
B2	7.92	27.91	1.73 ± 0.1	97 ± 6	35 ± 2	62 ± 4	187 ± 11
B3	7.93	38.54	1.63 ± 0.1	103 ± 6	19 ± 1	84 ± 5	45 ± 3
B4	7.93	34.23	1.74 ± 0.10	50 ± 3	13 ± 1	37 ± 2	46 ± 3
B5	7.93	36.88	1.81 ± 0.11	43 ± 3	13 ± 1	31 ± 2	45 ± 3
B6	7.93	30.67	1.55 ± 0.09	59 ± 4	14 ± 1	45 ± 3	48 ± 3
B7	7.94	19.81	1.4 ± 0.08	57 ± 3	0 ± 0	57 ± 3	51 ± 3
B8	7.94	9.37	1.66 ± 0.1	75 ± 5	6 ± 0	69 ± 4	70 ± 4
B9	7.91	7.17	-	40 ± 2	9 ± 1	31 ± 2	49 ± 3

CAMPAGNE B100 (8 MARS 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V ($\mu\text{g/g}$)	Ti (mg/g)	Fe (mg/g)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Al (mg/g)	Ca (mg/g)	Sc ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Mg (m
B9	69.29 \pm 4.16	1.84 \pm 0.11	15.0 \pm 0.90	51.0 \pm 3.1	28.8 \pm 1.7	82.5 \pm 5.0	4.47 \pm 0.27	263 \pm 16	15.8 \pm 0.9
B8	79.06 \pm 4.74	1.99 \pm 0.12	16.7 \pm 1.00	62.1 \pm 3.7	28.9 \pm 1.7	105.5 \pm 6.3	4.66 \pm 0.28	327 \pm 20	12.3 \pm 0.7
B6	94.34 \pm 5.66	2.29 \pm 0.14	19.3 \pm 1.16	64.6 \pm 3.9	31.9 \pm 1.9	116.3 \pm 7.0	5.54 \pm 0.33	404 \pm 24	10.8 \pm 0.6
B5	177.67 \pm 10.66	3.62 \pm 0.22	35.8 \pm 2.15	119.0 \pm 7.1	48.9 \pm 2.9	161.5 \pm 9.7	9.86 \pm 0.59	807 \pm 48	18.7 \pm 1.1
B4	98.81 \pm 5.93	2.48 \pm 0.15	20.0 \pm 1.20	67.7 \pm 4.1	33.2 \pm 2.0	131.1 \pm 7.9	5.86 \pm 0.35	409 \pm 25	10.5 \pm 0.6
B3	103.69 \pm 6.22	2.51 \pm 0.15	20.6 \pm 1.24	72.0 \pm 4.3	34.6 \pm 2.1	127.2 \pm 7.6	6.03 \pm 0.36	419 \pm 25	10.4 \pm 0.6
B2	95.75 \pm 5.74	2.41 \pm 0.14	19.1 \pm 1.15	64.8 \pm 3.9	32.4 \pm 1.9	117.5 \pm 7.1	5.67 \pm 0.34	385 \pm 23	10.9 \pm 0.7
B1	80.60 \pm 4.84	1.95 \pm 0.12	16.2 \pm 0.97	56.5 \pm 3.4	27.1 \pm 1.6	102.8 \pm 6.2	4.76 \pm 0.29	325 \pm 20	13.5 \pm 0.8

point	V ($\mu\text{g/l}$)	Ti ($\mu\text{g/l}$)	Fe ($\mu\text{g/l}$)	Cr ($\mu\text{g/l}$)	Al ($\mu\text{g/l}$)	Ca (mg/l)	Sc (ng/l)	Mn ($\mu\text{g/l}$)	Mg ($\mu\text{g/l}$)
B9	0.497 \pm 0.03	13.2 \pm 0.8	108 \pm 6	0.365 \pm 0.022	207 \pm 12	0.59 \pm 0.04	32 \pm 2	1.88 \pm 0.11	113 \pm 7
B8	0.740 \pm 0.04	18.6 \pm 1.1	156 \pm 9	0.582 \pm 0.035	271 \pm 16	0.99 \pm 0.06	44 \pm 3	3.06 \pm 0.18	115 \pm 7
B6	2.893 \pm 0.17	70.3 \pm 4.2	592 \pm 36	1.981 \pm 0.119	980 \pm 59	3.57 \pm 0.21	170 \pm 10	12.39 \pm 0.74	332 \pm 20
B5	6.552 \pm 0.39	133.7 \pm 8.0	1321 \pm 79	4.388 \pm 0.263	1804 \pm 108	5.96 \pm 0.36	363 \pm 22	29.76 \pm 1.79	690 \pm 41
B4	3.383 \pm 0.20	84.8 \pm 5.1	684 \pm 41	2.316 \pm 0.139	1137 \pm 68	4.49 \pm 0.27	200 \pm 12	14.01 \pm 0.84	361 \pm 22
B3	3.996 \pm 0.24	96.7 \pm 5.8	794 \pm 48	2.773 \pm 0.166	1334 \pm 80	4.90 \pm 0.29	232 \pm 14	16.14 \pm 0.97	403 \pm 24
B2	2.672 \pm 0.16	67.1 \pm 4.0	533 \pm 32	1.810 \pm 0.109	905 \pm 54	3.28 \pm 0.20	158 \pm 10	10.75 \pm 0.64	305 \pm 18
B1	2.222 \pm 0.13	53.7 \pm 3.2	448 \pm 27	1.558 \pm 0.093	746 \pm 45	2.83 \pm 0.17	131 \pm 8	8.97 \pm 0.54	372 \pm 22

CAMPAGNE T 100 (12 SEPTEMBRE 1991)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	MES mg/l	V µg / l
1	7,91	33,0	5,47 ± 0,27
2	7,97	45,7	3,55 ± 0,18
3	7,84	-	4,35 ± 0,22
4	7,94	79,0	4,13 ± 0,21
5	-	59,5	4,04 ± 0,20
6	-	-	5,09 ± 0,26
7	7,90	19,8	3,22 0,16
8	-	77,5	9,58 0,48
9	-	-	-
10	-	68,3	4,32 0,22
11	-	33,7	3,19 ± 0,16
12	-	143	3,56 ± 0,17

CAMPAGNE T100(12 SEPTEMBRE 1991)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Mn(μ g /g)
1	240 \pm 14	4.017 \pm 0.24	26.7 \pm 1.6	144 \pm 9	34.6 \pm 2.1	145 \pm 9	599 \pm 36
2	165 \pm 9.9	3.65 \pm 0.22	28.2 \pm 1.7	128 \pm 8	41.4 \pm 2.5	167 \pm 10	750 \pm 45
3	182 \pm 11	3.98 \pm 0.24	26.7 \pm 1.6	132 \pm 8	44.3 \pm 2.7	142 \pm 9	699 \pm 42
4	201 \pm 12	4.22 \pm 0.25	29.4 \pm 1.8	143 \pm 9	42.4 \pm 2.5	161 \pm 10	805 \pm 48
6	208 \pm 12	3.94 \pm 0.24	28.6 \pm 1.7	141 \pm 8	38.2 \pm 2.3	149 \pm 9	755 \pm 45
7	178 \pm 11	3.57 \pm 0.21	26.5 \pm 1.6	125 \pm 8	38.3 \pm 2.3	156 \pm 9	753 \pm 45
8	200 \pm 12	3.88 \pm 0.23	28.3 \pm 1.7	127 \pm 8	36.6 \pm 2.2	111 \pm 7	723 \pm 43
10	188 \pm 11	3.9 \pm 0.23	29.1 \pm 1.7	130 \pm 8	41.6 \pm 2.5	155 \pm 9	848 \pm 51
11	235 \pm 14	4.32 \pm 0.26	29.6 \pm 1.8	164 \pm 10	39.6 \pm 2.4	161 \pm 10	802 \pm 48
12	186 \pm 11	3.98 \pm 0.24	31.3 \pm 1.9	122 \pm 7	39.1 \pm 2.3	132 \pm 8	837 \pm 50

point	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Mn(μ g /l)
1	7.9 \pm 0.5	132 \pm 8	0.88 \pm 0.05	4.7 \pm 0.3	1.14 \pm 0.07	4.8 \pm 0.3	19.7 \pm 1
2	7.5 \pm 0.5	167 \pm 10	1.29 \pm 0.08	5.9 \pm 0.4	1.89 \pm 0.11	7.6 \pm 0.5	34.3 \pm 2
3	14.4 \pm 0.9	314 \pm 19	2.11 \pm 0.13	10.4 \pm 0.6	3.50 \pm 0.21	11.2 \pm 0.7	55 \pm 3
4	12.0 \pm 0.7	251 \pm 15	1.75 \pm 0.11	8.5 \pm 0.5	2.52 \pm 0.15	9.6 \pm 0.6	48 \pm 3
6	4.1 \pm 0.2	78 \pm 5	0.57 \pm 0.03	2.8 \pm 0.2	0.8 \pm 0.0	3.0 \pm 0.2	15.0 \pm 0
7	13.8 \pm 0.8	277 \pm 17	2.05 \pm 0.12	9.7 \pm 0.6	2.96 \pm 0.18	12.1 \pm 0.7	58 \pm 3
8	13.7 \pm 0.8	265 \pm 16	1.94 \pm 0.12	8.7 \pm 0.5	2.50 \pm 0.15	7.6 \pm 0.5	49.4 \pm 3
10	12.8 \pm 0.8	266 \pm 16	1.98 \pm 0.12	8.9 \pm 0.5	2.84 \pm 0.17	10.6 \pm 0.6	58 \pm 3
11	7.9 \pm 0.5	146 \pm 9	1.00 \pm 0.06	5.5 \pm 0.3	1.34 \pm 0.08	5.4 \pm 0.3	27.0 \pm 1
12	26.7 \pm 1.6	570 \pm 34	4.48 \pm 0.27	17.5 \pm 1.0	5.60 \pm 0.34	18.9 \pm 1.1	120 \pm 7

CAMPAGNE T 110 (7 OCTOBRE 1991)

PHASE DISSOUE

Point	pH	V μg / l
2	7,76	5,08 ± 0,30
3	7,85	4,22 ± 0,25
6	7,84	4,22 ± 0,25
9	7,89	3,79 ± 0,23

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Mn(μ g /g)
2	266 ± 16	3.92 ± 0.24	27.3 ± 1.6	174 ± 10	35.4 ± 2.1	144 ± 9	473 ± 28
2S	390 ± 23	4.72 ± 0.28	29.2 ± 1.8	228 ± 14	32.1 ± 1.9	136 ± 8	378 ± 23
3	176 ± 11	3.07 ± 0.18	21.0 ± 1.3	115 ± 7	29.5 ± 1.8	137 ± 8	431 ± 26
6	255 ± 15	3.93 ± 0.24	27.5 ± 1.7	175 ± 11	37.0 ± 2.2	146 ± 9	530 ± 32

CAMPAGNE T 120 (21 FEVRIER 1992)**PHASE DISSOUTE**

point	pH	MES mg/l	V $\mu\text{g} / \text{l}$
1F	7.70	274	3.27 ± 0.20
1S	7.74	92.9	6.25 ± 0.38
2F	7.71	64.8	3.39 ± 0.20
2S	7.66	23.8	3.06 ± 0.18
10	7.81	28.4	2.50 ± 0.15
8	7.86	42.3	2.42 ± 0.15
12	7.83	58.0	2.52 ± 0.15

CAMPAGNE T 120 (21 FEVRIER 1992)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Mn(μ g /g)
1 F	188 \pm 11	3.18 \pm 0.2	22.87 \pm 1.38	108 \pm 7	31.8 \pm 1.9	155 \pm 10	362 \pm 22
1S	163 \pm 10	2.82 \pm 0.17	20.73 \pm 1.24	98 \pm 6	26.8 \pm 1.6	126 \pm 8	321 \pm 20
2 F	208 \pm 13	3.34 \pm 0.2	23.2 \pm 1.40	112 \pm 7	34.8 \pm 1.9	160 \pm 10	369 \pm 23
2S	197 \pm 12	3.24 \pm 0.19	23.75 \pm 1.43	114 \pm 7	31.7 \pm 1.9	166 \pm 10	377 \pm 23
6	191 \pm 12	3.01 \pm 0.18	23.58 \pm 1.42	110 \pm 6	31.5 \pm 1.9	148 \pm 9	379 \pm 23
7	124 \pm 7	2.33 \pm 0.14	18.38 \pm 1.10	76 \pm 5	28.6 \pm 1.7	140 \pm 9	294 \pm 18
8	108 \pm 7	2.33 \pm 0.14	17.36 \pm 1.05	76 \pm 5	26.6 \pm 1.6	158 \pm 10	325 \pm 20
10	105 \pm 6	2.25 \pm 0.14	17.24 \pm 1.03	70 \pm 5	27.0 \pm 1.6	145 \pm 9	328 \pm 20
12	103 \pm 6	2.27 \pm 0.14	16.33 \pm 0.98	58.0 \pm 4.0	22.4 \pm 1.4	132 \pm 8	316 \pm 19

point	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Mn(μ g /l)
1 F	51.5 \pm 3.1	871 \pm 52	6.27 \pm 0.38	29.59 \pm 1.78	8.71 \pm 0.52	42.5 \pm 2.5	99 \pm 6
1S	15.1 \pm 0.9	262 \pm 16	1.93 \pm 0.12	9.10 \pm 0.55	2.49 \pm 0.15	11.7 \pm 0.7	29.8 \pm 1.8
2 F	13.5 \pm 0.8	216 \pm 13	1.50 \pm 0.09	7.26 \pm 0.44	2.26 \pm 0.14	10.4 \pm 0.6	23.9 \pm 1.4
2S	4.69 \pm 0.28	77 \pm 5	0.57 \pm 0.03	2.71 \pm 0.16	0.75 \pm 0.05	4.0 \pm 0.2	8.97 \pm 0.54
6	104 \pm 6	1640 \pm 98	12.9 \pm 0.8	60 \pm 4	17.2 \pm 1.0	80.7 \pm 4.8	207 \pm 12
7	9.05 \pm 0.54	170 \pm 10	1.34 \pm 0.08	5.55 \pm 0.33	2.09 \pm 0.13	10.2 \pm 0.6	21.5 \pm 1.3
8	4.57 \pm 0.27	99 \pm 6	0.73 \pm 0.04	3.21 \pm 0.19	1.13 \pm 0.07	6.7 \pm 0.4	13.7 \pm 0.8
10	2.982 \pm 0.179	64 \pm 4	0.49 \pm 0.03	1.99 \pm 0.12	0.77 \pm 0.05	4.1 \pm 0.2	9.32 \pm 0.56
12	5.974 \pm 0.358	132 \pm 8	0.95 \pm 0.06	3.36 \pm 0.20	1.30 \pm 0.08	7.7 \pm 0.5	18.3 \pm 1.1

CAMPAGNE T 140 (9 SEPTEMBRE 1992)**PHASE DISSOUTE**

point	pH	MES mg / l	V µg/l	Cr ng/l	Ti ng/l
2S	8.03	52.42	3.48 ± 0.21	-	-
6	8.11	42.62	3.47 ± 0.21	185 ± 11	83 ± 5
5	8.12	17.77	2.62 ± 0.16	172 ± 10	41 ± 2
13	8.14	37.27	3.30 ± 0.20	188 ± 11	140 ± 8
14	8.10	7.82	1.79 ± 0.11	175 ± 10	70 ± 4
15	8.13	4.35	1.69 ± 0.10	151 ± 9	41 ± 2
16	8.10	2.65	1.64 ± 0.10	212 ± 13	56 ± 3

CAMPAGNE T 140 (9 SEPTEMBRE 1992)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Sc(μ g /g)	Mn(μ g /g)	Mg(m g /g)
2F	172 \pm 10	2.7 \pm 0.2	16.6 \pm 1.00	106 \pm 6	22.4 \pm 1.3	136 \pm 8	6.9 \pm 0.4	294 \pm 18	8.7 \pm 0.5
2S	157 \pm 9	2.2 \pm 0.1	14.2 \pm 0.85	91 \pm 5	18.2 \pm 1.1	105 \pm 6	6.0 \pm 0.4	265 \pm 16	13.1 \pm 0.8
5	138 \pm 8	2.4 \pm 0.1	17.8 \pm 1.07	86 \pm 5	27.3 \pm 1.6	160 \pm 10	6.5 \pm 0.4	415 \pm 25	6.9 \pm 0.4
6	208 \pm 12	3.1 \pm 0.2	20.4 \pm 1.22	116 \pm 7	27.5 \pm 1.7	161 \pm 10	8.5 \pm 0.5	434 \pm 26	6.7 \pm 0.4
13	200 \pm 12	2.8 \pm 0.2	19.4 \pm 1.16	109 \pm 7	25.6 \pm 1.5	144 \pm 9	7.8 \pm 0.5	448 \pm 27	7.6 \pm 0.5
14	78 \pm 5	1.8 \pm 0.1	15.1 \pm 0.91	67 \pm 4	25.7 \pm 1.5	146 \pm 9	4.6 \pm 0.3	431 \pm 26	10.9 \pm 0.7
15	52 \pm 3	1.4 \pm 0.1	11.9 \pm 0.71	55 \pm 3	22.0 \pm 1.3	101 \pm 6	3.8 \pm 0.2	363 \pm 22	8.3 \pm 0.5
16	38 \pm 2	1.0 \pm 0.1	8.1 \pm 0.48	71 \pm 4	14.9 \pm 0.9	59 \pm 4	2.0 \pm 0.1	248 \pm 15	4.7 \pm 0.3

T 140	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Sc(n g /l)	Mn(μ g /l)	Mg(m g /l)
2F	10.12 \pm 0.61	158 \pm 9	976 \pm 59	6.21 \pm 0.37	1.31 \pm 0.08	8.01 \pm 0.48	403 \pm 24	17.3 \pm 1.0	509 \pm 31
2S	8.24 \pm 0.49	113 \pm 7	742 \pm 45	4.78 \pm 0.29	0.95 \pm 0.06	5.50 \pm 0.33	317 \pm 19	13.9 \pm 0.8	688 \pm 41
5	2.45 \pm 0.15	43.0 \pm 2.6	317 \pm 19	1.52 \pm 0.09	0.48 \pm 0.03	2.84 \pm 0.17	115 \pm 7	7.4 \pm 0.4	123 \pm 7
6	8.86 \pm 0.53	132 \pm 8	870 \pm 52	4.92 \pm 0.30	1.17 \pm 0.07	6.85 \pm 0.41	361 \pm 22	18.5 \pm 1.1	286 \pm 17
13	7.47 \pm 0.45	104 \pm 6	722 \pm 43	4.07 \pm 0.24	0.95 \pm 0.06	5.38 \pm 0.32	291 \pm 17	16.7 \pm 1.0	283 \pm 17
14	0.61 \pm 0.04	13.9 \pm 0.8	118 \pm 7	0.53 \pm 0.03	0.20 \pm 0.01	1.14 \pm 0.07	36.1 \pm 2.2	3.4 \pm 0.2	85 \pm 5
15	0.23 \pm 0.01	6.08 \pm 0.36	51.7 \pm 3.1	0.24 \pm 0.01	0.096 \pm 0.006	0.44 \pm 0.03	16.5 \pm 1.0	1.6 \pm 0.1	36.1 \pm 2.2
16	0.10 \pm 0.01	2.78 \pm 0.17	21.4 \pm 1.3	0.19 \pm 0.01	0.040 \pm 0.002	0.16 \pm 0.01	5.3 \pm 0.3	0.7 \pm 0.0	12.5 \pm 0.8

CAMPAGNE T 150 (9 FEVRIER 1993)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	MES mg/l	V $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr (VI) ng / l	T i ng / l
8	7.96	45.13	$3,05 \pm 0,19$	143 ± 9	47 ± 3	96 ± 6	149 ± 9
2 F	7.96	178.1	$7,37 \pm 0,44$	205 ± 12	79 ± 5	126 ± 9	1327 ± 80
2S	7.77	72.8	$6,70 \pm 0,40$	2366 ± 142	557 ± 33	1804 ± 87	7347 ± 441
4	8.00	48.66	$4,02 \pm 0,24$	-	-	-	-
12	7.97	375.48	$3,22 \pm 0,19$	70 ± 4	47 ± 3	23 ± 4	87 ± 5
14	8.04	47.30	$2,62 \pm 0,16$	192 ± 11	-	-	130 ± 8
15	8.07		$2,34 \pm 0,14$	191 ± 11	-	-	60 ± 4
16	8.12	15.39	$1,73 \pm 0,10$	103 ± 6	52 ± 3	51 ± 5	70 ± 4

CAMPAGNE T 150 (9 FEVRIER 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Sc(μ g /g)	Mn(μ g /g)	Mg(m g /g)
8	203 \pm 12	3.9 \pm 0.2	23.4 \pm 1.40	120 \pm 7	49.2 \pm 3.0	220 \pm 13	8.4 \pm 0.5	421 \pm 25	9.4 \pm 0.6
2S	479 \pm 29	7.6 \pm 0.5	15.3 \pm 0.92	213 \pm 13	24.0 \pm 1.4	131 \pm 8	11.6 \pm 0.7	257 \pm 15	10.0 \pm 0.6
2	145 \pm 9	3.0 \pm 0.2	16.6 \pm 1.00	85 \pm 5	24.3 \pm 1.5	148 \pm 9	6.0 \pm 0.4	294 \pm 18	10.8 \pm 0.6
4	303 \pm 18	4.7 \pm 0.3	16.0 \pm 0.96	150 \pm 9	24.3 \pm 1.5	139 \pm 8	9.0 \pm 0.5	268 \pm 16	10.3 \pm 0.6
12	151 \pm 9	3.1 \pm 0.2	20.1 \pm 1.20	93 \pm 6	31.4 \pm 1.9	174 \pm 10	6.8 \pm 0.4	363 \pm 22	13.4 \pm 0.8
14	63 \pm 4	1.8 \pm 0.1	10.8 \pm 0.65	42 \pm 3	18.3 \pm 1.1	138 \pm 8	3.2 \pm 0.2	252 \pm 15	6.8 \pm 0.4
16	65 \pm 4	1.9 \pm 0.1	14.61 \pm 0.877	44 \pm 3	29.0 \pm 1.7	164 \pm 10	4.2 \pm 0.3	338 \pm 20	16.46 \pm 1.0

	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Sc(n g /l)	Mn(μ g /l)	Mg(m g /l)
8	9.17 \pm 0.55	174 \pm 10	1.05 \pm 0.06	5.41 \pm 0.32	2.22 \pm 0.13	9.92 \pm 0.60	380 \pm 23	19.0 \pm 1.1	0.423 \pm 0.025
2S	34.9 \pm 2.1	551 \pm 33	1.11 \pm 0.07	15.52 \pm 0.93	1.75 \pm 0.10	9.53 \pm 0.57	842 \pm 51	18.7 \pm 1.1	0.728 \pm 0.044
2	25.8 \pm 1.5	541 \pm 32	2.96 \pm 0.18	15.20 \pm 0.91	4.33 \pm 0.26	26.4 \pm 1.6	1062 \pm 64	52.3 \pm 3.1	1.929 \pm 0.116
4	14.76 \pm 0.89	230 \pm 14	0.78 \pm 0.05	7.31 \pm 0.44	1.18 \pm 0.07	6.75 \pm 0.40	436 \pm 26	13.0 \pm 0.8	0.500 \pm 0.030
12	56.7 \pm 3.4	1175 \pm 70	7.54 \pm 0.45	34.88 \pm 2.09	11.8 \pm 0.7	65.5 \pm 3.9	2557 \pm 153	136 \pm 8	5.043 \pm 0.303
14	2.84 \pm 0.17	82.1 \pm 4.9	0.49 \pm 0.03	1.92 \pm 0.12	0.83 \pm 0.05	6.23 \pm 0.37	143 \pm 9	11.4 \pm 0.7	0.308 \pm 0.018
16	1.00 \pm 0.06	29.6 \pm 1.8	0.22 \pm 0.01	0.67 \pm 0.04	0.45 \pm 0.03	2.53 \pm 0.15	64 \pm 4	5.20 \pm 0.31	0.253 \pm 0.015

CAMPAGNE T 160 (10 MARS 1993)

PHASE DISSOUTE

point	pH	MES mg/l	V $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr (VI) ng / l	Ti ng / l
1	7.87	204	2.92 ± 0.18	171 ± 10			40 ± 2
2 F	7.88	364	3.97 ± 0.24	300 ± 18	214 ± 13	86 ± 5	240 ± 14
2	7.88	80.9	2.62 ± 0.16	155 ± 9			90 ± 5
3	7.87	261	2.64 ± 0.16				40 ± 2
4	7.86	231	2.68 ± 0.16	241 ± 14			56 ± 3
5	7.90	224	2.70 ± 0.16	168 ± 10			43 ± 3
6	7.87	142	2.82 ± 0.17	95 ± 6			36 ± 2
7	7.91	216	2.73 ± 0.16	219 ± 13			46 ± 3
8	7.91	61.1	2.80 ± 0.17	171 ± 10			75 ± 4
9	7.87	163	2.77 ± 0.17	166 ± 10			39 ± 2
10	7.91	34.9	2.56 ± 0.15	157 ± 9	40 ± 2	117 ± 7	233 ± 14
11	7.93	74.8	1.93 ± 0.12	164 ± 10			30 ± 2
12	7.92	201	3.00 ± 0.18	200 ± 12			42 ± 2
15	7.92	31.2	2.88 ± 0.17	132 ± 8	15 ± 1	117 ± 7	46 ± 3

point	pH	MES mg/l	V $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (total) $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (III) $\mu\text{g} / \text{l}$	Cr (VI) $\mu\text{g} / \text{l}$	Ti $\mu\text{g} / \text{l}$
2S	3.05	34.1	262 ± 16	228 ± 14	228 ± 14	0	229 ± 14

CAMPAGNE T 160 (10 MARS 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g / l)	Ti(μ g / l)	Fe(m g / l)	Cr(μ g / l)	Al(m g / l)	Ca(m g / l)	Sc(μ g / l)	Mn(μ g / l)	Mg(m g / l)
11	6.29 \pm 0.38	148 \pm 9	1.25 \pm 0.08	4.04 \pm 0.24	1.95 \pm 0.12	7.65 \pm 0.46	0.35 \pm 0.02	28.2 \pm 1.7	0.77 \pm 0.05
10	3.88 \pm 0.23	86 \pm 5	0.67 \pm 0.04	2.77 \pm 0.17	1.20 \pm 0.07	4.28 \pm 0.26	0.21 \pm 0.01	14.0 \pm 0.8	0.39 \pm 0.02
8	8.03 \pm 0.48	173 \pm 10	1.40 \pm 0.08	5.21 \pm 0.31	2.51 \pm 0.15	8.49 \pm 0.51	0.44 \pm 0.03	28.9 \pm 1.7	1.11 \pm 0.07
1	27.8 \pm 1.7	597 \pm 36	5.00 \pm 0.30	18.6 \pm 1.1	8.75 \pm 0.52	29.0 \pm 1.7	1.47 \pm 0.09	96 \pm 6	2.28 \pm 0.14
2S	16.0 \pm 1.0	353 \pm 21	2.84 \pm 0.17	8.56 \pm 0.51	5.12 \pm 0.31	17.1 \pm 1.0	1.00 \pm 0.06	60.2 \pm 3.6	1.10 \pm 0.07
2	9.43 \pm 0.57	206 \pm 12	1.74 \pm 0.10	6.46 \pm 0.39	2.89 \pm 0.17	9.49 \pm 0.57	0.59 \pm 0.04	38.8 \pm 2.3	0.74 \pm 0.04
2 F	192 \pm 11	1987 \pm 119	10.1 \pm 0.6	81.1 \pm 4.9	14.7 \pm 0.9	22.0 \pm 1.3	5.21 \pm 0.31	99 \pm 6	3.87 \pm 0.23
3	27.6 \pm 1.7	639 \pm 38	5.30 \pm 0.32	17.7 \pm 1.1	9.19 \pm 0.55	32.7 \pm 2.0	1.81 \pm 0.11	108 \pm 6	2.17 \pm 0.13
4	25.4 \pm 1.5	601 \pm 36	4.82 \pm 0.29	15.5 \pm 0.9	8.42 \pm 0.50	29.6 \pm 1.8	1.70 \pm 0.10	99 \pm 6	1.92 \pm 0.12
6	15.5 \pm 0.9	349 \pm 21	2.85 \pm 0.17	10.5 \pm 0.6	4.95 \pm 0.30	19.1 \pm 1.1	0.83 \pm 0.05	55.8 \pm 3.3	1.27 \pm 0.08
7	23.4 \pm 1.4	542 \pm 33	4.34 \pm 0.26	15.1 \pm 0.9	7.82 \pm 0.47	27.4 \pm 1.6	1.41 \pm 0.08	89 \pm 5	1.91 \pm 0.11
12	23.3 \pm 1.4	526 \pm 32	4.36 \pm 0.26	14.5 \pm 0.9	7.85 \pm 0.47	26.1 \pm 1.6	1.42 \pm 0.09	87 \pm 5	1.72 \pm 0.10
15	2.15 \pm 0.13	57 \pm 3	0.44 \pm 0.03	1.35 \pm 0.08	0.90 \pm 0.05	4.20 \pm 0.25	0.13 \pm 0.01	9.4 \pm 0.6	0.25 \pm 0.01

point	V(μ g / g)	Ti(m g / g)	Fe(m g / g)	Cr(μ g / g)	Al(m g / g)	Ca(m g / g)	Sc(μ g / g)	Mn(μ g / g)	Mg(m g / g)
11	84 \pm 5	1.98 \pm 0.12	16.7 \pm 1.0	54 \pm 3	26.1 \pm 1.6	102 \pm 6	4.62 \pm 0.28	377 \pm 23	10.28 \pm 0.62
10	111 \pm 7	2.45 \pm 0.15	19.1 \pm 1.1	79 \pm 5	34.4 \pm 2.1	123 \pm 7	6.09 \pm 0.37	401 \pm 24	11.17 \pm 0.67
8	131 \pm 8	2.83 \pm 0.17	22.9 \pm 1.4	85 \pm 5	41.0 \pm 2.5	139 \pm 8	7.16 \pm 0.43	474 \pm 28	18.20 \pm 1.09
1	136 \pm 8	2.93 \pm 0.18	24.5 \pm 1.5	91 \pm 5	42.9 \pm 2.6	142 \pm 9	7.19 \pm 0.43	471 \pm 28	11.17 \pm 0.67
2S	468 \pm 28	10.4 \pm 0.6	83 \pm 5	251 \pm 15	150 \pm 9	501 \pm 30	29.4 \pm 1.8	1766 \pm 106	32.4 \pm 1.9
2	117 \pm 7	2.55 \pm 0.15	21.5 \pm 1.3	80 \pm 5	35.8 \pm 2.1	117 \pm 7	7.33 \pm 0.44	480 \pm 29	9.16 \pm 0.55
2 F	526 \pm 32	5.5 \pm 0.3	27.8 \pm 1.7	223 \pm 13	40.5 \pm 2.4	61 \pm 4	14.3 \pm 0.9	273 \pm 16	10.6 \pm 0.6
3	106 \pm 6	2.45 \pm 0.15	20.3 \pm 1.2	68 \pm 4	35.2 \pm 2.1	125 \pm 8	6.93 \pm 0.42	414 \pm 25	8.31 \pm 0.50
4	110 \pm 7	2.60 \pm 0.16	20.8 \pm 1.3	67 \pm 4	36.4 \pm 2.2	128 \pm 8	7.34 \pm 0.44	430 \pm 26	8.32 \pm 0.50
6	109 \pm 7	2.46 \pm 0.15	20.1 \pm 1.2	74 \pm 4	34.9 \pm 2.1	135 \pm 8	5.84 \pm 0.35	393 \pm 24	8.96 \pm 0.54
7	108 \pm 6	2.51 \pm 0.15	20.1 \pm 1.2	70 \pm 4	36.1 \pm 2.2	127 \pm 8	6.53 \pm 0.39	412 \pm 25	8.81 \pm 0.53
12	116 \pm 7	2.61 \pm 0.16	21.6 \pm 1.3	72 \pm 4	39.0 \pm 2.3	130 \pm 8	7.05 \pm 0.42	434 \pm 26	8.53 \pm 0.51
15	69 \pm 4	1.83 \pm 0.11	14.2 \pm 0.9	43 \pm 3	28.8 \pm 1.7	135 \pm 8	4.21 \pm 0.25	300 \pm 18	7.97 \pm 0.48

CAMPAGNE T 170 (12 MAI 1993)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	MES mg/l	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr (VI) ng / l	T i ng / l	V µg / l
8	7.978	123	335 ± 20	39 ± 2	296 ± 18	178 ± 11	3.64 ± 0.22
2S	8.014	34.1	202 ± 12	92 ± 5	110 ± 7	77 ± 5	5.35 ± 0.32
4	8.084	29.6	282 ± 17	25 ± 1	257 ± 15	44 ± 3	
6	6.733	81.1	215 ± 13	101 ± 6	114 ± 7	1015 ± 61	
12	8.111	31.49	367 ± 22	43 ± 3	324 ± 19	372 ± 22	3.27 ± 0.20
13S	8.234	6.38	377 ± 23	61 ± 4	316 ± 19	39 ± 2	
13	8.226	35.1	283 ± 17	180 ± 11	104 ± 6	41 ± 2	1.93 ± 0.12
14	8.208	16.2	338 ± 20	101 ± 6	236 ± 14	45 ± 3	1.77 ± 0.11

CAMPAGNE T 170 (12 MAI 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g / l)	Ti(μ g / l)	Fe(μ g / l)	Cr(μ g / l)	Al(μ g / l)	Ca(m g / l)	Sc(n g / l)	Mn(μ g / l)	Mg(m g / l)
8	3.29 \pm 0.20	57 \pm 3	347 \pm 21	2.03 \pm 0.12	515 \pm 31	1.97 \pm 0.12	126 \pm 8	8.1 \pm 0.5	0.57 \pm 0.03
2S	2.57 \pm 0.15	49 \pm 3	246 \pm 15	1.55 \pm 0.09	368 \pm 22	1.59 \pm 0.10	99 \pm 6	5.5 \pm 0.3	0.80 \pm 0.05
4	0.18 \pm 0.01	5 \pm 0	36 \pm 2	0.31 \pm 0.02	65 \pm 4	0.42 \pm 0.03	14.0 \pm 0.8	0.7 \pm 0.0	0.64 \pm 0.04
6	35.1 \pm 2.1	602 \pm 36	1946 \pm 116	16.37 \pm 0.98	1972 \pm 118	5.80 \pm 0.35	830 \pm 49	19.4 \pm 1.2	0.87 \pm 0.05
12	0.74 \pm 0.04	17 \pm 1	99 \pm 6	0.99 \pm 0.06	134 \pm 9	0.88 \pm 0.05	40.0 \pm 2.4	2.1 \pm 0.1	0.75 \pm 0.04
13S	0.11 \pm 0.01	3 \pm 0	21.0 \pm 1.3	0.17 \pm 0.01	36 \pm 3	0.17 \pm 0.01		0.4 \pm 0.0	0.15 \pm 0.01
13	0.65 \pm 0.04	19 \pm 1	126 \pm 8	0.55 \pm 0.03	230 \pm 14	1.26 \pm 0.08		2.6 \pm 0.2	1.07 \pm 0.06
14	0.36 \pm 0.02	10 \pm 1	70 \pm 4	0.32 \pm 0.02	128 \pm 8	0.61 \pm 0.04		1.5 \pm 0.1	0.27 \pm 0.02
15	0.08 \pm 0.01	2 \pm 0	13 \pm 0	0.10 \pm 0.01	25 \pm 1	0.08 \pm 0.00	6.2 \pm 0.4	0.3 \pm 0.0	0.06 \pm 0.00

point	V(μ g / g)	Ti(m g / g)	Fe(m g / g)	Cr(μ g / g)	Al(m g / g)	Ca(m g / g)	Sc(μ g / g)	Mn(μ g / g)	Mg(m g / g)
8	113 \pm 7	1.94 \pm 0.12	11.88 \pm 0.71	70 \pm 4	17.6 \pm 1.1	67.5 \pm 4.0	4.34 \pm 0.26	276 \pm 17	19.6 \pm 1.2
2S	75 \pm 5	1.43 \pm 0.09	7.20 \pm 0.43	45 \pm 3	10.8 \pm 0.6	46.5 \pm 2.8	2.90 \pm 0.17	160 \pm 10	23.6 \pm 1.4
4	6 \pm 0	0.18 \pm 0.01	1.21 \pm 0.07	10 \pm 1	2.2 \pm 0.1	14.4 \pm 0.9	0.47 \pm 0.03	22 \pm 1	21.7 \pm 1.3
6	433 \pm 26	7.43 \pm 0.45	24.00 \pm 1.44	202 \pm 12	24.3 \pm 1.5	71.5 \pm 4.3	10.24 \pm 0.61	239 \pm 14	10.7 \pm 0.6
12	24 \pm 1	0.54 \pm 0.03	3.17 \pm 0.19	31 \pm 2	5.2 \pm 0.3	27.9 \pm 1.7	1.28 \pm 0.08	68 \pm 4	23.7 \pm 1.4
13S	18 \pm 1	0.48 \pm 0.03	3.36 \pm 0.20	26 \pm 2	5.7 \pm 0.3	26.7 \pm 1.6		68 \pm 4	23.2 \pm 1.4
13	19 \pm 1	0.53 \pm 0.03	3.60 \pm 0.22	16 \pm 1	6.6 \pm 0.4	36.0 \pm 2.2		73 \pm 4	30.6 \pm 1.8
14	22 \pm 1	0.61 \pm 0.04	4.30 \pm 0.26	20 \pm 1	7.9 \pm 0.5	37.8 \pm 2.3		90 \pm 5	17.0 \pm 1.0
15	25 \pm 2	0.53 \pm 0.03	3.90 \pm 0.23	29 \pm 2	7.5 \pm 0.5	22.7 \pm 1.4	1.87 \pm 0.11	82 \pm 5	16.7 \pm 1.0

CAMPAGNE T 180 (6 JUILLET 1993)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	MES mg/l	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr (VI) ng / l	T i ng / l	V µg / l
8	7.84	123	31 ± 2	10.8 ± 0.6	20.3 ± 1.2	24.3 ± 1.5	3.85 ± 0.23
6	6.98	63	91 ± 5	14.4 ± 0.9	76.2 ± 4.6	143.7 ± 8.6	11.12 ± 0.67
7	6.49	39	19 ± 1	6.7 ± 0.4	12.0 ± 0.7	37.8 ± 2.3	3.17 ± 0.19
12	7.91	72.06	113 ± 7	12.7 ± 0.8	100.3 ± 6.0	38.8 ± 2.3	3.80 ± 0.23
13	7.956	6	243 ± 15	6.4 ± 0.4	236.4 ± 14.2	76.3 ± 4.6	2.42 ± 0.15

Point	pH	MES mg/l	Cr (total) µg / l	Cr (III) µg / l	Cr (VI) µg / l	T i µg / l	V µg / l
2S	2.73	55.82	221 ± 13	221 ± 13		247.0 ± 15.0	357 ± 21

CAMPAGNE T 180 (6 JUILLET 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Sc(μ g /g)	Mn(μ g /g)	Mg(m g /g)
8	192 \pm 12	4.01 \pm 0.24	23.7 \pm 1.4	122 \pm 7	37.5 \pm 2.3	125 \pm 7	8.62 \pm 0.52	609 \pm 37	10.0 \pm 0.6
2S	1441 \pm 86	578 \pm 35	19.7 \pm 1.2	620 \pm 37	33.1 \pm 2.0	3 \pm 0	38.82 \pm 2.33	117 \pm 7	7.7 \pm 0.5
6	1449 \pm 87	16.1 \pm 1.0	36.4 \pm 2.2	627 \pm 38	48.5 \pm 2.9	64 \pm 4	34.50 \pm 2.07	282 \pm 17	10.4 \pm 0.6
7	1996 \pm 120	20.39 \pm 1.22	50.3 \pm 3.0	716 \pm 43	36.2 \pm 2.2	78 \pm 5	40.93 \pm 2.46	227 \pm 14	11.7 \pm 0.7
12	158 \pm 9	3.62 \pm 0.22	22.4 \pm 1.3	102 \pm 6	36.2 \pm 2.2	125 \pm 7	7.97 \pm 0.48	597 \pm 36	9.4 \pm 0.6
13	56 \pm 3	1.36 \pm 0.08	8.3 \pm 0.5	47 \pm 3	14.5 \pm 0.9	55 \pm 3	3.15 \pm 0.19	271 \pm 16	19.1 \pm 1.1

point	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Sc(μ g /l)	Mn(μ g /l)	Mg(m g /l)
8	23.7 \pm 1.4	494 \pm 29	2.92 \pm 0.18	15.0 \pm 0.9	4.63 \pm 0.28	15.39 \pm 0.92	1.06 \pm 0.06	75.2 \pm 4.5	1.24 \pm 0.07
2S	80 \pm 5	31.9 $10^3 \pm 1.9 10^3$	1.09 \pm 0.07	34.2 \pm 2.1	1.83 \pm 0.11	0.14 \pm 0.01	2.14 \pm 0.13	6.4 \pm 0.4	0.42 \pm 0.03
6	92 \pm 5	1020 \pm 61	2.30 \pm 0.14	39.6 \pm 2.4	3.07 \pm 0.18	4.07 \pm 0.24	2.18 \pm 0.13	17.8 \pm 1.1	0.65 \pm 0.04
7	77 \pm 5	789 \pm 47	1.95 \pm 0.12	27.7 \pm 1.7	1.40 \pm 0.08	3.03 \pm 0.18	1.58 \pm 0.10	8.8 \pm 0.5	0.45 \pm 0.03
12	11.4 \pm 0.7	260 \pm 16	1.61 \pm 0.10	7.3 \pm 0.4	2.61 \pm 0.16	9.00 \pm 0.54	0.57 \pm 0.03	43.0 \pm 2.6	0.68 \pm 0.04
13	0.32 \pm 0.02	8 \pm 1	0.05 \pm 0.00	0.27 \pm 0.02	0.08 \pm 0.00	0.31 \pm 0.02	0.02 \pm 0.00	1.5 \pm 0.1	0.11 \pm 0.01

CAMPAGNE T 190 (19 NOVEMBRE 1993)

PHASE DISSOUTE

Point	pH	M.E.S mg/l	Cr (total) ng / l	Cr (III) ng / l	Cr(V I) ng / l	Ti ng / l
8	7.86	25	499 ± 30	94 ± 6	405 ± 24	96 ± 6
2S	6.31	24.17	1713 ± 103	369 ± 22	1344 ± 81	8551 ± 513
7	6.43	21.59	1852 ± 111	889 ± 53	963 ± 58	5570 ± 334
6	7.31	83.81	746 ± 45	537 ± 32	209 ± 13	1095 ± 66
4	7.81	113.45	247 ± 15	209 ± 13	38 ± 2	151 ± 9
12	7.71	146.53	194 ± 12	111 ± 13	83 ± 5	115 ± 7
13	7.85	33.74	240 ± 14	114 ± 7	126 ± 8	217 ± 13
14	7.93	28.42	175 ± 10	83 ± 5	92 ± 6	106 ± 6
15	7.91	23.25	199 ± 12	79 ± 5	120 ± 7	72 ± 4
16	7.77	15.49	203 ± 12	72 ± 4	131 ± 8	79 ± 5

CAMPAGNE T 190 (19 NOVEMBRE 1993)

PHASE PARTICULAIRE

point	V(μ g /g)	Ti(m g /g)	Fe(m g /g)	Cr(μ g /g)	Al(m g /g)	Ca(m g /g)	Sc(μ g /g)	Mn(μ g /g)	Mg(m g /g)
8	115 \pm 7	2.30 \pm 0.14	17.0 \pm 1.0	70 \pm 4	27.9 \pm 1.7	85 \pm 5	7.0 \pm 0.4	328 \pm 20	6.9 \pm 0.4
2	404 \pm 24	4.79 \pm 0.29	23.3 \pm 1.4	262 \pm 16	38.6 \pm 2.3	109 \pm 7	14.9 \pm 0.9	390 \pm 23	9.7 \pm 0.6
6	297 \pm 18	4.17 \pm 0.25	24.2 \pm 1.5	167 \pm 10	40.2 \pm 2.4	98 \pm 6	13.2 \pm 0.8	333 \pm 20	11.0 \pm 0.7
4	135 \pm 8	2.70 \pm 0.16	21.8 \pm 1.3	88 \pm 5	35.9 \pm 2.2	104 \pm 6	8.6 \pm 0.5	418 \pm 25	11.1 \pm 0.7
7	1529 \pm 92	14.97 \pm 0.90	15.3 \pm 0.9	640 \pm 38	30.6 \pm 1.8	70 \pm 4	45.7 \pm 2.7	181 \pm 11	11.2 \pm 0.7
12	140 \pm 8	2.78 \pm 0.17	23.7 \pm 1.4	92 \pm 6	39.5 \pm 2.4	102 \pm 6	9.7 \pm 0.6	438 \pm 26	11.1 \pm 0.7
13	97 \pm 6	1.94 \pm 0.12	15.3 \pm 0.9	96 \pm 6	26.6 \pm 1.6	79 \pm 5	6.5 \pm 0.4	297 \pm 18	11.7 \pm 0.7
14	87 \pm 5	1.23 \pm 0.07	15.1 \pm 0.9	92 \pm 6	29.4 \pm 1.8	93 \pm 6		309 \pm 19	13.7 \pm 0.8
15	84 \pm 5	2.04 \pm 0.12	16.7 \pm 1.0	92 \pm 6	29.2 \pm 1.8	105 \pm 6	6.3 \pm 0.4	337 \pm 20	12.7 \pm 0.8
16	69 \pm 4	1.87 \pm 0.11	14.9 \pm 0.9	83 \pm 5	27.7 \pm 1.7	92 \pm 5	5.7 \pm 0.3	304 \pm 18	13.0 \pm 0.8

point	V(μ g /l)	Ti(μ g /l)	Fe(m g /l)	Cr(μ g /l)	Al(m g /l)	Ca(m g /l)	Sc(μ g /l)	Mn(μ g /l)	Mg(m g /l)
8	2.86 \pm 0.17	57 \pm 3	0.43 \pm 0.03	1.75 \pm 0.10	0.70 \pm 0.04	2.11 \pm 0.13	0.18 \pm 0.01	8.21 \pm 0.49	0.17 \pm 0.01
2	9.76 \pm 0.59	116 \pm 7	0.56 \pm 0.03	6.32 \pm 0.38	0.93 \pm 0.06	2.62 \pm 0.16	0.36 \pm 0.02	9.42 \pm 0.57	0.23 \pm 0.01
6	24.9 \pm 1.5	350 \pm 21	2.03 \pm 0.12	14.0 \pm 0.8	3.37 \pm 0.20	8.25 \pm 0.50	1.11 \pm 0.07	27.9 \pm 1.7	0.92 \pm 0.06
4	15.4 \pm 0.9	307 \pm 18	2.48 \pm 0.15	9.96 \pm 0.60	4.08 \pm 0.24	11.8 \pm 0.71	0.98 \pm 0.06	47.4 \pm 2.8	1.26 \pm 0.08
7	33.0 \pm 2.0	323 \pm 19	0.33 \pm 0.02	13.8 \pm 0.8	0.66 \pm 0.04	1.52 \pm 0.09	0.99 \pm 0.06	3.92 \pm 0.23	0.24 \pm 0.01
12	20.5 \pm 1.2	407 \pm 24	3.47 \pm 0.21	13.4 \pm 0.8	5.79 \pm 0.35	15.0 \pm 0.9	1.43 \pm 0.09	64.2 \pm 3.9	1.62 \pm 0.10
13	3.29 \pm 0.20	66 \pm 4	0.52 \pm 0.03	3.25 \pm 0.20	0.90 \pm 0.05	2.68 \pm 0.16	0.22 \pm 0.01	10.0 \pm 0.6	0.39 \pm 0.02
14	2.49 \pm 0.15	35 \pm 2	0.43 \pm 0.03	2.63 \pm 0.16	0.84 \pm 0.05	2.65 \pm 0.16		8.77 \pm 0.53	0.39 \pm 0.02
15	1.96 \pm 0.12	47 \pm 3	0.39 \pm 0.02	2.14 \pm 0.13	0.68 \pm 0.04	2.44 \pm 0.15	0.15 \pm 0.01	7.83 \pm 0.47	0.30 \pm 0.02
16	1.07 \pm 0.06	29 \pm 2	0.23 \pm 0.01	1.29 \pm 0.08	0.43 \pm 0.03	1.42 \pm 0.09	0.09 \pm 0.01	4.72 \pm 0.28	0.20 \pm 0.01

