

jan 2000 6577

N° d'ordre : 2283

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

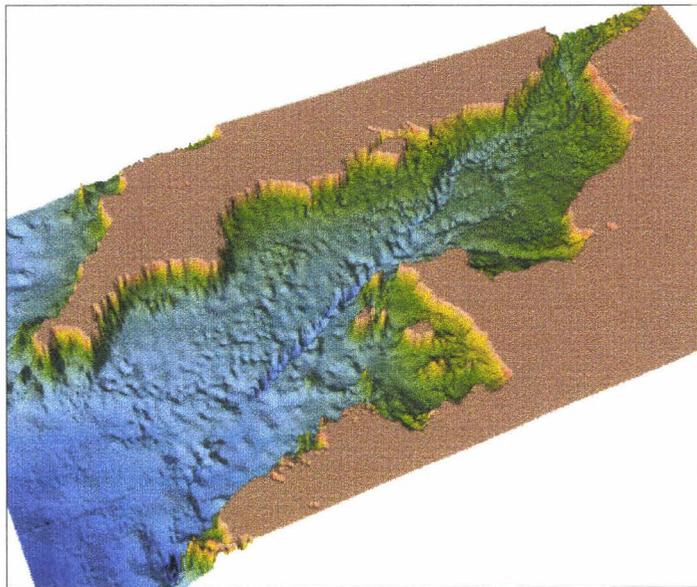
par

Stéphanie LECLERCQ

pour obtenir le grade de DOCTEUR EN CHIMIE

Mention : spectrochimie, molécules, solides, réactivité

FLUX DE METAUX EN MANCHE

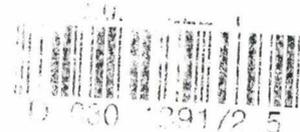


Cliché réalisé par l'IFREMER



soutenu le 25 juin 1998, devant le jury composé de :

Président : M^r Pierre LE CORRE
Rapporteurs : M^{me} Marina MLAKAR
M^r Peter STATHAM
Examineurs : M^r Michel WARTEL
M^r Yves AUGER



A la mémoire de mon grand-père.

A ma mère, mon beau-père.

A ma sœur, mon frère.

A Guénaël

Témoignage d'affection et de reconnaissance

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie le ministère de l'éducation nationale pour le financement de la thèse.

Je remercie Monsieur Michel Wartel, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur Yves Auger, professeur à l'Université d'Artois, pour avoir suivi ces travaux.

Je remercie également Madame Marina Mlakar, "Research Associate" à l'Institut Rudjer Boskovic de Zagreb, ainsi que Monsieur Peter Statham, "Senior Lecturer" à l'Université de Southampton d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire (malgré les nombreuses pages rédigées en français) et d'avoir participé au jury de la thèse. J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Pierre Le Corre, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, qui a accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je remercie finalement l'ensemble de mes proches qui, en m'accordant leur soutien affectif, m'ont soutenue dans les moments les plus difficiles.

Merci à Guénaël qui a réussi à supporter mes doutes et mes humeurs (!) pendant toutes ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : A LA DECOUVERTE DE LA MANCHE

I. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA MANCHE.....	4
II. LES SITES ET LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS.....	10
1. Les sites.....	11
2. Les campagnes.....	14
III. LE FLUX D'EAU.....	17
 BIBLIOGRAPHIE.....	 21

CHAPITRE II : A LA DECOUVERTE DE LA TECHNIQUE

I. ECHANTILLONNAGE.....	24
II. ANALYSE DES METAUX.....	26
1. Analyse de la phase dissoute.....	28
1. 1. Cadmium, Cuivre, Plomb et Zinc.....	29
1. 1. 1. Principe de la méthode.....	29
1. 1. 2. Méthodologie.....	30
1. 2. Vanadium.....	33
1. 3. Chrome.....	35
1. 3. 1. Dosage par coprécipitation / GFAAS	36
1. 3. 2. Dosage par voie électrochimique.....	40
a. Principe.....	41
b. Mise au point des paramètres analytiques.....	42
c. Dosage du chrome (VI) par la méthode des ajouts dosés..	49
d. Dosage du chrome (III).....	50
1. 3. 3. Comparaison des deux méthodes de dosage du chrome.....	53
2. Analyse de la phase solide.....	54
2. 1. Extraction de la phase biodisponible.....	56
2. 1. 1. Procédure.....	59
2. 1. 2. Analyses.....	59
a. GFAAS.....	60
α . Le modificateur.....	60
β . La Température Optimale de Pyrolyse.....	62
χ . La Température Optimale d'Atomisation.....	63
δ . Etalonnage.....	64
ϵ . Conditions expérimentales.....	64

b. ICP-AES.....	66
α. Choix des raies d'émission.....	67
β. Paramètres instrumentaux	68
γ. Etalonnage.....	69
2. 2. Extraction de la phase résiduelle.....	72
2. 2. 1. Protocole.....	72
2. 2. 2. Validation des analyses des métaux particuliers.....	73
BIBLIOGRAPHIE.....	75

CHAPITRE III : LA PHASE DISSOUTE

I. CADMIUM.....	83
1. Spéciation.....	84
2. Concentrations.....	87
3. Relations avec les nutriments.....	91
II. PLOMB.....	93
1. Spéciation.....	93
2. Concentrations.....	95
3. Interactions plomb dissous et particules.....	99
III. CUIVRE.....	103
1. Spéciation.....	103
2. Concentrations.....	105
IV. ZINC.....	110
1. Spéciation.....	110
2. Concentrations.....	112
V. CHROME.....	117
1. Spéciation.....	118
2. Concentrations.....	121
2. 1. Distributions spatiales du Cr(III) et du Cr(VI).....	122
2. 2. Réduction de Cr(VI) par les substances humiques.....	124
2. 2. 1. Réduction due aux acides fulviques.....	125
a. Influence du pH.....	126
b. Influence de la concentration en acides fulviques.....	127
c. Influence de la lumière.....	128
2. 2. 2. Réduction due aux acides humiques.....	128
a. Influence du pH.....	128
b. Influence de la concentration en acides humiques.....	128
c. Influence de la lumière.....	129
2. 3. Variations saisonnières de Cr(III) et Cr(VI).....	130
2. 4. Concentrations de Cr en Manche et en océan Atlantique.....	132
V. VANADIUM.....	137
1. Spéciation.....	138
2. Concentrations.....	139
3. Variations spatio-temporelles.....	142
BIBLIOGRAPHIE.....	146

CHAPITRE IV : LA PHASE SOLIDE ET LES FLUX DE METAUX

I. DISTRIBUTION DES METAUX PARTICULAIRES.....	162
1. La matière en suspension.....	162
1. 1. Distribution spatio-temporelle.....	162
1. 2. Caractérisation.....	165
2. Les métaux particuliers totaux.....	166
2. 1. Par litre d'eau de mer.....	166
2. 2. Par gramme de MES.....	168
2. 2. 1. Al, Fe.....	168
2. 2. 2. Mg, Ca et Sr.....	171
2. 2. 3. Pb, Zn, Cu, Cr, V, Cd et Mn.....	172
3. Corrélations.....	175
4. Normalisation.....	178
4. 1. Choix de l'élément de référence.....	178
4. 2. Normalisation à l'aluminium.....	179
II. SPECIATION DES METAUX PARTICULAIRES.....	185
1. Répartition selon deux phases.....	186
2. Distribution spatio-temporelle des métaux biodisponibles.....	188
3. Corrélations.....	190
3. 1. Mn, Sr dans les carbonates.....	191
3. 2. Pb dans les phases biodisponible et résiduelle.....	192
3. 3. V et Mg biodisponibles.....	193
III. REPARTITION DES METAUX ENTRE LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE.....	195
1. Coefficient de partition K_d	195
2. Variations spatio-temporelles.....	197
IV. FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES.....	200
1. Calcul des flux.....	200
2. Variations des flux métalliques.....	202
2. 1. Variations temporelles.....	202
2. 2. Répartition spatiale.....	207
2. 3. Variations spatio-temporelles.....	213
3. Comparaison avec les flux dans le détroit du Pas de Calais.....	214
4. Partition des flux entre les phases dissoute et particulaire.....	218
BIBLIOGRAPHIE.....	221
CONCLUSION GENERALE.....	230

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux qui font l'objet du présent mémoire s'inscrivent dans le projet FLUXMANCHE II, lancé en septembre 1994 dans le cadre du programme européen MAST 2 (Marine Sciences and Technologies). MAST 2 fait suite au programme MAST 1 (de 1990 à 1993) dont l'effort de recherche avait été concentré sur les mers régionales et les eaux côtières européennes, en particulier au niveau du détroit du Pas de Calais pour l'opération FLUMANCHE I. Le but principal était d'établir, en termes de flux (eau, matières en suspension, métaux ...), l'influence de la Manche sur la mer du Nord. Les résultats obtenus ont incité les autorités européennes à prolonger le programme par une opération FLUXMANCHE II dont la finalité est d'étudier les apports à la Manche (essentiellement apports de l'océan Atlantique).

De par sa position géographique, la Manche est une zone de transit des eaux de l'océan Atlantique vers la mer du Nord via le détroit du Pas de Calais. Elle est également le réceptacle de rejets anthropiques venant des rivages et des estuaires de la Seine (côté français) et du Solent (côté anglais). Le régime mégatidal qui y règne déplace globalement les flux d'ouest en est et limite les dépôts des fines particules à quelques zones côtières (plus faibles courants).

L'objectif principal de FLUXMANCHE II est d'obtenir, grâce à une approche pluridisciplinaire, une meilleure connaissance de l'hydrodynamisme de la Manche et des échanges d'eau, de matières en suspension et de polluants de l'océan Atlantique à la mer du Nord. Une étude de la distribution spatio-temporelle des teneurs en polluants s'est donc avérée nécessaire. Cependant, les objectifs de FLUXMANCHE II dépassent la simple connaissance des distributions spatiales de polluants pour tenter d'accéder à la compréhension des phénomènes, en déduire les évolutions possibles et déboucher sur la mise au point d'outils scientifiques permettant la prévision des phénomènes. Ce programme doit donc permettre de passer d'une phase de description du milieu, qui vise à connaître la qualité et la nature des

polluants présents en Manche, à une étape dont le but est d'évaluer les flux de ces polluants, leur géochimie, leur répartition dans les différentes phases afin d'évaluer l'impact réel sur l'environnement marin.

Pour cela, une stratégie de recherche a été élaborée en faisant appel aux différents domaines scientifiques (mathématiques, physique, chimie, géologie ...) en attribuant à chacun une tâche précise. L'usage de la modélisation a occupé une place essentielle et les modèles mathématiques ont permis de progresser dans le domaine des prévisions non seulement des déplacements des masses d'eau (Salomon et Breton, 1997 ; Garreau, 1997) mais aussi des matières en suspension (Lafite et al. , 1997), de la matière organique (Bodineau, 1996) et des métaux lourds (notre travail).

Le but de ce travail est de quantifier les flux métalliques dissous et particulaires qui transitent en Manche sur une radiale France - Angleterre située entre Cherbourg et l'île de Wight. Cette mission nous a été confiée conjointement à l'Université de Southampton avec qui nous avons collaboré.

Notre travail était orienté dans deux directions majeures :

- Une connaissance de la distribution, en Manche, dans le temps et dans l'espace, des métaux dissous (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr(III), Cr(VI), V) et particulaires (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, V, Ca, Mg, Sr, Fe, Al, Ti) entre Cherbourg et l'île de Wight. Elle devait se compléter par une étude de la répartition des métaux dans la phase solide pour estimer la quantité de métaux facilement disponibles pour l'environnement.

- Une évaluation des flux métalliques annuels dissous et particulaires à partir des prélèvements effectués dans la zone étudiée.

Ce document s'organise en quatre parties :

- le premier chapitre est consacré à la présentation du site de prélèvements. Après avoir décrit les principales caractéristiques de la Manche, nous précisons les sites et les campagnes de prélèvements ainsi que les différents flux d'eau saisonniers.

- le second chapitre décrit à la fois les méthodes de prélèvements et d'échantillonnages ainsi que les techniques analytiques utilisées pour la détermination des métaux dans les phases dissoute et particulaire.

- dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à la phase dissoute. Nous étudions la spéciation inorganique de chaque métal, puis nous commentons les résultats obtenus au cours de chaque campagne. Ceci est fait en regard du comportement océanique connu pour chaque élément, et notamment au vu de l'influence biologique.

- le dernier chapitre présente dans une première partie les distributions spatio-temporelles des métaux particuliers totaux et disponibles pour l'environnement et conclut par une évaluation des flux annuels des métaux étudiés.

CHAPITRE I

A LA DECOUVERTE DE LA MANCHE

I. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA MANCHE

Délimitée à l'ouest par une ligne entre le cap Yzard et la pointe de la Bretagne et à l'est par le détroit du Pas de Calais, la Manche baigne les côtes sud de l'Angleterre et nord-ouest de la France. C'est une mer épicontinentale de faible profondeur constituant l'interface entre l'océan Atlantique et la mer du Nord.

La Manche se caractérise essentiellement par un régime macro-tidal, susceptible de générer des brassages importants dans la colonne d'eau, en particulier en milieu côtier : les marnages dépassent par exemple 9 mètres en Baie du Mont Saint Michel en condition de vives eaux avec de très forts courants. Ils sont beaucoup plus faibles (entre 1 et 3 m) sur la côte anglaise, notamment près des côtes du Dorset et du Hampshire (Lomer, 1978 ; Pingree et Maddock, 1977). L'onde de marée se propage d'ouest en est de telle sorte que la partie occidentale de la Manche est à marée haute quand la partie orientale est à marée basse et vice-versa. La marée est semi-diurne et n'est pas un phénomène alternatif symétrique de moyenne nulle. Le courant généré par la marée n'est donc pas symétrique, et il peut être décomposé en un terme périodique et en un terme aperiodique, appelé plus communément courant résiduel qui déplace globalement les masses d'eau vers la mer du Nord (figure I. 1, Salomon et Breton, 1991).

Sous l'effet de la marée seule, les eaux océaniques pénètrent dans la Manche au niveau de l'île d'Ouessant. Elles longent ensuite les côtes bretonnes jusqu'à la baie de Lannion puis bifurquent vers le nord en direction de Plymouth où elles se scindent en deux veines : l'une se dirige vers la mer d'Irlande, alors que l'autre, sur laquelle notre étude va porter principalement, se déplace vers la mer du Nord. Ces dernières eaux gagnent le détroit du Pas de Calais de deux façons différentes :

- Soit par une trajectoire directe et quasi-parallèle aux côtes pour les eaux de la partie centrale : Salomon et Breton (1991) ont estimé la vitesse résiduelle de ces eaux à 2 cm. s^{-1} , ce qui entraîne une durée de transit dans la Manche de l'ordre de 1 an en ne prenant pas en compte les paramètres météorologiques.

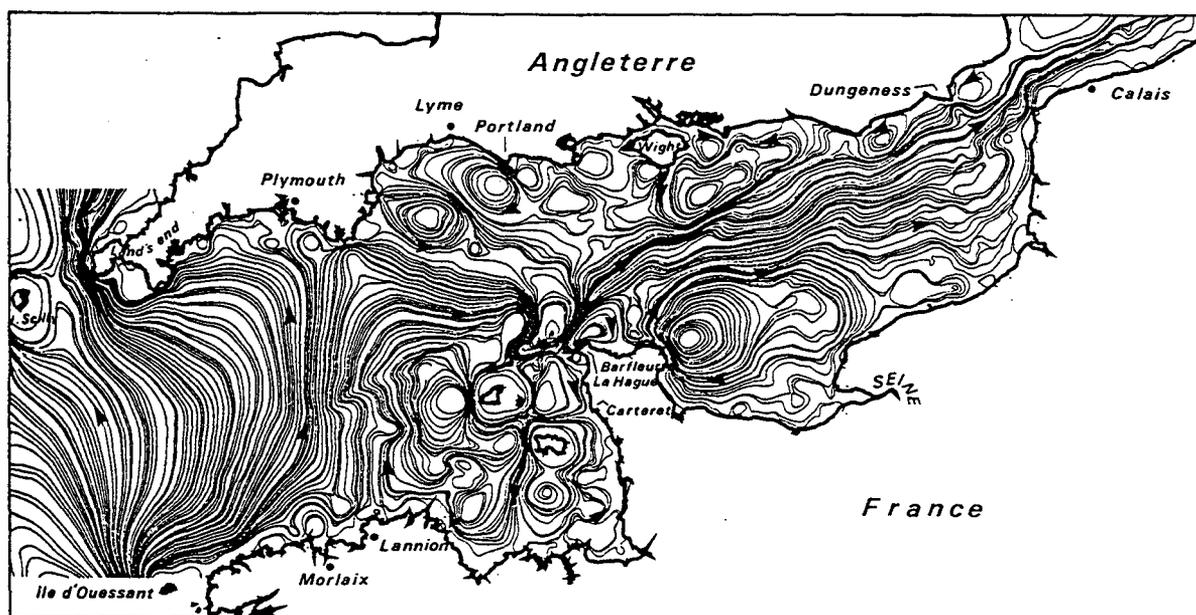


Figure I. 1 : Influence de la marée sur la circulation de la masse d'eau d'après Salomon et al. (1991).

- Soit par un cheminement rendu beaucoup plus complexe par suite de l'existence de nombreux tourbillons (figure I. 1) pour les eaux côtières : ils se situent, côté anglais, en allant vers le nord, successivement au large de Portland, puis à l'est de l'île de Wight (Boxall et Robinson, 1987) et enfin près de Dungeness ; côté français, les plus importants se trouvent dans le golfe normand-breton et ils sont alors peu sensibles aux effets météorologiques. A l'inverse, d'autres tourbillons, plus faibles (comme ceux au nord de la pointe de La Hague, ou près de Barfleur), sont susceptibles d'être détruits avec des vents puissants. La durée de parcours pour ces différents tourbillons et donc la durée du transit deviennent alors difficiles à apprécier car elles sont tributaires des conditions météorologiques et des coefficients de marée. On trouve dans la bibliographie des temps théoriques très variables suivant le tourbillon et pouvant atteindre 2 mois comme par exemple pour le tourbillon de Barfleur.

D'une façon générale, il a été établi, pour les zones tourbillonnaires comme pour la zone centrale, que les facteurs météorologiques (notamment la force et la direction du vent) modifient l'orientation du déplacement des masses d'eau en Manche. Un exemple des modifications induites par le vent est donné avec la figure I. 2 (Salomon et Breton, 1993).

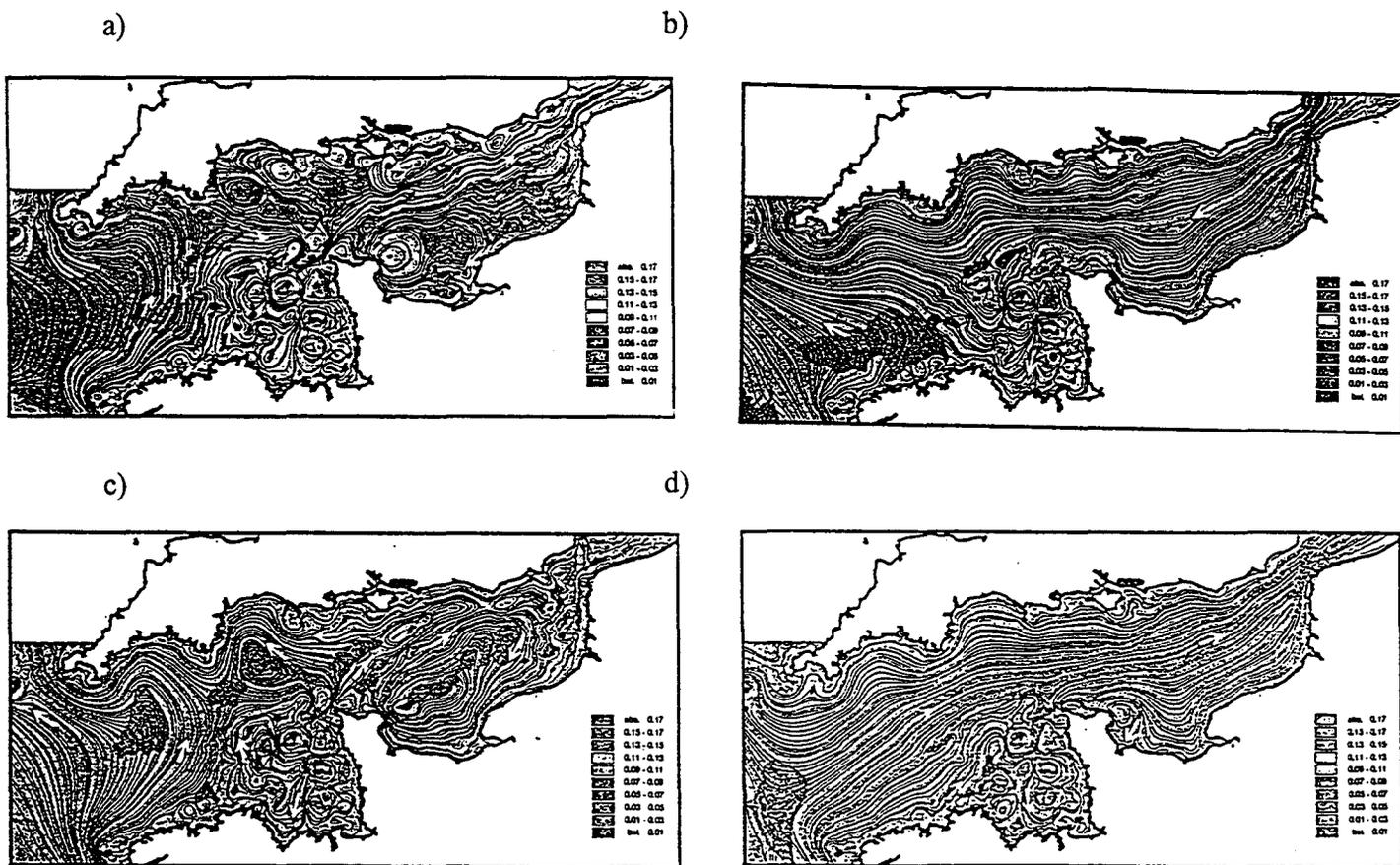


Figure I. 2 : Modifications de la circulation des masses d'eau selon l'orientation des vents d'après Salomon et Breton (1993) a) : sans vent ; b) : vent NE ; c) : vent E ; d) : vent SW.

Ces facteurs vont donc avoir une influence sur les flux entrant et sortant de la Manche : le flux s'écoulant de la Manche vers la mer du Nord a pu être calculé grâce à un modèle mathématique bidimensionnel mis au point par Salomon et Breton (1993), les estimations du modèle ayant été calées sur les concentrations trouvées en ^{125}Sb , radionucléide artificiel conservatif rejeté en Manche par l'usine de retraitement de La Hague. Les auteurs observent que, par vent de sud-ouest (vent dominant), la contamination des eaux se fait en premier lieu et de façon significative dans la veine centrale en direction du détroit du Pas de Calais ; elle atteint ce dernier au bout de 3 mois. Pour les eaux côtières, la contamination est plus lente et effective après 6 mois. Enfin, une "frontière" assez nette apparaît de part et d'autre d'une ligne reliant Cherbourg à l'île de Wight, une faible partie seulement du rejet se dirigeant vers le sud dans le golfe normand-breton. L'état d'équilibre est d'ailleurs plus rapidement atteint en Manche occidentale (1 an) qu'en Manche orientale (2 ans). Ces observations évoluent quand on agit sur les paramètres force et direction du vent : en l'absence de vent pendant une période de 2 mois, on relève une augmentation des concentrations aux abords du cap de La

Hague alors que la frontière observée précédemment entre Cherbourg et l'île de Wight s'estompe. Si la direction du vent change (vent d'est), le déplacement des masses d'eau vers le nord est considérablement freiné. Ces différentes conditions de vent modifient donc les valeurs des flux d'eau entrant dans la mer du Nord : ils passent de $119\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque l'état stationnaire est atteint par vent de sud-ouest à $27\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une période de 2 mois sans vent, pour n'être plus que de $10\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des conditions de vent d'est durant 1 mois.

Les flux annuels calculés en prenant en compte les conditions météorologiques réelles montrent une faible variabilité entre 1983 et 1991 (de $150\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en 1983 à $96\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en 1988). La valeur moyenne est de $114\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et elle est comparable aux estimations faites à partir de données obtenues à l'aide de courantomètres ou de traceurs ($130\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Par contre, le calcul des flux mensuels fait apparaître une grande variabilité, les valeurs allant de $8\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en février 1986 à $288\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en décembre 1989. Cette variabilité apparaît liée aux conditions météorologiques : les vents sont de secteur nord-est et limitent donc le flux sortant pendant la plus grande partie du mois de février 1986 (atteignant parfois des vitesses supérieures à $10\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Par contre, les vents de cette direction sont beaucoup plus rares en décembre 1989 et font place à des vents de sud-ouest.

D'une façon générale, les valeurs de flux élevées sont observées en hiver, les plus faibles entre les mois de mai et d'août. Prandle (1978) avait obtenu sur la période 1949-1972 des résultats similaires en termes de variabilité et d'évolution annuelle malgré des valeurs environ 30 % supérieures à celles de Salomon. Plus récemment, l'influence des conditions météorologiques sur l'hydrodynamisme a été également signalée par Chou et Wollast (1993) : ceux-ci observent, par vent de nord-est, une pénétration plus faible des eaux atlantiques dans la Manche et une entrée plus marquée des eaux de la mer du Nord le long des côtes anglaises.

Il apparaît donc en résumé, que l'essentiel du déplacement des masses d'eau dans la Manche est dû plus aux conditions de vent qu'à la marée, ce que Pingree et Griffiths (1980) avaient déjà suggéré.

La température est un autre paramètre météorologique susceptible d'influencer le déplacement des masses d'eau mais dans un sens vertical puisqu'elle va modifier leur masse volumique. Garreau (1997) a mis au point un modèle tri-dimensionnel simulant l'évolution des températures en surface et en fond pour la mer d'Irlande, la mer Celtique et la Manche (exception faite de la Manche orientale). Pour les eaux de surface, ce modèle prévoit une température minimale en mars (environ 7°C). La température s'accroît de façon notable en mai : une thermocline apparaît en mer Celtique et se propage en Manche occidentale jusqu'à l'île de Man sans atteindre la zone que nous avons étudiée entre Cherbourg et l'île de Wight qui reste donc non stratifiée. Au mois de juillet, la thermocline est bien établie, les eaux chaudes de surface recouvrant l'eau du fond plus froide et de plus forte salinité. Simultanément, c'est aussi en juillet que le gradient horizontal de température est maximum. Des zones froides persistent près des côtes bretonnes et autour des îles anglo-normandes. La température de la Manche est maximale en août ; elle chute à partir de septembre, ce qui entraîne la disparition de la thermocline et contribue à réhomogénéiser la colonne d'eau. Les eaux côtières se refroidissent plus rapidement que les zones profondes et restent donc plus froides que celles du large.

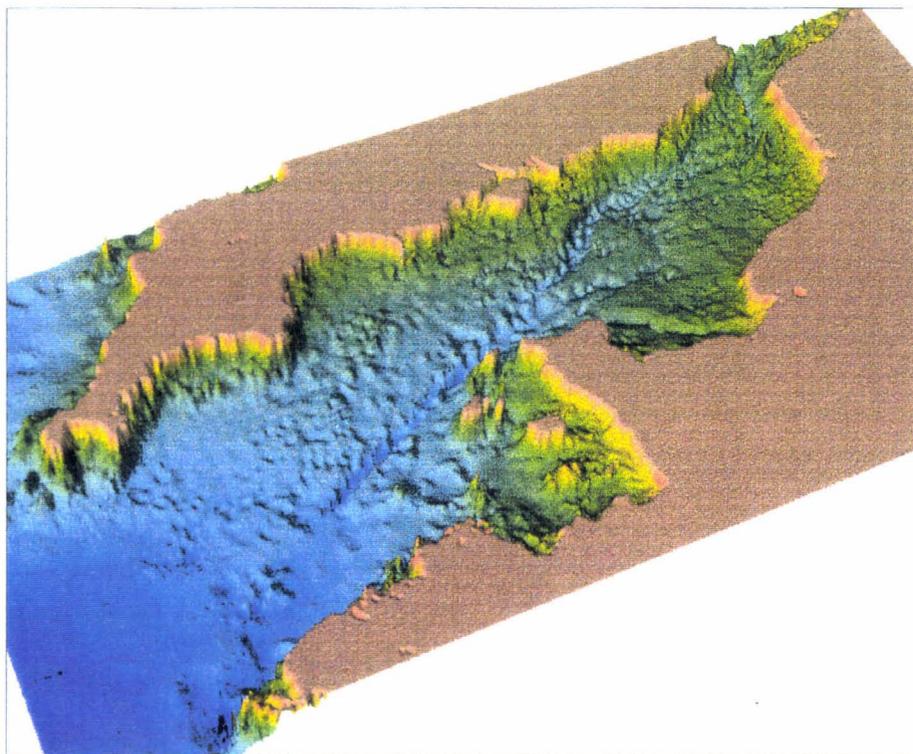


Figure 1. 3 : Topographie du fond de la Manche (d'après Breton M.).

La Manche est une mer peu profonde. La topographie du fond, représentée sur la figure I. 3 (Breton et Salomon, communication personnelle), a été établie à partir des relevés bathymétriques donnés par le Service Hydrographique et Océanographique de la Marine. Sa profondeur ne dépasse que très rarement 100 mètres et ce dans sa partie la plus occidentale.

Etant donnée cette faible profondeur, les courants de marée vont influencer la nature des sédiments comme cela apparaît sur les figures I. 4 et I. 5 (Vaslet et al. , 1978) : dans l'ensemble, les dépôts fins sont rares et concentrés dans les baies et les estuaires où les suspensions se décantent. Par contre, les sédiments graveleux-caillouteux sont plus largement répartis ; les fonds les plus érodés étant situés dans la zone étudiée entre Cherbourg et l'île de Wight, là où les courants sont les plus importants ; cette vaste zone caillouteuse centrale divise la Manche en 2 parties, la taille des grains du sédiment superficiel allant en décroissant aussi bien vers l'ouest que vers l'est à l'image des courants de marée. A l'ouest, le matériel bioclastique est important (% en CaCO_3 = 70%) ; à l'est, les sables et les graviers prédominent. Cette distribution est compliquée par un gradient dans le sens nord-sud, les sédiments de la frange côtière française apparaissant plus calcaires que ceux de la côte anglaise.

L'étude des sédiments superficiels de la Manche (Aloisi et al. ,1977 ; Larssonneur et al., 1982) montre qu'ils sont constitués d'une fraction terrigène et d'une fraction biogénique. La première est un mélange de quartz et d'aluminosilicates (argiles illite ou kaolinite, montmorillonite lorsque le sédiment est fin, feldspath de potassium lorsqu'il devient plus grossier). L'aluminium et le silicium pourront donc être considérés comme éléments représentatifs de ce matériau (Boust, 1997). La seconde est principalement constituée de carbonate de calcium.

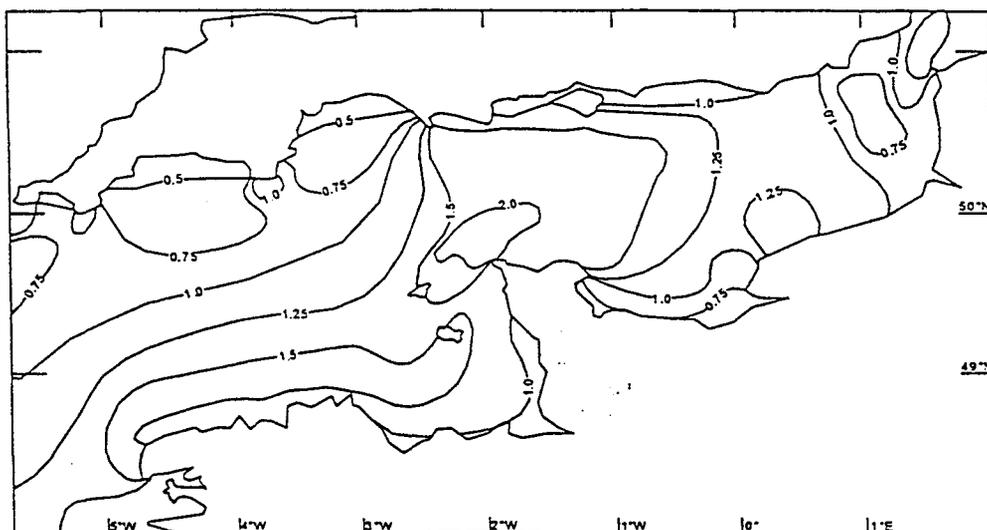


Figure I. 4 : Vitesse des courants de marée de surface ($m \cdot s^{-1}$), d'après Vaslet et al. , 1978.

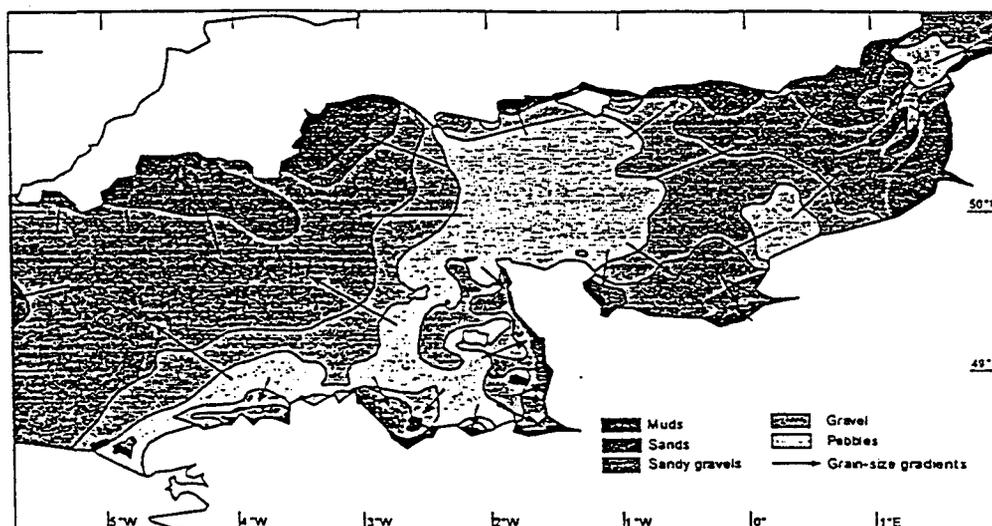


Figure I. 5 : Distribution des dépôts sédimentaires, d'après Vaslet et al. , 1978.

II. LES SITES ET LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENTS

Afin de pouvoir quantifier les flux de métaux circulant en Manche (phases particulaire et dissoute), nous avons situé l'essentiel de notre étude entre la presqu'île du Cotentin et la côte anglaise (île de Wight) : pour l'onde de marée originaire de l'océan Atlantique, il s'agit du premier rétrécissement notable du "conduit" Manche et l'hydrodynamisme y est bien

marqué et moins complexe qu'ailleurs. Ce site présente donc les mêmes caractéristiques hydrodynamiques favorables que le détroit du Pas de Calais mais avec l'avantage sur ce dernier de pouvoir y trouver des eaux plus représentatives des eaux atlantiques et moins contaminées, puisque situé en amont de nombreux apports terrigènes (principalement via la Seine) et en limite d'une région aux activités anthropiques moins marquées.

1. LES SITES

Cinq stations de prélèvements ont été choisies sur la radiale Cherbourg-île de Wight (figure I. 6) ; elles sont numérotées respectivement de FX 7 (côte anglaise) à FX 11 (côte française). Le tableau I. 1. a indique leurs coordonnées géographiques.

a)

Stations	Latitude	Longitude
FX 7	50°40'N	00°58'W
FX 8	50°30'N	00°59'W
FX 9	50°12'N	01°18'W
FX 10	50°00'N	01°30'W
FX 11	49°45'N	01°40'W

b)

Stations	Latitude	Longitude
20	48°17'N	6°09'W
24	48°00'N	08°25'W
49	52°21'W	5°07'N
89	50°15'N	03°59'W
91	49°49'N	03°53'W
93	49°23'N	03°49'W
96	48°45'N	03°40'W
165	51°04'N	01°17'W
167	50°57'N	01°23'W
170	50°46'N	01°32'W

Tableau I. 1 : Coordonnées géographiques des stations de prélèvements a) sur la radiale Cherbourg-Ile de Wight et b) en Manche.

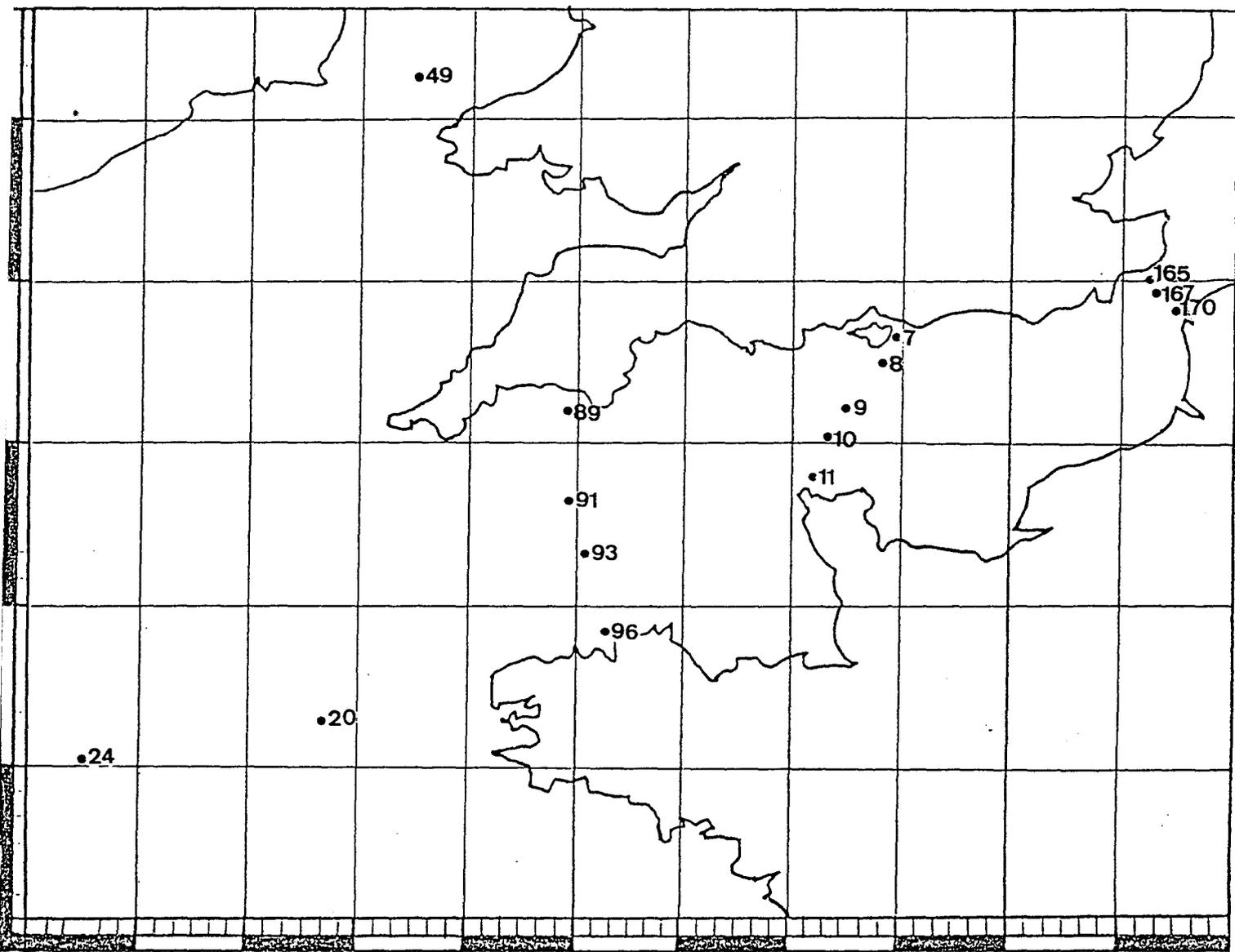


Figure I. 6 : Positions des stations de prélèvements en mer Celtique, en Manche occidentale, sur la radiale Cherbourg-Wight et dans le détroit du Pas de Calais.

La morphologie sous marine entre Cherbourg et l'île de Wight est simple : la profondeur augmente de la côte vers le large pour atteindre un maximum de 88 mètres (figure I. 7).

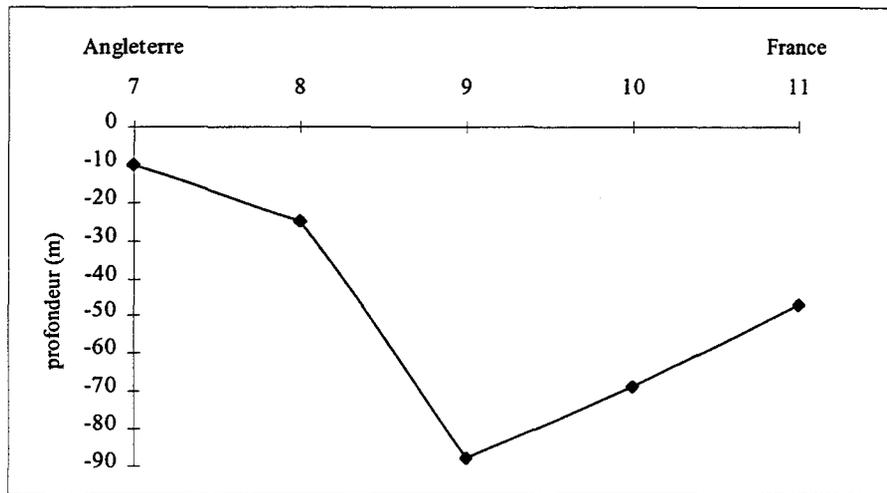


Figure I. 7 : Bathymétrie entre Cherbourg-Ile de Wight.

Compte tenu de la bathymétrie et des conditions hydrodynamiques décrites précédemment, il apparaît que les cinq stations de prélèvements présentent des caractéristiques différentes : les stations FX 7 et FX 8 apparaissent être directement sous influence côtière ; elles sont proches du Solent, estuaire qui constitue un des apports majeurs d'eau douce et de matières en suspension dans la Manche côté anglais. La profondeur de la colonne d'eau est faible (elle ne dépasse pas 20 mètres) et les courants ont une amplitude plus faible qu'aux autres stations. L'hydrodynamisme dans cette zone est complexe et semble devoir être caractérisé par la présence de tourbillons saisonniers (Boxall et Robinson, 1987). A l'inverse, les deux stations centrales FX 9 et FX 10 devraient être représentatives des eaux d'origine atlantique : la profondeur de la colonne d'eau est maximale (environ 90 mètres) et les courants y sont plus importants. Enfin, la station FX 11 devrait présenter des caractéristiques moins tranchées : l'influence des apports fluviaux doit être beaucoup plus faible que pour les sites FX 7 ou FX 8 et la hauteur de la colonne d'eau est intermédiaire par rapport à celle des autres sites ; on ne peut à priori pas prévoir si les eaux seront à dominante côtière ou océanique.

Les cinq stations de prélèvements de la radiale reflètent donc bien les conditions hydrodynamiques variées rencontrées en Manche. Pour déceler une éventuelle évolution des concentrations des espèces étudiées avec le déplacement des masses d'eau, des prélèvements supplémentaires ont été réalisés en amont et en aval de la radiale à l'occasion de 2 campagnes : des échantillons ont ainsi été recueillis en Manche occidentale et en mer Celtique durant la campagne GEDYMAC, et dans le détroit du Pas de Calais durant les campagnes GEDYMAC et DYMANCHE. Les emplacements et les coordonnées géographiques de ces points sont précisés sur la figure I. 6 et dans le tableau I. 1. b.

2. LES CAMPAGNES

Nous avons réparti autant que possible dans le temps les campagnes afin de déceler d'éventuelles variations des concentrations de métaux en traces dans la phase dissoute et / ou particulaire. Il est connu en effet que, pour les eaux océaniques de surface, la production primaire agit plus ou moins directement pour éliminer certains métaux en traces. Toute variation d'une activité biologique qui se trouve être particulièrement intense dans les eaux côtières étudiées ici devait donc être prise en considération. Une étude qualitative sur la composition du matériel en suspension transitant par le détroit du Pas de Calais (Dupont et al., 1993) avait d'ailleurs mis en évidence une fluctuation saisonnière des principaux constituants particuliers (coccolithes, grains minéraux, plancton, agrégats argileux) et en particulier de la composante biogénique.

Le cycle annuel de variation des concentrations des micronutriments avec le plancton étant bien connu, cinq campagnes de prélèvements ont été effectuées sur la radiale reliant Cherbourg à l'île de Wight, de septembre 1994 à septembre 1995 (tableau I. 2), grâce aux bateaux scientifiques appartenant au CNRS et à l'IFREMER.

Campagne	Date	Bateau
GEDYMAC	10/09/94	Noroit
DYMANCHE	18/11/94	Côte d'Aquitaine
FLUWEST 2	04/05/95	Côte d'Aquitaine
FLUWEST 4	03/07/95	Côte d'Aquitaine
FLUWEST 5	05/09/95	Côte d'Aquitaine

Tableau I. 2 : campagnes de prélèvements.

Les campagnes de septembre 94 et surtout de mai 95 devaient mettre en évidence une éventuelle influence des blooms phytoplanctoniques de l'été et du printemps sur les distributions des métaux en traces. Les campagnes de novembre 94 et de juillet 95 devaient quant à elles apporter des indications sur l'évolution de ces distributions dans des conditions très différentes, les eaux bien mélangées et typiques des conditions hivernales du mois de novembre contrastant avec la grande stabilité habituelle de la colonne d'eau l'été. Enfin, la dernière campagne (septembre 95) avait pour but de confirmer les valeurs obtenues 12 mois plus tôt.

Les conditions météorologiques vécues lors de ces campagnes ont été très diverses (figure I. 8) :

- Les campagnes de septembre 94 (GEDYMAC) et de novembre 94 (DYMANCHE) ont eu lieu alors que des vents dominants de secteur sud-ouest persistaient depuis une semaine (direction 200-230 ; vitesse moyenne comprise entre 7 et 18 m. s⁻¹). La houle était forte, notamment en novembre.

- A l'inverse, les campagnes de mai 95 (FLUWEST 2) et de juillet 95 (FLUWEST 4) ont été précédées d'une période de 10 jours durant laquelle la situation météorologique était stable et caractérisée par des vents de secteur est/est-nord est (direction 60-100 ; vitesse de 4 à 8 m.s⁻¹). L'état de la mer était calme, notamment en juillet.

- Enfin, la campagne de septembre 95 (FLUWEST 5) a fait suite à une période de douze jours pendant laquelle le vent est resté soutenu (vitesse moyenne entre 4 et 10m.s⁻¹), de secteur nord-ouest. La mer était agitée.

Globalement, il apparaît donc qu'une des conditions souhaitées (opposition eaux agitées-eaux calmes) ait été réalisée. Par ailleurs, les prélèvements ont été effectués dans des eaux soumises depuis au moins une semaine à une situation météorologique stable. Leur hydrodynamisme doit donc être étroitement lié à la direction des vents subis (SW, E/NE, NW) conformément aux remarques générales faites précédemment sur les flux (figure I. 2).

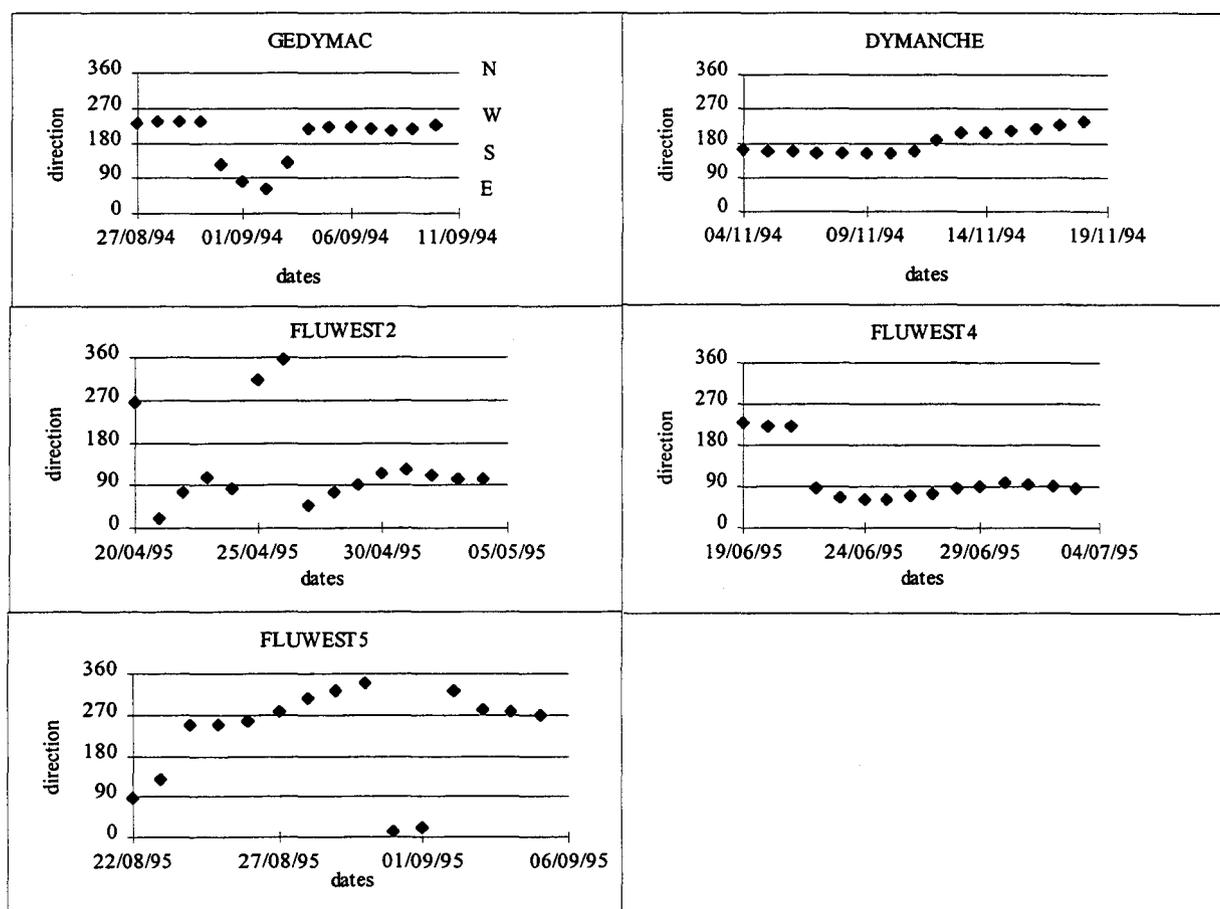


Figure I. 8 : Direction des vents au cap de La Hague, quinze jours avant chacune des cinq campagnes effectuées.

III. LE FLUX D'EAU

L'un des objectifs de notre travail étant le calcul des flux des métaux présents à l'état de traces en Manche, il était nécessaire, dans un premier temps, de connaître les flux d'eau. La base de données utilisées a été celle testée par le modèle mathématique de Salomon et al. (1996). Elle contient les données relatives aux flux d'eau résiduels projetés sur la direction est-ouest pour un temps et un lieu donnés. L'échelle spatiale représente la radiale Cherbourg-île de Wight divisée en 63 parties longues de un mile nautique chacune correspondant au maillage utilisé dans le modèle 2D ; la numérotation va de 1 à 63 de la côte française à la côte anglaise. Pour chaque partie, le flux d'eau résiduel, intégré sur toute la colonne d'eau qui est supposée être homogène, est donné pour une période de 3, 014 jours correspondant à 1/10^{ème} de mois.

Nous avons représenté en 3D les variations spatio-temporelles des flux obtenues entre le 01/08/94 et le 31/12/95 sous deux angles différents afin de pouvoir apprécier les évolutions côté français et côté anglais (figure I. 9. a et I. 9. b). Il apparaît que le flux d'eau est principalement véhiculé par le centre de la Manche, les flux à la côte anglaise étant particulièrement faibles. La figure I. 10 représente les sections des volumes représentés sur la figure I. 9 par des plans parallèles au plan de base : chaque ligne de niveau ainsi obtenue est donc relative à un même flux.

Sur la période étudiée (soit du 10/09/94 au 10/09/95), le flux d'eau moyen est de 147 000 m³. s⁻¹ ; il est légèrement supérieur à la moyenne annuelle calculée entre 1983 et 1991 : 113 000 m³. s⁻¹ . La variabilité est forte, avec comme prévu des flux élevés l'hiver (les flux en novembre 1994 ou en février 1995 sont 25 fois supérieurs à la moyenne) et faibles l'été.

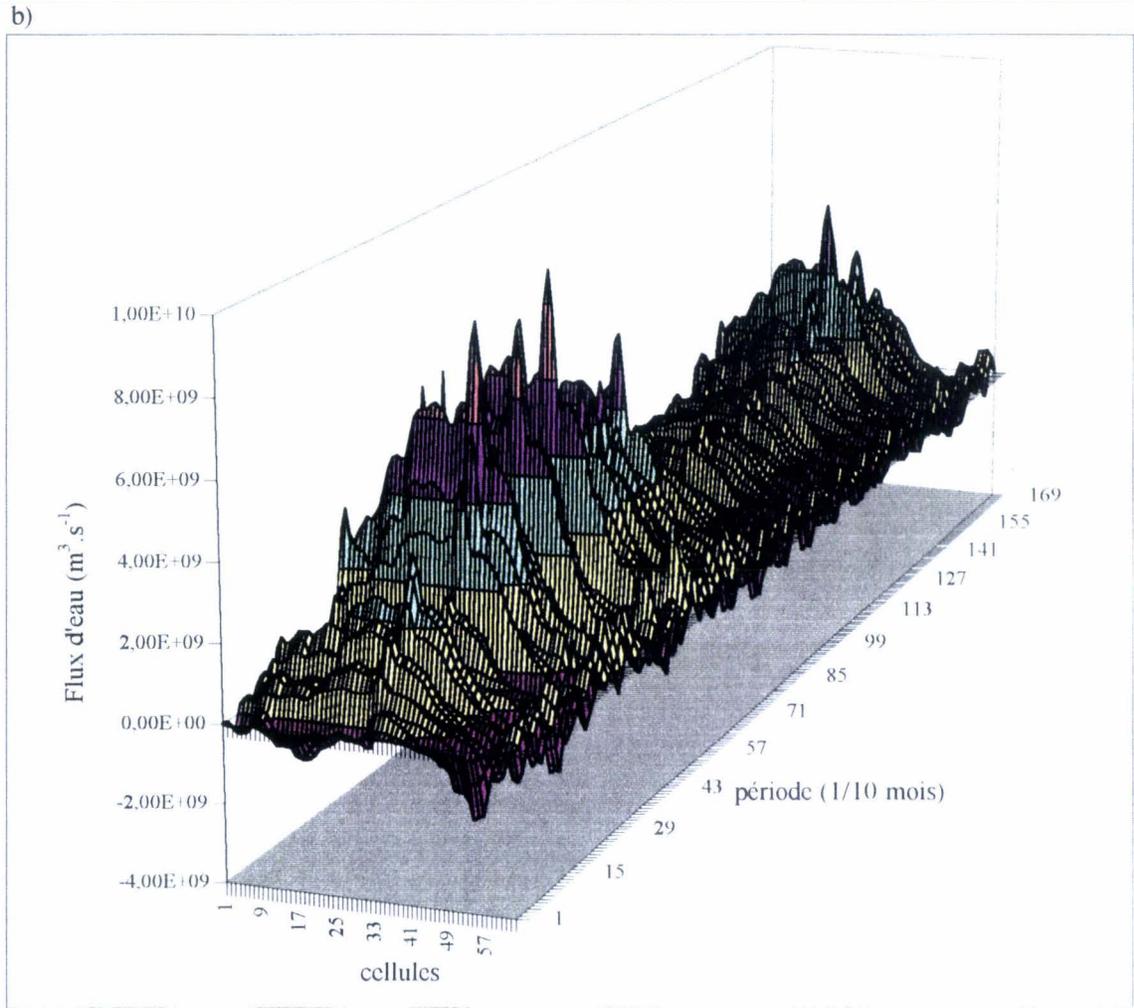
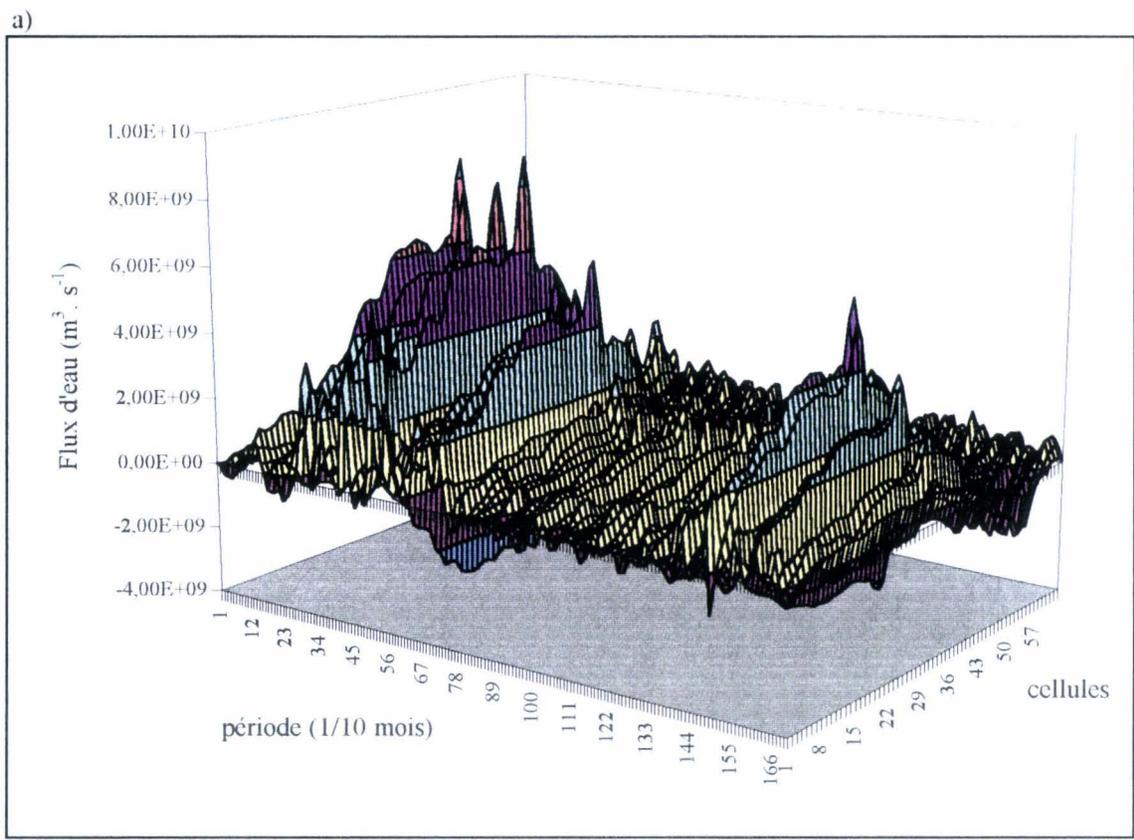


Figure 1. 9 : Variations spatio-temporelles du flux d'eau entre 01/08/94 et 31/12/95 selon 2 angles différents (a et b).

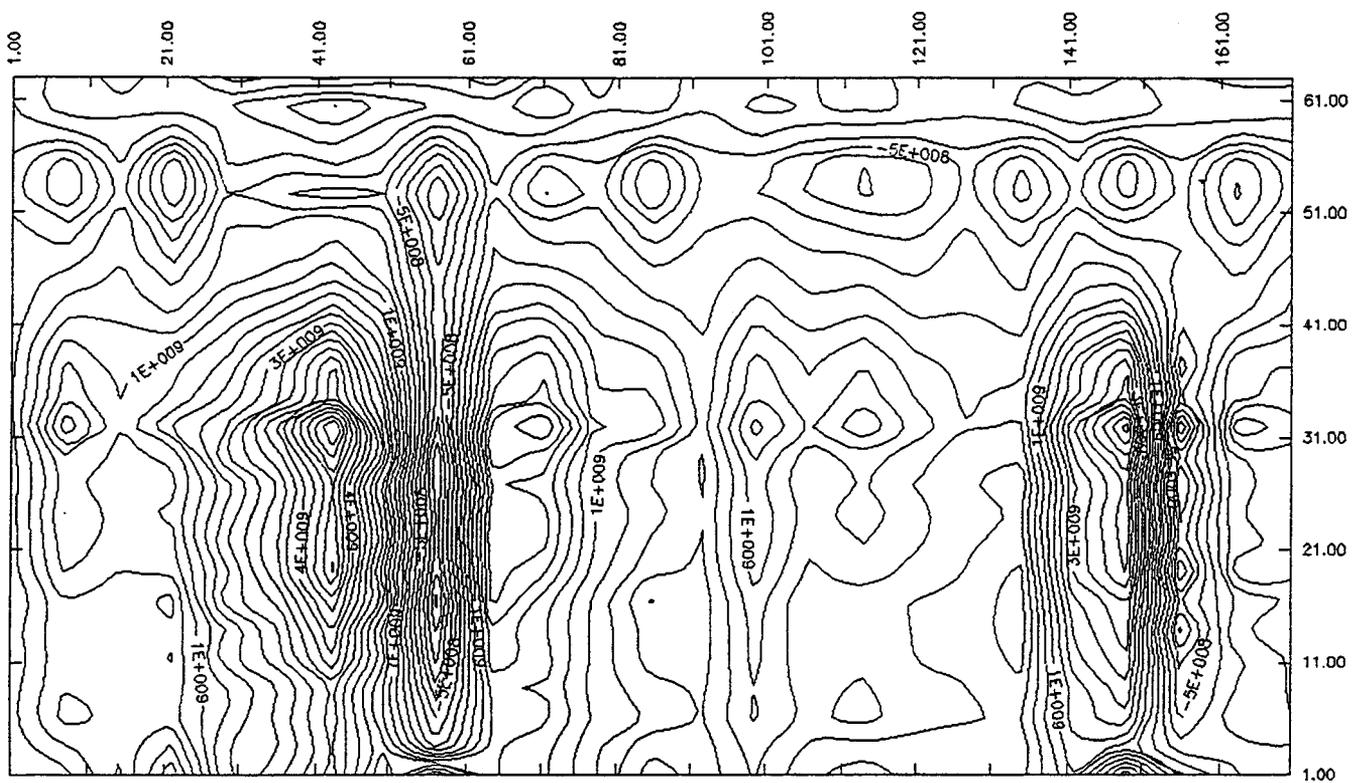


Figure I. 10 : Variations spatio-temporelles du flux d'eau du 01/08/94 au 31/12/95.

Les flux d'eau calculés dans chaque maille de un mile nautique pour les cinq campagnes sont représentés figure I. 11. Les profils sont semblables mais l'intensité du flux varie d'une campagne à l'autre : les campagnes GEDYMAC et DYMANCHE se caractérisent globalement par des déplacements d'eau importants dans la zone centrale du sud-ouest vers le nord-est. Pour les campagnes FLUWEST 4 et surtout FLUWEST 2, ce flux est moins perceptible. Le modèle mathématique souligne l'importance du mouvement tourbillonnaire autour de l'île de Wight (points FX 7 et FX 8) qui s'amplifie pour des vents d'est (FLUWEST 2 et FLUWEST 4) et devient au contraire très faible pour des vents de sud-ouest (GEDYMAC et DYMANCHE) ou de nord-ouest (FLUWEST 5).

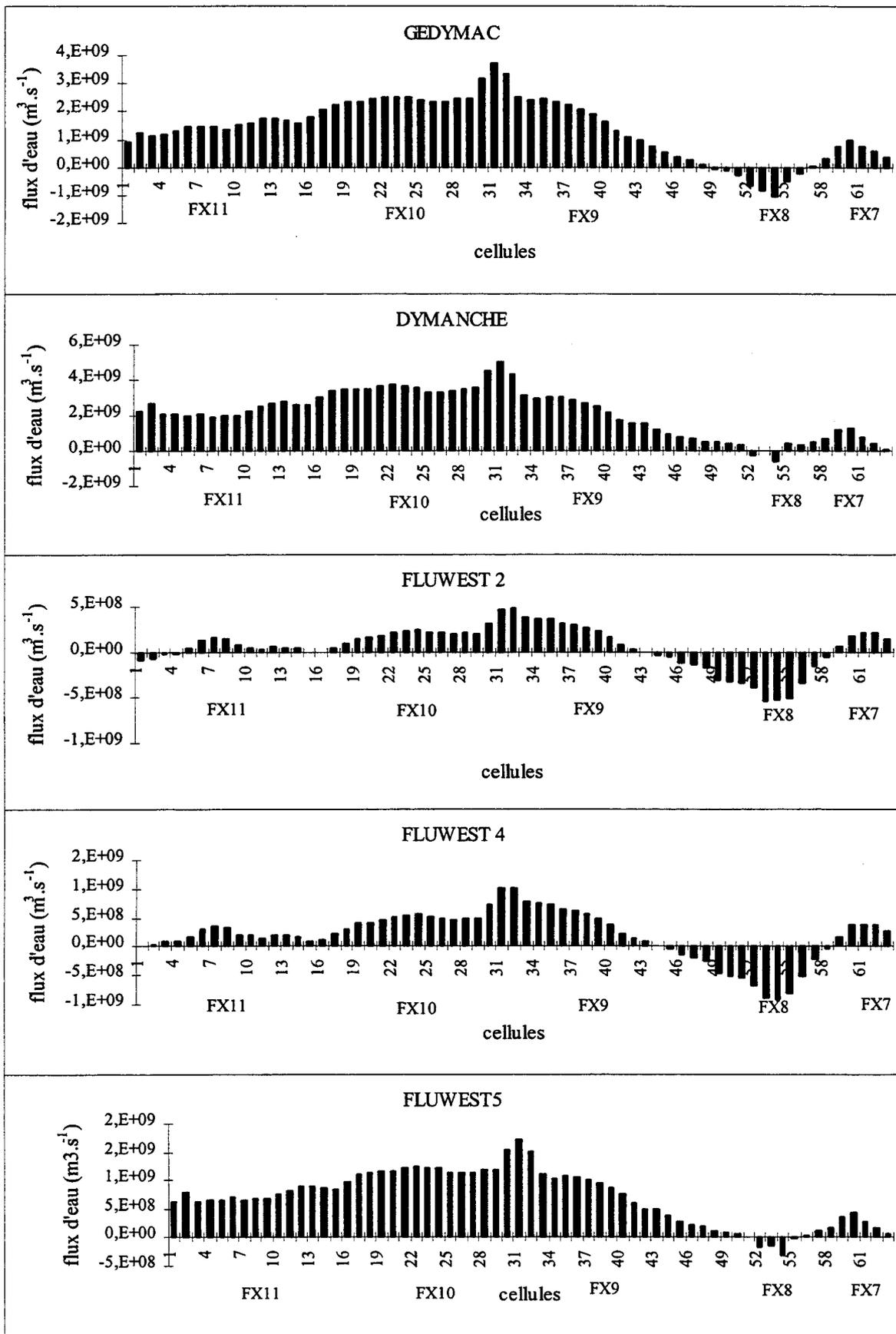


Figure I. 11 : Répartition spatiale du flux d'eau pour chaque campagne.

BIBLIOGRAPHIE

Aloisi J. C. , Auffret G. , Auffret J. P. , Barusseau J. P. , Hommeril P. , Larsonneur C. et Monaco A. , 1977.

Essai de modélisation de la sédimentation actuelle sur les plateaux continentaux français. *Bull. Soc. Geol. Fr.* , XIX : 183-195.

Boust D. , 1997.

Distribution and inventory of some naturally-occurring and artificial radionuclides in coarse-grained sediments of the Channel. *Fluxmanche II Final Report* (MAS2CT940089) : 90-99.

Boxall S. R. et Robinson I. S. , 1987.

Shallow sea dynamics from CZCS Imagery. *Adv. Space Res.* , 7 (2) : 237-246.

Chou L. et Wollast R. , 1993.

Distribution and origin of dissolved aluminium in the English Channel. *Océanol. Acta*, 16 (5-6) : 577-583.

Dupont J.P. , Collins M.B. , Lafite R. , Nash L. , Huault M. F. , Shimwell S. J. , Chaddock S. , Brunet C. , Wartel M. et Lamboy M. , 1993.

Annual variations in suspended particulate matter within the Dover Strait. *Océanol. Acta*, 16 (5-6) : 1993.

Garreau P. , 1997.

Numerical hydrodynamic modelling. *Fluxmanche II Final Report* (MAS2CT940089): 12-33.

Larsonneur C. , Bouysse P. et Auffret J. P. , 1982.

The superficial sediments of the English Channel and its western approaches. *Sedimentology*, 29 : 851-864.

Lomer J. F. , 1978.

La dérive en mers à marées. *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris : 115 pp.

Pingree R. D. et Maddock K. , 1977.

Tidal residuals in the English Channel. *J. Mar. Biol. Ass. UK*, 58 : 965-973.

Pingree R. D. et Griffiths D. K. , 1980.

Currents driven by a steady uniform wind stress on the shelf seas around the British Isles. *Océanol. Acta*, **3** : 227-236.

Prandle D. , 1978.

Residual flows and elevations in the Southern North Sea. *Proc. R. Soc. Lond. A* , **359** : 189-228.

Salomon J. C. et Breton M. , 1991.

Courants résiduels de marée dans la Manche. *Océanol. Acta*, **11** : 47-53.

Salomon J. C. et Breton M. , 1993.

An atlas of long-term currents in the Channel. *Océanol. Acta*, **16 (5-6)** : 439-448.

Vaslet D. , Larssonneur C. et Auffret J. P. , 1978.

Carte des dépôts superficiels de la Manche au 1/500 000. *Bur. Rech. Geol. Miner.* , edit. Orléans, France.

CHAPITRE II

A LA DECOUVERTE DE LA

TECHNIQUE

Dans l'eau de mer, les concentrations métalliques sont si faibles qu'elles impliquent des conditions de manipulation extrêmement délicates tant au niveau de l'échantillonnage qu'au niveau de l'analyse.

La détermination de la concentration d'un métal présent à l'état de traces dans la phase dissoute ou particulaire est en effet le résultat de tout un ensemble d'opérations variées comportant :

- le nettoyage et la préparation du matériel nécessaire à l'échantillonnage et au conditionnement,
- la mise en œuvre d'une technique de prélèvement et d'un mode de conditionnement sûr n'altérant pas l'échantillon,
- la mise au point d'un protocole analytique fiable et un traitement objectif des données.

De la qualité du soin apporté à chacune de ces étapes dépendra la fiabilité du résultat final.

Dans ce deuxième chapitre, les protocoles de prélèvements et d'échantillonnages, scrupuleusement suivis au cours de chacune des campagnes vont d'abord être décrits, puis les différentes techniques analytiques, leurs mises au point ainsi que leurs validations vont être détaillées.

I. ECHANTILLONNAGE

Le prélèvement et l'échantillonnage représentent une phase primordiale dans l'acquisition des résultats. Ces derniers n'auront de signification que s'ils ne sont pas entachés d'erreurs inhérentes à cette phase. Or, une contamination n'apparaît que lorsqu'elle conduit à une erreur grossière. Elle est d'autant moins décelable que le résultat final obtenu devient plausible. C'est pourquoi, un protocole aussi strict que possible a été suivi au cours de chaque campagne de prélèvements afin de réduire au maximum les risques de contamination.

L'ensemble du matériel utilisé (tuyaux en Téflon, porte-filtre, filtres) a été décontaminé à l'aide d'un mélange d'acides (HNO_3 + HCl , 10% en volume) pendant une semaine, puis rincé abondamment à l'eau milli-Q (résistivité supérieure à 18,2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$). Il en est de même pour les flacons (10 l) en Nalgène où sont stockés provisoirement les prélèvements d'eau de mer avant leur filtration, ainsi que pour les flacons (2 l, 1 l) de conditionnement des filtrats. Chaque flacon est de plus conservé sous plastique afin de les protéger d'éventuelles souillures extérieures.

A chaque station, les prélèvements d'eau de mer ont été effectués à la fois en haut et en bas de la colonne d'eau (c'est-à-dire à environ 5 m sous la surface et à environ 5 m au dessus du fond) à l'aide d'une bouteille Go-Flo de 8 litres téflonnée intérieurement. Cette bouteille a été nettoyée initialement au laboratoire avec un mélange d'acides (HNO_3 + HCl , 10%), puis rincée à l'eau milli-Q. Avant chaque prélèvement, elle est rincée avec un premier échantillon d'eau de mer qui n'est pas récupéré. Elle est conservée sous plastique fermé entre deux utilisations. Le messenger et le contrepoids nécessaires au remplissage de la bouteille ont été protégés par une gaine en Téflon. De plus, le câble métallique du treuil a été remplacé par du Kevlar et les manilles métalliques par d'autres en plastique. Notons que lors de la campagne GEDYMAC réalisée sur le navire océanographique Noroit, la bouteille Go-Flo n'a pas été utilisée seule, mais installée sur une rosette de 8 bouteilles.

Une faible quantité (environ 2 fois 100 ml) du prélèvement d'eau de mer est utilisée pour un ultime rinçage du flacon de 10 l en Nalgène. L'eau de mer prélevée y est ensuite temporairement stockée avant filtration.

Toutes les filtrations ont été réalisées sous hotte à flux laminaire à bord du bateau le plus rapidement possible après le prélèvement. Lorsque les conditions météorologiques ont été particulièrement défavorables (campagne DYMANCHE), la période de stockage a été prolongée et les filtrations ont du être faites à quai. Dans tous les cas, l'eau de mer est aspirée à l'aide d'une pompe volumétrique à corps Téflon de type ASTI par l'intermédiaire de tubes Téflon et refoulée dans un appareil de filtration entièrement en Téflon équipé de filtres de porosité 0,45 μm en polycarbonate (filtres Nucléopore diamètre 142 mm). Le filtrat est fractionné en 4 parts :

- 2 d'entre elles (0,5 litre chacune) sont destinées aux analyses du chrome (III) et du chrome (VI) ; elles sont immédiatement traitées à bord (les réactifs sont ajoutés pour coprecipiter le chrome avec l'hydroxyde de gallium).

- les 2 autres (1 et 2 litres) sont acidifiées, l'acidification servant à la fois à éviter l'adsorption des métaux sur les parois des flacons, à inhiber la prolifération bactérienne et à éviter d'éventuels transferts de la phase dissoute colloïdale vers la phase particulaire. L'acide nitrique utilisé est de l'acide suprapur redistillé au laboratoire : 100 μl sont introduits dans le flacon de 2 litres en vue de l'analyse du vanadium dissous, 1 ml dans celui de 1 litre destiné à l'analyse de Cu, Cd, Pb et Zn dissous.

Lorsque la totalité du prélèvement a été filtrée, le filtre est récupéré, placé dans une boîte de Pétri qui sera hermétiquement fermée et maintenue congelée à -20°C jusqu'au moment de l'analyse de la matière en suspension (MES) au laboratoire.

Le protocole de prélèvements et d'échantillonnage est résumé tableau II. 1.

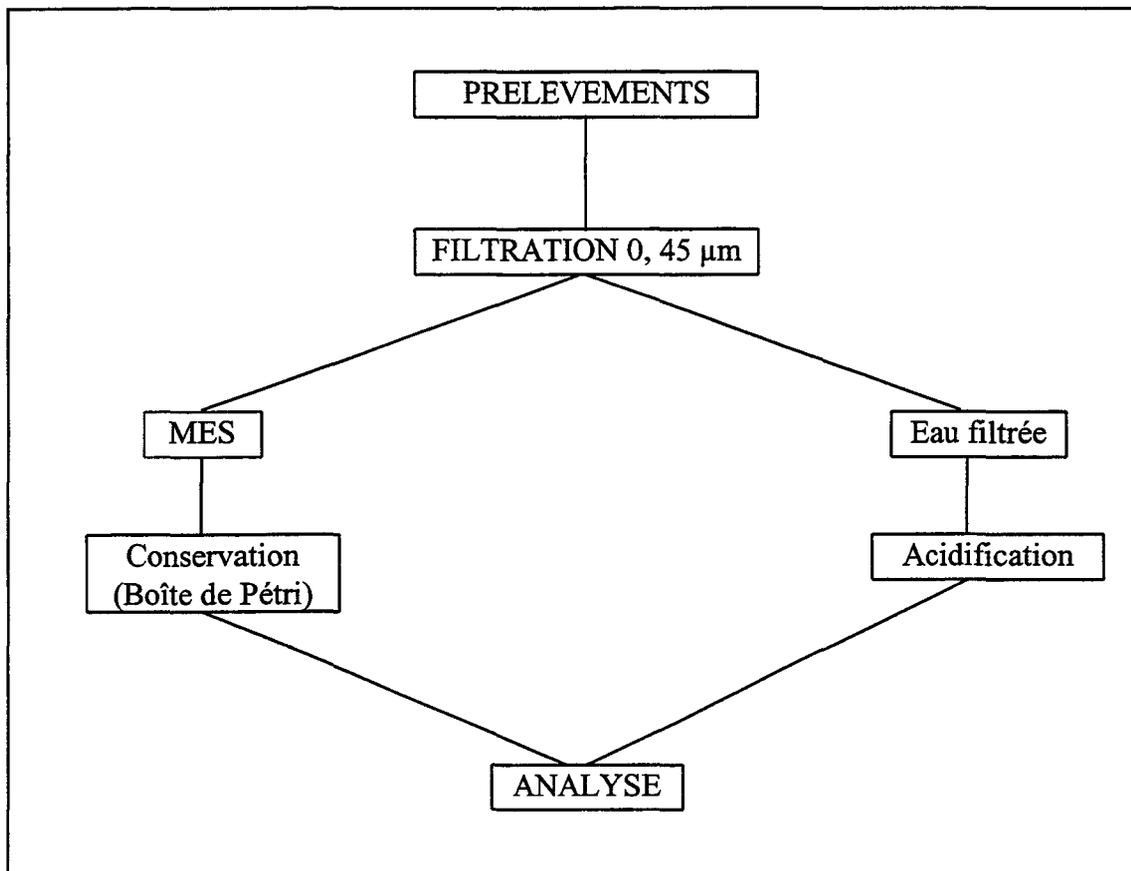


Tableau II. 1 : Protocole de prélèvements et d'échantillonnage.

II. ANALYSE DES METAUX

Cette analyse concerne à la fois la phase dissoute et la phase particulaire.

Dans le filtrat, les métaux se trouvent soit sous forme d'ions libres, soit complexés par des ligands organiques ou minéraux, soit associés à des dispersions colloïdales. Nous déterminerons leur concentration globale qui sera notée $[X_d]$ par la suite. Les espèces concernées sont : Cr(III), Cr(VI), V, Cd, Cu, Pb et Zn.

Dans la phase solide constituée des matières en suspension de taille supérieure à $0,45\mu\text{m}$ se trouvent des particules minérales ou organiques, vivantes ou détritiques, de nature biogénique (bactéries, phytoplancton, zooplancton), terrigène (apports fluviaux, érosion) ou éolienne (particules atmosphériques). Cette phase solide sera soumise successivement à 2

types de minéralisation : la première est le résultat d'une attaque acide douce susceptible d'entraîner les métaux facilement disponibles pour l'environnement. Cette fraction biodisponible sera appelée par la suite $[X_{aap}]$ (aap = acide acétique phase). La seconde est le résultat d'une attaque acide beaucoup plus forte conduisant à la détermination de la fraction "résiduelle" $[X_r]$. La somme $[X_{aap}] + [X_r]$ correspond à la concentration totale du métal $[X_p]$ dans la phase particulaire. Nous reviendrons plus en détail sur ces attaques acides à la fin du chapitre. Les métaux ainsi étudiés dans la phase particulaire sont : Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Sr, Cr, V, Pb, Cu, Cd et Zn.

Suivant la phase et le métal étudiés, les concentrations peuvent évoluer dans une large gamme allant du ng. l⁻¹ au mg. l⁻¹. Nous avons donc dû faire appel à des techniques analytiques variées, fiables et de sensibilités différentes. La plupart d'entre elles font partie du savoir-faire du laboratoire ; certaines ont dû être modifiées compte tenu des très faibles concentrations attendues ; enfin, l'une d'elles (analyse du chrome) constitue un acquis nouveau pour le laboratoire. Ces techniques, résumées dans le tableau II. 2, sont décrites dans les paragraphes suivants.

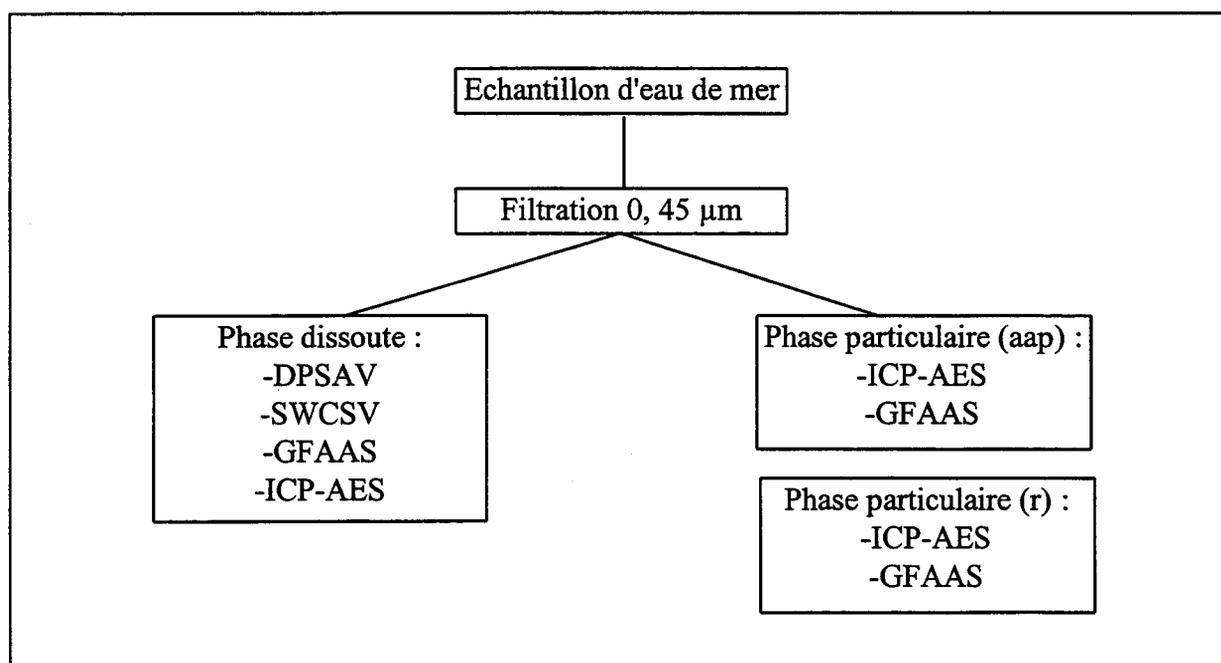


Tableau II. 2 : Techniques analytiques utilisées.

1. ANALYSE DE LA PHASE DISSOUE

Il est connu que les difficultés d'analyse des métaux dissous, présents à l'état de traces, proviennent de la faiblesse des concentrations dans le milieu et de la présence d'une importante matrice saline génératrice de nombreuses interférences dans les techniques spectroscopiques. Ces difficultés se trouvent exacerbées dans les eaux océaniques où les teneurs en métaux en traces sont plus faibles que dans les eaux côtières ; on peut donc craindre que les procédures habituelles ne soient compliquées par des conditions de manipulation extrêmement contraignantes au moins pour ce qui est des prélèvements effectués en Manche centrale.

Sans vouloir présenter une revue exhaustive des différentes techniques analytiques, celles-ci peuvent être classées en deux types : les techniques électrochimiques (polarographie, voltamétrie à redissolution anodique ou cathodique) et les techniques spectroscopiques (absorption ou émission atomique) couplées à une étape de préconcentration.

Les premières présentent l'avantage d'être très sensibles et d'analyser le métal in situ, ce qui restreint le risque de contamination ou de perte d'analyte. Les secondes utilisent une préconcentration de l'analyte, permettent éventuellement l'élimination des espèces interférentes et sont rapides au niveau de l'analyse.

Les techniques d'analyse utilisées dans ce travail appartiennent à cet éventail : nous avons procédé par voie électrochimique pour le dosage du plomb, du cuivre, du cadmium et du zinc ; le vanadium a été analysé par spectroscopie d'émission atomique à couplage inductif à plasma (ICP-AES) après préconcentration sur résine ; enfin deux techniques différentes ont été testées pour le chrome : l'une par spectroscopie d'absorption atomique électrothermique (GFAAS) après coprécipitation avec l'hydroxyde de gallium, l'autre, nouvelle au laboratoire, par voie électrochimique.

1. 1. CADMIUM, CUIVRE, PLOMB ET ZINC

Ces métaux, ayant la propriété de former facilement des amalgames avec le mercure, ont été dosés par polarographie à impulsions, l'eau de mer constituant en elle-même un électrolyte support de choix.

1. 1. 1. Principe de la méthode

La polarographie impulsionnelle à redissolution anodique (encore appelée DPSAV = Differential Pulse Stripping Anodic Voltammetry) se déroule en 3 étapes :

- *une phase de dépôt* : on effectue pendant un temps déterminé et sous agitation la réduction des cations à la surface de l'électrode de mercure suivant l'équilibre :



L'intérêt de cette technique réside dans le fait que la concentration en amalgame dans la goutte (ou le film) de mercure est proportionnelle à la concentration de l'élément en solution, et qu'elle est plus élevée que cette dernière. Cette première phase de la DPSAV peut donc être considérée comme une étape de préconcentration liquide-liquide.

- *une phase de repos* durant laquelle l'agitation de la solution est arrêtée : les tailles des micro-gouttes de mercure (dans le cas d'un film) s'uniformisent et les concentrations des métaux amalgamés s'homogénéisent à la surface et à l'intérieur de la goutte (ou du film) de mercure. Cette phase est nécessaire à la bonne répétabilité du dosage et contribue à accroître nettement la sensibilité de la méthode.

- *une phase de redissolution* : un balayage vers les potentiels positifs déplace l'équilibre (1) vers la gauche. On applique à l'électrode des signaux de tension de

forme rectangulaire (impulsion) : le courant résultant est formé d'une composante faradique et d'une autre capacitive ; seule la première qui ne dépend que de la réaction électrochimique considérée est mesurée en fin d'impulsion. Les pics obtenus sont caractéristiques de l'espèce présente et la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'amalgame, et donc à la concentration de l'ion métallique en solution.

1. 1. 2. Méthodologie

La mise en œuvre de cette technique a fait l'objet de nombreuses mises au point (Nürnberg, 1986 ; Valenta et al. , 1986 ; Van Den Berg, 1989). Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés :

- l'électrode à film de mercure : le film est formé in situ sur une électrode tournante en carbone vitreux par réduction du nitrate mercurique ajouté à la solution (10^{-5} M). L'agitation pouvant être très rapide et le film présentant une grande surface, cette électrode permet d'abaisser la limite de détection d'au moins un facteur 20 par rapport à l'électrode classique à goutte pendante. L'électrode à film de mercure a été utilisée pour le dosage du Cd, Cu et Pb.

- l'électrode à goutte de mercure doit être utilisée pour l'analyse de Zn. Dans le cas du film de Hg, le potentiel d'oxydoréduction de Hg(Zn) est proche de celui de l'hydrogène de sorte que le signal dû à la redissolution du zinc est peu net. Avec l'électrode à goutte, on observe un déplacement du mur cathodique vers des potentiels plus faibles de sorte que le signal devient exploitable.

Deux unités polarographiques ont été utilisées : un ensemble Tacussel (unité centrale : UAP 4) pour l'analyse de Cu, Cd et Pb ; un ensemble EG § G (unité centrale PAR 384) pour l'analyse de Zn. Leur description complète est donnée par Oudanne (1990). Dans le cas du Cu, du Cd et du Pb, la cellule polarographique utilisée est en quartz. Elle est équipée d'une électrode tournante en carbone vitreux (électrode de travail), d'une électrode au calomel (référence) et d'une électrode de platine (contre-électrode). Un conduit pour le passage

d'azote (qualité U) permet le dégazage de la solution à analyser. Dans le cas du zinc, la cellule utilisée est en verre. Elle est équipée d'une électrode à goutte de mercure (électrode de travail), d'une électrode de Pt (contre-électrode) et d'une électrode Ag / AgCl (référence), un conduit est également prévu pour le passage de l'azote (qualité U).

Le volume d'eau de mer introduit dans la cellule est de 50 ml (et de 10 ml dans le cas du zinc). La solution est acidifiée à pH = 2 avant l'analyse de Cu, Cd et Pb, et à pH = 4 avant l'analyse de Zn. Les conditions expérimentales adoptées lors de chaque analyse sont précisées dans le tableau II. 3.

Les impulsions : Période : 0,5 s Impulsions : 20 ms Amplitude : 20 mV		
Durée d'échantillonnage du courant : 4 mA		
Vitesse de rotation de l'électrode tournante : 3 000 t. min ⁻¹		
Phase	Potentiel (mV)	Durée (s)
DEGAZAGE		300
DEPOT	-1 200 pour Cd, Pb -800 pour Cu -1300 pour Zn	300
REPOS		60
REDISSOLUTION	-950 à -50 pour Cd, Pb, Cu -1 200 à -900 pour Zn	180

Tableau II. 3 : Conditions expérimentales pour le dosage du Cd, Pb, Cu et Zn.

La technique de dosage est celle des ajouts dosés. Les solutions d'ajouts étaient préparées avant chaque analyse à partir des solutions commerciales Merck de 1 g. l⁻¹ diluées de façon adéquate et acidifiées M/10 en HNO₃ suprapur distillé. Trois ajouts (la valeur d'un ajout étant 0,16 ppb pour Cd ; 0,32 ppb pour Pb ; 0,48 ppb pour Cu et 4 ppb pour Zn) étaient systématiquement réalisés pour l'analyse d'un élément, la solution étant dégazée entre chaque ajout. Chaque échantillon a été analysé deux fois.

Les limites de détection par cette technique analytique ont été proposées par Elbaz-Poulichet (1988) : Cd : 0,01nM ; Pb : 0,0150 nM ; Cu : 0,13 nM ; Zn : 0,0005 nM. Nous

avons testé, pour notre part, la répétabilité en dosant trois fois des solutions dans des gammes de concentrations différentes. Les intervalles de confiance (seuil de 95%) sont donnés ci-dessous : nous observons que, quel que soit le métal considéré, les coefficients de variation sont de l'ordre de 6 à 9 %.

Cd :	0, 207 ± 0, 016 nM	Cu :	1, 47 ± 0, 13 nM
	0, 507 ± 0, 039 nM		4, 87 ± 0, 35 nM
			10, 0 ± 0, 85 nM
Pb :	0, 192 ± 0, 017 nM	Zn :	1, 30 ± 0, 11 nM
	0, 560 ± 0, 041 nM		6, 40 ± 0, 46 nM
	0, 763 ± 0, 048 nM		

Il est connu que le plomb (Mota, 1995) et surtout le cuivre forment des complexes stables avec la matière organique. La proportion de cuivre ainsi complexé est importante et variable selon les sites de prélèvements et suivant les auteurs (Mantoura, 1978 ; 1981 ; Mota, 1995 ; Byrne, 1996). Ainsi, afin de déterminer les concentrations totales de cuivre et de plomb dissous convient-il de détruire ces complexes avant l'analyse par polarographie. Le traitement préconisé par de nombreux auteurs pour dégrader la matière organique est d'exposer l'échantillon d'eau de mer à analyser à une irradiation UV avec éventuellement un ajout de H₂O₂.

Un tel traitement a été entrepris au laboratoire, l'eau de mer étant soumise, dans des tubes en quartz, aux radiations UV (45 Watts) pendant 24 heures. Les premiers essais ont conduit à une pollution accidentelle importante de la cellule polarographique. Malgré des nettoyages acides répétés des tubes en quartz, de la cellule et de l'électrode de travail pendant plusieurs mois, il ne nous a pas été possible de réaliser l'analyse du cuivre et du plomb total.

1. 2. VANADIUM

La plupart des techniques analytiques ont été utilisées pour la mise au point du dosage du vanadium dissous dans l'eau de mer (citons parmi les publications les plus récentes Vega et Van Den Berg (1994) par voltamétrie à redissolution cathodique ; Ohashi et al. (1991) par extraction avec la 8-hydroxyquinoléine et HPLC ; Yeats (1992) par coprécipitation avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Ogura et Oguma (1994) par préconcentration sur résine suivie d'une analyse par ICP-AES). Ceci montre la difficulté du dosage de cet élément et la nécessité d'acquérir un savoir-faire.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode mise au point au laboratoire par Dupont et al. (1991) et retouchée par Courcot (1995). Cette méthode requiert 3 étapes :

- *une étape de préconcentration* du vanadium par passage de l'échantillon d'eau de mer sur la résine Chélex 100 (les ions actifs sont des ions aminodiacétate greffés sur un copolymère styrène-divinylbenzène).
- le vanadium n'étant pas quantitativement éluable, *la résine est minéralisée* par un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, grâce à l'utilisation d'un four micro-ondes. Cette étape est particulièrement délicate car l'addition de H_2O_2 nécessaire à l'oxydation doit être parfaitement maîtrisée pour éviter des projections de solution hors du matras où se fait l'attaque.
- *l'analyse par spectrométrie ICP-AES*. Un standard interne (le scandium) est utilisé puisque la forte acidité des solutions analysées induit non seulement une augmentation du bruit de fond mais aussi une diminution du signal liée à l'augmentation de la viscosité.

Le protocole d'analyse du vanadium dissous est récapitulé tableau II. 4.

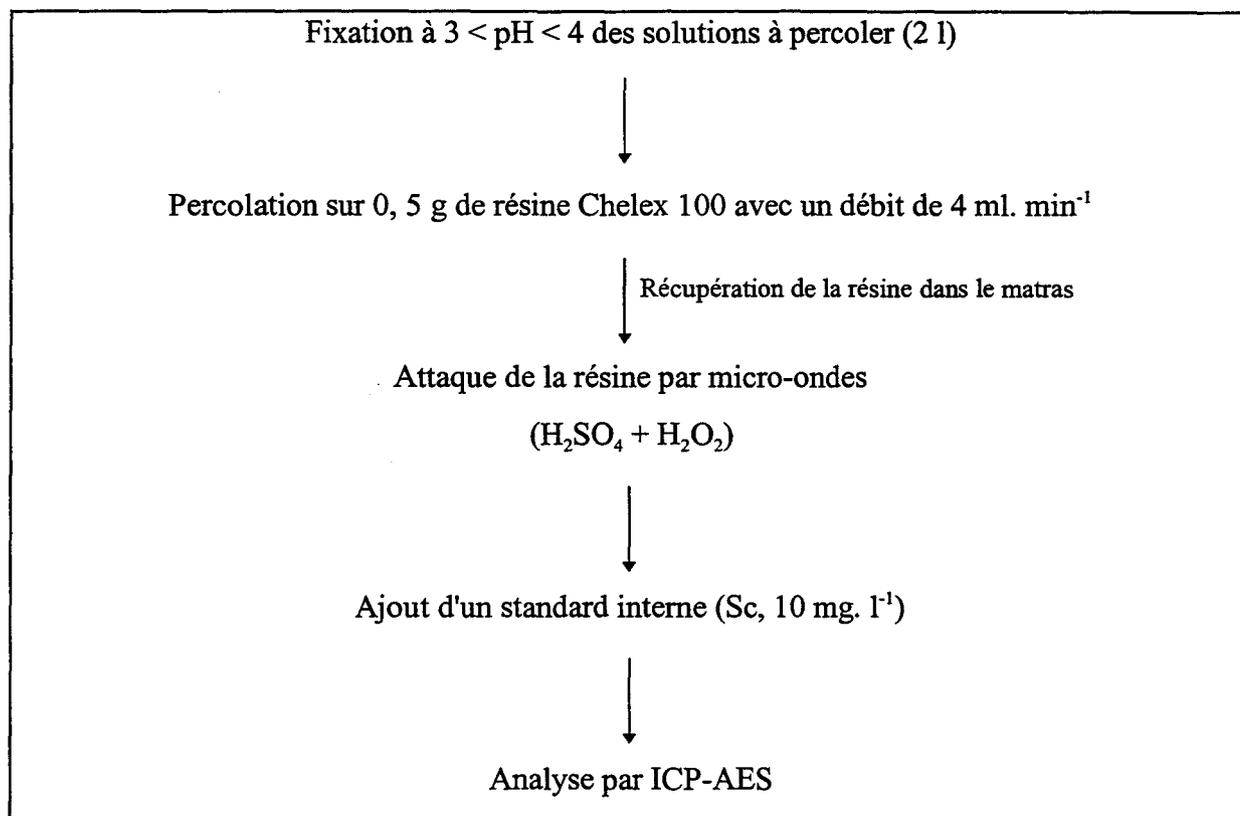


Tableau II. 4 : Protocole d'analyse du vanadium dissous.

Avant d'analyser les échantillons des différentes campagnes, nous avons testé cette méthodologie sur une même eau de mer, prélevée au large de Boulogne sur Mer, filtrée et séparée en 4 parts, l'une étant analysée directement et les 3 autres après un même ajout de 2,0 ppb (39,2 nM) préparé à partir de la même solution mère de vanadium (Merck, 1 g. l⁻¹). Les résultats sont donnés ci-dessous.

Echantillon 1 : 17,3 ± 0,7 nM

Echantillon 2 : 55,2 ± 2,2 nM

3 : 55,8 ± 2,2 nM

4 : 54,5 ± 2,2 nM

Les écarts-types ont été calculés à partir de la valeur proposée par Dupont et al. (1991) (écart-type relatif = 4%). On observe que près de 97 % du vanadium introduit est retrouvé et que la répétabilité de l'analyse est de 2,5 %. Par ailleurs, la limite de détection proposée par les auteurs est de 4 nM (pour un échantillon initial de 2 litres d'eau de mer).

1. 3. CHROME

A l'image du vanadium, il n'existe pas de technique de dosage standardisée du chrome dissous. La méthodologie la plus répandue est celle de la préconcentration soit par extraction liquide-liquide à l'aide de solvants organiques après avoir complexé le chrome par un ligand organique (Osaki et al. , 1983 ; Campbell et Yeats, 1981), soit par extraction liquide-solide (Sugimoto et al. (1988) avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ comme agent précipitant ; Isshiki et al. (1989) par fixation sur la 8-hydroxyquinoléine greffée sur un support ; Boussemart et Van Den Berg (1994) par adsorption sélective sur la silice). De plus, l'analyse du chrome se trouve compliquée par l'existence de 2 états d'oxydation (III et VI) qui sont, selon les auteurs, dans des proportions très variables dans l'eau de mer et qui confèrent au chrome des propriétés différentes : alors que le chrome (III) est un élément trace essentiel intervenant dans le métabolisme des lipides et des protéines, le chrome (VI) présente une grande toxicité pour la vie aquatique. Il apparaît donc plus important pour le chrome de déterminer sa spéciation plutôt que sa concentration totale.

Deux techniques de dosage du chrome ont été utilisées :

- La première s'appuie sur le principe d'une préconcentration par coprécipitation avec l'hydroxyde de gallium. Inspirée des travaux de Agaki et al. (1985), cette méthode a été perfectionnée au laboratoire par Courcot (1995). Nous avons été amenés à la modifier légèrement au niveau de la phase finale de l'analyse. Cette méthode permet de déterminer directement le chrome (III), le chrome (VI) pouvant être connu indirectement par la différence entre le chrome total (obtenu après réduction du Cr(VI)) et le chrome (III).

- La seconde s'appuie sur le principe d'une analyse directe in situ du Cr(VI) par voltamétrie. Inspirée par les travaux de Boussemart et Van Den Berg (1991), elle a été mise au point pour la première fois au laboratoire. A la différence de la méthode précédente, elle permet la détermination directe du chrome (VI), le chrome (III) étant alors connu par différence.

Nous décrivons à présent ces 2 techniques.

1. 3. 1. Dosage par coprécipitation / GFAAS

Dans les protocoles d'analyse précédents, les échantillons d'eau de mer filtrée sont acidifiés (jusqu'à $\text{pH} < 2$ dans le cas de Cu, Cd, Pb, Zn) pour éviter l'adsorption des cations métalliques sur les parois des flacons en Nalgène. Il ne peut en être de même si l'échantillon est destiné au dosage de l'une des formes du chrome puisque toute variation du pH va déplacer l'équilibre $\text{Cr(III)} \leftrightarrow \text{Cr(VI)}$. L'étude de la spéciation du chrome nécessite donc la mise en œuvre d'une procédure analytique qui soit la plus rapide possible afin d'éviter d'une part l'adsorption du chrome sur les parois au pH de l'eau de mer (notamment celle du Cr(III), Boussebart et al. ,1992) et d'autre part une évolution prévisible de cet équilibre puisque l'échantillon a été extrait de son milieu naturel.

Le piégeage du chrome est donc réalisé sur le bateau. Dès le filtrat recueilli, on ajoute 500 μl d'une solution de gallium et le pH est augmenté jusqu'à 9,5 par addition de soude concentrée. L'hydroxyde de gallium précipite alors et adsorbe rapidement le chrome (III) présent dans la solution. La coprécipitation est sélective, le chrome (VI) n'étant pas adsorbé (Courcot, 1995). Un essai similaire est réalisé dans un 2^{ème} flacon où a été introduit, sitôt l'échantillon de mer prélevé, du chlorure d'hydroxylamine pour réduire le chrome (VI) présent à l'état de Cr(III) en milieu acide ; ce flacon sert donc à la détermination du chrome total. Les précipités sont ensuite récupérés au laboratoire après centrifugation (30 minutes à 3400 tours. min^{-1}), et dissous avec quelques ml de HNO_3 suprapur.

Le protocole de préconcentration des deux formes de chrome dissous est présenté dans le tableau II. 5.

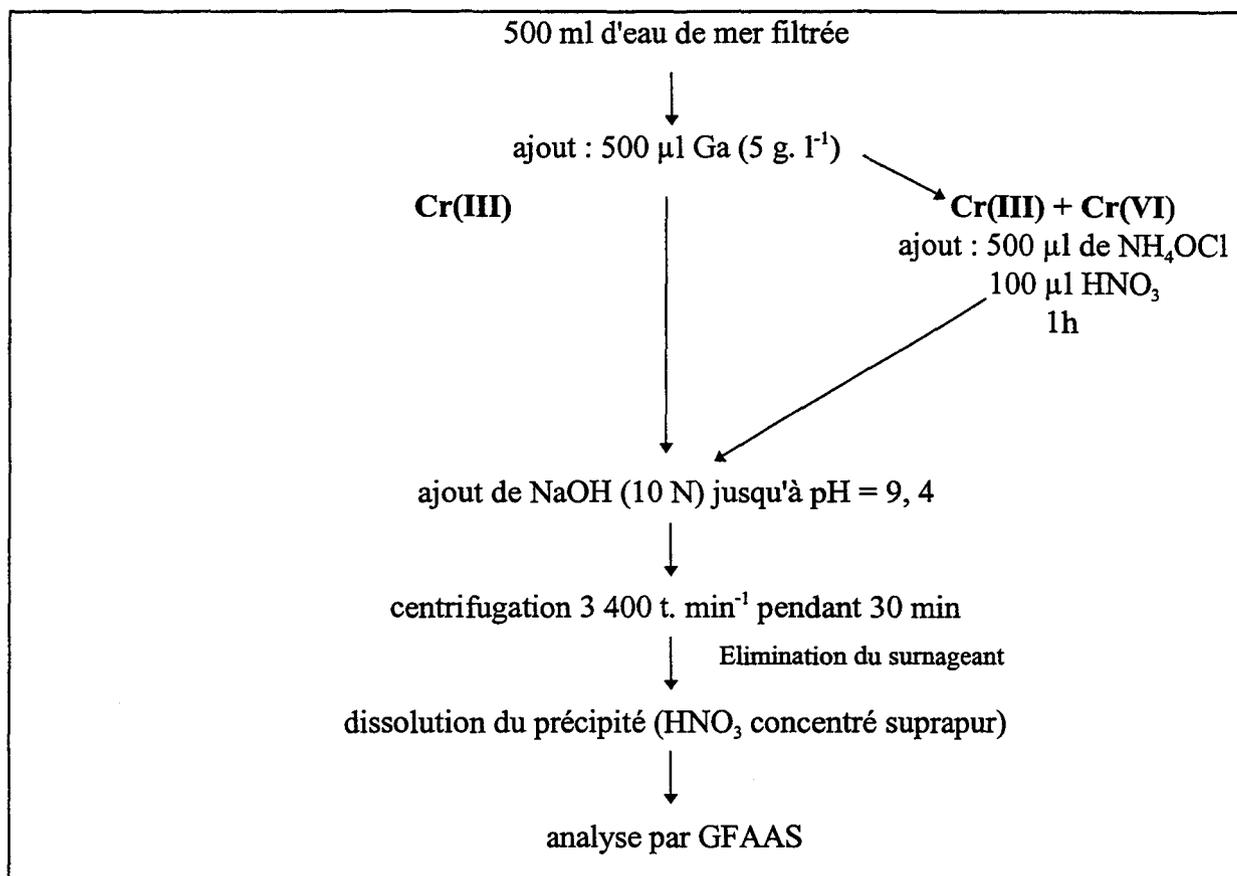


Tableau II. 5 : Protocole de préconcentration du Cr(III) et Cr(VI) dissous.

Les solutions recueillies correspondent à un facteur de préconcentration voisin de 100. Le dosage du chrome est réalisé ensuite par absorption atomique : toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Varian, modèle 400, muni d'un système de correction de bruit de fond à effet Zeeman. Il est équipé d'un atomiseur électrothermique (type GTA-96), d'un passeur automatique d'échantillons et est piloté par micro-ordinateur. Dans tous nos essais, l'absorbance a été mesurée en mode aire de pic.

Une mise au point des paramètres instrumentaux avait été faite au laboratoire par Courcot (1995). L'auteur avait en particulier observé une mauvaise résolution et une faible reproductibilité du signal d'absorbance. Ceci l'avait conduit à utiliser un modificateur de matrice ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$) et à employer la méthode des ajouts dosés pour prendre en compte l'atténuation de l'absorbance due à la présence du modificateur de matrice. Elle avait été également amenée à tantaliser les fours de graphite pour accroître leur durée de vie, et ce au prix d'une baisse supplémentaire de sensibilité.

Les concentrations de chrome attendues pour les eaux de la Manche étant plus faibles que celles trouvées par Courcot (1995) pour des échantillons prélevés dans une zone côtière contaminée, sa procédure opératoire apparaissait peu adaptée à notre problématique. Nous avons eu la chance à l'époque d'expérimenter des nouveaux fours à recouvrement pyrolytique avec plate-forme incorporée, c'est-à-dire solidaire du four. Il s'agissait de plusieurs prototypes qui nous ont été fournis par M. Hoenig. Ces fours se sont révélés être beaucoup plus performants que ceux utilisés auparavant au laboratoire. Le tableau II. 6 met en évidence un gain de sensibilité d'un facteur 6 par rapport au four tantalisé et d'un facteur 2 par rapport au four équipé d'une plate-forme indépendante, obtenu sur une même solution de 10 ppb en Cr en présence de gallium.

Type de fours	Pic d'absorbance (U. A)
tantalisé	0,030 ± 0,002
plate-forme ajoutée	0,104 ± 0,004
plate-forme incorporée	0,200 ± 0,005

Tableau II. 6 : Effet du type de four sur le pic d'absorbance d'un standard de Cr (10 ppb) préparé dans une matrice de gallium.

L'utilisation de ce nouveau four a entraîné la simplification du protocole de l'analyse par GFAAS et la modification du programme électrothermique. Le signal d'absorbance étant reproductible, le modificateur a été supprimé. L'influence de la matrice de gallium reste cependant évidente : on observe dans le tableau II. 7 une atténuation du signal proche de 30 % quand on compare les absorbances obtenues pour des standards préparés dans l'eau milli-Q avec et sans matrice de gallium.

Standard (ppb)	Absorbance eau (U. A)	Absorbance Gallium (U. A)
10	0,305 ± 0,008	0,215 ± 0,010
20	0,600 ± 0,010	0,440 ± 0,009
30	0,880 ± 0,008	0,638 ± 0,005

Tableau II. 7 : Comparaison des absorbances de standards de Cr réalisés dans une matrice d'eau Milli-Q et dans une matrice de gallium.

Il est donc nécessaire de préparer avant chaque dosage les standards en présence de gallium : une double coprécipitation est réalisée à partir d'un échantillon d'eau de mer. La première est destinée à éliminer le chrome éventuellement présent ; la seconde est réalisée sur le surnageant en utilisant toujours la même quantité de gallium ; le précipité est récupéré, dissous dans des conditions identiques à celles des échantillons ($\# 200 \mu\text{l}$ d' HNO_3) et la solution obtenue est ensuite fractionnée pour constituer les différents standards nécessaires à l'analyse après addition des quantités de chrome adéquates.

Le nouveau programme électrothermique ainsi que les paramètres de fonctionnement sont résumés dans le tableau II. 8. Nous avons recherché les températures de pyrolyse et d'atomisation optimales conduisant à un signal d'absorbance maximum. Nous avons utilisé, comme Courcot (1995), une étape supplémentaire dite du "cool-down" dans la programmation thermique du four : elle consiste à refroidir rapidement le four après la pyrolyse, puis à le porter en un minimum de temps à la température d'atomisation. Cette étape, utilisée pour le dosage des analytes réfractaires (Hoenig et al. ,1986) a pour but d'augmenter l'efficacité de l'atomisation et la sensibilité. Notons enfin que le flux d'argon (3 l. min^{-1}) est arrêté pendant les étapes de cool-down et d'atomisation dans le souci d'accroître le temps de résidence des atomes dans le trajet optique et donc d'augmenter la sensibilité.

L'analyse par GFAAS a été testée sur une eau de mer, épurée dans un premier temps de son chrome par réduction avec le chlorure d'hydroxylamine et coprécipitation avec $\text{Ga}(\text{OH})_3$, puis dopée avec une quantité connue de chrome (III). Trois essais ont été faits à partir de la même eau initiale : les résultats obtenus (15,9 nM ; 14,3 nM ; 16,0 nM) donnent un coefficient de variation de 9 % mais ne permettent pas de mettre en évidence une différence significative au seuil de 95 % avec le résultat attendu (15 nM). Par ailleurs, la détection limite, estimée correspondre à une absorbance minimum de 0,0044 U. A est de $0,22 \mu\text{g. l}^{-1}$ (4,2 nM) au niveau de l'analyse, c'est-à-dire proche de 0,04 nM dans l'eau de mer puisque le facteur de préconcentration généralement observé est de l'ordre de 100. Elle était initialement au laboratoire de 0,4 nM.

Lampe à cathode creuse : HCl $\lambda = 357,9$ nm $I = 7$ mA largeur de fente = 0,5 nm			
Type de four : pyrolytique avec plate-forme incorporée			
Injection à 120°C		vitesse d'injection : 1 μl. s⁻¹	flux d'argon : 3. l min⁻¹
Etape	Température (°C)	Temps (s)	Flux d'Ar (l. min⁻¹)
Séchage	120	10	3
	120	10	3
Pyrolyse	1800	30	3
	1800	5	3
Cool-down	100	10	3
	100	2	0
Atomisation	2700	1, 4	0
	2700	4	0
Nettoyage	2800	1	3
	2800	3	3

Tableau II. 8 : Paramètres de fonctionnement et programme électrothermique pour l'analyse du Cr dissous par GFAAS après coprécipitation avec Ga(OH)₃.

1. 3. 2. Dosage par voie électrochimique

Deux raisons nous ont conduits à mettre au point une autre technique de dosage du Cr(III) et du Cr(VI) :

- La première résulte des résultats obtenus avec les campagnes Fluxmanche II : l'analyse des résultats, comme nous le verrons plus loin, laisse croire à une probable interaction entre le chrome dissous et les acides humiques et / ou le matériel biogénique. Pour le vérifier, il nous fallait suivre dans le temps l'évolution en laboratoire des concentrations de Cr(III) et Cr(VI) en présence de ces composés. Or, le dosage des 2 formes de chrome par coprécipitation requiert 1 litre d'échantillon (2 fois 500 ml) pour une seule détermination. Cela nous conduisait à utiliser un volume important pour mener à bien l'expérience, ce qui contribuait à alourdir considérablement la méthodologie.

- La seconde raison, plus rédhibitoire, est que les fours prototypes fournis avaient été tous utilisés pour les analyses par GFAAS des échantillons Fluxmanche II et que de nouveaux fours n'étaient pas encore commercialisés. Les mesures de faibles concentrations de Cr(III) par GFAAS n'étaient donc plus possible.

Il nous fallait donc une méthode fiable nécessitant avant tout de faibles volumes d'échantillonnage. De plus, appelée à être utilisée pour la spéciation du chrome sur les navires océanographiques, sa mise en œuvre devait être la plus rapide possible une fois le prélèvement fait pour que les résultats soient représentatifs de la répartition réelle des différentes espèces du chrome dans le milieu naturel. Compte tenu de notre savoir-faire et du matériel nouvellement acquis par le laboratoire, nous avons choisi la méthode proposée par Boussebart et al. (1992) et basée sur le principe de la voltamétrie à redissolution cathodique.

a. Principe

La technique voltamétrique utilisée est connue sous le sigle de SWCSV (Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry). Elle s'est développée à partir de 1985 avec la banalisation des microprocesseurs qui facilitaient la gestion séquentielle de la mesure du courant et du balayage de potentiel avec des impulsions de forme variée. L'impulsion utilisée ici est dite de tension carrée (square wave) ; elle est de grande amplitude (généralement de l'ordre de 50 mV) et progresse par échelon. Le balayage de potentiel imposé à la goutte de mercure (HDME = Hanging Drop Mercury Electrode) est suivi de processus beaucoup plus rapides qu'en polarographie impulsionnelle différentielle classique (au moins 100 fois plus), conférant à cette technique une sensibilité 5 à 6 fois supérieure (Osteryoung J. G. et Osteryoung R. A. , 1985). Le courant net mesuré est la différence de ceux relevés avant et après impulsion, ce qui permet de s'affranchir du bruit de fond. La réponse en intensité à la variation de potentiel se fait sous forme de pic.

Le processus électrochimique va utiliser la propriété qu'ont certains ligands organiques, facilement adsorbables sur le mercure, de former des complexes stables avec des ions métalliques. Dans le cas du chrome, différents ligands ont été proposés : des acides aminopolycarboxyliques (Golimowski et al. , 1985) ; la diméthylglyoxime (Ginzburg et Salikdzhanova, 1987 ; le cupferron (Wang et al. , 1992). Nous avons repris pour notre part le complexant adopté par Boussebart : l'acide diéthylènetriaminepentaacétique que nous écrirons par la suite DTPA. L'analyse électrochimique se déroulera en 2 étapes essentielles :

- Dans un premier temps, après avoir désoxygéné la solution, *on impose à la goutte de mercure pendant un temps déterminé (temps de dépôt) un potentiel fixe (potentiel de dépôt) inférieur au potentiel normal du couple Cr(III)/Cr(VI)*. Le chrome (VI) dissous se trouve donc réduit sous forme de chrome (III) qui est immédiatement complexé par le DTPA adsorbé : la préconcentration ainsi réalisée sur l'électrode de mercure est proportionnelle à la concentration de Cr(VI) en solution et dépend du temps de dépôt. Notons ici que le chrome (III) dissous qui serait éventuellement initialement présent dans la solution ne va pas interférer, le complexe qu'il forme avec le DTPA devenant rapidement électroinactif. Nous reviendrons sur ce point lors de la mise au point du dosage.

- La deuxième étape consiste, *après une période de repos, à réaliser un balayage cathodique avec des impulsions de tension carrée*. Le pic correspondant à la réduction du complexe chrome(III),DTPA en Cr(II) apparaît à -1,2 V et le courant de réduction est mesuré. Afin d'augmenter ce courant et donc la sensibilité de la méthode, des ions nitrates ont été initialement introduits.

b. Mise au point des paramètres analytiques

De nombreux paramètres analytiques ont dû être optimisés : la concentration de complexant, celle des ions nitrates, le pH, le potentiel et le temps de dépôt, la fréquence des

impulsions. Tous ces essais préliminaires ont été réalisés avec une eau de mer prélevée à Fort-Mahon plage, filtrée et dopée en chrome (VI) (8 nM Cr(VI) à partir de K_2CrO_4 suprapur).

Le polarographe utilisé est du type Autolab équipé du module IME 663 et d'une électrode HMDE (modèle Metrohm) et géré par microprocesseur. La taille de la goutte est de $0,52 \text{ mm}^2$. La cellule est en verre : avant toute analyse, elle est laissée 2 heures en contact avec de l'eau Milli-Q très faiblement acidifiée avec HNO_3 distillé, puis rincée un très grand nombre de fois avec de l'eau Milli-Q. Elle est équipée d'un conduit pour permettre un barbotage d'azote (qualité U) destiné à éliminer l'oxygène dissous et d'un agitateur. Au côté de l'électrode de travail sont introduits une électrode auxiliaire en carbone vitreux et une électrode de référence (Ag/AgCl/KCl 3M). Le volume d'échantillon traité est d'environ 25 ml.

Influence de la concentration en DTPA

A partir d'une solution mère de DTPA 0,25 M différents ajouts ont été effectués pour faire évoluer progressivement la concentration de DTPA dans la cellule de 1 mM à 5 mM. On observe (figure II. 1) que l'intensité du pic de réduction du chrome augmente jusqu'à une concentration de 3 mM en DTPA pour diminuer ensuite. Bien que la concentration en complexant soit largement supérieure à celle du Cr(VI), cette réaction de complexation est en compétition avec d'autres, le DTPA complexant également les ions majeurs présents dans l'eau de mer - en particulier Ca^{++} et Mg^{++} . L'augmentation observée dans un premier temps pour le pic de réduction doit donc correspondre à une disponibilité de plus en plus grande du complexant pour le chrome. La diminution du pic pour des concentrations élevées en DTPA pourrait elle être attribuée à la formation de complexes d'ordre supérieur du type $Cr(III),(DTPA)_n$.

Nous avons adopté pour la suite de notre travail une concentration de 3 mM en complexant, valeur proche de 2,5 mM proposée par Boussebart et al. (1992) ou de 1,25 mM trouvée par Magalhaes de Souza et al. (1997).

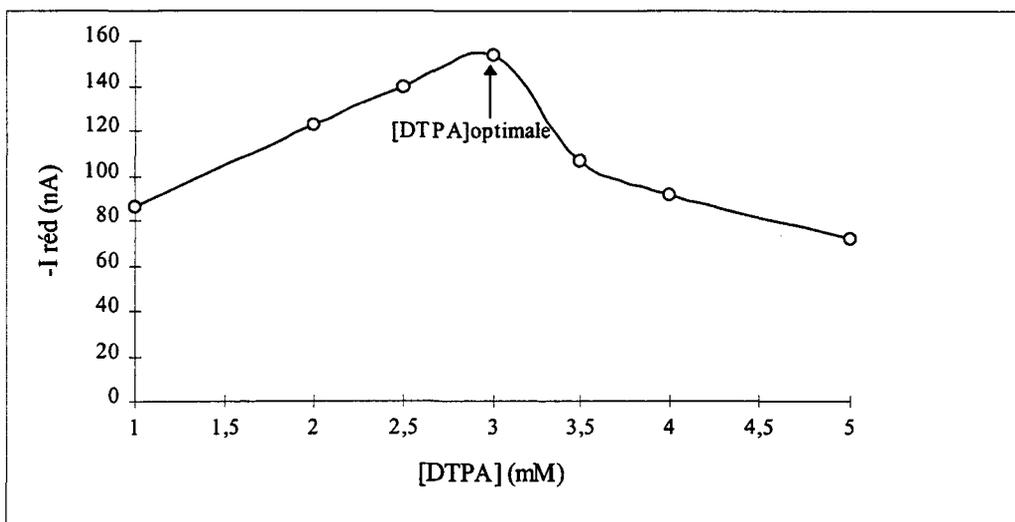


Figure II. 1 : Influence de la concentration en complexant sur l'intensité de réduction.

Influence du pH

On fait varier le pH de la solution en introduisant progressivement un tampon acétate de sodium 2M - acide chlorhydrique M. Il apparaît que la détermination du chrome est très sensible à la valeur du pH, la valeur du courant de réduction diminuant d'un facteur 3 entre pH = 5,1 et pH = 4,8 (figure II. 2). L'étude de la spéciation du DTPA dans l'eau de mer en fonction du pH montre (figure II. 3) que l'espèce H_2Y est la forme prédominante à pH = 5,1 suggérant que le complexe existant sur la goutte de mercure est $H_2Y, Cr(III)$.

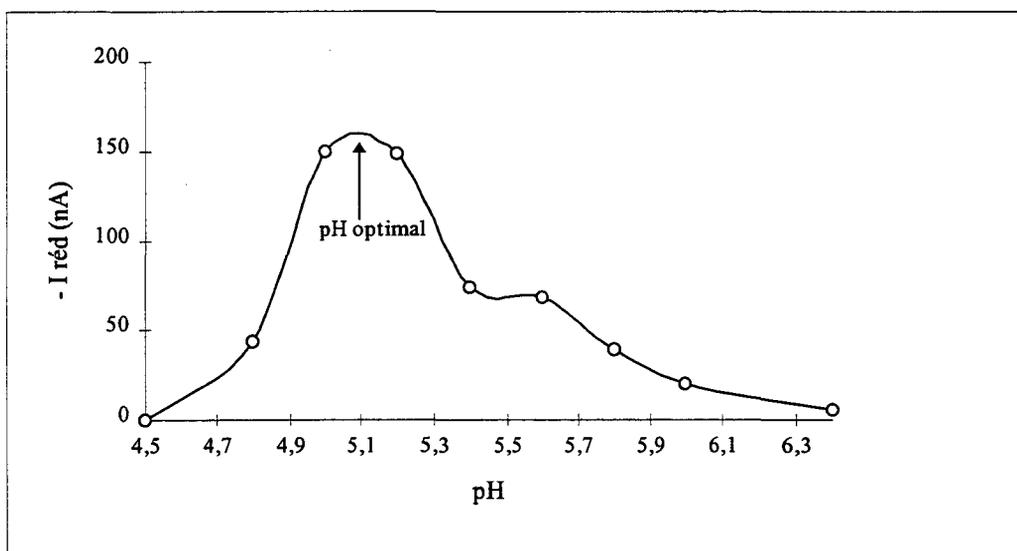


Figure II. 2 : Influence du pH sur l'intensité de réduction.

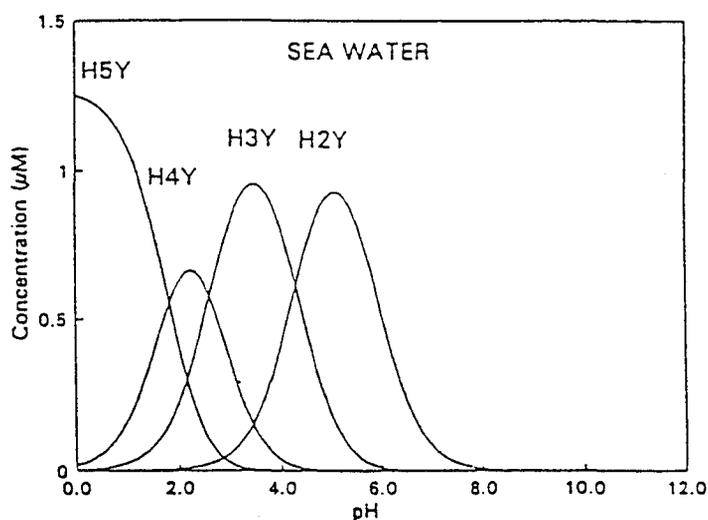


Figure II. 3 : Spéciation de DTPA dans l'eau de mer (Boussebart et al. , 1994).

Nous avons adopté par la suite un pH aussi proche que possible de 5,1 pour le dosage du chrome dans l'eau de mer.

Influence du potentiel de dépôt

L'adsorption du complexe Cr(III),DTPA sur la goutte de mercure dépend considérablement du potentiel de dépôt (figure II. 4). Elle est très faible à des potentiels supérieurs à - 0,6 volt, ce qui laisse supposer que le complexe formé a une charge positive puisque la charge sur une électrode à goutte de mercure est positive dans des électrolytes contenant des ions chlorures comme l'eau de mer (Heyrovsky et Kuta, 1966). Un potentiel de -1 V a été adopté dans l'ensemble de nos expériences.

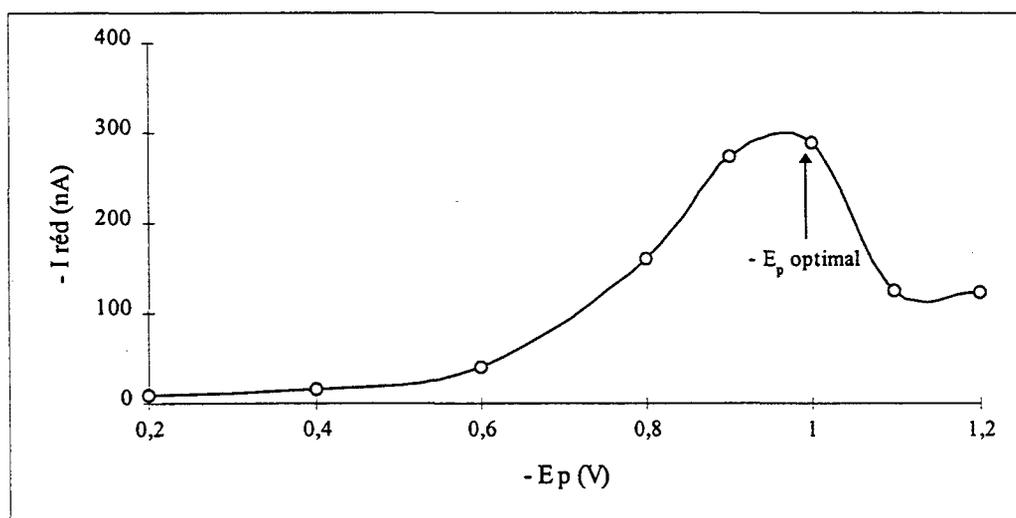


Figure II. 4 : Influence du potentiel de dépôt sur l'intensité de réduction.

Influence des ions nitrates

De nombreux auteurs (Boussemart et Van den Berg, 1991 ; Ghandhour et al. ,1996 ; Magalhaes de Souza et al. , 1997) ont souligné l'importance d'un apport d'ions nitrates pour la mesure du pic de réduction. Nous n'observons d'ailleurs aucun pic si un ajout de nitrate n'a pas été initialement réalisé. Ces ions ont un effet catalytique, provoquant la réoxydation du Cr(II) formé en Cr(III) qui sera réduit de nouveau à la surface de l'électrode (M. Mlakar, communication personnelle). Cet effet se trouve limité par la diffusion de l'oxydant jusqu'à la surface de l'électrode. Afin d'éviter une dilution trop grande de l'analyte et du DTPA, une concentration maximum en nitrates de 0,5 M a été adoptée.

Influence de la fréquence des impulsions

L'effet de la fréquence des impulsions de tension sur l'intensité du courant de réduction a été étudié entre 20 et 180 Hz. Pour la concentration en Cr(VI) choisie (8 nM), la hauteur du pic double quand la fréquence augmente de 20 à 100 Hz (figure II. 5). Par la suite, le signal diminue légèrement. Magalhaes de Souza et al. (1997) font la même observation (le signal est cependant maximum pour eux à une fréquence de 25 Hz) et supposent que la cinétique de la réaction électrochimique limiterait le gain du signal observé. Boussemart et al. (1992) invoquent une faible réversibilité de l'étape de réduction.

La fréquence que nous avons adoptée a été de 100Hz.

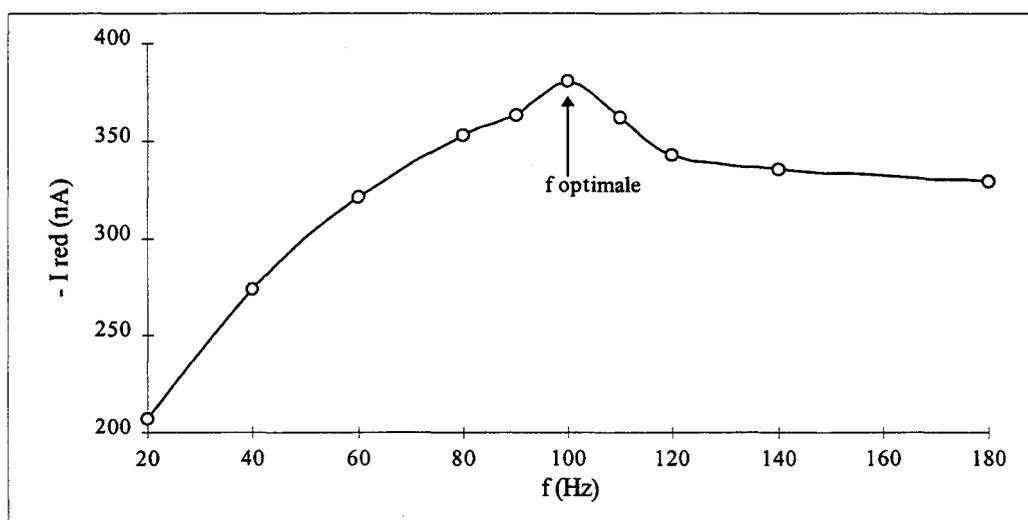


Figure II. 5 : Etude de la fréquence des impulsions.

Influence du temps de dépôt

La linéarité entre l'intensité du pic de réduction et le temps de dépôt a été vérifiée sur des solutions de 2 nM et de 8 nM en chrome (VI) (figure II. 6). Les coefficients de régression linéaire trouvés sont respectivement $r^2 = 0,9992$ et $0,9986$, prouvant qu'à ces concentrations la surface de l'électrode ($0,52 \text{ mm}^2$) n'est pas saturée par les complexes adsorbés. Nous n'avons pas testé la linéarité à des concentrations supérieures puisque les concentrations de Cr dans de l'eau de mer non contaminée restent inférieures à 10 nM.

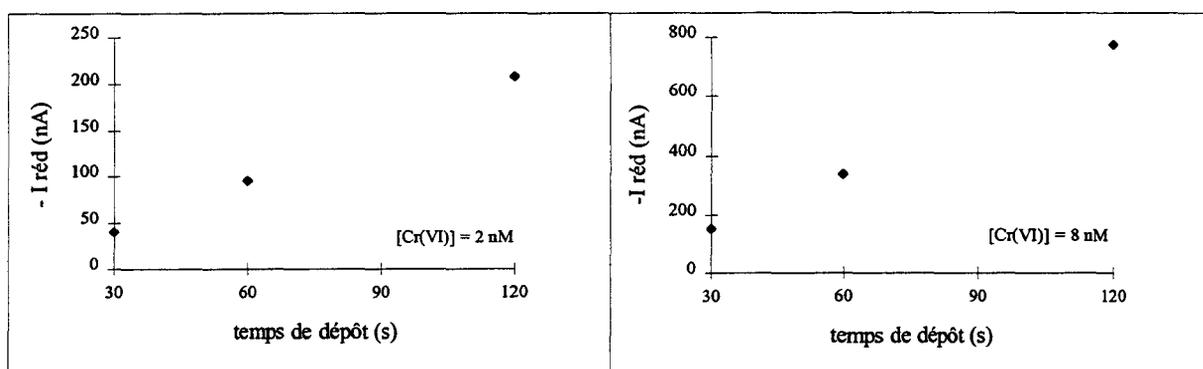


Figure II. 6 : Intensité du courant de réduction en fonction du temps de dépôt.

A une concentration donnée, le temps de dépôt optimal ne doit pas être trop faible pour garder à la mesure une précision suffisante. Trop grand, la linéarité peut ne plus être vérifiée si l'échantillon analysé est susceptible de contenir des composés pouvant s'adsorber de façon compétitive sur la goutte de mercure : Magalhaes de Souza et al. (1997) observent pour un temps de dépôt de 60 secondes des courants de réduction 2 fois plus faibles qu'au bout de 30 secondes et le justifient par la présence de traces de tensio-actifs dans leur échantillon.

Afin de choisir à priori un temps de dépôt, nous avons étudié la répétabilité de l'analyse d'une solution peu concentrée, soit 2 nM. Les mesures ont été refaites 8 fois pour chaque temps de dépôt. Nous avons obtenu :

t = 60 s	I = 63, 4 nA	s = 1, 7 nA	RSD = 2, 6 %
t = 120 s	I = 127, 9 nA	s = 7, 5 nA	RSD = 5, 8 %
t = 240 s	I = 255, 4 nA	s = 14, 4 nA	RSD = 5, 6 %

L'écart-type relatif (RSD = Relative Standard Deviation) apparaît plus faible dans le premier cas, et ce de façon significative au seuil de 5 %. Nous avons donc choisi un temps de 60 secondes, ce qui permettra éventuellement de réaliser un ajout supplémentaire lors du dosage. Mais il est évident qu'on devra accroître ce temps dans le cas d'une concentration particulièrement faible d'analyte.

La sensibilité S de la technique, définie comme étant le rapport intensité mesurée/(concentration de l'analyte \times temps de dépôt), est de $32 \text{ nA} \cdot \text{nM}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ avec l'eau de mer "naturelle" utilisée (eau côtière filtrée). Elle serait supérieure avec de l'eau milli-Q ou même avec de l'eau de mer traitée au rayonnement UV.

La limite de détection pour le temps de dépôt choisi est calculée sur la base d'un signal d'intensité égale à 3 fois l'écart-type sur le blanc. Cette définition généralement admise par les analystes correspond statistiquement au fait qu'on limite le risque de se tromper à 7 % en attribuant un signal au chrome alors qu'il est dû au bruit de fond et inversement (le risque de 5 % qui est aussi très utilisé nécessiterait de prendre 3,28 fois l'écart-type). La détection limite est trouvée ici égale à $0,16 \text{ nM}$. Cette valeur sera sensible à la présence plus ou moins importante de matière organique dissoute. Elle est probablement plus dépendante de la vague de réduction des protons (figure II. 7) que du bruit de fond électronique.

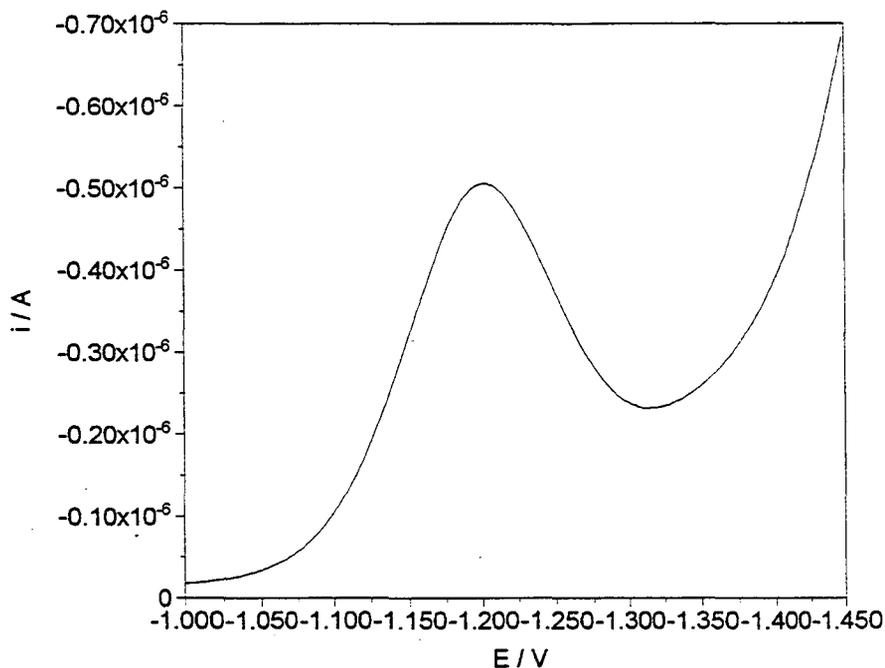


Figure II. 7 : Pic de réduction du Cr(VI) obtenu par SWCSV.

c. Dosage du chrome (VI) par la méthode des ajouts dosés

Le pic de réduction ne semble pas affecté par la présence d'autres cations, au moins aux concentrations où on peut les trouver dans l'eau de mer, comme nous avons pu le vérifier en dosant après dilution et irradiation UV le chrome coprecipité avec d'autres éléments par l'hydroxyde de gallium. On aurait donc pu penser qu'il était possible de s'affranchir de l'effet de matrice et que le dosage du chrome à partir de standards était réalisable. Cependant, deux arguments nous ont amenés à utiliser la méthode des ajouts dosés :

- L'influence du pH, des concentrations de complexant ou de nitrates sur la hauteur du pic qui impliquent que ces paramètres soient parfaitement ajustés d'un échantillon à l'autre.
- La présence éventuelle de matière organique dissoute variable dans chaque échantillon : suivant sa quantité et sa nature, elle va modifier l'état de surface de la goutte et donc modifier la sensibilité de la technique électrochimique.

Nous nous sommes interrogés sur le nombre d'ajouts à faire et sur la gamme de concentrations à balayer pour avoir la meilleure précision sur le résultat final. Si on porte en ordonnées les mesures des signaux (Intensité de réduction) y et en abscisses la concentration x en Cr(VI) dans la cellule correspondant à l'ajout introduit, on sait que la concentration x_0 dans l'échantillon est obtenue à partir de l'intersection de l'axe des abscisses et de la droite $y = f(x)$ obtenue par régression linéaire à partir des différents ajouts. L'écart-type S sur la concentration initiale recherchée est donné par la formule :

$$S = \frac{s_r}{a} \left(\frac{1}{n} + \frac{y_m^2}{a^2 \sum_i (x_i - x_m)^2} \right)^{0.5}$$

où n le nombre de points utilisés pour le calcul de la régression, x_m et y_m les coordonnées du barycentre, s_r l'écart-type des résidus et a le coefficient directeur de la droite, c'est-à-dire la sensibilité de la méthode. Nous avons vérifié par le calcul que, par exemple lors du dosage d'une solution 2 nM de Cr(VI), l'augmentation du temps de dépôt affectait de façon semblable s_r , a et y_m et avait peu donc d'influence sur S . Par contre, sous la racine carrée, le

terme $1/n$ est petit devant l'autre, et ce dernier peut être diminué avec des ajouts plus concentrés. On peut donc conclure :

- qu'il n'est pas utile de multiplier le nombre d'ajouts : 4, voire 3 seront suffisants.
- mais qu'il est préférable d'augmenter le nombre de mesures à chaque ajout pour minimiser l'écart-type des résidus.

Pratiquement, le dernier ajout est effectué pour obtenir un pic environ 3 fois plus grand que le pic initial. Rappelons que le balayage cathodique est réalisé à chaque fois sur une nouvelle goutte, et que la solution est dégazée pendant 1 minute entre chaque ajout. Nous donnons (tableau II. 9) à titre d'exemple 2 dosages réalisés sur 2 eaux de mer différentes dopées avec 2 et 4 nM de Cr(VI) après traitement avec l'hydroxyde de gallium. Chaque analyse a été faite 4 fois. Les écart-types des résidus sont respectivement 2, 97 et 0, 70 nM .

Ajouts	temps dépôt	sensibilité	régression	résultat (nM)
3 de 1 nM	60 s	40,9 nA. nM ⁻¹ min ⁻¹	$y = 40,91 x + 86,51$	$x_0 = 2, 11 \pm 0, 12$
3 de 2 nM	60 s	28,0 nA. nM ⁻¹ min ⁻¹	$y = 27,96 + 108,66$	$x_0 = 3, 88 \pm 0, 04$

Tableau II. 9 : Résultats d'analyses de deux eaux de mer dopées avec 2 et 4 nM.

d. Dosage du chrome (III)

Boussemart et al. (1992) ont montré qu'il n'était pas possible de doser par la même méthode du Cr(III) ajouté à de l'eau de mer, à moins d'opérer extrêmement rapidement ; le complexe formé à l'électrode avec le DTPA n'étant pas stable, contrairement à celui qui se forme à partir de la réduction de Cr(VI). Nous avons nous-mêmes vérifié (figure II. 8) que l'intensité du courant de réduction s'atténuait en quelques minutes (30 minutes), une fois le Cr(III) introduit, pour atteindre la valeur relative à la concentration du Cr(VI). Les auteurs pensent que le complexe formé à partir du Cr(III) présent (ou introduit) dans l'échantillon n'aurait pas la même constitution que l'autre et deviendrait électroinactif .

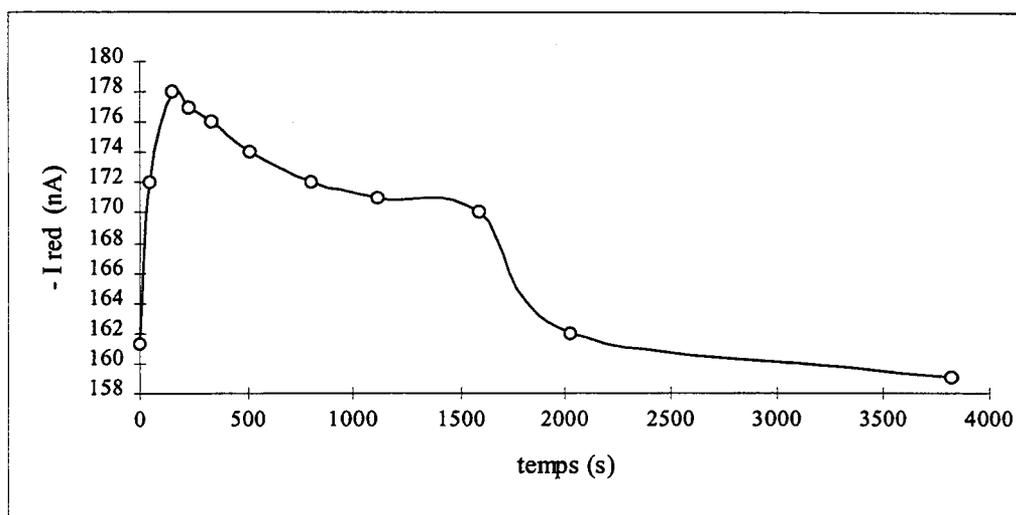


Figure II. 8 : Pic de réduction dû au Cr(VI) (5 nM) (à $t = 0$) + Cr(III) ajouté (10 nM) en fonction du temps.

Il nous fallait donc dans un premier temps oxyder le chrome (III) en chrome (VI), puis doser le chrome (VI) pour connaître le chrome (III) initial. Au cas où l'échantillon contiendrait au départ du Cr(VI), la différence entre le Cr(VI) total et le Cr(VI) initial permet d'accéder à la concentration de Cr(III).

Deux méthodes d'oxydation sont connues : l'échantillon est soumis soit à une irradiation UV, soit à un traitement chimique par H_2O_2 , les deux étant parfois combinés (Pettine et Millero, 1990). Nous avons d'abord testé l'action du rayonnement UV (puissance 45 watts). Le tube en quartz contenant l'échantillon n'est qu'à moitié rempli, il tourne continuellement autour de son axe pour que l'oxydation se fasse sur le film déposé sur la paroi et pour qu'elle soit donc plus efficace. Plusieurs temps d'irradiation ont été essayés (tableau II. 10). Il apparaît que 24 heures d'exposition sont nécessaires pour assurer la conversion du Cr(III) en Cr(VI).

Durée d'irradiation UV (h)	[Cr(III)] (nM)
6	$2,30 \pm 0,09$
15	$2,50 \pm 0,08$
24	$3,16 \pm 0,13$
66	$3,10 \pm 0,10$

Tableau II. 10 : Evolution de la concentration en Cr(III) en fonction du temps d'irradiation (concentration initiale = 3 nM).

D'autres essais ont été tentés pour réduire ce temps d'oxydation en introduisant H_2O_2 . Nous avons obtenu vers $-1,1V$ des pics très larges qui masquent complètement le pic relatif au chrome, et ceci même pour des concentrations en H_2O_2 inférieures à 0,05 %. Il semble donc que le moyen le plus commode pour réduire le temps d'irradiation soit d'utiliser une lampe plus puissante.

La validité du dosage du Cr(III) par SWCSV a été vérifiée avec le dosage d'une eau de mer certifiée (NASS-3, National Research Council Canada, NRCC). Cette eau est acidifiée par de l'acide nitrique, de sorte que le chrome doit s'y trouver essentiellement sous la forme Cr(III). Nous avons trouvé $3,29 \pm 0,13$ nM, alors que la valeur certifiée est $3,37 \pm 0,19$ nM. Notons que, lors du balayage cathodique, nous n'avons eu aucun problème d'interférences dues à la présence de nitrites qui auraient été générés par l'action des UV sur l'ion NO_3^- .

Le protocole du dosage des deux formes du chrome par SWCSV est précisé ci-dessous (tableau II. 11).

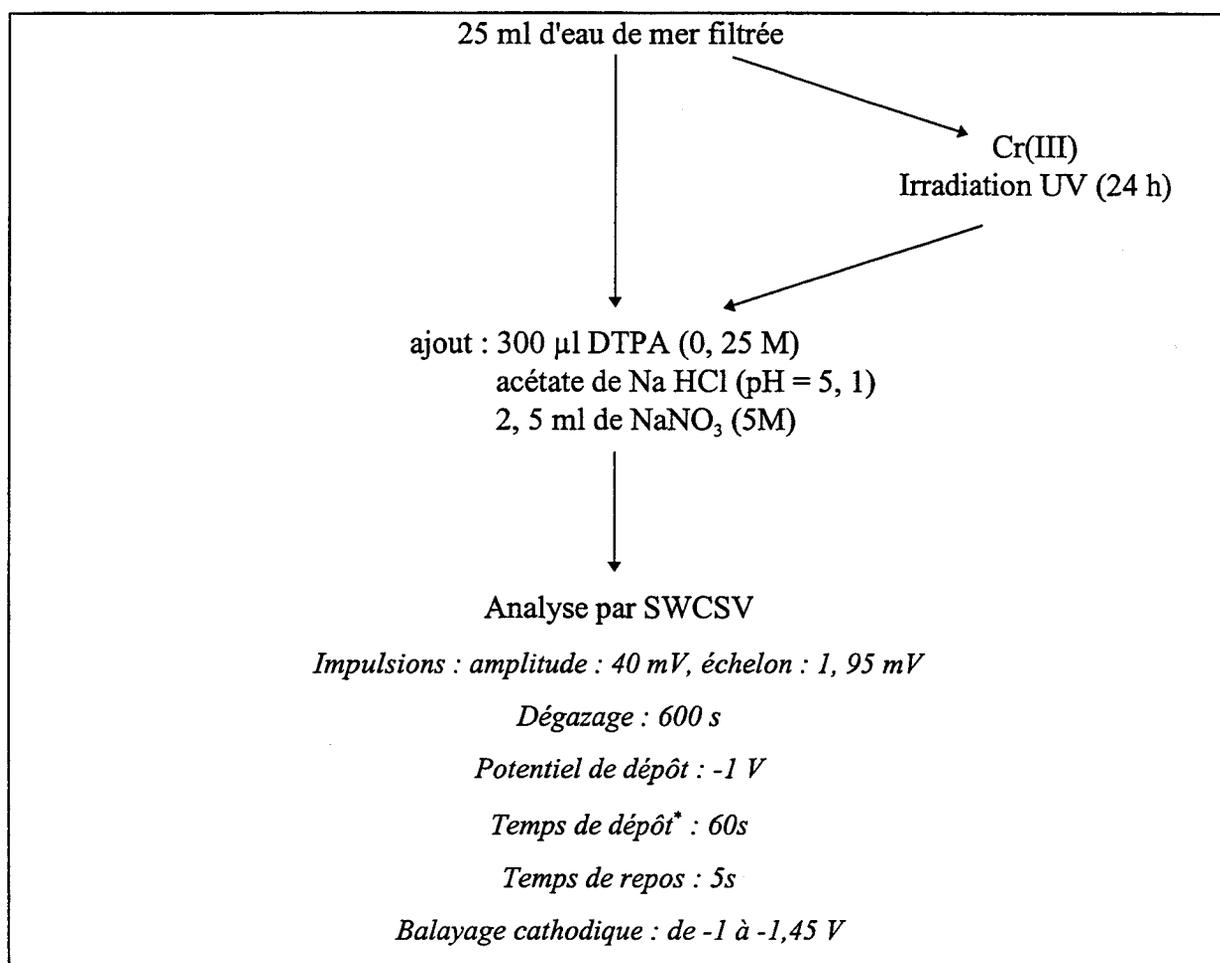


Tableau II. 11 : Protocole d'analyse des deux formes de chrome par SWCSV (* ce temps dépend des concentrations).

1. 3. 3. Comparaison des deux méthodes de dosage du chrome

Les deux méthodes - coprécipitation / GFAAS et SWCSV - ont pu être comparées sur une eau de mer côtière prélevée à Boulogne sur Mer. Les résultats sont donnés dans le tableau II. 12.

Technique	[Cr(III)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)	[Cr total] (nM)
Coprécipitation / GFAAS	0, 80 ± 0, 04	2, 54 ± 0, 19	3, 34 ± 0, 18
SWCSV	0, 71 ± 0, 17	2, 65 ± 0, 16	3, 36 ± 0, 06

Tableau II. 12 : Comparaison des concentrations en Cr(III), Cr(VI) et Cr total pour une même eau de mer dosée par les deux méthodes analytiques.

Les résultats étant tout à fait en accord, on peut s'interroger sur les mérites respectifs de chacune de ces techniques : précision, facilité de mise en œuvre, respect de la spéciation du chrome dans le milieu naturel.

Il est clair que les résultats d'analyse représenteront d'autant mieux la répartition réelle des espèces que l'échantillon sera analysé rapidement et que l'analyse pourra être faite sans modification de la matrice, notamment au niveau du pH : il est connu par exemple qu'un passage en milieu acide - réalisé pour éviter l'adsorption du Cr(III) sur les parois - favorise la réduction du Cr(VI) par la matière organique dissoute présente dans le milieu, même si l'échantillon a été stocké à froid. Dans les deux méthodes décrites, l'écueil du stockage est évité puisqu'il est possible, immédiatement sur le bateau, d'isoler le Cr(III) par coprécipitation ou de doser le Cr(VI) par voie électrochimique. Par contre, dans les deux cas, la matrice se trouve légèrement altérée puisque le pH de l'eau de mer doit être amené à 9,6 (coprécipitation) ou à 5,1(SWCSV) : on peut cependant observer que ces glissements de pH n'affectent pas ici la spéciation du chrome de l'eau de mer analysée puisque les résultats concordent.

La nouvelle méthode de dosage présente des avantages certains : elle nécessite un faible volume d'échantillonnage (25 ml au lieu de 500 ml) ; elle permet d'éviter la phase finale de l'analyse par GFAAS qui est toujours une étape délicate par suite de la présence de la matrice de gallium et elle permet d'abaisser la limite de détection (0,16 nM au lieu de 0,40 nM avec des fours tantalisés). Enfin, la répétabilité des mesures est meilleure (de l'ordre de 5 % par SWCSV et 8 % par coprécipitation / GFAAS), ce qui conduit à une plus grande précision, de plus, la détermination du Cr(VI) est plus fiable par voie électrochimique puisqu'elle se fait directement contrairement à l'autre méthode qui nécessite 2 dosages ($\text{Cr(VI)} = \text{Cr(total)} - \text{Cr(III)}$).

Elle a cependant deux inconvénients : le premier est que, contrairement à la coprécipitation, la détermination du chrome (III) est faite ici à partir de la différence entre le chrome total et le chrome (VI). La précision en sera d'autant plus affectée que les concentrations du Cr(III) sont généralement 5 à 20 fois plus faibles que celles du Cr(VI). Le deuxième inconvénient est lié à la présence de la matière organique dissoute qui diminue la sensibilité de la méthode ; on peut donc craindre que le dosage ne puisse plus se faire directement pour des eaux chargées (eaux côtières, estuaire). Il est alors nécessaire de soumettre l'échantillon 24 heures au rayonnement UV, ce qui allonge considérablement le temps d'analyse et rend caduque la spéciation puisque le Cr(III) est alors oxydé.

Il serait donc judicieux de coupler les deux méthodes en procédant d'abord à la séparation du chrome (III) par coprécipitation puis au dosage par SWCSV (après irradiation UV pour Cr(III)). Des essais vont être entrepris dans ce sens au laboratoire sur des solutions de cultures de diatomées.

2. ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE

La phase solide correspond à la matière en suspension (MES) collectée sur des filtres de porosité 0,45 μm immédiatement après l'échantillonnage sur le bateau, les filtres étant ensuite stockés dans des boîtes de Pétri à - 20°C jusqu'à l'analyse en laboratoire.

Les diverses méthodes de spéciation des métaux dans les solides (MES, sédiments) ont été décrites par Ouddane (1990). Des techniques élaborées basées sur des extractions séquentielles ont été mises au point (Tessier et al. , 1979 ; Meguellati, 1982 ; Kersten et Forstner, 1985) pour différencier les formes métalliques ; le principe est basé sur l'hypothèse d'une sélectivité quasi parfaite des réactifs employés, un réactif attaquant une phase sans atteindre les autres. Le nombre des phases ainsi étudiées varie selon les auteurs ; généralement, il est de cinq :

- la phase échangeable qui concerne les éléments les plus disponibles pour le milieu,
- la phase carbonatée,
- les phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse qui constituent d'excellents pièges pour les métaux lourds (Johnson,1986),
- la phase organique résultant généralement des propriétés chélatantes des acides humiques et fulviques,
- la phase résiduelle constituée d'argiles ou de minéraux cristallins particulièrement stables ayant résisté à toutes les extractions précédentes.

Dans notre cas, le choix d'une technique de spéciation des métaux était restreint compte tenu que nous ne disposions que de faibles quantités de matière en suspension (inférieures à 80 mg). Or, l'étude des phases échangeables et carbonatées était indispensable : d'une part, ces phases sont facilement influencées par une variation des paramètres physico-chimiques du milieu et elles contribuent donc largement à expliquer le comportement géochimique des métaux ; d'autre part, la phase carbonatée est un des constituants majeurs de la MES en Manche (30 à 50 %, selon Dewez, 1985 ou Clabaut, 1988) et elle se présente donc comme un vecteur important des métaux en traces. Nous avons donc limité à 2 le nombre d'étapes pour l'étude de la spéciation, soit :

- une première extraction douce à l'aide d'une solution d'acide faible pour récupérer la fraction la plus faiblement liée à la matière en suspension. Les métaux extraits par cette première attaque seront notés $[X_{a.a.}]$ (acide acétique phase) par la suite.

- une minéralisation de la fraction restante à l'aide d'un mélange d'acides forts (HF, HCl, HNO₃). Les métaux extraits par cette attaque seront notés [X_r] ("résiduelle phase") dans le reste du manuscrit.

2. 1. EXTRACTION DE LA PHASE BIODISPONIBLE

Le tableau II. 13 regroupe quelques unes des différentes méthodes d'extraction utilisées pour les études de biodisponibilité en milieu marin. Nous avons écarté le choix de l'utilisation d'un acide fort dilué pour l'attaque des carbonates, cette attaque étant susceptible de solubiliser certaines structures minérales argileuses (Forstner, 1979). L'utilisation d'acide acétique est par contre une méthode largement préconisée pour ce type d'études, qu'il s'agisse de matières en suspension ou de sédiments marins (Hirst et Nicholls, 1958 ; Loring et Nota, 1968 ; Skei et Paus, 1979 ; Statham et al. , 1990, 1993 ; Lewis et al. , 1991). Elle est d'ailleurs recommandée dans une publication de l'ICES (International Council for the Exploration of the Sea) (Loring et Rantala, 1990).

Extraction	Phases	Auteurs
HCl	Extraction des métaux faiblement liés : - dans les particules de la Mer du Nord - dans le MESS1	Tappin et al. ,1995 Loring et Rantala, 1992
acide acétique/acétate de sodium	Extraction de la phase carbonatée des métaux : - dans les particules du détroit du Pas de Calais - dans les particules de la Seine	Choisy, 1994 Ouddane, 1990 Skiker, 1998
acide acétique/acétate d'ammonium	Fraction biodisponible en zinc	Luoma et Bryan, 1979
acide acétique 25 %	Extraction des métaux biodisponibles : - dans les sédiments canadiens - dans les particules du détroit du Pas de Calais - dans les particules de la Mer Noire Séparation des métaux lourds dans la phase carbonatée en fraction détritique et non détritique	Loring et Nota, 1968 Statham et al. , 1990, 1993 Lewis et al. , 1991 Hirst et Nicholls, 1958

Tableau II. 13 : Différentes techniques d'extractions des métaux biodisponibles en milieu marin.

Une technique particulièrement efficace consiste à employer le mélange tampon acide acétique-acétate de sodium : Grossman et Millet avaient déjà montré en 1961 que, dans leurs échantillons, ce réactif attaquait sélectivement les carbonates sans toucher au carbone organique et aux composés du fer présents. Cette technique d'extraction est habituellement utilisée au laboratoire (Ouddane, 1990 ; Choisy, 1994). Cependant, la présence d'acétate de sodium s'avère très gênante au stade final de l'analyse par GFAAS : cette matrice nécessite de fortes températures de pyrolyse afin d'être évacuée, ce qui laisse craindre une perte de l'analyte. Quant à l'acétate d'ammonium, il ne permet pas d'atteindre le pH souhaité. Nous nous sommes donc intéressés à l'acide acétique, utilisé seul, comme réactif.

Nous nous sommes d'abord assurés que les extractions (acide acétique 25 % ou acide acétique / acétate de sodium 1M) aboutissaient à des résultats cohérents entre eux. Les deux techniques ont été testées sur deux échantillons différents (MES recueillie au large de Boulogne sur Mer sur deux filtres), chacun des filtres étant divisé en deux parties sensiblement égales pour subir l'une ou l'autre des deux extractions, puis une attaque résiduelle. Le tableau II. 14 indique les concentrations des métaux dans la phase biodisponible pour les deux types d'extraction et les pourcentages qu'elles représentent par rapport aux concentrations totales afin de relativiser d'éventuelles différences.

Comme cela était prévisible, on constate que les deux attaques laissent quasiment intact l'aluminium, élément caractéristique de la phase résiduelle et qu'elles extraient les mêmes quantités des constituants types de la phase carbonatée (Ca, Mg et Sr). De même le plomb, le cuivre et le cadmium semblent peu affectés par le type d'attaque ; par contre des métaux comme Mn, V ou Zn trouvés respectivement dans des proportions de 75, 55 et 42 % dans la phase carbonatée après attaque par une solution molaire acide acétique / acétate de sodium se retrouvent dans la même phase à des concentrations un peu plus importantes (respectivement 80, 64 et 61 %) après attaque à l'acide acétique 25 %. Cette tendance se retrouve avec des éléments présents majoritairement dans la phase résiduelle comme le Fe ou le Cr (on trouve respectivement 3 et 4 % de ces métaux dans la phase biodisponible après attaque par $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, 12 et 10 % après attaque par CH_3COOH 25 %). Il semble donc que l'attaque à l'acide acétique soit légèrement plus forte que celle faite avec la solution tampon et donc un peu moins sélective pour l'attaque de la phase biodisponible.

Elément	Filtre 1				Filtre 2			
	Ac Ac 25%	% total	Ac ac/Ac de Na	% total	Ac Ac 25%	% total	Ac ac/Ac de Na	% total
Al	577 $\mu\text{g. g}^{-1}$	4	294 $\mu\text{g. g}^{-1}$	2	712 $\mu\text{g. g}^{-1}$	4	500 $\mu\text{g. g}^{-1}$	3
Ca	126 mg. g^{-1}	98,5	99 mg. g^{-1}	99	150 mg. g^{-1}	99	140 mg. g^{-1}	99
Fe	1132 $\mu\text{g. g}^{-1}$	12	191 $\mu\text{g. g}^{-1}$	2	1 201 $\mu\text{g. g}^{-1}$	12	340 $\mu\text{g. g}^{-1}$	3,5
Mg	12,3 mg. g^{-1}	98	9,2 mg. g^{-1}	98	8,0 mg. g^{-1}	97,5	5,5 mg. g^{-1}	96
Sr	455 $\mu\text{g. g}^{-1}$	97	328 $\mu\text{g. g}^{-1}$	98	431 $\mu\text{g. g}^{-1}$	97	444 $\mu\text{g. g}^{-1}$	97
Mn	255 $\mu\text{g. g}^{-1}$	81	175 $\mu\text{g. g}^{-1}$	76	286 $\mu\text{g. g}^{-1}$	80	225 $\mu\text{g. g}^{-1}$	74
V	48,6 $\mu\text{g. g}^{-1}$	70	45,1 $\mu\text{g. g}^{-1}$	65	35,2 $\mu\text{g. g}^{-1}$	58	27,2 $\mu\text{g. g}^{-1}$	45
Zn	30 $\mu\text{g. g}^{-1}$	61	16 $\mu\text{g. g}^{-1}$	42	36,5 $\mu\text{g. g}^{-1}$	62	21,2 $\mu\text{g. g}^{-1}$	41
Pb	11,08 $\mu\text{g. g}^{-1}$	65	5,81 $\mu\text{g. g}^{-1}$	63	10,16 $\mu\text{g. g}^{-1}$	63	6,98 $\mu\text{g. g}^{-1}$	60
Cu	2,47 $\mu\text{g. g}^{-1}$	60	0,85 $\mu\text{g. g}^{-1}$	58	2,58 $\mu\text{g. g}^{-1}$	59	0,89 $\mu\text{g. g}^{-1}$	58
Cd	0,48 $\mu\text{g. g}^{-1}$	65	0,21 $\mu\text{g. g}^{-1}$	60	0,41 $\mu\text{g. g}^{-1}$	64	0,31 $\mu\text{g. g}^{-1}$	62
Cr	3,51 $\mu\text{g. g}^{-1}$	10	0,91 $\mu\text{g. g}^{-1}$	4	2,74 $\mu\text{g. g}^{-1}$	9	0,91 $\mu\text{g. g}^{-1}$	3

Tableau II. 14 : Résultats de la phase biodisponible attaquée d'une part par l'acide acétique 25 % et d'autre part par une solution molaire d'acide acétique acétate de sodium et pourcentages par rapport au total.

Ces résultats sont en accord avec les données recueillies dans la littérature : en effet, Loring et Nota (1968) pensent que le traitement à l'acide acétique libère non seulement les métaux présents dans les carbonates mais aussi ceux des composés amorphes de Mn et de Fe aisément solubles ainsi que les métaux attachés faiblement à la matière organique. De même, Landing et Bruland (1987), puis Lewis et Landing (1991) dans une étude sur les particules en suspension en Mer Noire font l'hypothèse que l'attaque à l'acide acétique seul touche à la partie la plus réactive des oxy-hydroxydes de Mn et libèrent les métaux qui y seraient piégés. De plus, il est probable qu'après la destruction rapide de la phase biodisponible, celle, partielle, des oxy-hydroxydes de manganèse et / ou de la phase organique soit plus lente : elle risque donc de donner lieu à des extractions variables en fonction du temps de contact avec le réactif (Statham, 1991).

Malgré cet inconvénient - que nous pensons minimiser grâce à des temps d'attaque identiques pour chaque échantillon analysé - et malgré le fait que l'attaque à l'acide acétique

seul apparaisse un peu moins sélective, nous avons néanmoins choisi ce réactif car la matrice qu'il génère peut être beaucoup plus facilement éliminée que celle due au tampon : l'analyse par GFAAS s'en trouvera donc facilitée et améliorée.

2. 1. 1. Procédure

Le filtre est décongelé sous hotte à flux laminaire pendant une nuit puis immergé dans 9 ml d'acide acétique (Suprapur, Merck) 25 % dans un tube de centrifugation en Téflon. Après vingt quatre heures de mise en contact, les échantillons sont centrifugés (15300 t.min^{-1}); le surnageant est ensuite récupéré dans un godet en polyéthylène alors que le filtre est transféré dans une bombe en Téflon pour l'attaque résiduelle. Le protocole d'attaque (concentration de l'acide, temps de contact) est gardé rigoureusement identique d'un échantillon à l'autre.

2. 1. 2. Analyses

Les analyses sont réalisées par spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif à plasma (ICP-AES) ou d'absorption atomique en four électrothermique avec correction Zeeman (GFAAS) lorsque les concentrations sont trop faibles. L'acquisition récente par le laboratoire d'une torche à plasma axiale (ICP-AES Liberty Series II, VARIAN) nous a permis d'analyser la plupart des métaux par émission atomique. Seuls, le cuivre, le cadmium, le plomb et le chrome ont été analysés par GFAAS. Les programmes électrothermiques seront seulement donnés à la fin de ce paragraphe.

a. GFAAS

Pour les quatre métaux cités ci-dessus, la mise au point du protocole analytique (optimisation du programme électrothermique et des paramètres expérimentaux) a été établie. Seule, l'analyse du plomb sera détaillée ici. Les cas du cadmium, du cuivre et du chrome ont nécessité une étude similaire.

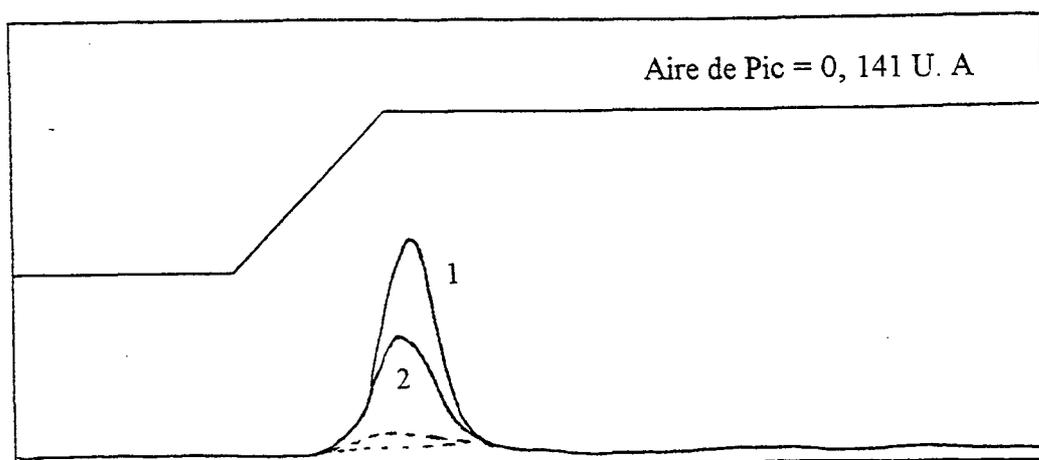
Le plomb est en effet parmi les 4 métaux étudiés celui qui posait problème : si la matrice d'acide acétique est relativement simple à éliminer (une pyrolyse à 1000°C est généralement suffisante), elle devient gênante pour l'analyse d'un métal volatil comme le plomb. Nous nous sommes affranchis de ce problème en utilisant un modificateur et en optimisant les paramètres expérimentaux.

α. Le modificateur

De nombreux auteurs ont testé l'utilisation de modificateurs à base de platine (IV) ou de palladium (II) lorsque l'analyte est volatil (par exemple Weibust et al. (1981) dans le cas du tellure, Yin Fang et al. (1985) dans celui de l'arsenic). Dans le cas particulier du plomb, l'étape de décomposition thermique ne peut excéder 400°C sous peine de perdre l'analyte et beaucoup d'auteurs préconisent l'emploi de palladium à 0,2 % (Beach et al. , 1987 ; Hoenig et al. , 1988) qui incorpore l'analyte dans un composé thermiquement plus stable (oxyde ou alliage) permettant une atomisation plus spécifique du plomb. Cependant, il est apparu que l'efficacité du palladium pouvait être renforcée en le combinant à un ou plusieurs autres modificateurs, l'adjonction de phosphate d'ammonium et celle de nitrate de magnésium apportant une exaltation significative du signal spécifique (Hoenig et al. , 1990).

Pour observer les actions du palladium (0, 25 g. l⁻¹ de Pd(NO₃)₂) et du modificateur mixte (2 g. l⁻¹ de Pd sous forme de Pd(NO₃)₂, 1 g. l⁻¹ de Mg sous forme de Mg(NO₃)₂·6H₂O, 1,2g. l⁻¹ de PO₄³⁻ sous forme de KH₂PO₄), nous avons comparé les pics d'atomisation avec ou sans ajouts de modificateurs ; les profils sont donnés figure II. 9 (1 correspond au profil avec modificateur et 2 à celui sans modificateur).

a)



b)

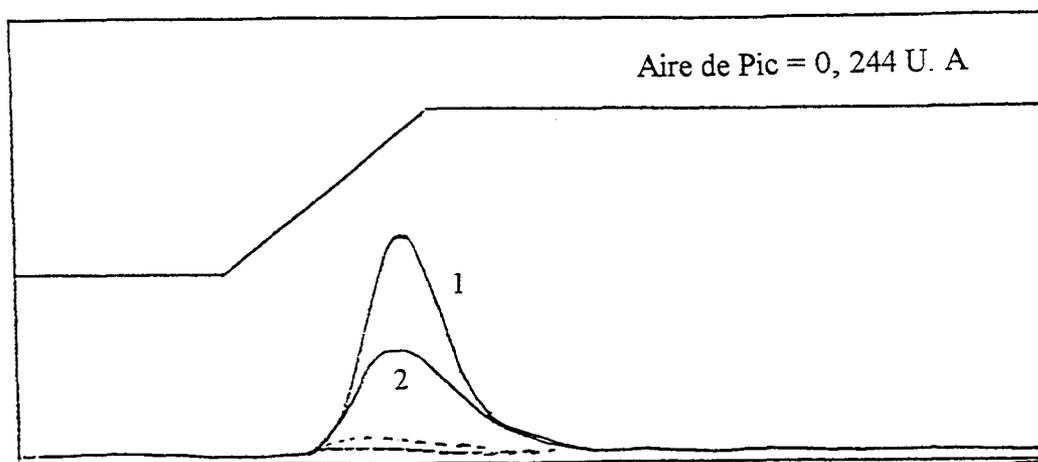


Figure II. 9 : Profil Absorbance-Temps du plomb ($50 \mu\text{g. l}^{-1}$) dans une matrice acétique 25 %.

a) essai avec Pd.

b) essai avec Pd, Mg, PO_4^{3-} .

Nous observons bien que la présence du palladium ou du modificateur mixte provoque une amélioration des signaux et donc de la sensibilité du dosage. La présence du magnésium et des phosphates contribuant à augmenter le signal d'absorbance d'environ 40 %, nous avons utilisé par la suite le modificateur mixte.

Nous avons ensuite recherché la quantité optimale de modificateur à ajouter à l'échantillon. Le tableau II. 15 montre les absorbances mesurées en ajoutant des volumes variables du modificateur mixte à $10 \mu\text{l}$ d'une solution d'acide acétique à 25% (fraction volumique) contenant $50 \mu\text{g. l}^{-1}$ de Pb. On observe que dans un premier temps l'absorbance croît avec la quantité de modificateur ajoutée, pour ensuite décroître en raison de la dilution

progressive de l'analyte. Finalement, un volume de 4 μl de modificateur pour 10 μl d'échantillon sera adopté.

Absorbance (U. A)	Volume modificateur (μl)
0,122	2
0,254	4
0,250	6
0,234	8
0,230	10

Tableau II. 15 : Evolution de l'absorbance d'un standard de 50 $\mu\text{g. l}^{-1}$ en Pb dans une matrice d'acide acétique 25 % en fonction du volume de modificateur ajouté.

β . La Température Optimale de Pyrolyse

La connaissance de cette température est déterminante puisqu'il s'agit, en maintenant l'échantillon à cette température, d'éliminer la matrice d'acide acétique sans perdre l'analyte. La température d'atomisation ayant été fixée à 2400°C, nous avons fait varier la température de pyrolyse de 300°C à 1300°C. Afin d'accroître la sensibilité, la montée en température entre la pyrolyse et l'atomisation est réalisée lors de chaque essai le plus rapidement possible et le flux d'argon interrompu juste avant l'atomisation (tableau II. 16) pour augmenter le temps de résidence des atomes à l'intérieur de tube.

La figure II. 10 représente l'évolution de l'absorbance en fonction de la température. A partir de 1100°C, la courbe s'infléchit signifiant qu'une partie de plus en plus importante de l'analyte est perdue au fur et à mesure que la température augmente. Nous avons donc adopté comme TOP (Température Optimale de Pyrolyse) 1000°C.

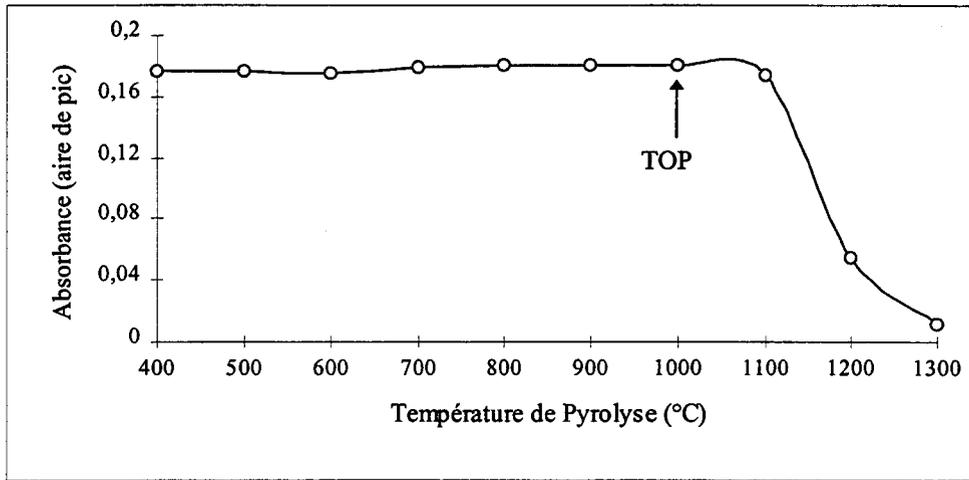


Figure II. 10 : Détermination de la TOP du plomb dans une matrice acétique 25 %.

χ . La Température Optimale d'Atomisation

La température de pyrolyse étant maintenue constante à 1000°C, on suit l'évolution de l'absorbance en fonction de la température d'atomisation. Nous avons choisi 2400°C comme température optimale d'atomisation puisque l'absorbance n'augmente plus à des températures supérieures (figure II. 11) et qu'une élévation de température supplémentaire ne pourrait que diminuer la durée de vie des fours sans apporter de gain de sensibilité.

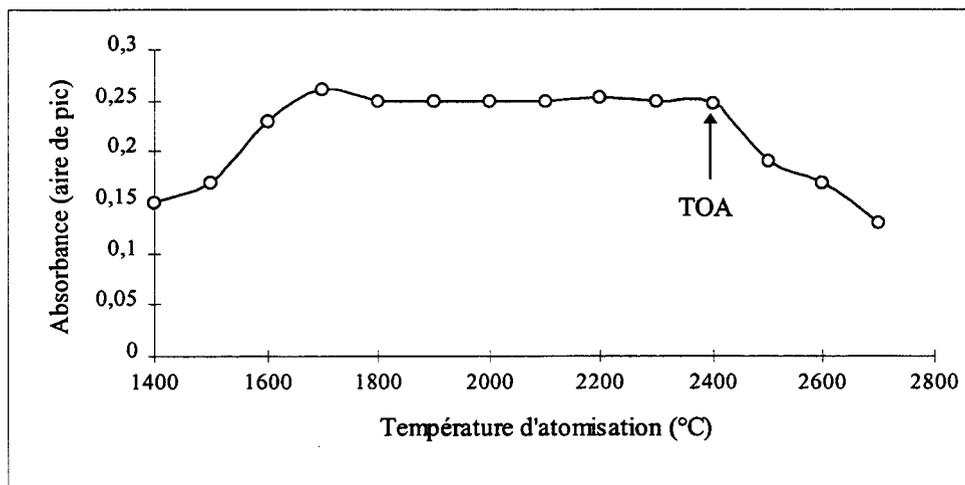


Figure II. 11 : Détermination de la TOA du plomb dans une matrice acide acétique 25 %.

δ. Etalonnage

Afin de déterminer les concentrations métalliques présentes dans des échantillons, il est souvent nécessaire de recréer une matrice identique pour réaliser les standards. Dans le cas présent, ceci devient inutile puisque les droites de calibration effectuées dans l'eau Milli-Q acidifiée (0, 2 % v/v en HNO₃) d'une part et dans l'acide acétique 25 % d'autre part sont superposables. Pour bénéficier de la meilleure précision possible pour la concentration recherchée, nous avons chaque fois qu'il était possible respecter la règle habituelle qui veut que le signal mesuré soit le plus proche possible du barycentre de la droite de calibration.

ε. Conditions expérimentales

La source primaire utilisée est une lampe à cathode creuse ("high intensity") dont la puissance est supérieure à celle d'une lampe classique HCL (Hollow Cathod Cathod) ; ceci réduit le bruit de fond d'environ 30 % et permet de diminuer de 10 % le voltage du photomultiplicateur. En pratique, le faisceau de la lampe est mieux stabilisé et les mesures d'absorbance plus reproductibles. Les paramètres recommandés pour ce type de lampe, dans le cas du plomb sont :

- Longueur d'onde : 283, 3 nm
- Intensité de la lampe : 10 mA
- Largeur de fente : 0, 5 nm

Comme c'est le cas avec les éléments volatils, le four doit nécessairement être utilisé avec une plate-forme : celle-ci est chauffée essentiellement par rayonnement et se trouve à une température plus faible que celle des parois du four. L'analyte, lorsqu'il est volatilisé à partir d'une plate-forme se retrouve donc dans un environnement gazeux plus chaud que la surface qu'il a quittée, ce qui évite les phénomènes de recondensation et assure une dissociation plus efficace.

En conclusion, nous avons résumé dans le tableau II. 16 les différentes conditions à respecter lors de l'analyse du plomb par GFAAS, et dans le tableau II. 17 celles relatives au cuivre, chrome et cadmium.

Four à recouvrement pyrolytique avec plate-forme			
Température d'injection : 120°C		10 µl d'échantillon	
Modificateur : Pd + Mg + PO ₄ ³⁻ (4µl)		Gamme d'étalonnage : 0 à 50 µg. l ⁻¹	
Etape	Température (°C)	Temps (s)	Flux d'Ar (l. min ⁻¹)
Séchage	300	20	3
	300	30	3
Pyrolyse	1000	10	3
	1000	30	3
	1000	1	0
Atomisation	2400	1.1	0
	2400	3	0
Nettoyage	2600	2	3
	2600	2	3

Tableau II. 16 : Paramètres de fonctionnement et programme électrothermique pour l'analyse du plomb dans l'acide acétique 25 % par GFAAS.

Cependant, bien que cette technique de dosage permette d'atteindre des limites de détection faibles (0, 5 µg. l⁻¹ pour Pb ; 1 µg. l⁻¹ pour Cu ; 0.5 µg. l⁻¹ pour Cr et 0,06 µg. l⁻¹ pour Cd), elle reste une technique mono-élémentaire lourde à mettre en œuvre et demandant beaucoup de temps pour l'analyse de tous les métaux. C'est pourquoi, nous lui avons souvent préféré, dès que les concentrat

	Cr	Cd	Cu
Longueur d'onde (nm)	357, 9	228, 8	324, 8
Support d'atomisation	plate- forme	tube pyrolytique	plate-forme
Température d'injection (°C)	100	120	120
Séchage (°C)	300	120	300
montée (s)	15	10	10
palier (s)	20	20	20
Pyrolyse (°C)	1700	500	1300
montée (s)	10	20	20
palier (s)	7	21	22
Atomisation (°C)	2800	1500	2300
montée (s)	1, 5	0, 5	0,7
palier (s)	2	3	6
Nettoyage (°C)	2900	1800	2700
montée	2	1	3
palier	3	3	2
Arrêt de Ar à l'atomisation	oui	oui	oui
Modificateur	Pd	Pd + Mg + PO ₄ ³⁻	Pd

Tableau II. 17 : Paramètres de fonctionnement et programmes électrothermiques pour l'analyse du Cr_{aap}, Cd_{aap} et Cu_{aap} par GFAAS.

b. ICP-AES

L'analyse par ICP-AES des éléments Al, Fe, Ca, Mg, Cr, V, Zn, Mn, Sr dans la fraction biodisponible a nécessité un bon choix des raies d'émission des différents éléments et une optimisation de certains paramètres instrumentaux (puissance du générateur, pression de nébulisation).

Pour chaque essai, il a été nécessaire de diluer la matrice car le plasma s'éteignait dès l'introduction de l'aérosol dans l'axe de la torche, et ceci quelle que soit la puissance du générateur. Nous n'avons pu réussir à maintenir le plasma pendant une série d'analyses que pour une concentration de la matrice inférieure à 5 % en acide acétique et en utilisant la puissance maximale du générateur (1 500 Watts).

α. Choix des raies d'émission

Pour le choix des longueurs d'onde d'émission, nous avons comparé les intensités des raies d'émission des différents éléments à analyser d'une part dans de l'eau Milli-Q acidifiée à 0, 1 %, d'autre part dans une matrice acide acétique 5 %. Les concentrations en métaux étaient identiques dans les deux milieux. La figure II. 12 montre les spectres obtenus pour le chrome dans l'eau et dans l'acide acétique 5 %. La similitude des pics d'émission révèle une absence d'interférences de la matrice acide pour le dosage du chrome. Les mêmes observations ont été faites pour les autres éléments

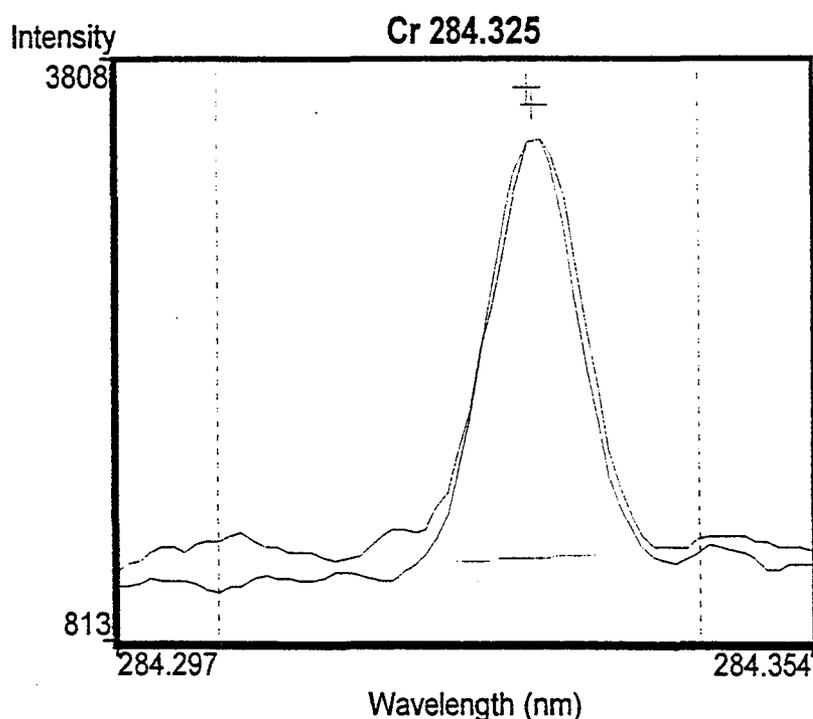


Figure II. 12 : Spectres du Cr réalisés d'une part dans une matrice d'acide acétique 5 % et d'autre part dans eau Milli-Q.

Nous avons regroupé dans le tableau II. 18 les longueurs d'onde des raies sélectionnées pour le programme analytique, les critères retenus étant une sensibilité optimale et l'absence d'interférences entre les raies d'émission. Par exemple, dans le cas du magnésium et du vanadium, les raies les plus sensibles interfèrent (V : $\lambda = 309, 311$ nm ; Mg : $\lambda = 309, 299$ nm). Nous avons donc choisi pour le magnésium qui est l'élément le plus concentré des deux une raie de sensibilité moindre, mais qui n'est plus susceptible d'interférer avec celle du vanadium.

Elément	Longueur d'onde (nm)
Zn	213, 856
V	309, 311
Mn	257, 610
Al	396, 152
Fe	259, 940
Sr	407, 771
Ti	338, 376
Ca	370, 603
Mg	279, 806

Tableau II. 18 : Longueurs d'onde d'émission des éléments analysés par ICP-AES.

β. Paramètres instrumentaux

Afin de corriger ou de limiter les effets de matrice, il est préférable de travailler avec un plasma robuste, c'est-à-dire tel qu'un changement des conditions opératoires (puissance du générateur, débit d'aérosol) ou telle qu'une variation de la composition de la matrice (variation de la concentration des éléments majeurs, de l'acide) ne produise pas d'effet notable sur l'intensité du pic d'émission de chaque analyte. La condition de robustesse est atteinte lorsque le rapport de la raie ionique Mg II ($\lambda = 280, 2$ nm) sur la raie atomique Mg I ($\lambda = 285, 2$ nm) est supérieur à 8 selon Romero de Navarro (1996). Pour respecter cette condition avec une matrice d'acide acétique à 5 % et une puissance du générateur de 1500W, nous avons fait varier la pression de nébulisation (tableau II. 19). Etant donnée qu'une augmentation

importante de la pression conduit à diminuer le temps de séjour de l'analyte dans le plasma et à limiter son atomisation, nous avons adopté une pression de 260 kPa.

$P_{\text{nébulisation}}$ (kPa)	300	280	260	240	220
Mg(II)/Mg(I)	18,4	12,5	11,3	4,9	0,85

Tableau II. 19 : Evolution du rapport Mg(II)/Mg(I) en fonction de la $P_{\text{nébulisation}}$ à $P = 1500W$.

χ . Etalonnage

Pour chaque élément nous avons tout d'abord vérifié la linéarité entre l'intensité émise et la concentration dans la matrice d'acide acétique. Un exemple est donné figure II. 13 avec le manganèse.

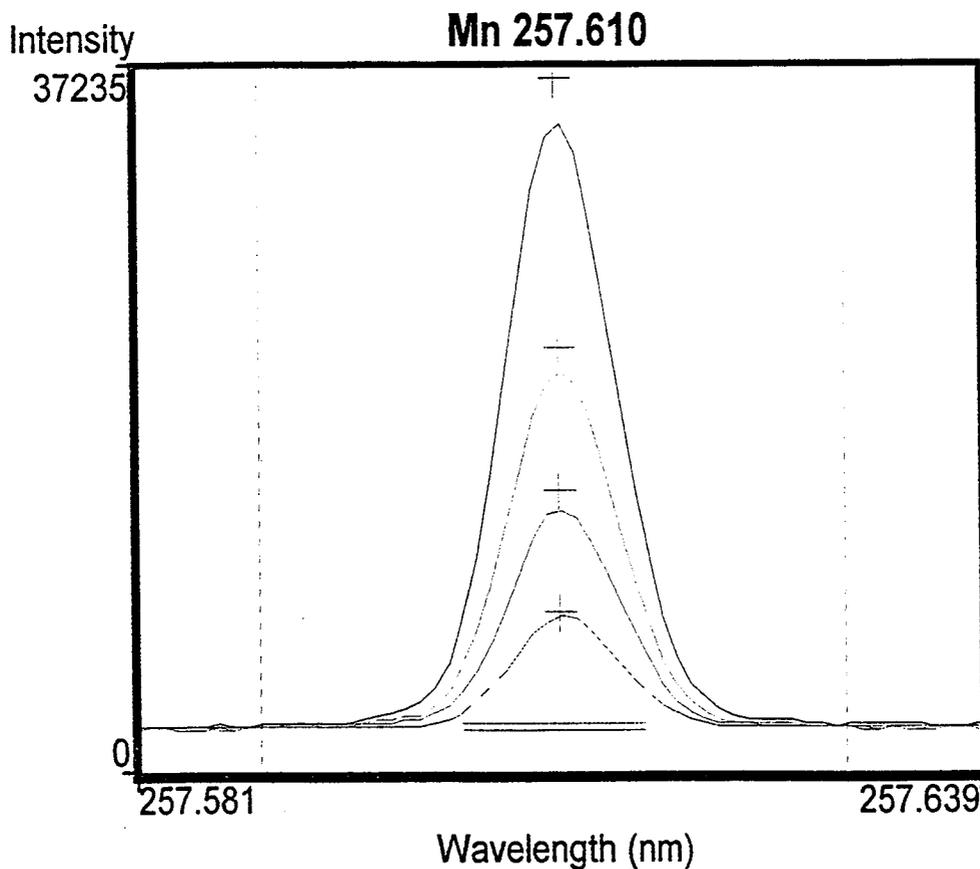


Figure II. 13 : Spectres des différents standards de Mn (10 ppb, 20 ppb, 30 ppb et 50 ppb) dans une matrice d'acide acétique 5 %.

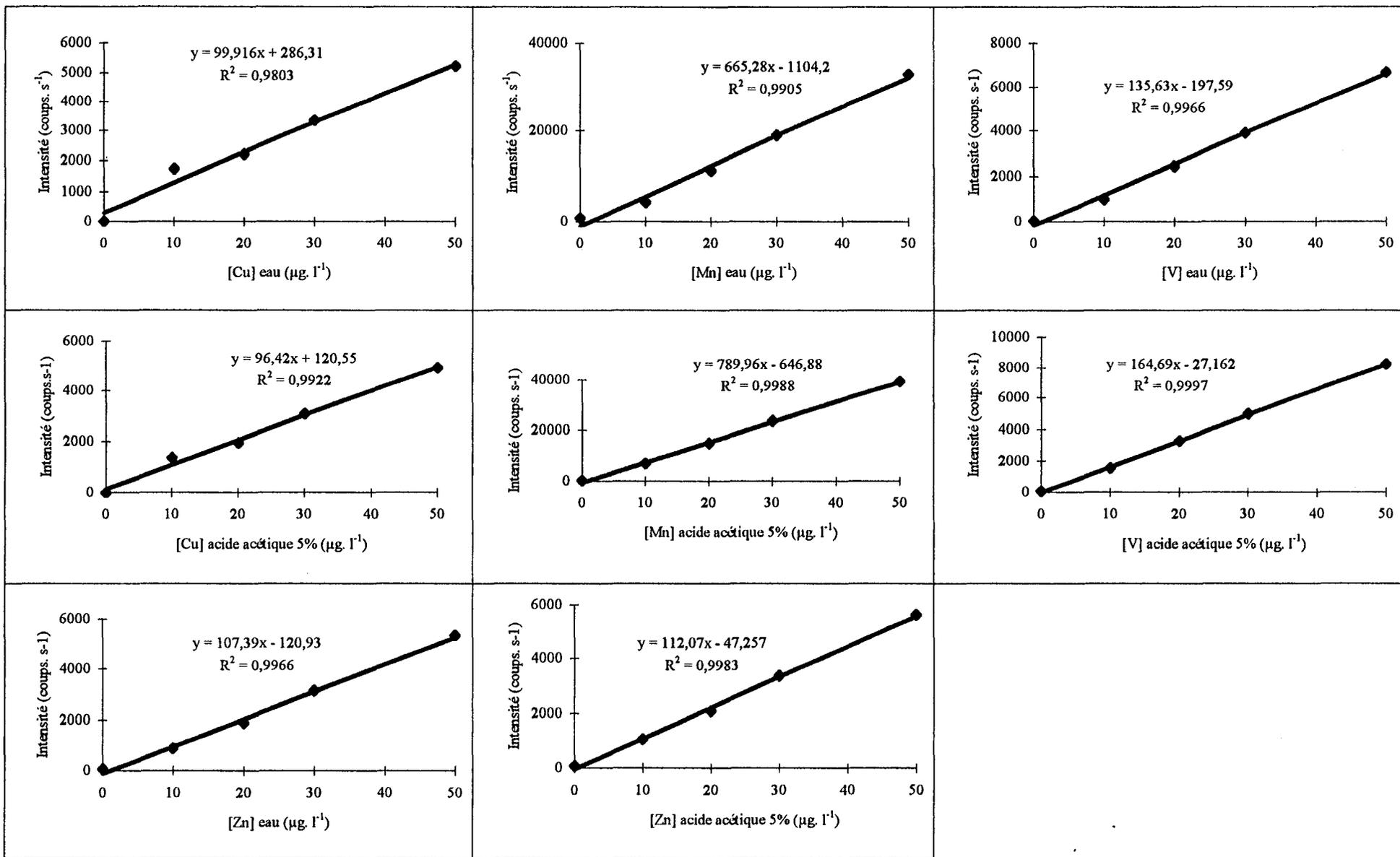


Figure II. 14 : Droites d'étalonnage pour Cu, Mn, V et Zn obtenues dans l'eau Milli-Q et dans une matrice d'acide acétique 5 %.

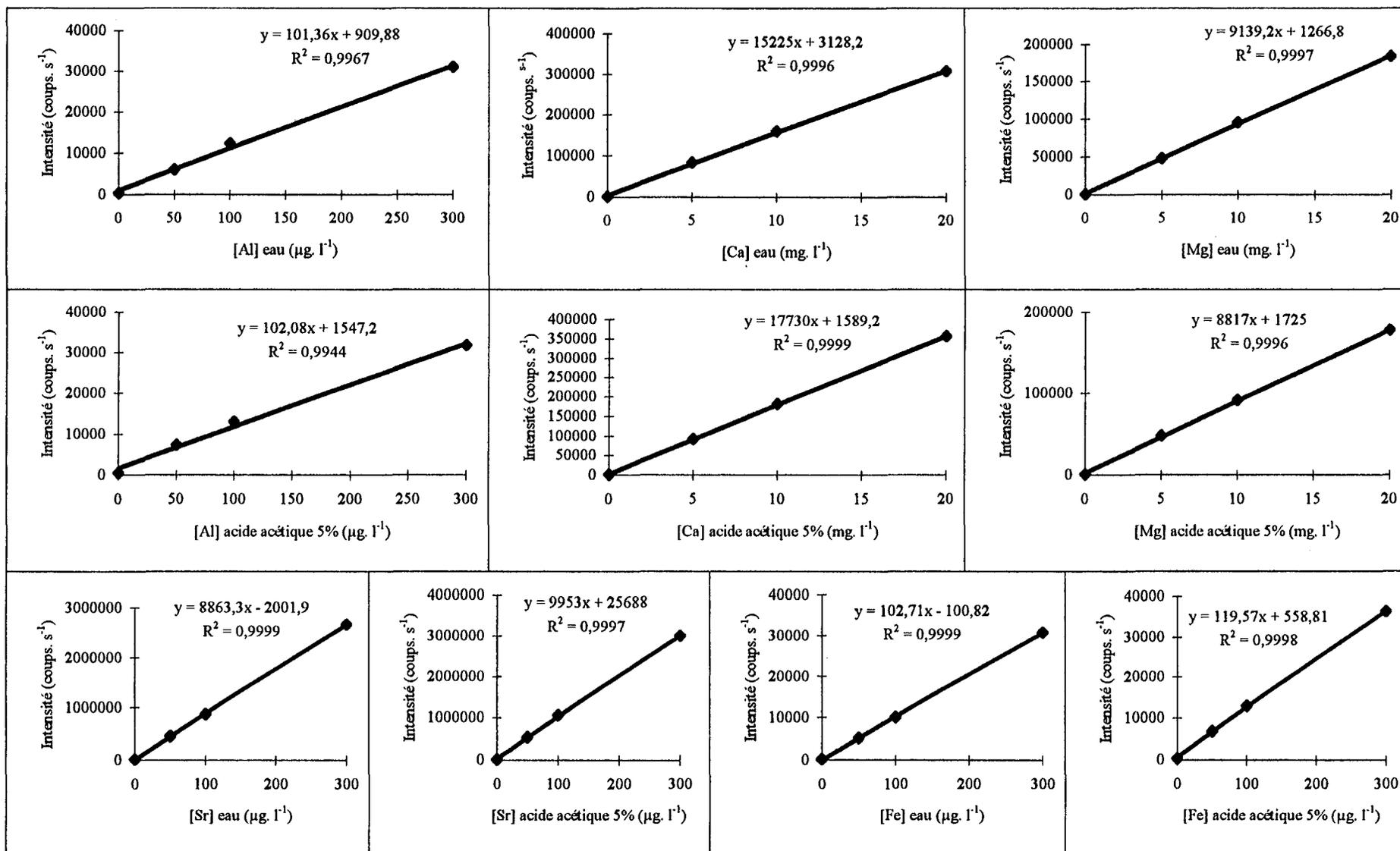


Figure II. 15 : Droites d'étalonnage pour Al, Fe, Sr, Ca et Mg obtenues dans l'eau Milli Q et dans une matrice d'acide acétique 5 %.

Nous observons que les coefficients directeurs des différentes droites de régression obtenues dans l'acide acétique sont différents de ceux observés lorsque l'étalonnage est fait dans de l'eau Milli-Q (figure II. 14 pour Zn, V, Mn et Cu et figure II. 15 pour Al, Ca, Sr, Mg et Fe). Les concentrations calculées à partir de ces droites d'étalonnage peuvent varier suivant l'élément jusqu'à 20 % selon la nature de la matrice. Nous avons donc, pour nos analyses, utilisé systématiquement des standards préparés dans une matrice d'acide acétique 5%.

2. 2. EXTRACTION DE LA PHASE RESIDUELLE

2. 2. 1. Protocole

Après avoir été immergé pendant 24 heures dans l'acide acétique 25 %, le filtre est transféré dans une bombe en Téflon pour y subir une minéralisation à l'aide d'un mélange d'acides forts (3 ml HCl + 1 ml HNO₃ + 3 ml HF, HF favorisant la dissolution complète des aluminosilicates). Elle aboutit à la mise en solution totale de tous les métaux non extraits par la première extraction, métaux qualifiés de "résiduels".

La bombe en Téflon est placée dans four micro-ondes ménager pendant 1 heure, (alternance de cycles de chauffage de 2 minutes et de cycles de repos de 5 minutes). La température et la pression élevées, permises par l'utilisation du micro-ondes, font qu'un temps d'attaque de 1 heure est suffisant (une attaque aussi complète pourrait être réalisée en étuve à 140°C pendant 24 heures). Le résidu est ensuite transféré dans un godet Téflon ; un volume de 0,5 ml d'acide perchlorique est ajouté et on procède à une évaporation à la goutte des acides. On dilue enfin avec 20 ml d'eau Milli-Q.

Plusieurs avantages sont liés à l'utilisation d'une bombe Téflon : la décomposition, faite sous pression est plus rapide que dans un bécher et nécessite un volume d'acides plus faible. De plus, le risque de contamination est limité.

L'utilisation de l'acide perchlorique est essentielle pour le dosage de certains éléments: nous avons, en effet, observé à partir d'un standard certifié (MESS-1, NRCC) (tableau II. 20) que les concentrations de calcium, de magnésium ainsi que celles de fer et d'aluminium étaient sous-estimées lorsque la minéralisation était faite en l'absence de HClO₄, traduisant

donc une attaque incomplète. Il est probable qu'en l'absence de HClO_4 , des fluorures de Ca et de Mg très peu solubles subsistent après l'attaque des 3 acides, puisque de ces 3 acides HNO_3 , HCl et HF , ce dernier est le moins volatil. L'addition de l'acide perchlorique, très fort, permet de déplacer HF de ces sels et de libérer Ca^{++} et Mg^{++} . D'autre part HClO_4 , n'entrant en ébullition qu'à 200°C , permet d'augmenter la température du milieu réactionnel dans le godet et donc d'achever l'attaque des silicates.

Elément	Attaque sans HClO_4 (2 essais) (%)	Attaque avec HClO_4 (2 essais) (%)	Référence MESS (%)
Al	$4,8 \pm 0,3$	$5,63 \pm 0,40$	$5,8 \pm 0,2$
	$5,0 \pm 0,3$	$5,53 \pm 0,30$	
Fe	$2,75 \pm 0,11$	$3,11 \pm 0,15$	$3,05 \pm 0,17$
	$2,92 \pm 0,10$	$3,05 \pm 0,17$	
Mg	$0,57 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,07$	$0,87 \pm 0,05$
	$0,41 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,08$	
Ca	$0,36 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,05$
	$0,27 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,03$	

Tableau II. 20 : Comparaison des attaques totales d'un sédiment marin (MESS-1) avec et sans ajout d'acide perchlorique au moment de l'évaporation.

2. 2. 2. Validation des analyses des métaux particuliers

Les analyses des métaux présents dans les particules en suspension ont donc été réalisées après minéralisation de 20 à 80 mg de solide par GFAAS et ICP-AES. Les techniques spectroscopiques GFAAS et ICP-AES ont été utilisées respectivement pour Pb, Cd, Cu et Cr et pour Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Sr, Mn, Zn et V, en prenant soin à chaque fois d'optimiser les conditions expérimentales. Les mises au point analytiques ont été validées par l'analyse de l'étalon de référence MESS-1 (tableau II. 21). Aucune différence significative n'apparaît au seuil de 95% entre nos valeurs et les valeurs certifiées. Nous pouvons donc considérer que nos deux attaques successives extraient la totalité des métaux présents dans les particules en suspension.

Les méthodes d'analyses validées, nous avons procédé aux dosages des métaux dissous et particuliers des échantillons des campagnes FLUXMANCHE II.

Elément (unité)	Essai 1 Première phase Phase résiduelle Totale	Essai 2 Première phase Phase résiduelle Totale	Référence
Al (mg. g ⁻¹)	1, 2 ± 0, 1 55, 1 ± 2, 1 56, 3 ± 2, 1	1, 0 ± 0, 1 54, 3 ± 2, 0 55, 3 ± 2, 0	58 ± 2
Fe (mg. g ⁻¹)	1, 5 ± 0, 4 29, 6 ± 1, 2 31, 0 ± 1, 5	1, 2 ± 0, 2 29, 3 ± 1, 3 30, 5 ± 1, 4	30, 5 ± 1, 7
Mg (mg. g ⁻¹)	0, 7 ± 0, 1 7, 4 ± 0, 5 8, 1 ± 0, 5	0, 6 ± 0, 1 7, 3 ± 0, 5 7, 9 ± 0, 5	8, 7 ± 0, 5
Ca (mg. g ⁻¹)	1, 2 ± 0, 1 3, 5 ± 0, 2 4, 7 ± 0, 3	0, 9 ± 0, 1 3, 6 ± 0, 3 4, 5 ± 0, 3	4, 8 ± 0, 4
Sr (mg.kg ⁻¹)	22, 0 ± 1, 0 70, 0 ± 3, 2 92, 0 ± 3, 4	17, 0 ± 1, 1 74, 0 ± 3, 1 91, 0 ± 3, 3	
Ti (mg. g ⁻¹)	5, 4 ± 0, 1 5, 4 ± 0, 1	5, 4 ± 0, 2 5, 4 ± 0, 2	5, 42 ± 0, 17
Mn (mg. g ⁻¹)	28 ± 2 450 ± 25 478 ± 26	30 ± 3 465 ± 35 495 ± 36	513 ± 25
V (mg.kg ⁻¹)	25 ± 3 52 ± 5 77 ± 6	23 ± 3 48 ± 3 71 ± 5	72, 4 ± 17
Zn (mg. g ⁻¹)	53 ± 2 116 ± 5 169 ± 3	55 ± 2 121 ± 4 176 ± 5	191 ± 17
Cd (mg.kg ⁻¹)	0, 37 ± 0, 06 0, 10 ± 0, 03 0, 47 ± 0, 07	0, 40 ± 0, 06 0, 11 ± 0, 02 0, 51 ± 0, 07	0, 59 ± 0, 10
Cr (mg.kg ⁻¹)	6 ± 1 62 ± 3 68 ± 4	5 ± 1 67 ± 4 68 ± 4	71 ± 11
Cu (mg.kg ⁻¹)	5 ± 1 18 ± 2 23 ± 3	6 ± 1 19 ± 2 25 ± 3	25, 1 ± 3, 8
Pb (µg. g ⁻¹)	16 ± 1 12 ± 1 28 ± 2	17 ± 1 13 ± 1 30 ± 2	34 ± 6

Tableau II. 21 : Résultats d'extractions des 2 phases sur un sédiment du NRCC (MESS). Comparaison avec les résultats théoriques.

BIBLIOGRAPHIE

Agaki T. , Fuwa K. et 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.

Beach L. M. , Douglas E. et Shrader E. , 1987.

Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2** :45-54.

Boussemart M. et Van den Berg C. M. G. ,1991.

Determination of chromium speciation in sea water. *Anal. Proceedings*, **28** : 68-70.

Boussemart M., Van den Berg C. M. G. et Ghaddaf M., 1992.

The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **262** : 103-115.

Boussemart M. et Van den Berg C. M. G. ,1994.

Preconcentration of chromium (III) from sea water by adsorption on silica and voltammetric determination. *Analyst*, **119** : 1349-1352.

Byrne R. H. , 1996.

Specific problems in the measurement and interpretation of complexation phenomena in seawater. *Pure and Appl. Chem.* , **68** : 1639-1656.

Campbell J. A. et Yeats P. A. , 1981.

Dissolved chromium in the northwest Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **53** : 427-433.

Choisy P. , 1994.

Les contaminants métalliques dans le détroit du Pas-de-Calais. *Thèse de doctorat*, Université de Lille I : pp 223.

Clabaut P. , 1988.

Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas de Calais (large des côtes françaises). *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 251.

Courcot-Deram L. , 1995.

Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la Mer du Nord. *Thèse de doctorat*, Université de Lille I : pp 217.

Dewez S. , 1985.

Dynamique sédimentaire et rejets de dragage au large de Boulogne sur Mer. *DEA*, Lille : 51pp.

Dupont V. , Auger Y. , Jeandel C. et 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.

Elbaz-Poulichet F. , 1988.

Apports fluviales et estuariens de plomb, cadmium, et cuivre aux océans, comparaison avec l'apport atmosphérique. *Thèse d'état*, Université Pierre et Marie Curie.

Ghandour M. A. , El-Shatoury S. A. , Aly A. M. M. et Ahmed S. M. , 1996.

Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of hexavalent chromium. *Anal. Letters*, **29** : 1431-1445.

Ginzburg V. G. et Salikdzhanova R. M. F. , 1987.

J. Anal. Chem. USSR, **42** : 687-693.

Golimowski J. , Valenta P. et Nürnberg H. W. , 1985.

Frenesius Z. Anal. Chem. , **322** : 315.

Heyrovsky J. et Kuta J. , 1966.

Principles of Polarography, Academic Press, New York.

Hirst D. M. et Nicholls G. D. , 1985.

Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and non detrital fractions of limestone. *J. Sediment. Petrol.* , **28** : 461-468.

Hoening M. , Dehairs F. et De Kersabiec A. M. , 1986.

J. Anal. Atom. Spectrom. , 1 : 449.

Hoening M. , Van Hoeyweghen P. et De Kersabiec A. M. , 1988.

Plateformes et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique: dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser l'analyse des éléments traces dans des matrices complexes ? *Analisis*, 16 (1) : 18-26.

Hoening M. , Puskaric E. Choisy P. et Wartel M. , 1990.

Direct determination of high and mid volatil elements (Cd, Pb, In) in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry : existing approaches and critical parameters. *Analisis*

Isshiki K. ,Sohrin Y. , Karatani H. et 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.

Johnson C. A. , 1986.

The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage : the adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50 : 2433-2438.

Kersten M. et Forstner U. , 1985.

Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. INWPRC/NERC Conf. *Est. Coast. Poll.* , Plymouth GB.

Lewis B. L. et Landing W. M. , 1991.

The biogeochemistry of manganese and iron in the black sea. Pergamon Press, *Deep Sea Research*, 38 (524): S773-S803.

Loring D. H. et Nota D. J. G. , 1968.

Occurrence and significance of iron, manganese, and titanium in glacial marine sediments from the estuary of the St Lawrence. *J. Fish. Res. Board Can.* , 25 : 2237-2347.

Loring D. H. et Rantala R. T. T. , 1990.

Sediments and suspended particulate matter : Total and partial methods of digestion. *ICES Tech. Mar. Environ. Sci.*, 9 Int. Expl. Mer. (Copenhagen, DK) : 14 pp.

Loring D. H. et Rantala R. T. T. , 1992.

Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, **32** : 235-283.

Magalhaes de Souza E., de Luca R. Wagener A. et Farias P., 1997.

Voltammetric determination of Cr(III) and Cr(VI) in tropical estuarine waters : advantages and limitations. *Croatia Chemica Acta*, **70** : 259-269.

Mantoura R. F. C. , Dicson A. et Riley J. P. ,1978.

The complexation of metals with materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **6** : 387.

Mantoura R. F. C. , 1981.

In *Marine Organic Chemistry*, Duursma E. K. et Dawson R; (Editors) Elsevier *Oceanography Ser. N° 31*, Elsevier, Amsterdam. Organo-metallic in natural waters : Chap 7.

Meguellati N. ,1982.

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

Mota A. M. et Correia Dos Santos M. M. , 1995.

In *Metal speciation and Bioavailabilty in Aquatic Systems*, Tessier A. et Turner D. R. (Editors). Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters : Electrochemical methods : 206-247.

Ogura H. et 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. et Shijo Y. , 1991.

Simultaneous determination of molybdene, 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. et Takashima Y. , 1983.

The effect of organic matter and colloidal particles on the determination of chromium (VI) in natural waters. *Talanta*, **30** : 523.

Osteryoung J. G. et Osteryoung R. A. , 1985.

Square Wave Voltammetry. *Anal. Chem.* , **57 (1)** : 101-110.

Ouddane B. , 1990.

Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. *Thèse de doctorat*, Université de Lille I : pp 227.

Pettine M. et Millero F. J. , 1990.

Chromium speciation in seawater : the probable role of hydrogen peroxide. *Limnol. Oceanogr.* , **35** : 730-736.

Romero de Navarro X., 1996.

Possibilités et limitations de l'étalonnage interne en spectrométrie d'émission plasma (ICP). *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard-Lyon I.

Skei J. et Paus P. E. , 1979.

Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian Fjord. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **2 (43)** : 239-246.

Skiker M. , 1998.

Comportement des métaux lourds dans un milieu côtier soumis à des activités anthropiques. *Thèse d'état*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : 215 pp.

Statham P. J. , Auger Y. , Burton J. D. , Choisy P. , Fischer J. C. , James R. H. , Morley N. H. , Ouddane B. , Puskaric E. et Wartel M. , 1993.

Fluxes of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and ZN through the Strait of Dover into the North Sea. *Oceanologica Acta*, **16 (5-6)** : 541-552.

Sugimoto F. , Maeda Y. et Azumi T. , 1988.

Separation analysis of trace amount of chromium in sea and river waters by using GFAAS method. *Association marine*, **4** : 20-27.

Tappin A. D. , Millward G. E. , Statham P. J. , Burton J. D. et Morris A. W. , 1995.

Trace metals in the central and southern North Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **41** : 275-323.

Tessier A. , Campbell P. G. C. et Bisson M. , 1979.

Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* , **51** : 844-851.

Valenta P. , Duursma E. K. , Merks A. G. A. , Rutzel H. et Nürnberg H. W. , 1986.

Distribution of Cd, Pb, and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *Sci. Total Envir.* , **53** : 41-76.

Van Den Berg C. M. G. , 1989.

Electroanalytical Chemistry of Sea-water. In : *Chemical Oceanography* Ed : Riley J. P. , vol. **9**, Academic Press.

Vega M. et Van Den Berg C. M. G. , 1994.

Determination of vanadium in seawater by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **293** : 19-28.

Wang J. , Lu J. et Olsen K. , 1992.

Analyst, **117** : 1913-1917.

Weibust G. , Langmyhr F. J. , 1981.

Thermal stabilisation of inorganic and inorganically-bound tellurium for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem. Acta.* , **122** : 23-29.

Yeats P. A. , 1992.

The distribution of dissolved vanadium in eastern Canadian coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **34** : 85-93.

Yin Fang, Gan Wuer, Wei Fushen, 1985.

Zeeman effect electrothermal atomic absorption of arsenic with platinum as a matrix modifier. *Analytical Letters*, **18 (A10)** : 1245-1250.

CHAPITRE III

LA PHASE DISSOUTE

Dans ce chapitre, l'étude des métaux en traces dans la phase dissoute sera faite élément par élément. Après avoir rappelé le comportement toxique de la plupart des métaux, comportement qui pourrait à lui seul justifier leur suivi en Manche, nous étudierons leur spéciation, c'est-à-dire que nous décrirons les différentes formes physico-chimiques sous lesquelles l'élément existe dans le milieu (ions libres solvatés par quelques molécules d'eau, paires d'ions ou complexes inorganiques et organiques, ces deux dernières formes résultant respectivement d'interactions électrostatiques et covalentes).

Lorsque le métal se trouve dans la phase dissoute sous forme d'ions libres solvatés, il est plus facilement incorporable par les organismes. Les concentrations de ces ions semblent gérer les interactions métaux-organismes conjointement aux effets de synergie entre cations et à l'état de l'organisme receveur.

Si l'interaction entre le cation métallique et l'anion ligand est électrostatique, les réactifs conservent quelques molécules d'eau de solvatation et il se forme alors une paire d'ions ; ce type d'interaction est largement répandu dans les milieux à force ionique élevée tels que l'eau de mer (Morel, 1983).

Si, au contraire, le cation métallique et le ligand sont tous deux désolvatés, on observera alors la formation d'un complexe avec une liaison covalente. Lorsque le cation métallique possède plusieurs sites de coordination et que le ligand est multidentate (il s'agit souvent d'un ligand organique qui possède plusieurs groupes fonctionnels), plusieurs liaisons covalentes pourront exister, et on parlera de chélation. Les complexes formés entre métaux et ligands seront organiques ou inorganiques selon l'origine du ligand impliqué.

Le programme MINEQL+ (Schecher et Mc Avoy, 1994) nous a permis d'étudier la spéciation inorganique des métaux dissous en fonction du pH (variation faite entre 7,5 et 8,5). Ce programme prend en compte les constantes de complexation inorganique des métaux ainsi que les différentes concentrations naturelles des ligands inorganiques (tableau III. 1). Les concentrations métalliques et celle des silicates utilisées sont les valeurs moyennes déterminées respectivement par nos soins et par Bentley (communication personnelle) à partir

des données recueillies au cours de chacune des cinq campagnes de prélèvements sur la radiale Cherbourg-île de Wight entre septembre 1994 et septembre 1995, tandis que celle des carbonates provient de la valeur moyenne de l'alcalinité mesurée sur des échantillons prélevés lors de la campagne GEDYMAC. Les autres concentrations proviennent des données de la bibliographie (Ivanoff, 1972). Enfin, nous avons pris en compte la valeur de la force ionique du milieu pour le calcul des proportions des différentes formes physico-chimiques des métaux.

Espèces chimiques	Concentrations (M)
Cl ⁻	0,544
Na ⁺	0,467
SO ₄ ²⁻	2,81. 10 ⁻²
CO ₃ ²⁻	2,4. 10 ⁻³
Si(OH) ₄	3,85. 10 ⁻⁶
Ca ²⁺	7,5. 10 ⁻³
acide borique	4,1. 10 ⁻⁴
Cd(II)	0,26. 10 ⁻⁹
Pb(II)	0,36. 10 ⁻⁹
Zn(II)	5,4. 10 ⁻⁹
Cu(II)	3. 10 ⁻⁹
V(V)	20,1. 10 ⁻⁹
Cr(III)	0,5. 10 ⁻⁹
Cr(VI)	3,4. 10 ⁻⁹

Tableau III.1 : Concentrations introduites pour le calcul de la spéciation des métaux dissous.

En résumé, la structure de chacun des paragraphes suivants, afférents à chaque métal, consistera, après avoir rappelé les propriétés toxicologiques de l'élément concerné, à étudier sa spéciation dans le milieu puis à décrire sa distribution spatio-temporelle au regard des différentes campagnes réalisées.

I. CADMIUM

La toxicité du cadmium dans l'eau de mer a été souvent étudiée (Mac Luskey, 1986 ; Taylor et al. , 1981). La concentration létale (50 %) pour la plupart des organismes marins est d'environ 0,9 μM , mais des effets irréversibles sur les espèces les plus sensibles ont lieu à des concentrations voisines de 9 nM.

Les organismes marins montrent une bioaccumulation d'un facteur proche de 100 par rapport aux concentrations du milieu. Plusieurs facteurs influencent cette accumulation : des facteurs biotiques (en particulier le type et l'âge de l'organisme récepteur) et des facteurs physico-chimiques (la salinité et la température). Une baisse de salinité va induire une accumulation de cadmium qui sera donc plus grande pour les espèces vivant en estuaire que celles vivant en mer, la proportion de l'ion solvaté Cd^{2+} , plus facilement assimilable par les organismes, devenant plus importante lorsque la salinité diminue. De même, une élévation de température favorise l'accumulation de cadmium dans la biomasse (Phillips, 1980).

Les concentrations les plus élevées sont généralement trouvées dans le plancton, dans quelques macro-algues ou dans certains mollusques plutôt que dans le poisson (Eisler, 1981). Les informations sur les manifestations de la toxicité du cadmium sont fragmentaires. Les effets les plus fréquemment mentionnés sont un mauvais développement des larves, une reproduction perturbée, des convulsions et des mouvements non coordonnés, une consommation d'oxygène affectée, une déformation du squelette (métabolisme du calcium altéré) etc... Cependant, hormis pour un cas décrit par Ratkowsky et al. (1974), des concentrations élevées en cadmium ont rarement été citées pour expliquer des maladies humaines. Le cadmium se présente pourtant, pour l'homme, comme un poison qui s'accumule préférentiellement dans les reins, se manifestant notamment par une protéinurie (maladie de Itai-Itai) (Shibamoto, 1993).

1. SPECIATION

Les résultats obtenus dans le cas du cadmium (figure III. 1) révèlent que plus de 90 % du cadmium dissous inorganique est lié à l'ion Cl^- (CdCl_2 - environ 42 % - et CdCl^+ - environ 36 % - étant les formes dominantes). Seulement près de 3 % du cadmium dissous existe sous forme d'ions libres solvatés $\text{Cd}^{2+}_{\text{aq}}$, et une proportion voisine est observée pour les complexes carbonatés. Cette répartition apparaît très peu dépendante du pH dans la gamme étudiée, si ce n'est l'apparition et l'augmentation de l'espèce carbonatée à partir d'une valeur du pH de 8,1.

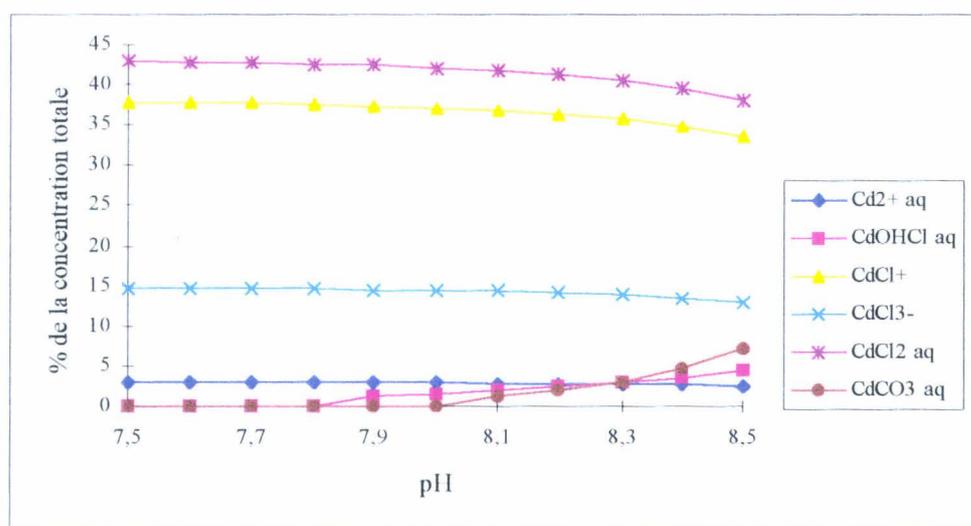


Figure III. 1 : Répartition des différentes formes inorganiques du cadmium dissous en fonction du pH.

Ces résultats sont en accord avec ceux proposés par de nombreux auteurs : Si le cadmium se trouve éventuellement sous forme d'ions libres (entre 47 % à $\text{pH} = 9$ et 96 % à $\text{pH} = 6$) ou de complexes hydroxylés, chlorés ou carbonatés dans des eaux d'origine continentale (Turner et al. , 1981), il est préférentiellement lié au chlorure en milieu marin : citons Florence (1986) pour qui, au pH de l'eau de mer, 92 % du cadmium est sous forme CdCl^+ ou de complexes CdCl_2 . Valenta et al. (1987), Mart et Nürnberg (1986) ou Byrne et al. (1988) proposent 97 %. Tout au plus relève-t-on des différences entre les répartitions proposées pour les différentes espèces (par exemple allant de 32 % de CdCl_2 pour Florence et Batley (1976) à 57 % de CdCl_2 pour Sadiq (1989)) explicables à partir des différentes constantes d'équilibre utilisées par ces auteurs.

Si les conclusions sur la spéciation inorganique du cadmium apparaissent concordantes, la complexation organique du cadmium dissous est controversée.

Pour certains auteurs, le cadmium ne formerait pas de complexes organiques (Hasle et Abdullah, 1981 ; Piotrowicz et al. , 1984) ou seulement des complexes faibles (Davis, 1984). Campbel et Evans (1987) signalent que le cadmium n'est pas fortement lié aux acides humiques dans l'eau de mer où il entre en compétition avec Ca et Mg et en concluent que les complexes organiques du cadmium ne peuvent contribuer que faiblement à la concentration totale du cadmium dissous. Pour d'autres auteurs au contraire (Bruland, 1992 ; Helmers, 1994), la complexation organique du cadmium, quoique beaucoup moins importante que celle du cuivre et du zinc, existerait dans les eaux de surface.

Ainsi, une étude de la spéciation du cadmium dans la colonne d'eau montre l'existence de cadmium organique dans les eaux de surface de l'océan Atlantique nord (Helmers, 1994) ou de l'océan Pacifique nord (Bruland, 1992) alors que dans les eaux plus profondes de ces deux bassins le cadmium serait inorganique. Bruland (1992) estime que la forme organique représente en moyenne 67 % du cadmium total dans les cent cinquante mètres supérieurs de la colonne d'eau. Cette présence de cadmium organique dans les eaux de surface pourrait servir de traceur de "upwelling" : les eaux du fond, dépourvues de complexes organiques, contribueraient en remontant à modifier le rapport $Cd_{\text{inorganique}}/Cd_{\text{total}}$. Pour ces auteurs, la structure et la nature de ces ligands organiques restent inconnues, mais ils seraient d'origine biologique et leurs concentrations resteraient faibles dans les eaux océaniques de surface (0,1 nM).

Cependant, il est intéressant de noter que cette spéciation différente du cadmium dissous dans les eaux océaniques suivant la profondeur n'est pas observée en mer du Nord où seule subsiste la forme inorganique (Helmers et al. , 1991). Cette constatation corrobore les résultats de Davis (1984) qui n'observe aucun changement dans l'adsorption du cadmium sur les surfaces hydroxylées de l'alumine en présence ou non de matière organique, et qui conclut donc à l'absence de complexes organiques du cadmium ou admet tout au plus une formation de complexes de très faible stabilité.

Dans nos échantillons, nous avons été conduits à négliger la présence de cadmium organique : d'une part, les premiers dosages, avant et après traitement UV, réalisés au laboratoire n'avaient pas mis en évidence de différences significatives entre les résultats. D'autre part, les résultats d'une intercalibration réalisée entre notre laboratoire et le centre océanographique de Southampton (dosage par la méthode dithiocarbamate / fréon qui prend en compte la totalité du cadmium) étaient concordants.

	[Cd] (nM)	[Pb] (nM)	[Zn] (nM)	[Cu] (nM)
EAUX ATLANTIQUES				
Danielsson et al. (1985)	0,20		1,5	1,4
Brügmann et al. (1985) stations 85, 86, 87 camp 06/81		0,11-0,15		
Kremling et Hydes (1988) camp 07/84	0,05			2,1
Kremling et Pohl (1989)	0,007-0, 131			0,80-2,12
Kremling (1985)	0,04-0,023			1,28 ± 0,26
Cotté (1997)		0,10-0,15	2,5	1,5
EAUX MANCHE				
Kremling (1985)	0,20			4,58
Kremling et Hydes (1988)	0,24 ± 0,06			3,7
Tappin et al. (1993)	0,22 ± 0,04	0,25 ± 0,17	9,3 ± 3,2	3,9 ± 1,3
Brügmann et al. (1985)	0,26	0,06-0,19		3
Danielsson et al. (1985)	0,17-0,22		4-6,4	3,31
Choisy (1994)	0,22	0,50	9,41	5,65
Laslett (1995)	0,14	0,12	7,18	4,88
NOTRE ETUDE	0,26 ± 0,09	0,36 ± 0,14	5,32 ± 1,94	3,03 ± 2,31
EAUX MER DU NORD				
Kremling (1985)	0,18 ± 0,06			3,56 ± 1,20
Laslett (1995)	0,04-0,46	0,06-0,34	1,68-33,6	3,15-13
Tappin et al. (1995)	0,06-0,72	0,056-0,44	2,83-53,3	1,0-27,2

Tableau III. 2 : Concentrations des métaux dissous en océan Atlantique, Manche et mer du Nord.

2. CONCENTRATIONS

Les variations des concentrations en cadmium dissous obtenues aux cinq stations de prélèvements en surface et au fond sont rapportées figure III. 2. La valeur moyenne obtenue est de $0,26 \text{ nM} \pm 0,09 \text{ nM}$. La gamme des valeurs observées va de 0,12 à 0,56 nM pour les eaux de surface, et de 0,15 à 0,40 nM pour celles du fond. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur la même radiale par Tappin et al. (1993) (entre 0,19 et 0,31 nM). Des résultats semblables avaient été obtenus lors de campagnes plus anciennes en Manche (tableau III. 2) : Brüggmann et al. (1985), Danielsson et al. (1985), Kremling (1985) et Kremling et Hydes (1988) trouvent entre 0,10 à 0,26 nM, et Laslett (1995) entre 0,10 et 0,20 nM. Il y a donc une relative stabilité dans le temps de la teneur en cadmium dissous en Manche. Par contre, nos valeurs, comparées à celles obtenues aux mêmes époques dans l'océan Atlantique nord est et en mer du Nord (tableau III. 2) montrent que les eaux d'origine atlantique s'enrichissent en cadmium dissous lors de leur passage en Manche par le biais des apports continentaux avant d'alimenter les eaux de la mer du Nord.

Trois remarques peuvent être faites :

i) La concentration moyenne pour la campagne GEDYMAC (septembre 1994) ($0,18 \pm 0,04 \text{ nM}$) est plus faible que celle trouvée pour la campagne DYMANCHE (novembre 1994), campagne réalisée dans les mêmes conditions météorologiques ($0,27 \pm 0,06 \text{ nM}$). Elle est aussi plus faible que les concentrations moyennes obtenues lors des autres campagnes (tableau III. 3).

Campagnes	[Cd] (nM)
GEDYMAC	$0,18 \pm 0,04$
DYMANCHE	$0,27 \pm 0,06$
FLUWEST 2	$0,26 \pm 0,09$
FLUWEST 4	$0,33 \pm 0,11$
FLUWEST 5	$0,27 \pm 0,09$

Tableau III. 3 : Concentrations moyennes du cadmium dissous (en nM) tous sites confondus par campagnes.

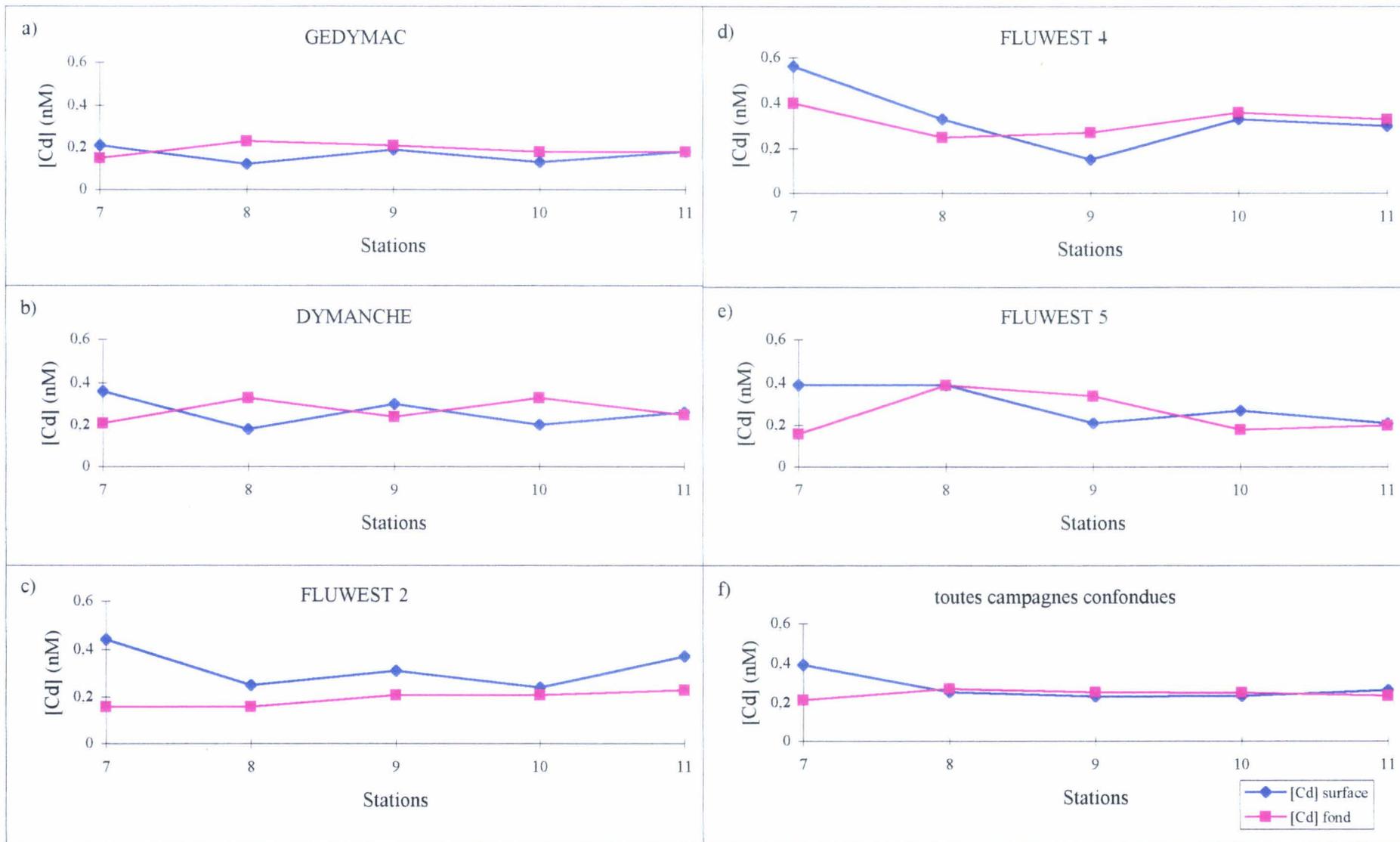


Figure III. 2 : Répartition spatiale du cadmium dissous pour chaque campagne.

Cette observation doit être rapprochée de l'existence d'un bloom phytoplanctonique mis en évidence à cette époque de l'année. Bodineau (1996) a établi en effet qu'entre 15 et 68 % du carbone organique particulaire (COP) était pour cette campagne d'origine planctonique, ce qui correspond aux plus fortes proportions et concentrations absolues (de 14 à 104 $\mu\text{g. l}^{-1}$) trouvées au cours des différentes campagnes. Cette forte abondance en COP algal est plus marquée près des côtes (principalement côté anglais) aussi bien dans les eaux de surface que dans celles du fond. Or, aux points côtiers (notamment le point FX 7) sont associées les plus faibles valeurs trouvées pour les concentrations de Cd dissous. Il semble donc que le comportement du cadmium dissous soit lié au plancton. Une telle participation du cadmium au cycle biologique a été observée en laboratoire, où des études expérimentales ont montré que la concentration en cadmium dissous était divisé par 2 juste après le pic du bloom phytoplanctonique (Wangersky et al. , 1989 ou encore Slauenwhite et Wangersky, 1991).

Aucune donnée n'a pu être recueillie pour la campagne FLUWEST 5 du mois de septembre 95 quant à l'existence d'un bloom et rien ne le laisse prévoir à la vue des concentrations trouvées en Cd dissous.

Pour la campagne FLUWEST 2 (mai 94), les proportions et concentrations absolues de COP bactérien sont supérieures à celles estimées pour la fraction algale (Bodineau, 1996). Ceci peut être relié à une dégradation récente du phytoplancton qui s'est développé en avril et se trouve corroboré par une augmentation du carbone organique dissous. Or, la concentration en Cd dissous a retrouvé sa valeur moyenne : $0,26 \pm 0,09$ nM (tableau III. 3). Ceci est en accord avec le fait que le cadmium est un élément biorecyclé : après avoir été consommé dans un premier temps durant le bloom phytoplanctonique, il est ensuite restitué au milieu via les produits de dégradation de la matière organique (Mart et Nürnberg, 1986 ; Bruland, 1980).

ii) Globalement, les concentrations moyennes de Cd dissous sont - toutes campagnes confondues - constantes et comprises entre 0,23 et 0,27 nM (tableau III. 4) depuis la côte française jusqu'au point FX 8. Par contre, la concentration est nettement plus importante pour les eaux de surface au point FX 7 (0,39 nM), et ce en dépit de la consommation de Cd par le

plancton décrite précédemment (campagne GEDYMAC). L'existence d'un gradient de concentrations à ce point entre surface et fond se retrouve d'ailleurs pour les cinq campagnes effectuées, les eaux de surface étant toujours plus chargées. Les salinités plus faibles trouvées au point FX 7 (environ 0,5 ‰ de moins que pour les eaux du centre de la Manche lors des campagnes DYMANCHE et FLUXWEST 2) montrent que l'influence des eaux douces qui se jettent dans le Solent est encore sensible sur ce site de prélèvements. Moins denses que les eaux marines et plus contaminées, elles contribuent donc à accroître la concentration de Cd dans les eaux de surface.

Stations	[Cd] _{surface} (nM)	[Cd] _{fond} (nM)	[Cd] (nM)
FX 7	0,39 ± 0,13	0,22 ± 0,11	0,30 ± 0,14
FX 8	0,25 ± 0,11	0,27 ± 0,09	0,26 ± 0,09
FX 9	0,23 ± 0,07	0,25 ± 0,05	0,24 ± 0,06
FX 10	0,23 ± 0,08	0,25 ± 0,09	0,24 ± 0,08
FX 11	0,26 ± 0,08	0,24 ± 0,06	0,25 ± 0,06

Tableau III. 4 : Concentrations moyennes du cadmium dissous -en (nM) toutes campagnes confondues.

Dans ce même ordre d'idées, il est remarquable de constater que la seule fois où, lors de nos campagnes, nous avons pu observer, côté français (point FX 11), des eaux de surface plus riches en Cd que celles du fond, correspondait à des eaux moins salines et donc traduisait une influence anthropique proche (figure III. 2, campagne FLUWEST 2, salinité en surface = 33,8 ‰ et 34,9 ‰ respectivement aux points FX 11 et FX 9).

iii) Toutes campagnes confondues, les distributions verticales du cadmium dissous apparaissent uniformes pour toutes les stations de prélèvements, exception faite de FX 7 pour les raisons déjà citées. Les écarts faibles de concentrations entre surface et fond sont minimisés lorsque les conditions météorologiques sont les plus mauvaises (campagnes GEDYMAC et DYMANCHE). Cela traduit donc une bonne homogénéité de la colonne d'eau, même dans la partie centrale où elle atteint 80 mètres.

3. RELATIONS AVEC LES NUTRIMENTS

La variation de concentrations du cadmium dissous observée simultanément à la production phytoplanctonique nous a conduits à rechercher une éventuelle relation entre Cd et les nutriments. De nombreux auteurs (Boyle et al. ,1976 ; Bruland, 1980 et plus récemment Nolting et al. , 1994 ; De Baar et al. , 1994 ; Yeats et al. , 1995 ; Löscher et al. , 1997) ont recherché une relation entre cadmium et phosphate dans les eaux océaniques des 2 hémisphères. Ils ont mis en évidence une corrélation très nette entre les deux espèces conduisant à un rapport Cd^{++} / PO_4^{3-} constant, mais différent suivant les eaux étudiées (par exemple $0,21 \cdot 10^{-4}$ et $0,40 \cdot 10^{-4}$ dans l'océan Atlantique ; $0,33 \cdot 10^{-4}$ dans l'océan Pacifique).

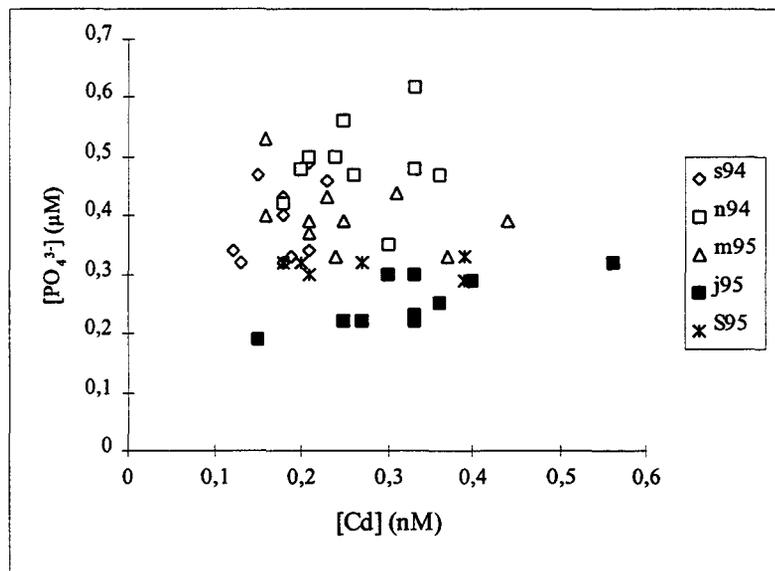


Figure III. 3 : Concentrations du phosphate en fonction de celles du cadmium dissous.

L'étude de ce rapport dans les eaux de la Manche montre qu'il reste à peu près constant sur toute la période d'échantillonnage sauf pour la campagne de juillet 95 où il devient plus élevé et où cadmium et phosphate apparaissent mieux corrélés (figure III. 3 et tableau III. 5). L'augmentation du rapport à cette époque de l'année apparaît due plus à une diminution des sels nutritifs qu'à la faible augmentation de la concentration en Cd, et on peut imaginer que la régénération du cadmium à la suite du bloom en été est beaucoup plus rapide que celle du phosphate.

Campagnes	[Cd] (nM)	[PO ₄ ³⁻] (μM)	[Cd]/[PO ₄ ³⁻] (10 ⁻³)
GEDYMAC (09/94)	0,18	0,38	0,48 ± 0,09
DYMANCHE (11/94)	0,27	0,48	0,56 ± 0,16
FLUWEST 2 (05/95)	0,26	0,38	0,68 ± 0,29
FLUWEST 4 (07/95)	0,33	0,26	1,28 ± 0,28
FLUWEST 5 (09/95)	0,27	0,32	0,85 ± 0,30

Tableau III. 5 : Valeurs du rapport [Cd]/[PO₄³⁻] x 10⁻³ tous sites confondus par campagnes.

Notons ici que nous n'avons pu observer ce bloom, mais les teneurs minimales trouvées simultanément lors de la campagne de juillet pour les phosphates, nitrates et silicates témoignent de son passage. Une telle variation saisonnière a été rapportée par Kremling et Pohl (1989) qui trouvent une valeur de $0,9 \cdot 10^{-3}$ pour le rapport Cd / phosphate (échantillon prélevé au large de la presqu'île du Cotentin) en juillet 1987 au lieu de $0,4 \cdot 10^{-3}$ en mars 97 et par Kremling et Hydes (1988) qui trouvent près de $1,4 \cdot 10^{-3}$ (même site) en juillet 1984.

En conclusion, il apparaît difficile d'établir pour nos échantillons un parallèle entre le comportement du cadmium dissous et celui des nutriments. Il est évident que les relations claires qui ont été établies sur le rôle biochimique du cadmium pour des eaux océaniques sont ici perturbées par d'autres processus (apports d'eau douce au niveau du Solent, interaction avec la matière en suspension plus abondante, apports anthropiques...) qui viennent probablement minimiser l'importance de ce rôle. D'autres études réalisées dans des eaux côtières du continent nord ouest européen ont d'ailleurs démontré l'existence d'un appauvrissement en micronutriments suite à une assimilation phytoplanctonique sans diminution concomitante de certains métaux en traces qui ont un comportement biorecyclé en océan comme le cadmium (en Manche : Tappin et al. , 1993 ; Kremling et Pohl, (1989) ; en mer du Nord : Kremling et al. , 1987).

II. PLOMB

Une synthèse bibliographique sur la toxicité du plomb vis à vis des organismes et écosystèmes marins a été récemment faite (Cossa et al. , 1993). Il apparaît clairement que les formes organiques du plomb - notamment les dérivés éthylés résultant des produits de dégradation du plomb tetra-ethyl - sont les plus toxiques (Demayo et al. , 1984), sans négliger pour autant la toxicité des espèces inorganiques.

La bioaccumulation du plomb peut se faire soit directement par l'eau de mer, soit par les sédiments. Dans le premier cas, l'ion Pb^{++} est l'espèce inorganique la plus toxique. Si le plomb est le facteur limitant, sa toxicité sera réduite par une augmentation de la salinité qui favorisera la formation de complexes Pb-Cl (étude sur les poissons faite par Somero et al. , 1977), ou une augmentation du carbone organique dissous qui pourrait se complexer avec le plomb (étude sur les poissons faite par Weiner et Geisy, 1979). Dans le deuxième cas, les particules d'hydroxydes de fer qui adsorbent le plomb dissous ou les phosphates qui le précipitent contribueront à accélérer l'accumulation du plomb pour les organismes qui ingèrent les sédiments.

Les effets du plomb sur les organismes marins sont surtout d'ordre physiologique. Ils se traduisent par exemple par une diminution du taux de respiration des bactéries, une réduction du taux de croissance d'algues unicellulaires (Rachlin et al., 1983) ou du développement embryonnaire.

1. SPECIATION

A la différence du cadmium, le plomb peut être complexé en proportion beaucoup plus importante par l'ion carbonate. Cependant, il apparaît dans la bibliographie que les auteurs sont très divisés quant à l'importance à donner à ces complexes carbonatés par rapport aux complexes chlorés. Pour certains, l'ion carbonate est un ligand inorganique potentiel qui

permet une formation majoritaire de complexes carbonatés ; mais, l'importance que donnent ces auteurs à la contribution des formes carbonatées dans la spéciation dépend alors beaucoup de la valeur adoptée pour la constante de dissociation du complexe : par exemple, Florence et Batley (1975) trouvent 68 % de PbCO_3 et 28 % de PbCl^+ , Nurnberg et Valenta (1981) estiment la contribution de la phase carbonatée à 41 %, Florence et al. (1986) à 83 %, Byrne et al. (1988) à 69 %. Whitefield et Turner (1980), Valenta (1983) suggèrent aussi qu'en eau de mer les complexes carbonatés et hydroxydes sont majoritaires. Pour d'autres, se basant sur le fait que l'addition d'eau de mer à de l'eau douce entraîne une disparition de l'ion Pb^{2+} et l'apparition de complexes chlorés, une prépondérance des espèces Pb-Cl est avancée (Long et Angino, 1977 ; Bourg, 1981 : $\text{PbCl}^+ > \text{PbSO}_4 > \text{PbCl}_2 > \text{PbCl}_3^- > \text{PbCO}_3 > \text{PbOH}^+ > \text{Pb}^{2+}$). Enfin, pour Hahne et Kroontje (1973), Pb(OH)^+ serait prédominant par rapport aux espèces chlorés.

Pour notre part, l'utilisation de valeurs de constantes thermodynamiques récentes (programme MINEQL+ ; Schecher et Mc Avoy, 1994) a permis d'établir la spéciation inorganique du plomb. Il apparaît qu'il existe majoritairement sous forme de complexes carbonatés (80 %), et peu sous forme de complexes chlorés (figure III. 4). Cette répartition varie sur la gamme de pH étudiée, la proportion de complexes carbonatés augmentant avec le pH.

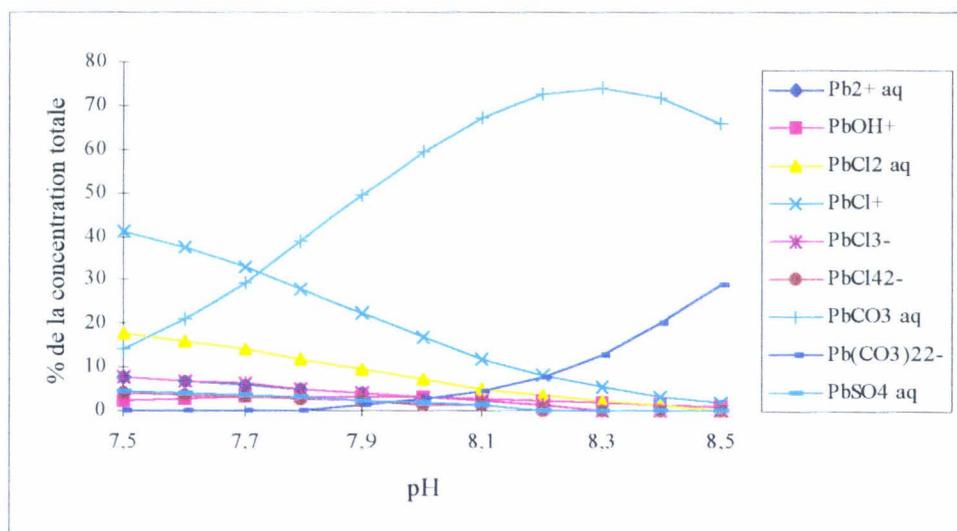


Figure III. 4 : Répartition des différentes formes inorganiques du plomb dissous en fonction du pH.

Les informations concernant les complexes organiques du plomb sont peu nombreuses et souvent divergentes. Si Campbell et Evans (1987) démontrent que le plomb s'adsorbe fortement sur les acides humiques, et si Hasle et Abdullah (1981) parlent d'une association Pb-matière organique impliquant 50% du plomb présent dans l'eau de mer (travaux contestés par Sadiq, 1992), il apparaît que l'affinité du plomb pour la matière organique, bien que plus forte que celle du cadmium, reste nettement moins importante que celle du cuivre. Les quelques essais faits en laboratoire (dosage avant et après traitement UV) ne nous avait d'ailleurs pas permis de mettre en évidence l'existence de plomb complexé par de la matière organique.

2. CONCENTRATIONS

Les variations des concentrations en plomb dissous obtenues aux cinq stations de prélèvements en surface et au fond sont rapportées figure III. 5. La valeur moyenne est de $0,36 \pm 0,14$ nM. Les valeurs observées en surface et au fond varient respectivement de 0,17 à 0,73 nM et de 0,18 à 0,55 nM. Nous avons écarté du calcul de la valeur moyenne la valeur de 0,93 nM trouvée en juillet 1995 pour le point de prélèvement FX 10 (fond). Nous supposons que cet échantillon, qui a une concentration double de la concentration la plus proche, a été contaminé.

Nos valeurs sont proches de celles obtenues sur des sites voisins : Tappin et al. (1993) trouvent des concentrations en plomb dissous en surface et au fond variant respectivement de 0,14 à 0,67 nM et de 0,19 à 0,80 nM sur deux radiales situées de part et d'autre de la nôtre. Des valeurs en plomb dissous comprises entre 0,09 et 0,17 nM ont été obtenues dans les eaux de surface de la Manche lors de campagnes menées en été 1991 et 1992 de par et d'autre de l'île de Wight (Laslett, 1995). D'autres études (tableau III. 2) permettent d'établir une gamme de concentrations en plomb dissous en Manche (au large du Cotentin, juin 1981) variant entre 0,06 et 0,69 nM.

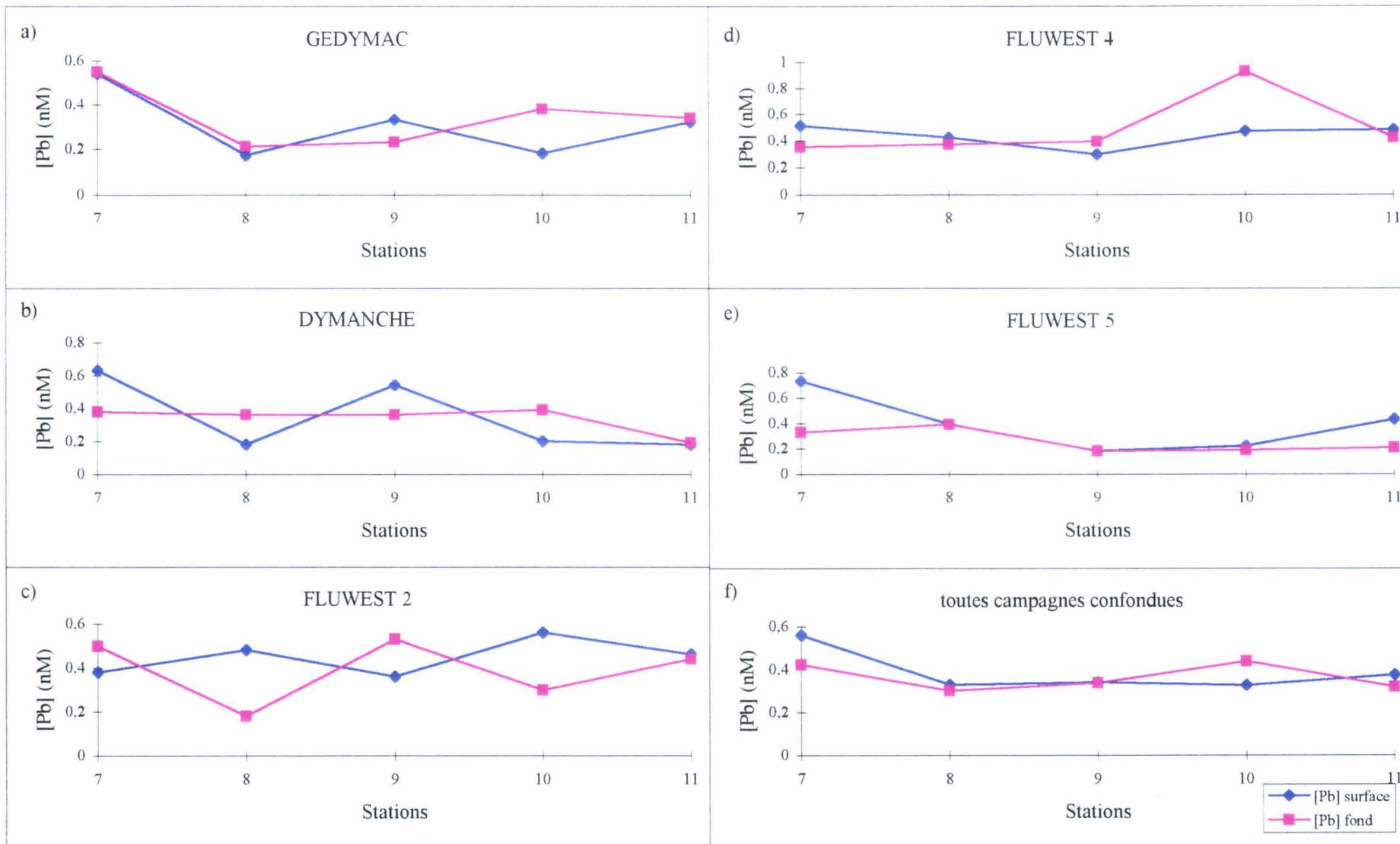


Figure III. 5 : Répartition spatiale du plomb dissous pour chaque campagne.

Les concentrations moyennes trouvées pour chaque campagne, tous sites confondus, restent quasiment les mêmes (tableau III. 6).

Campagnes	[Pb] (nM)
GEDYMAC (09/94)	0,33 ± 0,14
DYMANCHE (11/94)	0,34 ± 0,16
FLUWEST 2 (05/95)	0,42 ± 0,12
FLUWEST 4 (07/95)	0,41 ± 0,07
FLUWEST 5 (09/95)	0,33 ± 0,17

Tableau III. 6 : Concentrations moyennes du plomb dissous (en nM) tous sites confondus par campagnes.

Il apparaît donc que le bloom phytoplanctonique mis en évidence lors de la campagne GEDYMAC n'influence pas la teneur en plomb dans la colonne d'eau, contrairement à celle du cadmium. L'élimination du plomb dissous dans les eaux de surface suite à une assimilation biologique constitue pourtant une hypothèse souvent avancée pour justifier des concentrations très faibles en plomb : par exemple, par Boyle et al. (1986) pour expliquer une concentration minimum de 0,1 nM trouvée en mer des Sargasses en juin, ou par Danielsson et Westerlund (1984) suite à un bloom observé en mer Baltique. Tappin et al. (1993) estiment à un maximum de 30 % de la charge existant en plomb, la quantité pouvant être éliminée par un bloom printanier, et à 8 % celle éliminée par un bloom d'été (les pourcentages seraient comparativement de 100 % et de 70 % pour le cadmium). Il est donc probable que le déficit, déjà faible, observé pour le cadmium lors de la campagne GEDYMAC se trouvera peu visible avec le plomb et qu'il sera donc masqué par les apports côtiers importants.

Stations	[Pb] _{surface} (nM)	[Pb] _{fond} (nM)	[Pb] (nM)
FX 7	0,56 ± 0,13	0,42 ± 0,10	0,49 ± 0,13
FX 8	0,33 ± 0,14	0,30 ± 0,10	0,32 ± 0,12
FX 9	0,34 ± 0,13	0,34 ± 0,14	0,34 ± 0,13
FX 10	0,33 ± 0,18	0,32 ± 0,09	0,32 ± 0,14
FX 11	0,37 ± 0,12	0,32 ± 0,12	0,35 ± 0,12

Tableau III. 7 : Concentrations moyennes du plomb dissous (en nM) toutes campagnes confondues.

L'analyse des concentrations moyennes obtenues sur chaque site, toutes campagnes confondues, montre que les valeurs trouvées sont remarquablement constantes aussi bien dans la colonne d'eau que le long de la radiale depuis le site FX 11 jusqu'au site FX 8 (tableau III. 7). La même observation avait été faite pour le cadmium.

Cela nous conduit à plusieurs remarques :

i) Compte tenu que les concentrations de plomb sur ces sites (0,33 nM en moyenne) sont plus élevées que celles trouvées en milieu océanique (tableau III. 2), le "label" d'eaux Atlantiques ne peut être appliqué, en ce qui concerne le plomb, aux eaux circulant au centre de la Manche (en général, une concentration 0,1 nM en Pb dissous est admise pour une eau de mer non contaminée - Sadiq, 1992). Cette augmentation rapide de la concentration du Pb dissous est liée au fait que, pour ce métal, le transport de la pollution (produits de combustion, industries sidérurgiques) se fait principalement par voie aérienne, le plomb contenu dans les aérosols étant connu pour être majoritairement soluble (Bertho et al. , 1998).

ii) Par opposition aux sites de prélèvements FX 8, FX 9, FX 10 et FX 11, le point côtier anglais FX 7 (comme dans le cas du cadmium) se caractérise par une contamination nette qui affecte plutôt les eaux de surface (comme dans le cas du cadmium) et qui se trouve donc liée aux eaux d'origine fluviale. Le gradient de concentrations entre ce site et les autres (+ 70 % en surface au point FX 7 en Pb dissous) est du même ordre de grandeur que celui trouvé pour le cadmium (+ 63 %). Ce parallélisme dans l'évolution des concentrations du Pb et du Cd est d'ailleurs remarqué par une analyse statistique des données: en effet, l'analyse en composantes principales (ACP) faite sur 47 individus (3 ayant été éliminés pour cause de résultats absents ou douteux) et 20 variables (les métaux dissous, la MES, et la fraction massique du métal biodisponible dans la MES exprimée en $\mu\text{g. g}^{-1}$ ou ng.g^{-1}), ne met en évidence que 3 relations significatives (au seuil de 5 %) avec le plomb dissous, la plus nette d'entre-elles étant une corrélation Pb - Cd dissous (figure III. 6). Ceci confirme bien que la différence constatée lors du bloom de la campagne GEDYMAC entre le plomb et le cadmium n'est pas suffisante pour perturber les évolutions des concentrations de ces 2 métaux.

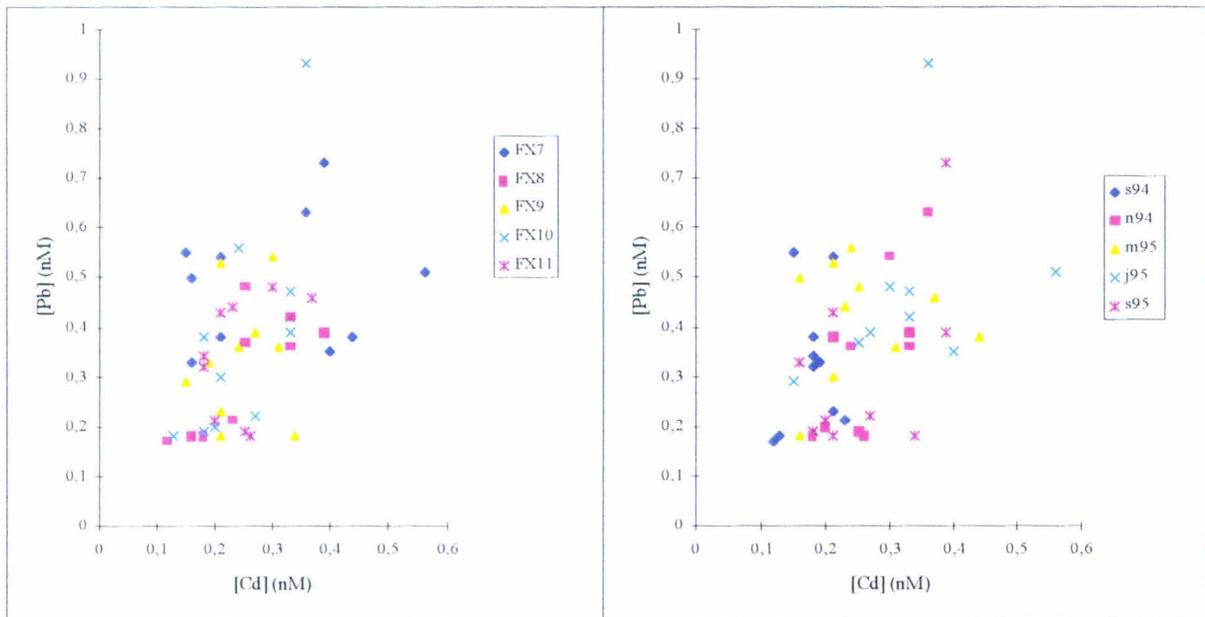


Figure III. 6 : Concentrations du Pb dissous (nM) en fonction de celles du Cd dissous (nM).



3. INTERACTION PLOMB DISSOUS ET PARTICULES

Les 2 autres relations significatives, mises en évidence par l'ACP, sont des anti-corrélations entre le plomb dissous d'une part et le calcium biodisponible ou le plomb biodisponible d'autre part. Nous les avons représentées (figure III. 7) pour plus de clarté en séparant les sites FX 7 et FX 8 côté anglais, des autres sites où la MES est plus riche en calcite (comme nous le verrons avec l'étude détaillée de la phase particulaire dans le chapitre suivant). Nous observons bien, quels que soient les sites, une diminution des concentrations en Pb dissous lorsque celles de plomb ou de calcium dans la phase biodisponible augmentent.

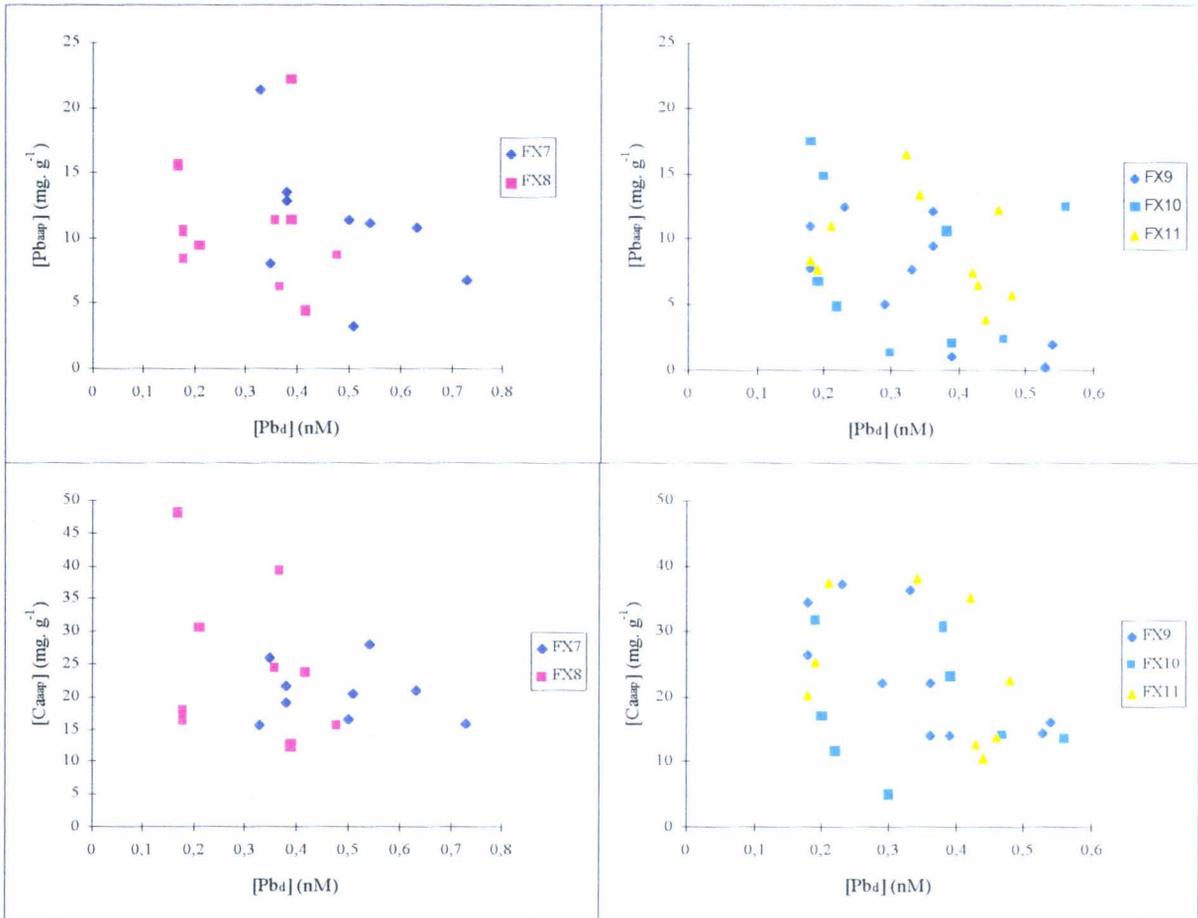


Figure III. 7 : Concentrations du Ca_{aap} ($mg \cdot g^{-1}$) et du Pb_{aap} ($mg \cdot g^{-1}$) en fonction de celles de Pb dissous (nM).

Or, il est connu que la nature et la quantité des particules affectent le comportement du plomb dissous et que de nombreuses surfaces adsorbantes chargées négativement - dont celles de calcite et d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse - sont susceptibles de capter le Pb. Kersten et Forstner (1985) trouvent par exemple une grande partie du plomb dans la phase carbonatée de la MES en mer du Nord. Une implication similaire de la phase carbonatée dans l'adsorption du plomb est signalée par Abaychi et Douabul (1986), Scoullou (1986). Dans le même ordre d'idées, Fulghum et al. (1988) montrent, en utilisant des techniques d'analyse de surface, que les concentrations de plomb à la surface de la calcite sont même supérieures à celles qu'autoriserait une simple adsorption et ils suggèrent la formation d'une phase solide $Ca-Pb-CO_3$. Ces données bibliographiques sont donc bien en accord avec nos observations.

Les surfaces hydroxylées des oxydes de fer et de manganèse sont également bien connues pour leur rôle adsorbant dans les eaux marines et estuariennes (par exemple : Swallow et al. , 1980 ; Elbaz-Poulichet et al. , 1984 ; Valenta et al. , 1987). Selon Nriagu (1978), cette adsorption expliquerait l'effet synergétique des hydroxydes de fer dans la formation d'une phase solide entre Pb et PO_4^{3-} ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Une étude complète de Analiitia et Pickering (1987) a montré que l'adsorption du plomb était très importante au dessus de $\text{pH} = 6$. Ils ont en particulier mis en évidence, pour le métal adsorbé, une affinité plus grande pour Pb que pour Cd ou Cu et pour le substrat la séquence :

oxydes de Mn (IV) > oxydes de Fe(III) > $\text{Al}(\text{OH})_3$ > argiles

Compte tenu de leur abondance relative dans le milieu marin, les hydroxydes ferriques jouent donc un rôle majeur dans la géochimie du plomb.

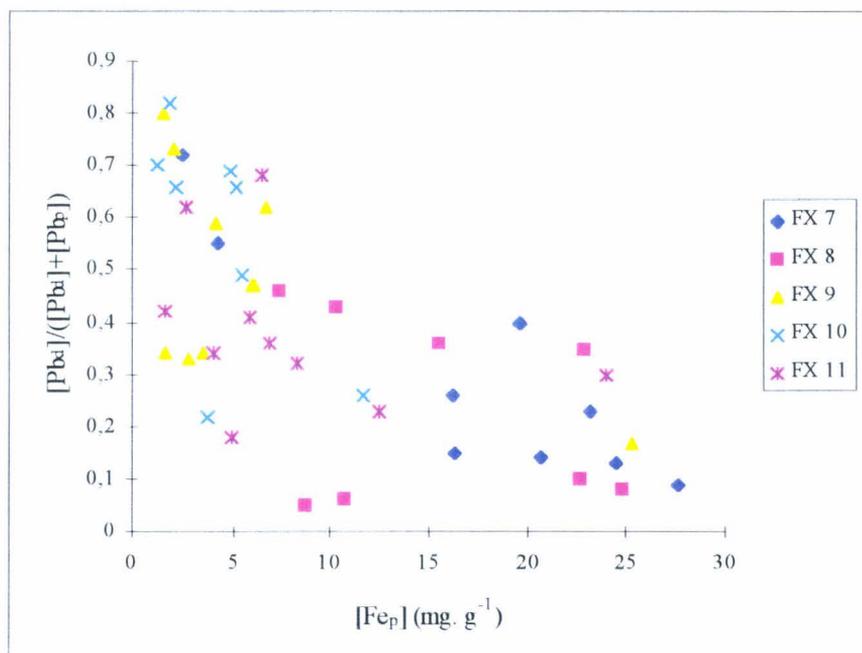


Figure III. 8 : Fraction molaire de Pb dissous en fonction de la concentration de Fe particulaire (mg. g^{-1}).

Il était difficile, en comparant les concentrations de Pb dissous et celles du fer particulaire, de mettre en évidence cette adsorption notamment au point FX 7 puisque les apports anthropiques contribuent à accroître à la fois les concentrations du Pb et des hydroxydes de fer. Par contre, l'étude de la fraction molaire en Pb dissous (c'est-à-dire le rapport $[\text{Pb}_d] / ([\text{Pb}_d] + [\text{Pb}_{\text{particulaire}}])$) en fonction de la richesse des particules en fer montre

bien (figure III. 8) d'une part une diminution de la concentration de Pb dissous quand la concentration en Fe particulaire augmente et d'autre part que l'adsorption du Pb est plus marquée dans les eaux estuariennes au point FX 7 , là où la quantité d'hydroxydes de fer est la plus grande.

Le plomb dissous étant adsorbé à la fois par la phase carbonatée (veine d'eau centrale dans la Manche) et par la phase hydroxyde (point côtier), il devenait évident qu'il devait être anti-corrélé avec la MES, ce que montre la figure (III. 9).

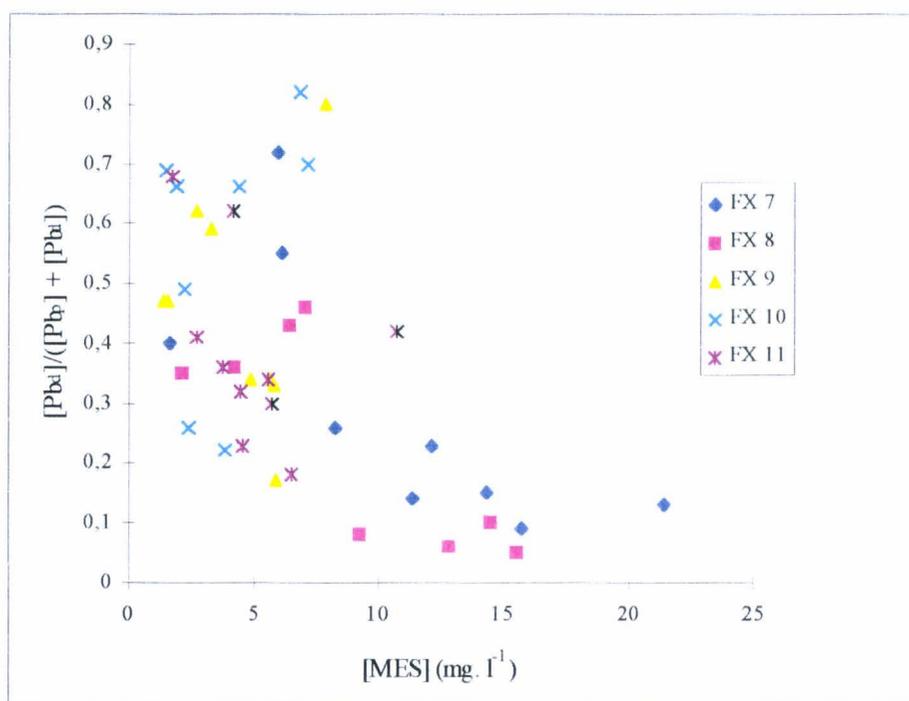


Figure III. 9 : Fraction molaire de Pb dissous en fonction de la concentration en MES (mg. l⁻¹).

III. CUIVRE

Le cuivre, en jouant un rôle de catalyseur dans la plupart des systèmes enzymatiques, est un élément essentiel pour l'ensemble des organismes vivants (Flemming et Trevors, 1989). Il se trouve naturellement dans le milieu marin en quantité suffisante pour assurer la croissance des espèces. Mais, s'il est présent à des concentrations trop importantes, il devient alors nuisible pour la plupart des organismes. Schenk (1984) a étudié la cinétique de croissance d'une dianoflagellée sur une large gamme de concentrations de Cu^{++} et a montré que la croissance était très rapide pour de faibles concentrations de cuivre et devenait nulle pour des teneurs plus élevées. Pour l'ensemble de la communauté biologiste, Cu^{++} est la forme la plus toxique du cuivre dans les eaux naturelles (Sanders et al. ,1983 ; Sunda et al. , 1984 ; Flemming et Trevors, 1989 ; etc...) et cette toxicité vis à vis des organismes a été largement étudiée, par exemple pour le plancton (Anderson et Morel, 1978), pour les mollusques (Brix et Lyngby, 1985) ou pour les poissons (Cusimano et al. , 1986). Il est ainsi apparu que de nombreux facteurs pouvaient modifier la toxicité du cuivre vis à vis de la biomasse : l'état de développement de l'organisme receveur (Ahsanullah et Florence, 1984), mais aussi la salinité qui, en favorisant la formation de chloro-complexes, diminue la mortalité (Coglianese, 1982), ou la capacité complexante du milieu qui aura un effet identique (Gnassia - Barelli et al. , 1978). Il était donc important de bien connaître la spéciation chimique de cet élément.

1. SPECIATION

La spéciation du cuivre inorganique est très controversée. Des variations importantes existent non seulement sur le plan quantitatif mais aussi sur la nature de l'espèce dominante. Elles sont dues aux constantes d'équilibre déduites de données thermodynamiques différentes utilisées par les auteurs et à la mise en compétition d'espèces différentes - en particulier de complexes chlorés de Cu (I) en milieu peu oxygéné. C'est ainsi que l'espèce majoritaire se trouve être CuCO_3 pour Byrne et al. (1986) (88 %), Cu(OH)_2 pour Zirino et Yamato (1972)

(90 %) ou CuCO_3 (46 %) et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (40 %) pour Florence et Batley (1980). Pour notre part, le programme MINEQL+ utilisé, montre que l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ aq) est la forme prédominante du cuivre inorganique (figure III. 10) au pH de l'eau de mer (comme dans la gamme de pH étudiée).

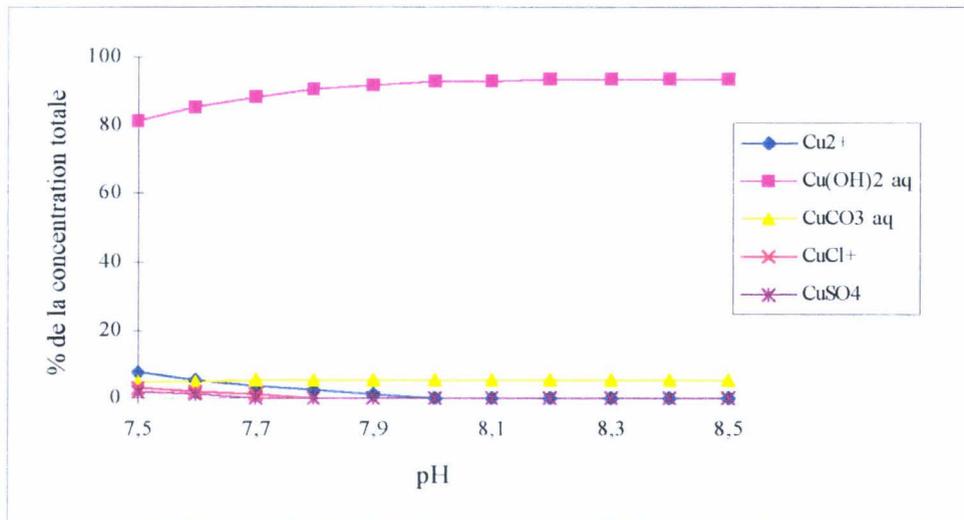


Figure III. 10 : Répartition des différentes formes inorganiques du cuivre dissous en fonction du pH..

Le cuivre forme avec les ligands organiques des complexes plus forts que les autres métaux en traces. Cependant, chacun n'accorde pas aux fractions inorganique et organique du cuivre les mêmes importances. Ainsi, la proportion de Cu "organique" varie t-elle de 3 % (Kremling et al. , 1981 ; mer Baltique) à plus de 99 % (par exemple Van den Berg, 1984 dans l'océan Atlantique sud ou Sunda et Hanson, 1987 au niveau des côtes du Pérou). Des variations importantes sont également trouvées sur une même zone d'étude. Il est cependant possible d'expliquer partiellement cette disparité :

i) l'activité biologique - et plus spécialement phytoplanktonique - modifie la capacité complexante de l'eau de mer (Jones et Thomas, 1988). Lorsque la biomasse planctonique est maximale, la capacité complexante est aussi maximale (Kozarac et al. ,1989) et les facteurs spatio-temporels qui affectent cette biomasse modifieront donc l'importance de la fraction organique.

ii) les substances humiques marines complexent Cu (10 % du Cu total selon Mantoura et al. , 1978). La compétition vis à vis de ces substances entre Cu d'une part et Ca et Mg d'autre part fait que la complexation évoluera avec la salinité.

iii) la variété des techniques analytiques utilisées (ASV, Sep-paK, Chélex, XAD-2, adsorption sur MnO₂...) qui rend les résultats difficilement comparables.

Même si elle reste difficile à quantifier, la présence d'une proportion importante de cuivre organique est certaine. La plupart des auteurs s'accordent sur la présence de 2 types de complexant : l'un, fort, présent dans les eaux de surface et l'autre plus faible et plus abondant, présent dans la colonne d'eau et d'origine planctonique. Pour notre part, il est clair que notre technique de dosage, en l'absence de traitement UV, ne peut donner qu'une fraction partielle du cuivre présent dans les échantillons, concernant le cuivre inorganique et celui très faiblement associé à la matière organique.

2. CONCENTRATIONS

La concentration moyenne trouvée est de $3,0 \pm 2,3$ nM (la valeur trop élevée de l'échantillon FX 11 fond FLUWEST 4 est suspecte et a été écartée du calcul de cette moyenne). Elle est évidemment plus faible que celle proposée par d'autres auteurs qui ont utilisé la méthode dithiocarbamate / fréon et qui dosent donc le cuivre total (tableau III. 2). Nous avons remarqué précédemment, au vu de plusieurs études, que les concentrations de cadmium étaient relativement stables ces 10 dernières années (1985-1995 ; tableau III. 2). Si on admet pour le cuivre dissous un comportement similaire, on devrait obtenir une valeur moyenne de 4,1 nM représentative du cuivre total. A partir de ces 2 chiffres (3,0 nM et 4,1 nM), on peut alors estimer l'importance de la fraction du cuivre fortement lié à la matière organique : elle serait de 25 %.

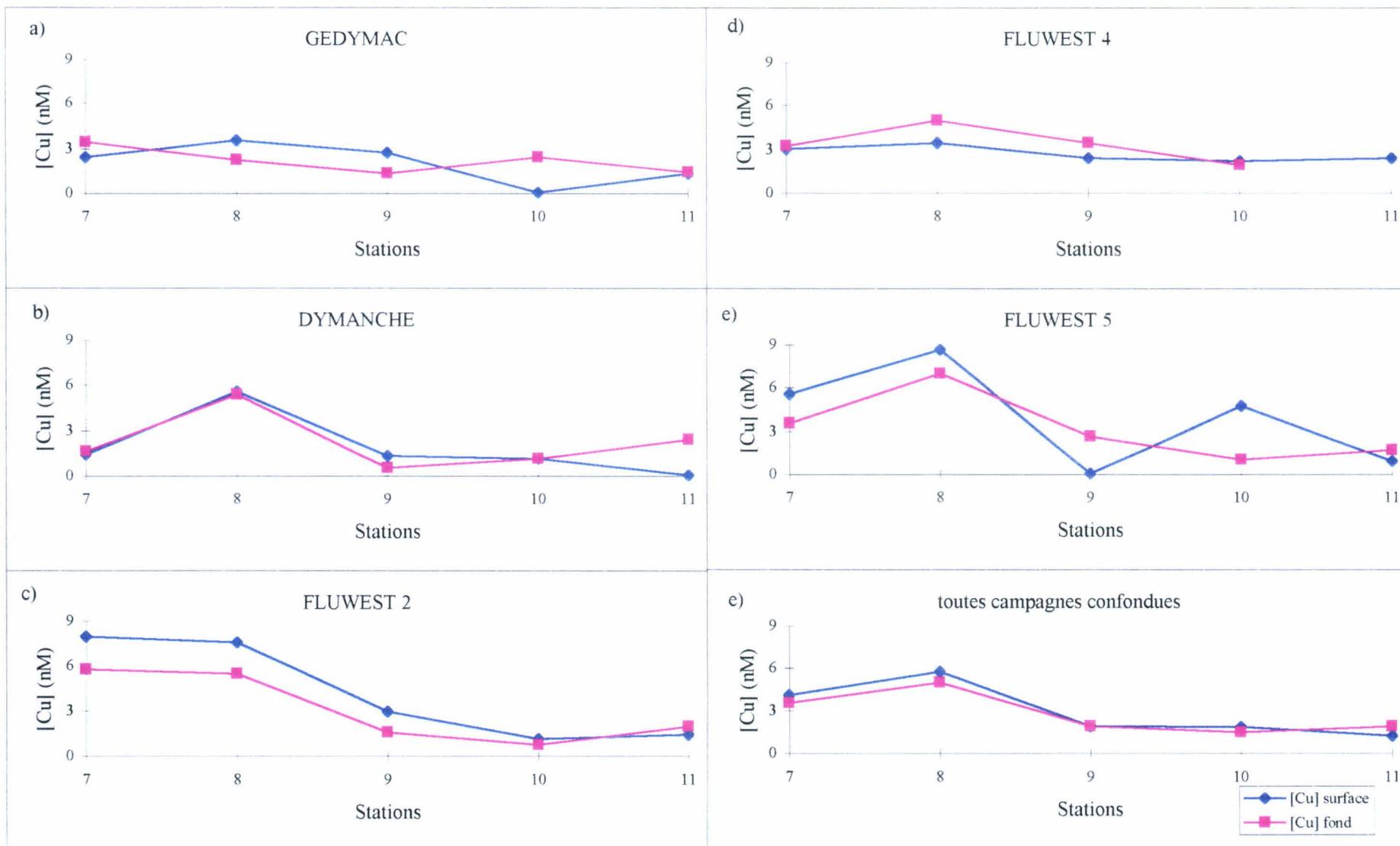


Figure III. 11: Répartition spatiale du cuivre dissous pour chaque campagne.

Les concentrations sont comprises en surface entre 0,1 et 8,7 nM et en fond entre 0,6 et 5,8 nM. A partir des distributions spatiales représentées figure III. 11, nous observons pour chaque campagne des profils voisins, qui sont caractérisés par de plus fortes concentrations pour les 2 points côtiers anglais FX 7 et FX 8. Cet impact anthropique risque donc ici encore de masquer une éventuelle influence saisonnière sur la concentration en Cu. Notons enfin que les valeurs très faibles trouvées en 3 occasions en surface (0,1 nM) témoignent probablement d'un piégeage du cuivre par des ligands organiques particulièrement forts.

Les profils observés diffèrent de ceux trouvés pour les autres métaux, l'influence côtière jusqu'alors limitée essentiellement au point FX 7 affectant ici la station FX 8 (la concentration trouvée y est même souvent plus forte). Cette concentration élevée en FX 8 pourrait être due à des eaux du Solent associées au mouvement tourbillonnaire autour de l'île de Wight (cf chapitre I). Cette explication ne peut être que partielle car nous devrions alors observer aussi des concentrations élevées pour les autres métaux en traces. Il faut donc admettre l'existence d'une autre influence anthropique que celle de la zone de Southampton et probablement liée aux complexes chimiques et métallurgiques du Hampshire et du Sussex. Cette forte teneur en cuivre au large de l'île de Wight a d'ailleurs été aussi signalée par Tappin et al. (1993) pour la phase dissoute ainsi que par Dauby et al. (1994) pour la phase particulaire.

Stations	[Cu] _{surface}	[Cu] _{fond}
FX 7	4,1 ± 2,6	3,6 ± 1,5
FX 8	5,8 ± 2,3	5,0 ± 1,7
FX 9	2,0 ± 1,2	2,0 ± 1,1
FX 10	1,9 ± 1,8	1,5 ± 0,7
FX 11	1,3 ± 0,9	2,0 ± 0,4

Tableau III. 8 : Concentrations moyennes du cuivre dissous (nM) par site toutes campagnes confondues.

L'évolution du pouvoir complexant de l'eau de mer en fonction de la profondeur dont nous avons parlé précédemment n'est pas décelable puisque la colonne d'eau a été trouvée

homogène (ici encore, la concentration de Cu "inorganique" est trouvée, en moyenne, être la même en surface et en fond ; tableau III. 8).

Les concentrations moyennes de Cu sont données, tous sites confondus, en fonction du temps (tableau III. 9). Les concentrations les plus faibles sont trouvées lors de l'hiver 94. Bien que les sources anthropiques du cuivre ne soient pas les mêmes que celles du plomb ou du cadmium, il est remarquable de constater pour la campagne GEDYMAC que ces valeurs minimales sont observées à la fois pour Cu, Cd et Pb. L'explication donnée lors de l'étude du cadmium (bloom phytoplanctonique) est vraisemblablement commune à ces 3 métaux. Ceci confirme donc la participation du cuivre à des processus biologiques.

Campagnes	[Cu] (nM)	Variabilité (σ / X)
GEDYMAC(09/94)	2,16 ± 1,07	0,49
DYMANCHE (11/94)	2,12 ± 1,85	0,89
FLUWEST 2 (05/95)	3,70 ± 2,76	0,75
FLUWEST 4 (07/95)	3,08 ± 0,90	0,29
FLUWEST 5 (09/95)	3,64 ± 2,83	0,78

Tableau III. 9 : Concentrations moyennes du cuivre dissous en nM tous sites confondus par campagnes et variabilité.

Afin d'étudier l'influence de la matière organique sur le cuivre dissous, nous nous sommes affranchis des points FX 7 et FX 8, trop soumis aux sources anthropiques, pour ne considérer que les 3 autres sites. Pour ceux-ci, l'évolution de la concentration de cuivre dissous en fonction des valeurs de COD trouvées par Bodineau (1996) montre clairement que ces 2 grandeurs sont anticorrélées (figure III. 12. a). L'anticorrélation existe également pour le plomb, mais devient difficilement décelable dans le cas du cadmium (figure III. 12. b). Ceci est en accord avec une affinité de la matière organique décroissante dans l'ordre Cu, Pb > Cd.

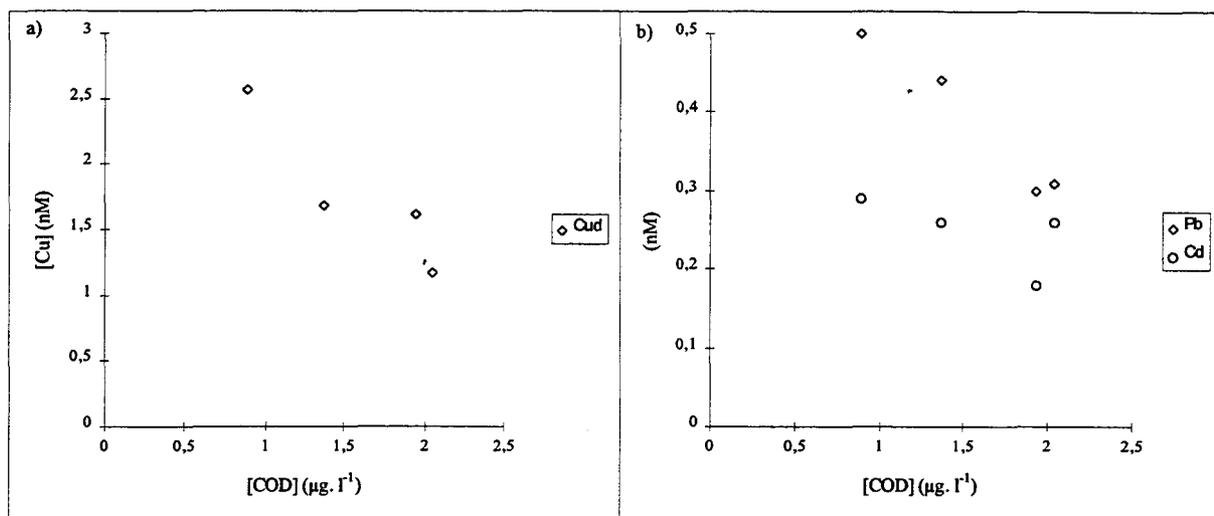


Figure III. 12 : Evolution des concentrations moyennes de Cu_d (nM) (a) et de Pb_d et Cd_d (b) en fonction de celles du COD ($\mu g. l^{-1}$).

Enfin, la corrélation entre Cu dissous et MES mise en évidence lors de l'étude statistique par ACP est positive et peu prononcée ($r = 0,29$; et la corrélation devient significative au seuil de 5 % pour $r > 0,28$). Elle s'explique essentiellement à partir des points FX 7 et FX 8 où on observe évidemment une augmentation simultanée de ces 2 paramètres à proximité des côtes. Elle s'oppose à l'existence d'anticorrélations $Cu_{dissous} / Fe_{particulaire}$ ou $Cu_{dissous} / Ca_{aap}$. Les processus d'adsorption du cuivre sur la phase particulaire contribuant à éliminer cet élément de la colonne d'eau (Bruland et al. , 1992) ne sont absolument pas prouvés ici.

IV. ZINC

Parmi les métaux étudiés dans ce chapitre (Cd, Pb, Zn, Cu, Cr et V), le zinc est, exception faite du vanadium, le métal présentant probablement le moins de propriétés toxiques vis à vis des organismes marins : on parle de lui en termes d'oligo-élément dont la concentration dans l'océan est influencée par l'assimilation phytoplanctonique ainsi que par des processus de régénération identiques à ceux qui contrôlent les concentrations des nutriments (Brand et al. , 1983 ; Wangersky, 1986). Il joue un rôle essentiel dans le développement et la fonction d'une métallo-protéine (métallothionène) tant chez les organismes animaux que végétaux.

Le zinc est, après le fer, le métal lourd le plus abondant dans le phytoplancton et le zooplancton. La sensibilité au zinc des organismes marins est très variable, notamment parmi les algues : par exemple, pour certaines espèces, une concentration de 160 nM va inhiber leur croissance, alors que pour d'autres rien n'est observé pour des concentrations 10^5 fois plus élevées (Riley, 1989). Le zinc est trouvé également très concentré dans les mollusques (en particulier les huîtres et les patelles) et dans les crustacés. La santé humaine est plus souvent affectée par une carence de zinc que par un empoisonnement qui ne provoque généralement que des désordres intestinaux (Friberg et al., 1986).

1. SPECIATION

Les ions complexants essentiels du zinc sont les ions hydroxydes, chlorures, carbonates et sulfates. Au pH de l'eau de mer (# 8), nous trouvons comme espèces dominantes Zn^{++} solvaté (38 %), $ZnOHCl$ (16 %) et $ZnCl^+$ (13 %). Mais ces proportions apparaissent très sensibles au pH (figure III. 13), $Zn(CO_3)_2^{2-}$ devenant rapidement l'espèce majoritaire (dès pH = 8,3). Nous avons rassemblé dans le tableau III. 10 les résultats trouvés dans la bibliographie à pH = 8,2 et mis les nôtres en regard.

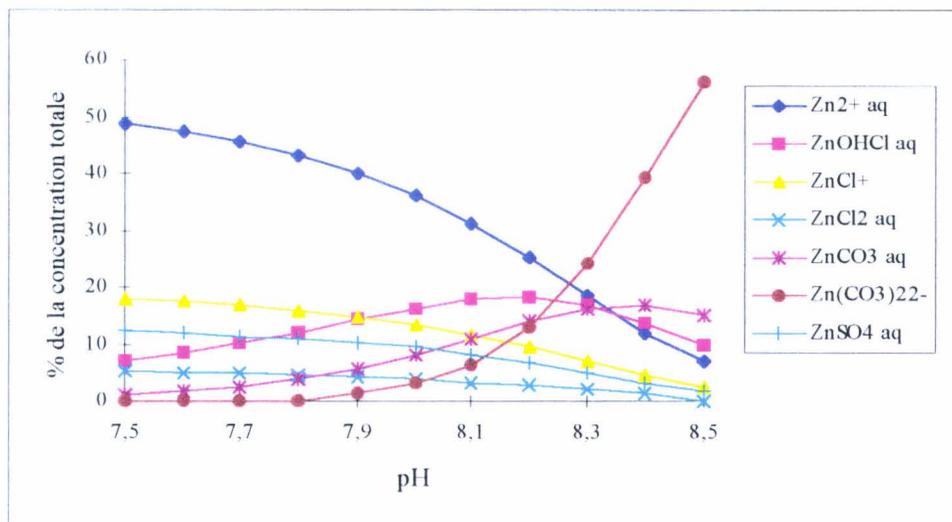


Figure III. 13 : Répartition des différentes formes inorganiques du zinc dissous en fonction du pH.

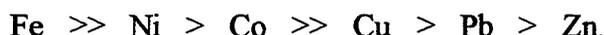
	Ion libre	ligand=OH	ligand=Cl ⁻	ligand=SO ₄ ²⁻	ligand=CO ₃ ²⁻
Turner et al. (1981)	46 %	12 %	35 %	4 %	3 %
Byrne et al. (1988)	64 %	6 %	16 %	5 %	10 %
Millero Hawke (1992)	54 %	11,3 %	15,6 %	11,3 %	7,1 %
Nos résultats (1998)	25 %	24 %	13,6 %	6,6 %	27 %

Tableau III. 10 : Données bibliographiques des proportions de différents complexes inorganiques du Zn.

Il apparaît que le zinc, à la différence des métaux Pb, Cd et Cu, existe principalement dans l'eau de mer sous forme d'ions libres et fait partie - comme Co, Mn, Ni ou Fe - des métaux considérés comme faiblement complexés.

Vis à vis des ligands organiques, le zinc semble pouvoir être complexé (à la différence de Pb et surtout de Cd), mais des informations précises sur les interactions entre Zn et la matière organique dissoute sont rares et rendent cette spéciation difficilement modélisable. Pour Bruland (1989), la spéciation du zinc serait dominée par les complexes inorganiques dans les eaux profondes, mais le contraire se produirait dans les eaux de surface (moins de 200 m de profondeur) où 98,7 % du zinc serait chélaté avec un ligand organique relativement fort. Van den Berg et Dharmvanij (1984) estiment la fraction organique du zinc comprise dans une

fourchette 13 - 26 % pour les eaux de surface. Récemment, Van den Berg (1995) proposait pour les complexes organiques naturels une stabilité décroissante dans l'ordre :



Pour notre part, nous n'avons pas fait subir à nos échantillons un traitement UV estimant que le dosage réalisé en milieu acide faible (pH = 4,8) et nécessitant un potentiel très réducteur (-1,2 V) devait détruire d'éventuels complexes organiques faibles. Des échantillons prélevés dans le détroit du Pas de Calais (campagne FluxManche I) et analysés d'une façon similaire n'avaient d'ailleurs pas donné de résultats significativement différents avec ou sans traitement UV (Ouddane, communication personnelle).

2. CONCENTRATIONS

Une première analyse des 50 concentrations en zinc dissous met en évidence des valeurs anormalement élevées pour des échantillons prélevés en fond lors de la campagne GEDYMAC (entre 10,8 et 26 nM), certaines étant plus de 4 fois supérieures à la valeur moyenne. Il était donc logique de suspecter une contamination d'autant qu'il s'agissait de l'unique campagne où l'échantillonnage au fond avait été réalisé à l'aide d'une rosette. L'examen ultérieur de cette rosette a montré qu'elle était équipée d'une lamelle de zinc qui, en jouant son rôle d'agent anticorrosion, libère dans le milieu des ions Zn^{++} . Les 5 valeurs concernées ont donc été écartées pour le traitement des données.

La concentration moyenne de Zn dissous est $5,3 \pm 1,9$ nM. Les valeurs varient respectivement de 2,3 à 9,3 nM en surface et de 2,4 à 11,2 nM en fond. Comme pour le cadmium et pour le plomb, ces teneurs sont proches des données rapportées pour les eaux du continent nord-ouest européen (tableau III. 2) : par exemple, Danielsson et al. (1985) trouvent une concentration moyenne de 5,4 nM sur un profil vertical effectué en Manche (station 50°06. 8'N 00°39. 6'W, juin 1981), et Tappin et al. (1993) trouvent 7,7 nM, valeur moyennée sur plusieurs prélèvements.

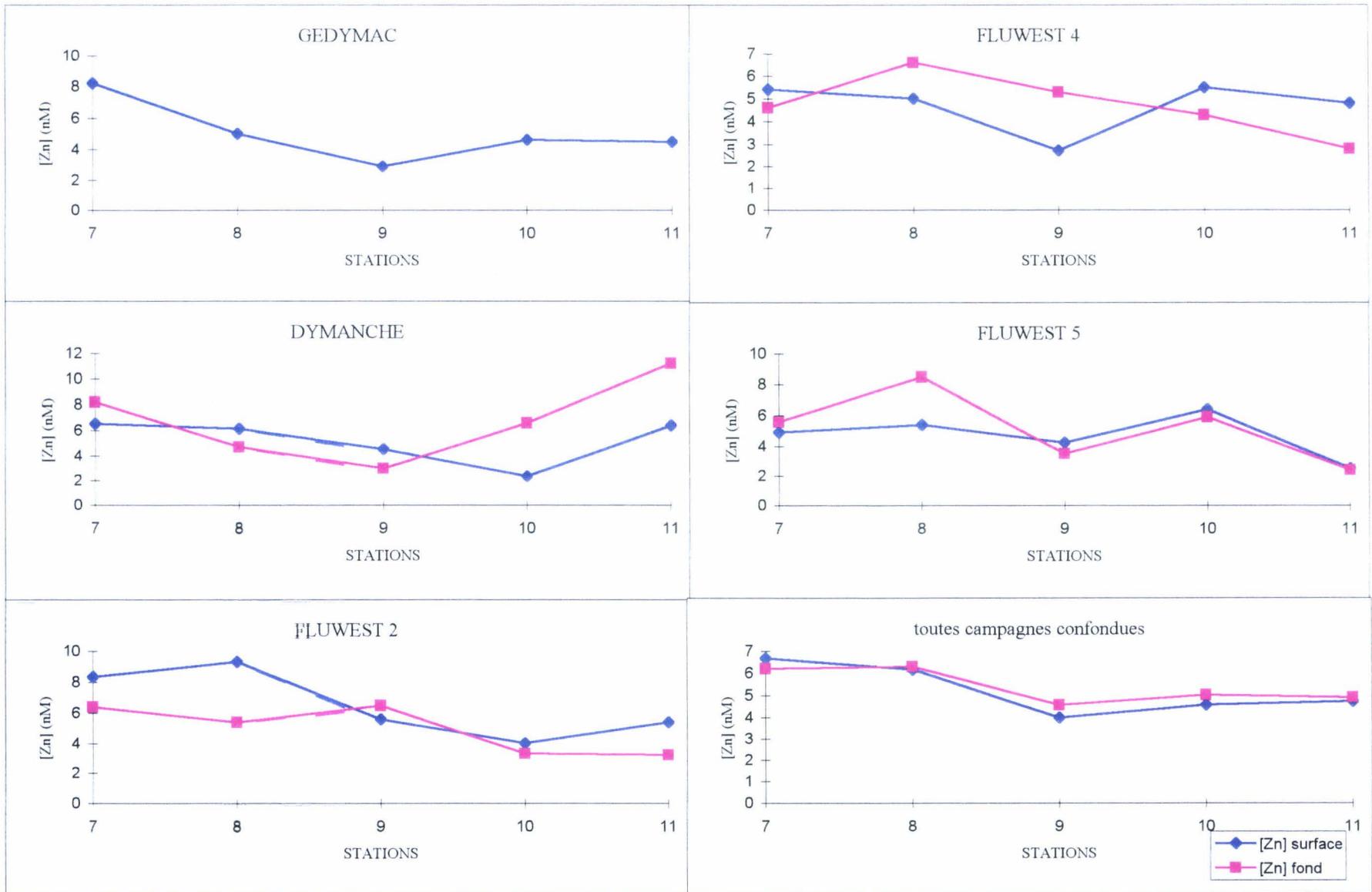


Figure III. 14 : Répartition spatiale du zinc dissous pour chaque campagne.

La comparaison des données pour l'océan Atlantique, la Manche et la mer du Nord montre évidemment toujours la même évolution, mais le gradient de concentrations entre la Manche et la mer du Nord apparaît plus prononcé pour le zinc que pour Pb et Cd (Nolting et al. (1986) trouvent 21,4 nM et Tappin et al. (1995) entre 20 et 30 nM en Zn dissous dans le bassin septentrional de la mer du Nord). Cela peut traduire des apports fluviaux (Seine, Tamise, Escaut, etc...) plus importants en zinc, ou refléter une élimination plus rapide de la colonne d'eau de métaux comme Pb dont il est reconnu qu'il s'adsorbe facilement sur la phase particulaire (métaux dits "scavenged").

La distribution des concentrations du zinc en surface et au fond (tableau III. 11 ; figure III. 14) confirme l'homogénéité de la colonne d'eau et montre un profil voisin de celui observé pour Cd, Pb et Cu : les concentrations sont équivalentes et minimales aux points FX 9, FX 10, FX 11. Par contre, alors que les concentrations de Cd et surtout de Pb ne se différencient qu'au point FX 7, le zinc comme le cuivre apparaît plus concentré en FX 7 et FX 8.

Stations	[Zn] _{surface}	[Zn] _{fond}
FX 7	6,7 ± 1,6	6,4 ± 1,8
FX 8	6,2 ± 1,8	6,3 ± 1,7
FX 9	3,9 ± 1,3	4,6 ± 1,6
FX 10	4,6 ± 1,6	5,0 ± 1,5
FX 11	4,7 ± 1,4	4,9 ± 4,2

Tableau III. 11 : Concentrations moyennes du zinc dissous (nM) par site toutes campagnes confondues.

Ce comportement parallèle du Cu et du Zn explique la corrélation positive (figure III. 15) pour les points côtiers, obtenue par l'ACP, et fait que le zinc comme le cuivre doit avoir une double origine anthropique : la zone de Southampton et une autre plus éloignée à l'est (estuaire du Humber).

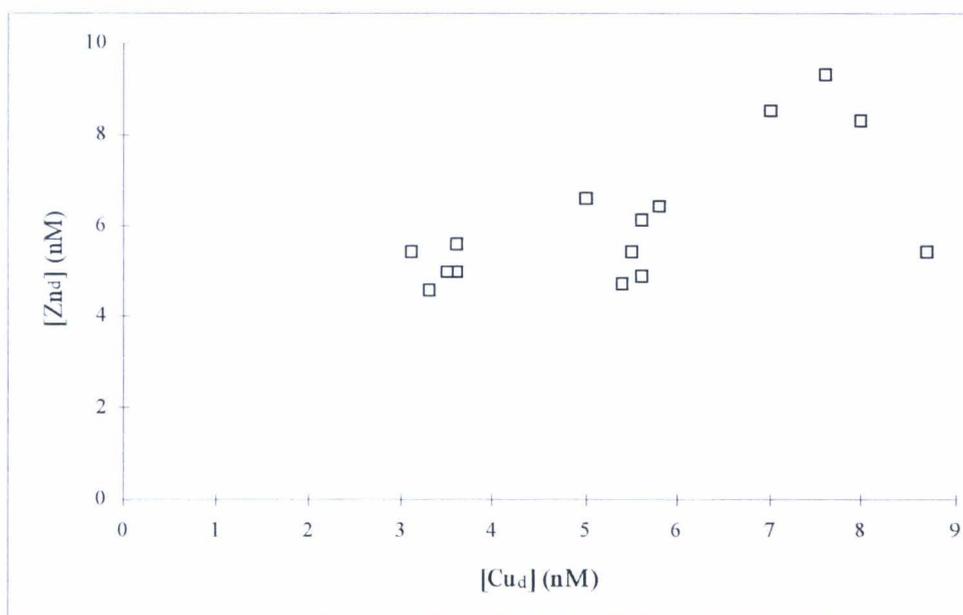


Figure III. 15 : Concentrations du Zn dissous (en nM) en fonction de celles du Cu dissous (en nM). Les points FX 7 et FX 8 de DYMANCHIE, caractérisés par de très faibles teneurs en Cu inorganique n'ont pas été pris en compte.

Nous avons voulu voir si le zinc avait vis à vis des particules un comportement comparable au plomb, et s'il était en particulier facilement piégé par celles-ci. Il apparaît que la fraction molaire Zn dissous / Zn total est anticorrélée à la MES (figure III. 16) et que cette corrélation négative s'explique essentiellement par les points côtiers FX 7 et FX 8.

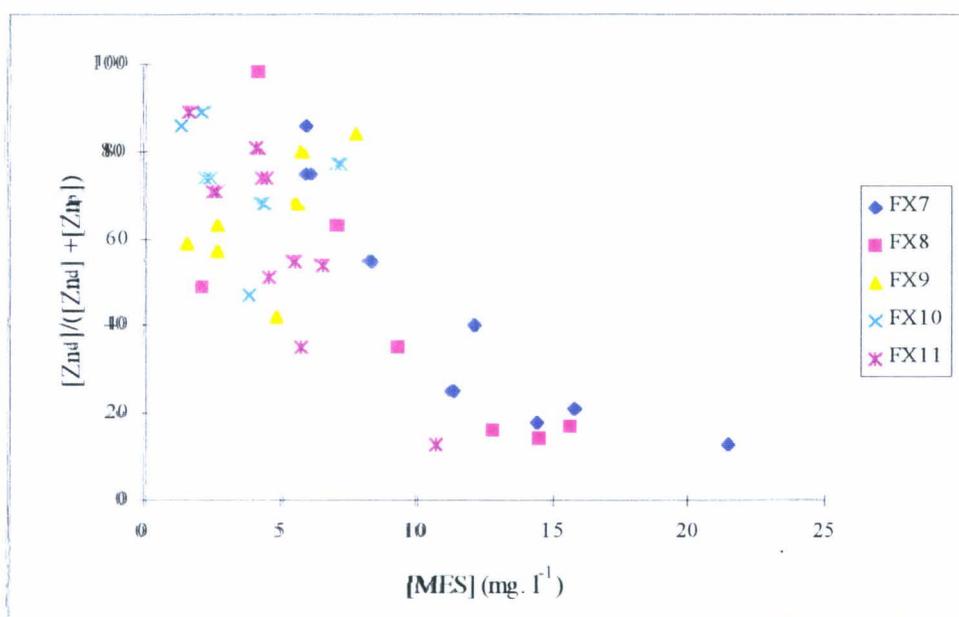


Figure III. 16 : Fraction molaire de Zn dissous en fonction de la concentration en MES (mg. l⁻¹).

L'étude plus détaillée, site par site, en prenant en compte la nature de la phase particulaire, montre que les meilleures relations sont obtenues avec Fe au point FX 7 (figure III. 17. a) et avec Ca aux points FX 8 et FX 9 (figure III. 17. b). Il apparaît donc que ce sont les hydroxydes ferriques qui adsorbent le zinc dans la zone "FX 7", alors que ce serait plutôt le carbonate de calcium aux points FX 8 (présence de falaises crayeuses sur la côte sud de l'île de Wight) et FX 9. La phase particulaire est d'ailleurs la plus riche en carbonate en ces 2 points (respectivement 28,7 mg. g⁻¹ en FX 8 et 28,3 mg. g⁻¹ en FX 9) et le zinc est connu pour être l'un des cations divalents les plus facilement adsorbés (Zachara et al. , 1991) par CaCO₃.

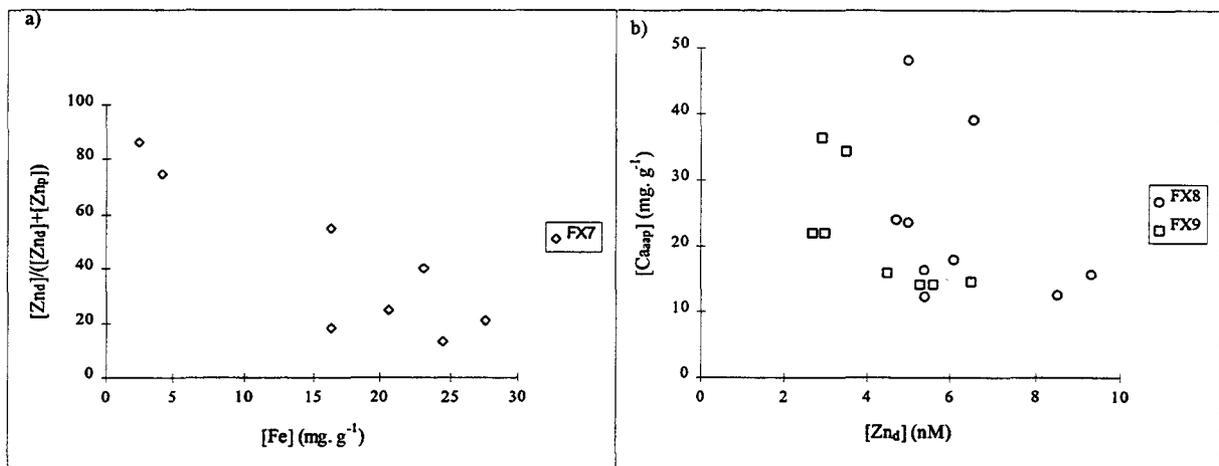


Figure III. 17 : Fraction molaire de Zn dissous en fonction de $[Fe_p]$ (a) et $[Ca_{aap}]$ en fonction de $[Zn_d]$ (b).

Enfin, les concentrations moyennes, déterminées pour chacune des campagnes, révèlent une absence de variation saisonnière marquée du zinc en Manche orientale (tableau III. 12). Si une augmentation de la fraction de carbone algal avait pu être rapprochée d'une diminution de la concentration en cadmium durant la campagne GEDYMAC, rien ici ne nous permet d'établir une même relation pour cette campagne. Ceci s'oppose au comportement biorecyclé du zinc en océan ouvert où des profils similaires à celui des sels nutritifs ont été établis pour le zinc (Cotté, 1997 d'après De Saager, 1994, Bruland et Franks, 1983). Nous observons par exemple que les concentrations en silicates, phosphates ou encore nitrates sont minimales en juillet, signe d'une consommation phytoplanctonique active, alors que la concentration en zinc dissous ne montre pas de différence significative suivant les campagnes. Une telle élimination de nutriments sans élimination de zinc dans les eaux de la

Manche a déjà été rapportée par Danielsson et al. (1985) et confirmée plus récemment par Tappin (1988).

Campagnes	[Zn] (nM)	[Si] (μ M)	[NO ₃ ⁻] (μ M)	[PO ₄ ³⁻] (μ M)
GEDYMAC	5,0 ± 1,9	4,69 ± 0,41	4,11 ± 1,58	0,39 ± 0,07
DYMANCHE	6,0 ± 2,6	6,76 ± 2,69		0,49 ± 0,07
FLUWEST 2	5,7 ± 2,0	2,65 ± 0,28	6,82 ± 1,49	0,40 ± 0,06
FLUWEST 4	4,7 ± 1,2	2,10 ± 0,31	2,25 ± 0,64	0,25 ± 0,04
FLUWEST 5	4,9 ± 2,1	3,83 ± 0,28	4,24 ± 0,74	0,29 ± 0,06

Tableau III. 12 : Concentrations moyennes du zinc dissous en (nM) tous sites confondus par campagnes et concentrations moyennes des nutriments en (μ M), données de Bentley.

V. CHROME

A l'état dissous, le chrome existe sous les degrés d'oxydation III et VI qui ont des toxicités tout à fait différentes. Le chrome (III), faiblement soluble, est un élément trace essentiel intervenant dans le métabolisme des lipides et des protéines ainsi que dans la régulation du taux de glucose (Schwartz et Mertz, 1957). Il est beaucoup moins toxique que le chrome (VI). Sous sa forme oxydée, le chrome traverse beaucoup plus rapidement les membranes biologiques. A l'intérieur de la cellule, il se trouve vraisemblablement réduit en Cr(III) (Mertz, 1969) qui est un complexant de composés organiques et peut donc inhiber des enzymes (Arillo et al. , 1982). Tout facteur contribuant à accroître la concentration de Cr(III) augmentera donc la toxicité du chrome : par exemple, une diminution de salinité (Bryant et al. , 1984), une légère diminution du pH (l'ion HCrO₄⁻ étant plus mobile que CrO₄²⁻) (Holdway, 1988) ou une augmentation de température (Frank et Robertson, 1979).

Chez le poisson, le chrome passe rapidement à travers les ouïes et s'accumule différemment suivant l'organe récepteur : Jaffar et Ashraf (1988) ont montré par exemple que le chrome était le plus concentré dans le foie et les muscles.

Pour l'homme, à concentration élevée, le chrome (III) ne provoque que des dermatites (Chakraborty et al. , 1992) alors que le chrome (VI) détruit les membranes muqueuses, cause des dégâts rénaux et développe différents cancers.

1. SPECIATION

Sur la base des calculs thermodynamiques (Issiki et al. , 1989 ; Sadiq, 1992), seul le chrome (VI) devrait être présent dans l'eau de mer en milieu oxygéné. Pourtant, de nombreux travaux ont mis en évidence les présences simultanées des deux formes de chrome en mer.

Pour le chrome (VI), l'espèce prédominante serait, selon Elderfield (1970) l'ion CrO_4^{2-} (94 %), les autres espèces mineures étant HCrO_4^- , KCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, chacune de celles-ci n'intervenant que pour 2 %. Pour Sadiq (1992), les espèces les plus abondantes de chrome (VI) sont, au pH de l'eau de mer, respectivement NaCrO_4^- et CrO_4^{2-} . Les concentrations de ces espèces diminuent avec le pH, alors que celle de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 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 l'eau de mer. Les résultats de la spéciation calculée grâce au programme MINEQL+ sont en parfait accord avec les résultats de Sadiq (1992) : dans l'eau de mer, les deux espèces prédominantes du chrome (VI) sont respectivement l'ion CrO_4^{2-} (64 %) et NaCrO_4^- (36 %) et leur proportion relative reste constante dans la gamme de pH étudiée.

Pour le chrome (III), la spéciation inorganique établie par nos soins indique que celui-ci existe majoritairement sous forme de complexes d'hydroxydes ($\text{Cr}(\text{OH})_3$: 91,2 % et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$: 7,8 %) (figure III. 18).

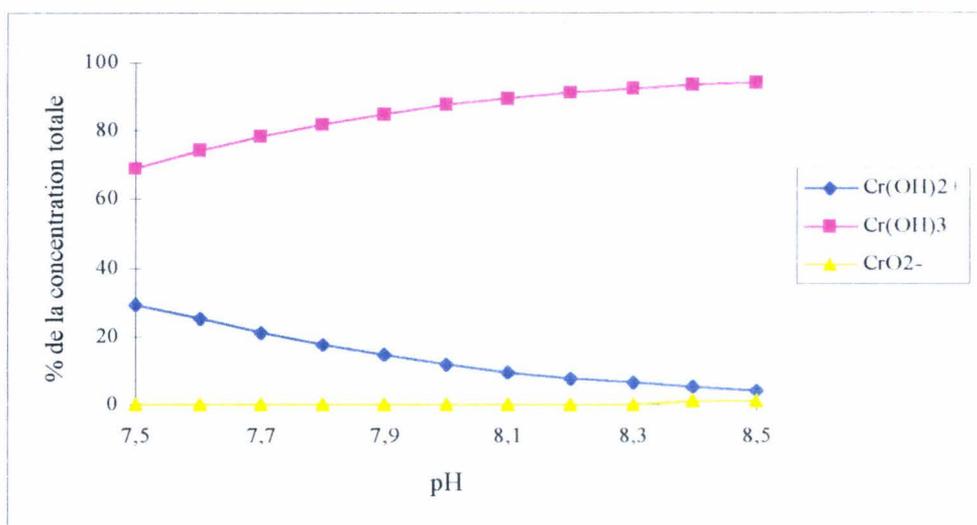


Figure III. 18 : Répartition des différentes formes inorganiques du chrome (III) dissous en fonction du pH.

En fait, 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), il s'agirait de la forme cationique $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Plus récemment, Van Den Berg et al. (1994), utilisant les constantes de stabilité de Turner et al. (1981) corrigées par la force ionique de l'eau de mer, montrent que les 2/3 du chrome (III) existent bien sous la forme de ce cation. Au contraire, Rai et al. (1989) suggèrent que cette espèce ne contribuerait que très faiblement à la quantité de chrome (III) dissous et que l'espèce dominante serait $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dans la gamme de pH 6,5-10,5. Les 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 constituent qu'une infime partie du chrome (III) total : selon les calculs de Turner et al. (1981), ils seraient inférieurs à 1 %.

Ainsi, pour les états de valence 6 et 3, les espèces inorganiques dominantes seraient à l'état dissous CrO_4^{2-} d'une part, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et / ou $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Mais, comme pour le cuivre et le zinc, la matière organique semble intervenir sur la spéciation du chrome en eau de mer même si, au regard de la littérature, l'existence et l'importance du chrome organique restent difficiles à montrer de façon définitive.

Nakayama fut l'un des premiers à suggérer que les concentrations en chrome dissous qui avaient été déterminées par de nombreux chercheurs avant 1980 étaient sous-estimées car elles ne prenaient pas en compte le chrome complexé par la matière organique (Nakayama et al. , 1981). Etudiant l'impact des substances organiques sur la coprécipitation du chrome (III) avec les oxy-hydroxydes de fer, Nakayama et al. (1981) observent que des complexes organiques du type Cr-acides humiques affectent la faculté d'adsorption du chrome (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 sur les parois du flacon. Cependant, 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 pourraient être des complexes organiques très stables.

Il semble donc évident à présent que la matière organique dissoute contribue à stabiliser le chrome (III) en formant des complexes (Rosental, 1986) et qu'elle peut réduire le chrome (VI) en chrome (III) au pH de l'eau de mer (Nadkarni et al. ,1984). La matière organique dissoute justifie donc la présence de chrome (III) en dépit des calculs thermodynamiques selon lesquels seul du chrome (VI) existerait dans l'eau de mer.

Même si le chrome lié à la matière organique a été trouvé inexistant par quelques auteurs (Mackey, 1984), la plupart d'entre eux s'accordent aujourd'hui à penser que le chrome dissous est composé des chromes inorganiques (III) et (VI) et d'une fraction non négligeable de chrome (III) organique (entre 23 et 55 % dans les eaux du fond pour Douglas et al. (1986) et entre 7 et 25 % pour Isshiki et al. (1989)).

La figure III. 19 (Richard et al. , 1991) décrit le cycle du chrome dans le milieu marin en faisant intervenir les processus d'oxydo-réduction, d'adsorption / précipitation des deux formes inorganiques (III) et (VI) du chrome et la complexation organique du chrome réduit.

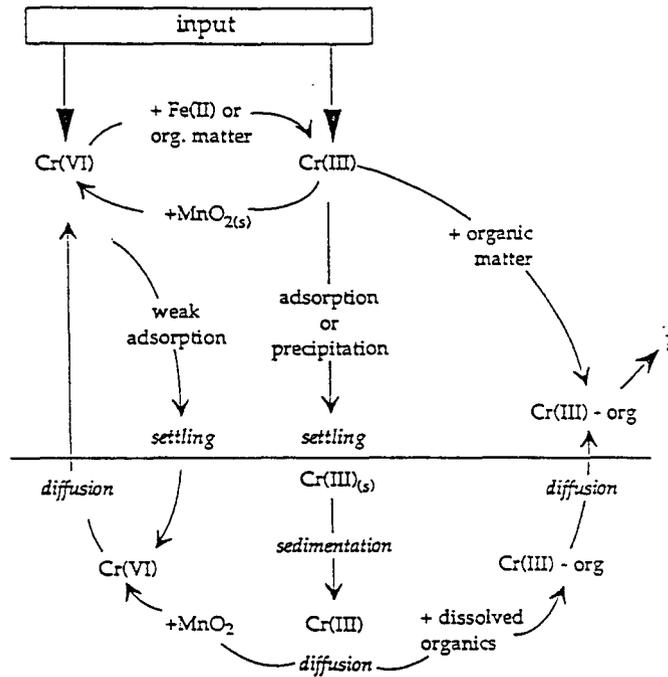


Figure III. 19 : Cycle du chrome en milieu marin (d'après Richard et Bourg, 1991).

2. CONCENTRATIONS

Les concentrations en chrome le long de la radiale reliant Cherbourg à l'île de Wight ne concernent ici que 40 échantillons ; le chrome n'a pas été analysé au cours de la campagne FLUWEST 4.

Les concentrations moyennes obtenues en chrome (III) et en chrome (VI) sont respectivement 0,43 et 3,47 nM ce qui conduit à une teneur moyenne en chrome dissous total de $3,9 \pm 1,0$ nM. Celle-ci est comparable aux données, relativement peu nombreuses, recueillies dans la littérature : Boussemart et Van den Berg (1994) ont déterminé des

concentrations en chrome (III) variant de 0,20 à 0,50 nM dans les eaux de l'océan Atlantique nord, Campbell et Yeats (1981) ont détecté des concentrations s'échelonnant de 3,5 à 5,2 nM dans les eaux atlantiques nord ouest alors que Jeandel et Minster (1984) estiment la concentration en chrome total au large de la Bretagne à 2,7 nM.

Les résultats obtenus sur nos échantillons révèlent bien l'existence des deux degrés d'oxydation du chrome dissous avec une prédominance de la forme oxydée.

Nous allons maintenant présenter les résultats du chrome dissous en terme de distributions spatiales, puis nous détaillerons les expériences menées en laboratoire concernant la réduction de Cr(VI) par les substances humiques avant de nous attarder sur deux profils réalisés en mer Celtique.

2. 1. DISTRIBUTIONS SPATIALES DU Cr(III) et DU Cr(VI)

Nous avons représenté (figure III. 20) l'évolution de la concentration en chrome (III) et en chrome (VI) selon les sites (toutes campagnes confondues).

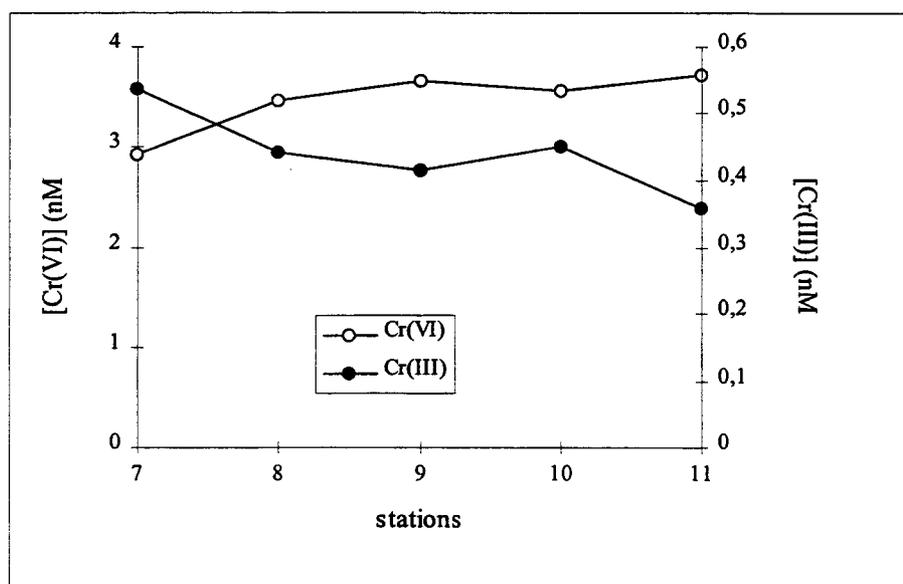


Figure III. 20 : Distribution spatiale des concentrations moyennes de Cr(III) et Cr(VI) (en nM) toutes campagnes confondues.

Les échantillons prélevés sur les sites FX 8, FX 9 et FX 10 se caractérisent par une remarquable constance des concentrations, tant pour le chrome (III) que pour le chrome (VI) plus abondant. Par contre, une évolution différente des concentrations en Cr(III) et en Cr(VI) est constatée près des deux côtes : alors que les concentrations de Cr(III) et de Cr(VI), côté français (site FX 11), apparaissent respectivement légèrement inférieures et supérieures à celles trouvées au centre de la Manche, il n'en est pas de même côté anglais (site FX 7), relativement plus pauvre en chrome (VI) et plus riche en chrome (III). Ceci entraîne une évolution du rapport Cr(VI) / Cr(III) entre ces deux sites (10,3 côté français, 6 côté anglais) qui est significative ($p = 0,05$). Ce changement de spéciation ne peut être expliqué thermodynamiquement car les variables physiques et chimiques tels que le pH et l'oxygène dissous ne varient certainement pas de façon significative au niveau du site de prélèvements (FX 7). Par contre, il semble plus plausible de supposer une influence des eaux du Solent.

Différentes hypothèses peuvent alors être avancées pour expliquer cette influence :

- La première hypothèse suppose que les eaux du Solent apportent des colloïdes contenant des oxy-hydroxydes de fer susceptibles d'absorber le chrome (III), et qui vont donc contribuer à accroître la concentration de cette espèce dans la phase dissoute.

- L'évolution dans la spéciation peut être aussi la conséquence de processus biologiques plus marqués près de la côte anglaise que sur le reste du transect et consistant à une assimilation active des ions chromates par le phytoplancton et à sa libération sous forme réduite lors de la décomposition algale (Pettine et al. , 1997).

- La dernière hypothèse fait intervenir la présence d'un réducteur transformant Cr(VI) en Cr(III). Ce réducteur pourrait être Fe^{2+} ou / et les acides humiques.

- *Les ions Fe^{2+} résulteraient de l'absorption de lumière par des colloïdes Fe(III)-matière organique (Abu Saba et Russel Flegal, 1995). Des études réalisées en laboratoire par Kleber et al. (1992) montrent qu'à faibles*

concentrations (μM) les ions ferreux sont capables de réduire environ 25 % du chrome (VI), présent aux concentrations de l'eau de mer.

- *Les substances humiques* qui sont naturellement abondamment présentes dans les eaux estuariennes. Cette interprétation a d'ailleurs été avancée pour expliquer une évolution parallèle de la spéciation du chrome dissous observée dans la mer Adriatique (Pettine et al. , 1997). Nous avons donc étudié en laboratoire l'effet réducteur de ces substances sur le chrome (VI).

2. 2. REDUCTION DE Cr(VI) PAR LES SUBSTANCES HUMIQUES

Les premières études les plus complètes concernant les effets de la matière organique sur le chrome (III) et le chrome (VI) ont été réalisées par Nakayama et al. (1981). Ces auteurs ont montré que différents composés organiques, dont les acides humiques, diminuaient l'efficacité de coprécipitation de l'hydroxyde de fer avec le chrome (III) certainement en le complexant. Ils ont également étudié la dépendance entre le pH du milieu et la réduction du chrome (VI) par les composés organiques, mais n'ont donné aucune mesure du taux de réduction. En fait, les données concernant la cinétique de réduction du chrome (VI) par la matière organique sont quasiment inexistantes dans la littérature. Seuls Eckert et al. (1990) ont étudié l'effet du pH, de la température et de la concentration des réactifs sur la réduction du chrome (VI) par les acides fulviques.

Notre but était donc d'étudier le caractère réducteur des acides fulviques et humiques sur le chrome (VI). Pour chacune des ces substances, les cinétiques de réduction ont été établies en fonction du pH et de la concentration des réactifs.

Les substances humiques présentes dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles résultent de la dégradation des plantes, des animaux et de la transformation biologique et / ou

chimique des produits de dégradation. Elles représentent environ les deux tiers de la matière organique totale et ne peuvent donc pas être négligées. Les substances humiques sont constituées de nombreux groupements fonctionnels tels que les fonctions acides (-COOH) responsables de l'acidité des macromolécules humiques, des fonctions phénoliques responsables en partie de la complexation des métaux, des groupements hydroxyles neutres (-OH), carbonyle (-C=O) ainsi que des groupements azotés (Nourredin, 1988). Les acides humiques et les acides fulviques (qui ont un poids moléculaire plus faible) ont des solubilités différentes suivant le pH : ils sont tous deux solubles en milieu basique (extraction alcaline des substances humiques) ; en milieu acide, seuls les acides fulviques le sont.

Alors que la société FLUKA commercialise un certain type d'acides humiques que nous avons utilisés, nous n'avons trouvé aucune société susceptible de nous fournir des acides fulviques. Je tiens donc ici à remercier le Docteur Alexandro Spitzky de "Institut für Biogeochemie und Meeresschemie" à l'université d'Hambourg qui nous a donné la quantité nécessaire à la réalisation de ce travail.

2. 2. 1. Réduction due aux acides fulviques (AF)

Afin d'être le plus proche possible des concentrations naturelles et sachant que la concentration en acides fulviques représente environ la moitié de la concentration en carbone organique dissous (en moyenne sur la radiale $[COD] = 1,55 \text{ mg. l}^{-1}$), notre étude a été réalisée sur une gamme de concentrations variant de 0,5 à 4 mg. l⁻¹ en acides fulviques. Tous les essais ont de plus été effectués sur une eau de mer synthétique dopée en chrome (VI).

Notons enfin que chaque échantillon a été dosé deux fois, avant et après irradiation UV, afin de vérifier que la concentration initiale en chrome (VI) était retrouvée et qu'il n'y avait pas d'adsorption de chrome sur les parois des flacons.

a. Influence du pH

Afin de constater l'effet du pH sur le pouvoir réducteur des acides fulviques vis à vis du chrome (VI), plusieurs solutions synthétiques d'eau de mer dopées en Cr(VI) (# 4nM) et AF (#1mg. l⁻¹) ont été préparées et ajustées à différents pH avec de l'acide chlorhydrique pour les pH acides, de l'ammoniaque ou de la soude pour les pH basiques. Ces solutions ont été conservées à l'abri de la lumière, à température ambiante (22°C à 24°C). Les concentrations en Cr(VI) mesurées sur une période de 66 heures sont représentées figure III. 21. Au bout de 66 heures, environ 25 % du chrome (VI) a été réduit pour les trois solutions à pH<6 alors que la réduction du chrome (VI) n'est que de 17 % pour la solution à pH 7,85 et qu'elle est encore plus faible (8 %) pour la solution rendue basique avec de la soude. Il apparaît donc que la réduction, faible en milieu basique, s'accélère en milieu acide. La différence assez nette trouvée pour les réductions faites à pH 8 et 7,85 s'explique probablement par la formation de complexes entre NH₃ et Cr³⁺ qui tend à renforcer le pouvoir oxydant de Cr(VI) qui sera donc plus facilement réduit par les AF. La présence de concentrations élevées de NH₄⁺ trouvées par Bentley (communication personnelle) près de la côte anglaise devrait donc favoriser la réduction du Cr(VI) en Cr(III).

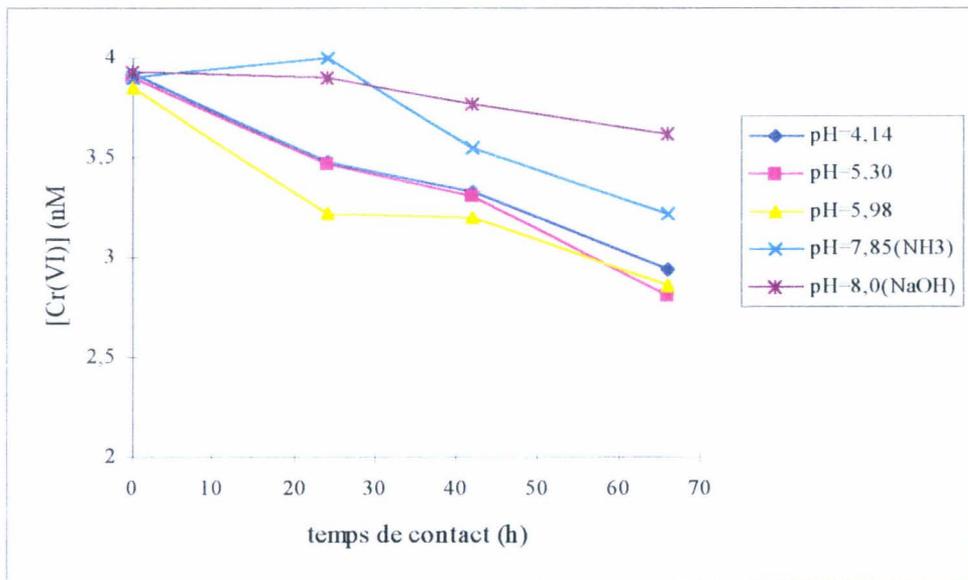


Figure III. 21 : [Cr(VI)] (en nM) dans les solutions à différents pH en fonction du temps de contact avec AF.

Une expérience prolongée deux mois sur un échantillon, dopé en Cr(VI) (4 nM) et en AF (1 mg. l⁻¹) et conservé à la lumière au pH de l'eau de mer montre qu'un maximum de 30 % du chrome (VI) est réduit en chrome (III), la réduction n'évoluant plus au bout de 15 jours.

b. Influence de la concentration en acides fulviques

Des solutions synthétiques d'eau de mer dopées à même concentration initiale de Cr(VI) (# 4 nM) ont été ajustées au pH de l'eau de mer à l'aide d'une solution de soude et conservées à l'abri de la lumière. Les concentrations en Cr(VI) mesurées pour les différentes concentrations en AF sur une période de 72 heures sont rapportées tableau III. 13. On constate que la concentration en AF n'influence que très peu la réduction du chrome (VI) en Cr(III). Elle commence à être notable pour une concentration de 4 mg. l⁻¹ en AF, mais cette concentration d'AF n'est pas représentative des concentrations réelles dans le milieu.

Ainsi, pour les teneurs en acides fulviques comparables à celles que l'on peut trouver dans l'océan, le taux de réduction du chrome (VI) en chrome (III) ne varie pas avec la concentration en AF, et il peut être estimé à près de 10 %.

Temps (h)	[Cr(VI)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)
	[AF]=0,5 mg. l ⁻¹	[AF]=1 mg. l ⁻¹	[AF]=2 mg. l ⁻¹	[AF]=4 mg. l ⁻¹
0	3,72	3,93	3,88	3,68
24	3,70	3,89	3,84	3,60
48	3,56	3,77	3,76	3,55
72	3,41	3,66	3,61	3,17
Taux de réduction	8 %	8 %	7 %	14 %

Tableau III. 13 : [Cr(VI)] en (nM) pour différentes concentrations en AF et différents temps de contact avec AF.

c. Influence de la lumière

La lumière semble n'avoir aucun effet sur la réduction du chrome (VI) en Cr(III). En effet, les résultats obtenus sur un échantillon d'eau de mer synthétique dopé en Cr(VI) (#4 nM) et en AF (1 mg. l⁻¹) conservé à la lumière montrent que 10 % du chrome est réduit au bout de 66 heures, chiffre très voisin de celui obtenu pour un même échantillon conservé dans l'obscurité.

2. 2. 2. Réduction due aux acides humiques (AH)

L'influence des mêmes paramètres (pH, [AH], lumière) sur la cinétique de réduction du chrome (VI) en Cr(III) par les acides humiques a été étudiée.

a. Influence du pH

Comme pour les acides fulviques, la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par les acides humiques évolue de la même façon avec le pH, elle est favorisée en milieu acide. La différence du taux de réduction entre un milieu acide et un milieu basique est cependant beaucoup plus importante que pour les AF. Au bout de 72 heures, 40 % du chrome (VI) est réduit en Cr(III) à pH 5 alors que 20 % est réduit au pH de l'eau de mer, pour une concentration en acide humique de l'ordre de 0,5 mg. l⁻¹. Signalons ici que les expériences de Nakayama et al. (1981) révélaient une réduction négligeable pour des pH supérieurs à 7.

b. Influence de la concentration en acides humiques

Des solutions synthétiques d'eau de mer dopées en chrome (VI) (#3 nM) ont été ajustées au pH de l'eau de mer à l'aide d'une solution de soude. Les concentrations en Cr(VI) mesurées sur une période de 72 heures sont représentées figure III. 22. Au bout de 72 heures,

la réduction de Cr(VI) en Cr(III) est d'autant plus efficace que la concentration en AH est forte. Il faut noter qu'au bout de 24 heures de contact entre Cr(VI) et AH (4 mg. l⁻¹), la totalité du chrome (VI) est réduite, mais cette concentration n'est pas représentative de la concentration océanique en AH.

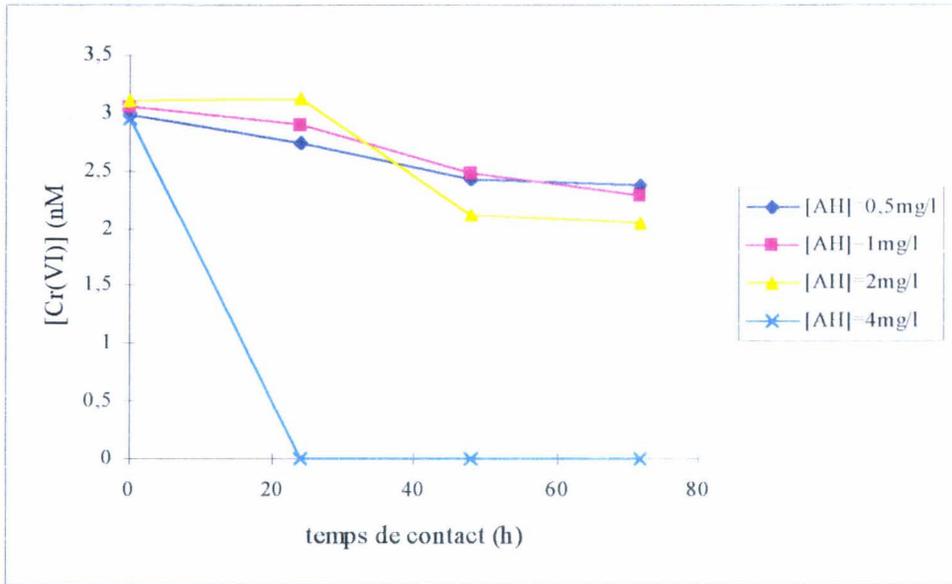


Figure III 22 : [Cr(VI)] (en nM) dans les solutions à différentes concentrations en AH en fonction du temps de contact.

c. Influence de la lumière

Que l'échantillon d'eau de mer soit conservé ou non à la lumière ne modifie pas le taux de réduction du chrome (VI) en chrome (III). En effet, le test réalisé au laboratoire sur deux échantillons dopés en chrome (VI) (# 3nM) et AH (2 mg. l⁻¹) ; l'un exposé à la lumière, l'autre conservé dans l'obscurité révèle des taux de réduction tout à fait identiques (32 % à la lumière, 34 % à l'obscurité).

En conclusion, les substances humiques apparaissent susceptibles de réduire le chrome (VI) en chrome (III) au pH de l'eau de mer et aux concentrations trouvées dans le milieu naturel. Cette réduction qui serait plus le fait des acides humiques que celui des acides fulviques, est donc bien susceptible d'influencer la spéciation du chrome dans le Solent.

2. 3. VARIATIONS SAISONNIERES DE Cr(III) ET Cr(VI)

Campagnes	[Cr(III)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)	[Cr _{total}] (nM)	[Cr(VI)]/[Cr(III)]
GEDYMAC (09/94)	0,88 ± 0,23	4,79 ± 1,58	5,66 ± 1,46	5,4
DYMANCHE (11/94)	0,26 ± 0,20	3,00 ± 0,47	3,26 ± 1,49	11,5
FLUWEST 2 (05/95)	0,18 ± 0,18	2,74 ± 1,13	2,93 ± 1,19	15,2
FLUWEST 5 (09/95)	0,40 ± 0,20	3,35 ± 1,52	3,75 ± 1,62	8,4

Tableau III. 14 : [Cr(III)], [Cr(VI)] et [Cr_{total}](en nM), et rapport [Cr(VI)]/[Cr(III)], tous sites confondus.

En comparant les distributions du chrome obtenues pendant les différentes campagnes, on note une grande dispersion des résultats. Les valeurs du chrome (III) sont beaucoup plus dispersées (R. S. D = 60 %) que celles du chrome (VI) (R. S. D = 20 %). Cette différence peut être attribuée aux valeurs de concentrations du chrome (III) qui sont beaucoup plus faibles (concentration moyenne = 0,42 nM) que celles du chrome (VI) (concentration moyenne = 3,5 nM). Mais elle peut également être expliquée par l'influence d'autres paramètres qui vont être discutés ci-dessous pour chacune des campagnes.

Campagnes GEDYMAC et FLUWEST 5

Les plus fortes teneurs en Cr(III) et Cr(VI) ont été trouvées pour ces deux campagnes (tableau III. 14), principalement pour GEDYMAC, où la concentration moyenne en chrome réduit est cinq fois plus élevée que celle en mai 1995. Cette concentration importante est liée à la présence de fortes teneurs en carbone organique dissous (Bodineau, 1996), le chrome (III) étant en effet stabilisé par la formation de complexes avec la matière organique dissoute (Nakayama, 1981 ; Gardner et al. , 1996).

Au cours de la mission GEDYMAC, de fortes activités phytoplanctoniques ont été constatées le long de la radiale et celles-ci ont pu induire des interactions biochimiques : les cellules algales dans de bonnes conditions physiologiques assimilent le chrome (VI) ; celui-ci, une fois incorporé, est réduit puis relargué en solution. Ceci explique les corrélations

obtenues entre les espèces dissoutes du chrome et les nitrates (figure III. 23), dont les concentrations sont liées à l'activité phytoplanctonique : une corrélation significative ($p = 0,05$) existe entre Cr(VI) et NO_3^- alors qu'une anti-corrélation significative ($p = 0,05$) lie le Cr(III) et NO_3^- . De plus, on peut noter que les plus faibles concentrations en Cr(VI) et les plus fortes en Cr(III) sont enregistrées aux stations côtières anglaises (FX 7 et FX 8) où le bloom phytoplanctonique a été le plus marqué (plus forte teneur en carbone organique algal, Bodineau, 1996) : il semble donc bien que le chrome soit consommé sous forme oxydée pendant un bloom phytoplanctonique puis relargué sous forme réduite.

De telles corrélations n'ont pas été trouvées pour FLUWEST 5, mais on peut supposer, compte tenu de la valeur faible du rapport $[\text{Cr(VI)}] / [\text{Cr(III)}]$ (8,4), proche de celle observée pour la campagne GEDYMAC (5,4), que ce phénomène est saisonnier.

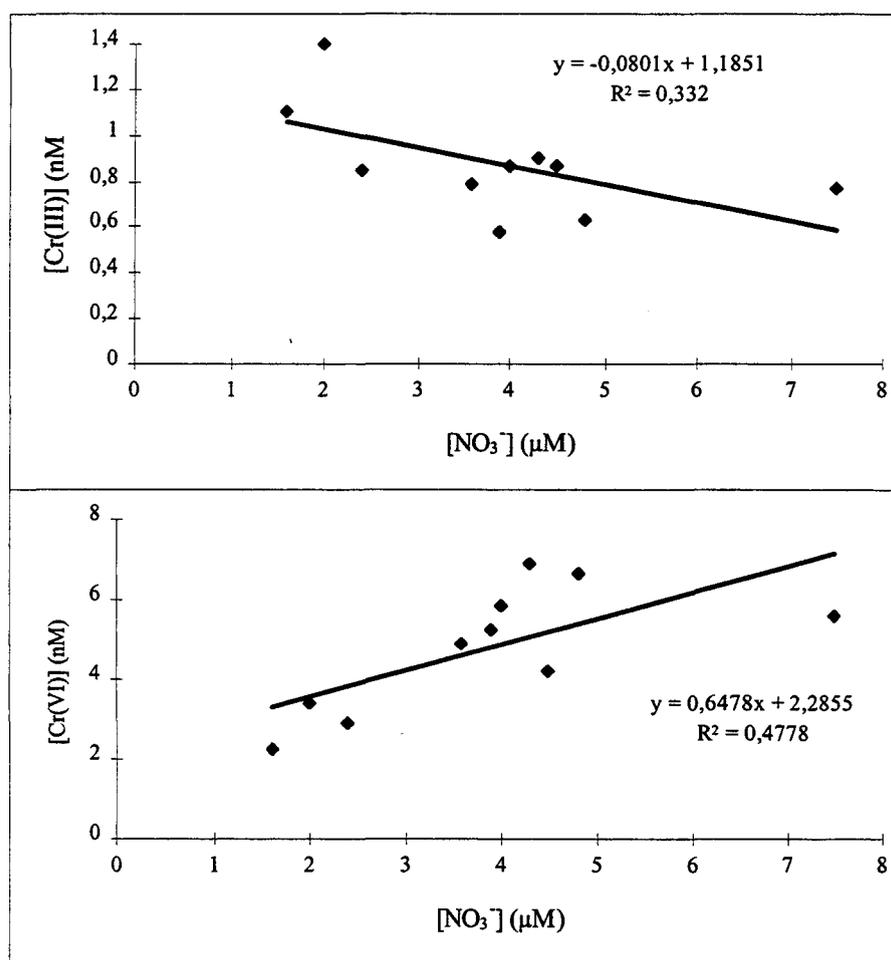


Figure III. 23 : Anticorrélation entre $[\text{Cr(III)}]$ et $[\text{NO}_3^-]$ d'une part et corrélation entre $[\text{Cr(VI)}]$ et $[\text{NO}_3^-]$ d'autre part.

A la différence de la campagne GEDYMAC, ces deux campagnes se caractérisent par des concentrations en chrome dissous faibles, correspondant d'ailleurs à un enrichissement en chrome de la phase particulaire. Cette observation est en accord avec une absence d'activité phytoplanctonique susceptible de stabiliser le Cr(III) comme l'attestent les très faibles concentrations de carbone algal (Bodineau, 1996). Ceci se trouve confirmé par des rapports [Cr(VI)] / [Cr(III)] plus élevés (respectivement 11,5 et 15,2) que celui déterminé lors de la campagne GEDYMAC (5,4).

2. 4. CONCENTRATIONS DE Cr EN MANCHE ET EN OCEAN ATLANTIQUE

Rappelons que, pendant les missions GEDYMAC et DYMANCHE, l'échantillonnage relatif au dosage du chrome a couvert une grande partie de la Manche, plusieurs radiales différentes ayant été échantillonnées à l'entrée de la Manche, entre Cherbourg et l'île de Wight et dans le détroit du Pas de Calais ; de plus, quelques prélèvements ont été effectués en mer Celtique et en mer d'Irlande.

Afin d'observer une éventuelle évolution du chrome, de l'océan vers les mers côtières, les teneurs en Cr(III) et Cr(VI) ont été représentées figure III. 24 et tableau III. 15 pour les eaux de surface de la mission GEDYAMC et tableau III. 16 pour les eaux de surface de la mission DYMANCHE.

Si les concentrations de chrome total obtenues pour DYMANCHE sont plus faibles que celles obtenues pour GEDYMAC, on observe des similitudes dans la répartition spatiale du chrome pour les deux radiales de la Manche orientale (Cherbourg-Wight et détroit du Pas de Calais) : la côte anglaise est caractérisée par les concentrations en Cr(VI) les plus faibles et

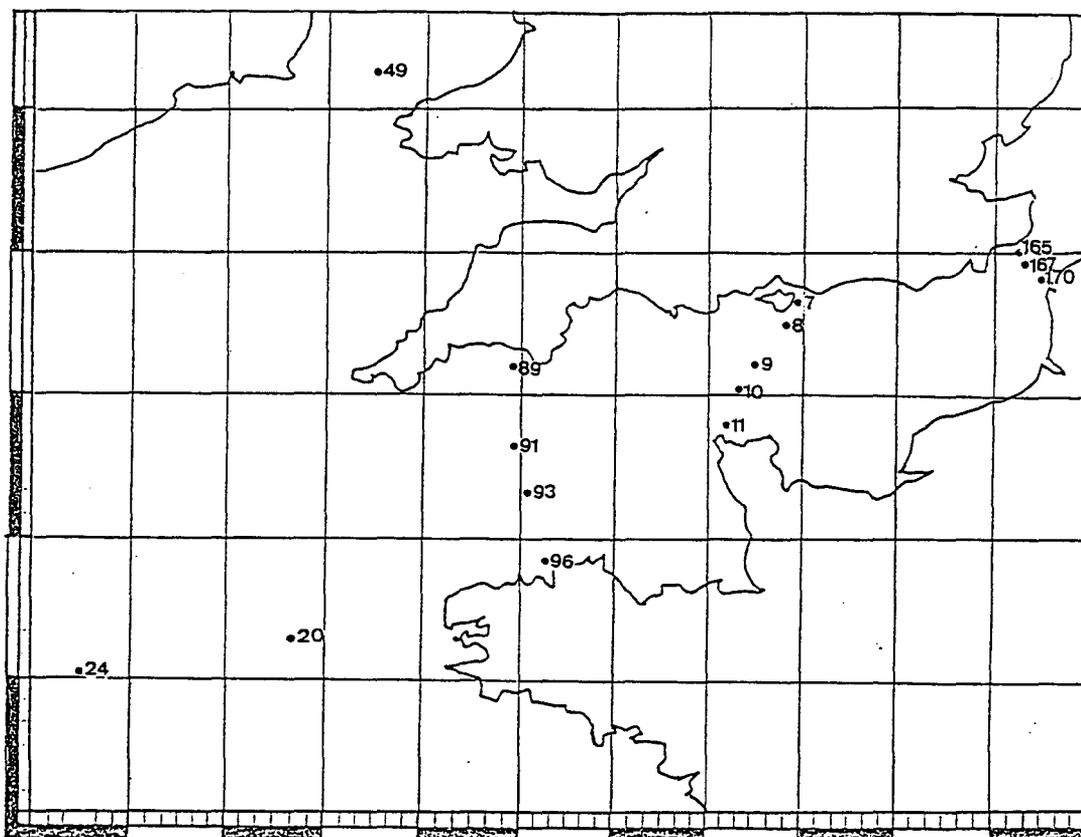


Figure III. 24 : Position des points de prélèvements.

Sites	[Cr(III)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)
FX 7	1,40	3,40
FX 8	0,87	5,90
FX 9	0,90	6,90
FX 10	0,77	5,60
FX 11	0,58	5,23
165	1,44	2,44
167	0,33	5,54
169	0,96	5,73
89	0,77	6,50
91	0,58	5,77
93	1,46	2,44
96	1,33	2,10
20	1,25	2,11
49	0,71	1,94

Tableau III. 15 : [Cr(III)], et [Cr(VI)], (en nM) pour GEDYMAC

Sites	[Cr(III)] (nM)	[Cr(VI)] (nM)
FX 7	0,21	1,21
FX 8	0,17	3,08
FX 9	0,17	2,67
FX 10	0,77	2,02
FX 11	0,23	5,94
165	0,60	1,33
167	0,21	2,96
169	0,12	3,00

Tableau III. 16 : [Cr(III)], [Cr(VI)], pour DYMANCHE

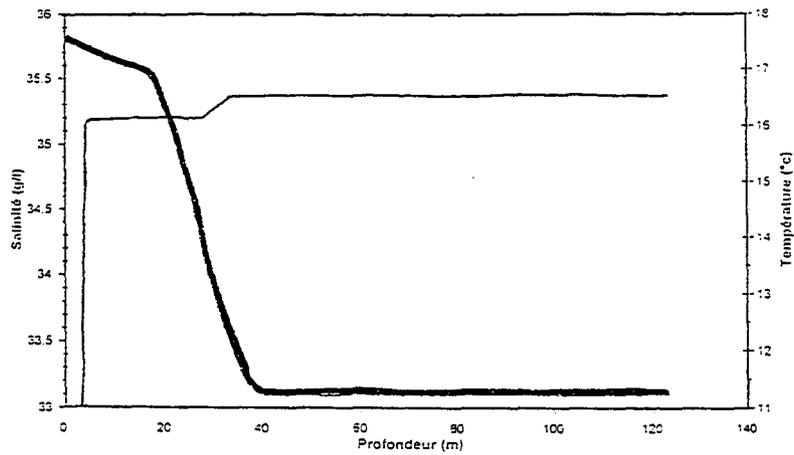
les concentrations en Cr(III) les plus fortes, conduisant à un rapport $[\text{Cr(VI)}] / [\text{Cr(III)}]$ minimum. La même évolution de la spéciation du chrome est donc observée au point FX 7 et au niveau du détroit du Pas de Calais. Enfin, globalement pour ces deux missions et sur ces deux radiales, on observe une diminution de la teneur en chrome dissous de la côte française à la côte anglaise.

On peut également noter que les concentrations au point 20 sont identiques à celles trouvées en 96 et 93. Ceci est en accord avec les trajectoires des masses d'eau proposées par Salomon et Breton (1993) dans les conditions de vent vécues (SW, figure I. 2). L'eau atlantique alimente le sud ouest de la Manche (le nord ouest de la Manche étant alimenté par les eaux de la mer Celtique). Toujours selon ce modèle, les eaux tourbillonnent dans le golfe normand-breton et s'enrichissent vraisemblablement alors en chrome comme en témoignent les concentrations plus fortes aux points FX 10 et FX 11. Leur trajet ensuite quasi-rectiligne vers le Pas de Calais ignore les influences côtières : des concentrations équivalentes en chrome sont effectivement trouvées au niveau du détroit du Pas de Calais.

Au cours de la mission GEDYMAC, plusieurs profils de température et de salinité ont été effectués en Manche, en mer Celtique et en mer d'Irlande. Une thermocline a ainsi été mise en évidence en mer Celtique alors que les eaux de la Manche comme celles du sud de la mer d'Irlande restent homogènes ou peu stratifiées thermiquement. Des thermoclines ont déjà été observées dans cette zone (Pringree et Griffiths, 1978 ; Morin, 1984).

Afin d'illustrer une éventuelle influence de la température ou de la profondeur sur les variations des teneurs en chrome, de sa spéciation, deux stations ont été sélectionnées : la station 20 ($48^{\circ}17'N$, $6^{\circ}09'W$) située en mer Celtique qui présente un profil stratifié et la station 49 ($52^{\circ}17'N$, $5^{\circ}07'W$) située à la limite du front entre la mer Celtique et la mer d'Irlande qui présente un profil peu stratifié (figure III. 25 a, b).

a)



b)

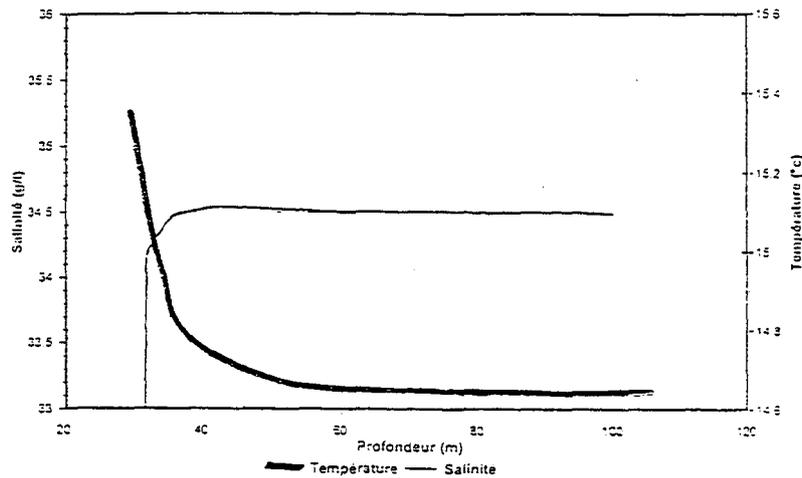


Figure III. 25 : Profil de T (°C) et de salinité obtenu mer celtique a) station 20 et en mer d'Irlande b) station 49.

A la station 20, quatre prélèvements ont été effectués en subsurface (1 m), au dessus et en dessous de la thermocline (25 et 45 m), celle-ci se situant entre 20 et 40 mètres, et au fond (120 m) (figure III. 25 a). Les concentrations de Cr(III) et de Cr(VI) varient entre surface et fond : les concentrations en Cr(III) sont fortes et constantes en surface (de 1 à 25 m) alors qu'elles diminuent au passage de la thermocline (de 45 à 120 m), celles en Cr(VI) évoluant de façon opposée (figure III. 26). Globalement, on observe une augmentation de la concentration en chrome total dissous avec la profondeur (environ +1 nM).

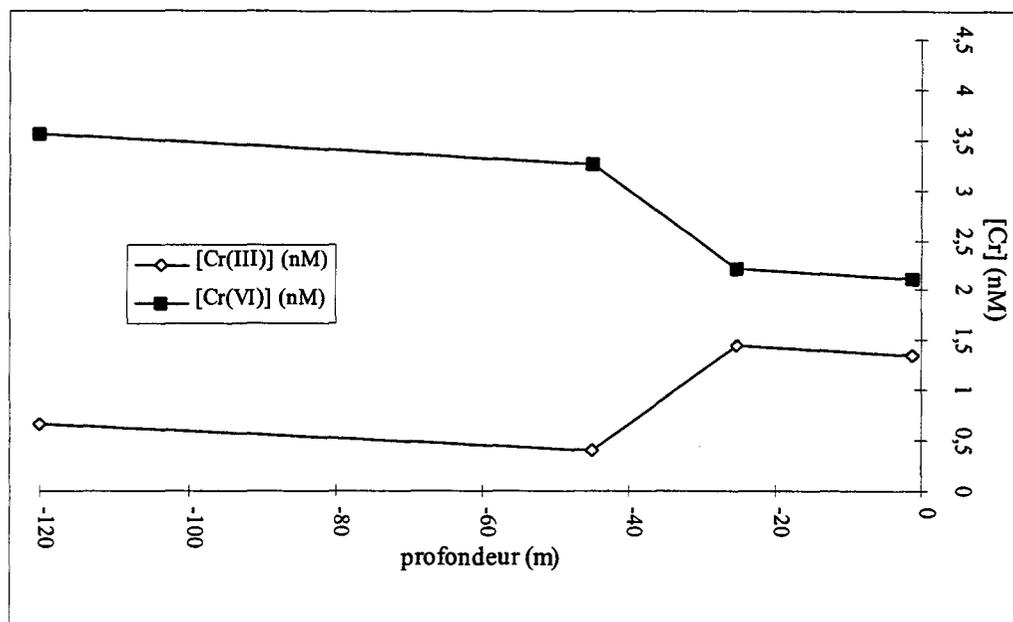


Figure III. 26 : Profil du Cr(III) et du Cr(VI) (en nM) en fonction de la profondeur (en m) à la station 20.

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux donnés par Bodineau (1996) relatifs à la matière organique : en effet, après avoir estimé les différentes fractions du carbone organique particulaire à la station 20, il distingue les eaux du dessus de la thermocline riches en carbone phytoplanctonique et bactérien de celles du dessous relativement plus pauvres et il montre que la dégradation de la matière organique se fait au niveau de la thermocline. Si le chrome, comme nous l'avons vu, se trouve effectivement impliqué dans un cycle biologique, il est probable que, dans les eaux de surface, une fraction importante du chrome soit stabilisée sous forme de Cr(III) par les exsudats. Au niveau de la barrière de la thermocline, la dégradation et la minéralisation de la matière organique s'accroissent. Au cours de cette étape, le Cr(III) adsorbé ou absorbé est alors oxydé en chrome (VI).

A la station 49, la colonne d'eau est quasiment homogène thermiquement puisqu'un faible écart de température (0,8°C) sépare les eaux de surface des eaux profondes. A cette station, trois échantillons ont été prélevés (surface, 25 et 80 m) et les résultats obtenus sont respectivement : en surface $[Cr(III)] = 0,71$ nM et $[Cr(VI)] = 1,94$ nM ; à 25 m : $[Cr(III)] = 0,68$ nM et $[Cr(VI)] = 2,10$ nM et à 80 m : $[Cr(III)] = 0,50$ nM et $[Cr(VI)] = 6,53$ nM. L'augmentation de la concentration de chrome avec la profondeur est ici plus nette (+ 4,5 nM). A la différence de la station ci-dessus, le carbone organique phytoplanctonique est

présent dans toute la colonne d'eau mais en concentration légèrement plus faible au fond où se trouve la plus forte fraction de carbone organique bactérien ; ici, la dégradation de la matière organique se fait au niveau du sédiment (Bodineau, 1996) et la réoxydation marquée du Cr(III) s'y trouve associée.

L'évolution des concentrations de Cr(III) et Cr(VI) avec la profondeur est en accord avec les profils trouvés dans la littérature : dans l'océan Atlantique nord ouest, Campbell et Yeats (1981) trouvent sur quatre profils une augmentation de la teneur en chrome avec la profondeur, ainsi que Jeandel et Minster (1984) qui montrent en plus une corrélation entre Cr et silicates. Il apparaît donc que le Cr est impliqué dans un cycle biologique : assimilation active en surface et régénération en profondeur. De même, Cranston et al. (1978) montrent, dans les 150^{es} mètres de l'océan Pacifique nord est, une concentration inférieure de 1 nM à celles des eaux profondes.

VI. VANADIUM

La chimie du vanadium est caractérisée par de nombreux degrés d'oxydation ; mais seuls les degrés III, IV et V ont une importance biologique, le degré II étant trop réducteur pour exister au sein d'un organisme. De nombreux effets physiologiques sont attribués à cet élément (Dupont, 1990), les ions vanadates (V) et / ou vanadyls (IV) étant de puissants inhibiteurs d'enzymes (Shrivastava, 1986). Plusieurs organismes marins ont la faculté de concentrer le vanadium : ainsi, pour quelques lamellibranches, on trouve un facteur d'enrichissement de 1500 pour l'huître, 2500 pour la moule et 4500 pour le pétoncle. L'exemple le plus connu reste celui des ascidies qui concentrent plusieurs millions de fois le vanadium présent dans l'eau de mer. Pourtant la fonction exacte du vanadium chez les ascidies n'est pas clairement établie (Kustin et al. , 1983).

Il existe peu d'études sur l'importance du vanadium pour la vie marine et nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie de seuil de tolérance. Ceci est peut-être à relier au fait que le

vanadium pourrait se trouver en quantité parfois insuffisante dans les eaux de la mer et limiter ainsi le développement de la vie : si D est la concentration moyenne dans les organismes vivants et O la concentration moyenne dans les eaux de mer, le quotient O / D traduisant le rapport de l'offre à la demande, est en effet selon Ivanoff (1972) compris entre 0,7 et 1 pour le vanadium.

1. SPECIATION

L'application du programme MINEQL+ au vanadium (V), seul degré d'oxydation du vanadium dissous présent dans l'eau de mer (Wherli et Stumm, 1989), met en évidence la prédominance des anions HVO_4^{2-} (80 %) et $H_2VO_4^-$ (20 %) au pH de l'eau de mer (figure III. 27). Sadiq (1988) ou encore Shieh et Duedall (1988) trouvent également que le vanadium dissous est principalement distribué sous ces deux formes anioniques alors que d'autres (Turner et al., 1981) le trouvent éventuellement sous formes de complexes $NaHVO_4^-$ et $KHVO_4^-$.

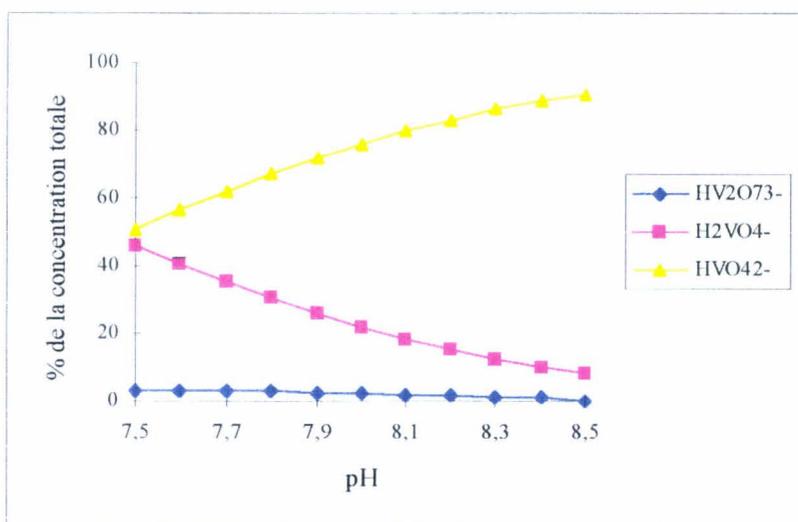


Figure III. 27 : Répartition des différentes formes inorganiques du vanadium dissous en fonction du pH.

Les avis concernant le rôle de la matière organique sur le vanadium dissous en eau de mer sont assez différents. Alors que certains auteurs trouvent des fractions importantes (de 20 à 80 %) de vanadium lié à des complexes organiques (Sigimura et al. , 1978 ; Orivini et al. , 1970 et Admurer et al. , 1983), pour d'autres au contraire, cette complexation organique du vanadium n'est pas un phénomène majeur dans le comportement des vanadates (Jeandel et al., 1987 ; Shiller et Boyle, 1987). En fait, la complexation organique du vanadium semble être efficace pour les ions vanadyles (VO^{2+}) c'est-à-dire pour le vanadium en milieu réducteur. Ces cations, acides de Lewis purs, peuvent former des complexes forts avec des ligands organiques comme les acides humiques et fulviques. Cette complexation va donc contribuer à augmenter la stabilité du degré IV à des potentiels plus élevés et lui permettre d'exister aux confins des zones oxiques et anoxiques.

2. CONCENTRATIONS

Les concentrations en vanadium obtenues au cours des cinq campagnes de prélèvements le long de la radiale Cherbourg-Ile de Wight varient de 16,1 à 24,6 nM pour les eaux de surface et de 15,5 à 27,9 nM pour les eaux du fond, exception faite de deux échantillons très pauvres en vanadium dissous au cours de la mission GEDYMAC.

La concentration moyenne trouvée pour les cinquante échantillons est de 19,9 nM (écart-type = 3,5 nM). Cette valeur est tout à fait en accord avec des données bibliographiques récentes relatives à des sites proches de notre site d'étude : une concentration d'environ 19 nM est estimée dans les eaux de la Tamar, près de Plymouth (Van Den Berg et al. , 1991) et une autre de 20 nM a été déterminée en Manche centrale (Van Der Sloot, 1985 station 48 : 0°20'E 50°20'N). Elle apparaît plus faible que la concentration généralement prise comme référence pour les eaux atlantiques : 35 nM (Jeandel et al. , 1987), 32,6 nM (Middelburg et al. ,1988) et plus récemment entre 24 et 27 nM (Dupont, 1990), valeur que nous retrouvons d'ailleurs avec l'analyse d'un échantillon prélevé au cours de la mission GEDYMAC à environ 150 kilomètres à l'ouest de Brest (station 20 : 24,8 nM).

Il semble donc qu'il y ait une perte en vanadium dans la phase dissoute lors du passage des eaux atlantiques dans la Manche, perte à priori peu en accord avec l'influence anthropique que ces eaux devraient déjà subir. Un déficit en vanadium par rapport aux eaux océaniques a déjà été signalé par quelques auteurs en d'autres lieux : appauvrissement saisonnier pour les eaux de surface dans l'océan austral estimé à 5 nM par Jeandel et al. (1987), déficit pour les eaux de la Méditerranée provenant de l'océan Atlantique après leur passage à travers le détroit de Gibraltar (estimé à 2 nM par Sherell et Boyle, 1988), déficit pour les eaux atlantiques qui ressortent par le Skagerrak après leur séjour en mer baltique (environ 12 nM pour Prange et Kremling, 1988) ou encore pour celles qui pénètrent en mer du Nord par le détroit du Pas de Calais (environ 9 nM, Dupont, 1990). Le déficit serait ici pour la zone étudiée de l'ordre de 5 nM.

Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce déficit.

- La première s'appuie sur la grande similarité existant entre les vanadates et les phosphates et suppose que l'échange de vanadium entre la phase dissoute et la phase particulaire serait contrôlé par le cycle du phosphate. Or l'étude comparée des évolutions des concentrations de vanadium dissous et des phosphates (Bentley, communication personnelle) ne met en évidence aucune corrélation entre ces deux paramètres : on trouve par exemple pour la campagne FLUWEST 4 (juillet 95) une concentration en vanadium dissous semblable à celles trouvée lors des autres campagnes (tableau III. 17) alors que celle en phosphate y est beaucoup plus faible.

Campagnes	[V] (nM)
GEDYMAC (09/94)	19,1
DYMANCHE (11/94)	19,4
FLUWEST2 (05/95)	19,6
FLUWEST 4 (07/95)	19,4
FLUWEST 5 (09/95)	20,8

Tableau III. 17 : Concentrations moyennes du vanadium dissous en nM pour chaque campagne.

- La deuxième hypothèse (Prange et Kremling, 1985) suppose que le vanadium serait piégé par du matériel biotique. La comparaison que nous avons faite entre les concentrations de vanadium dissous et de carbone organique particulaire (COP) exprimé en mg. l^{-1} met en évidence - après élimination des deux concentrations minimales en vanadium jugées suspectes - une anti-corrélation (figure III. 28) entre ces deux paramètres ($r = -0,49$; 34 mesures) qui conforterait l'hypothèse de Prange et Kremling. Cependant, aucune relation entre le vanadium dissous et le carbone organique d'origine phytoplanctonique, obtenu à partir de l'analyse des différents composants de la matière organique (Bodineau, communication personnelle) n'a été constatée. L'hypothèse de Prange ne peut donc pas expliquer réellement la perte en vanadium constatée en Manche. Par contre, l'examen de l'anti-corrélation entre le vanadium dissous et le carbone organique particulaire met en cause la campagne DYMANCHE et les échantillons relatifs aux stations anglaises (FX 7 ET FX 8) qui sont caractérisés pour chaque campagne par de faibles concentrations en vanadium dissous et de fortes concentrations en carbone organique particulaire. La fraction organique responsable de cette corrélation est d'origine terrestre (corrélation entre le vanadium dissous et carbone organique terrestre : $r = -0,91$; 10 mesures). Cette diminution de la concentration en vanadium dissous à cette époque de l'année semble être liée soit à une forte proportion de matière organique terrigène qui pourrait être amenée par des transferts latéraux à partir du golfe normand breton soit à d'autres particules à forte capacité d'adsorption pour le vanadium.

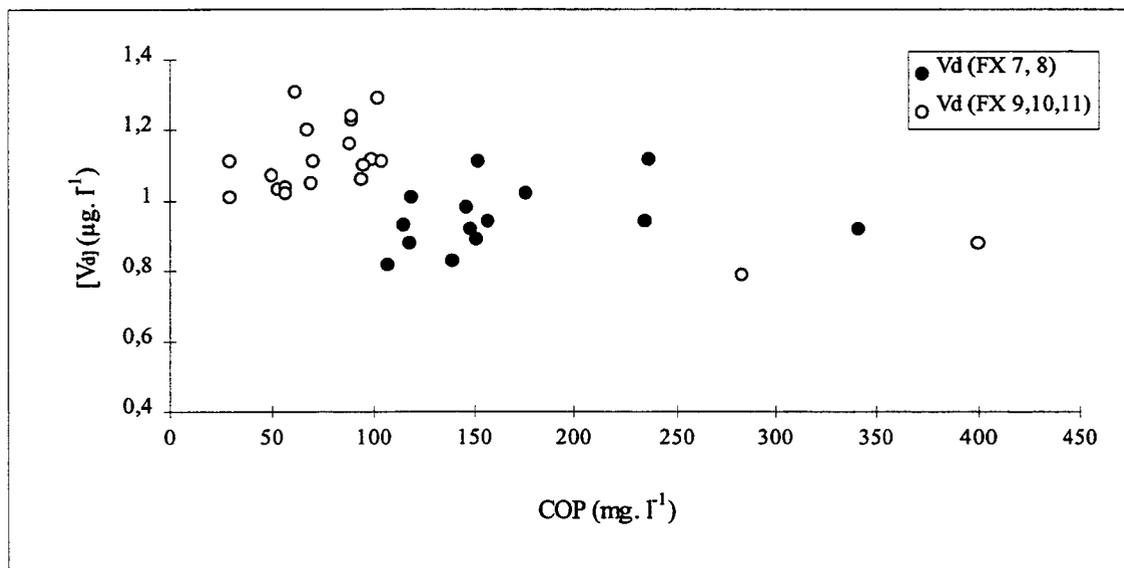


Figure III. 28 : Concentrations du vanadium dissous (en nm) en fonction de celles du COP (mg.l^{-1}).

- Il ne faut donc pas rejeter à priori une troisième hypothèse qui justifie l'élimination du vanadium par son adsorption sur des oxyhydroxydes de fer. Cette adsorption est d'ailleurs si efficace qu'elle est utilisée par de nombreux auteurs comme technique de préconcentration du vanadium. Cette adsorption dépendrait d'après Shieh et Duedall (1988) de la charge de surface des particules dépendant de la forme de l'oxyde de fer, du pH, de la présence de complexants... Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par l'étude plus précise de la nature de la matière en suspension : le rapport $Fe_{\text{résiduel}} / Al_{\text{résiduel}}$ est estimé à 0,51 dans nos échantillons, ce qui peut s'expliquer par la présence d'argiles pour qui la valeur admise est 0,59. D'un autre côté, ce même rapport varie beaucoup plus dans la première phase (de 0,4 à 7,3) et est toujours plus fort aux stations de prélèvements FX 7 et FX 8 pour lesquelles la valeur moyenne du rapport est proche de 3,1. Ainsi, on peut supposer que le fer présent dans la phase biodisponible (elle ne représente que 14 % du fer particulaire total) appartient à des espèces chimiques qui sont facilement extraites des argiles et qui pourraient être attribuées à des oxy-hydroxydes de fer. Les fortes propriétés d'adsorption de ces composés pour de nombreux métaux traces comme le vanadium expliqueraient alors la diminution significative du vanadium dissous le long de la côte anglaise.

3. VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES

Les variations des concentrations en vanadium dissous obtenues aux cinq stations de prélèvements en surface et au fond sont rapportées figure III. 29. Les concentrations obtenues en surface et au fond sont tout à fait comparables en chaque station de prélèvement en accord avec l'homogénéité de la colonne d'eau.

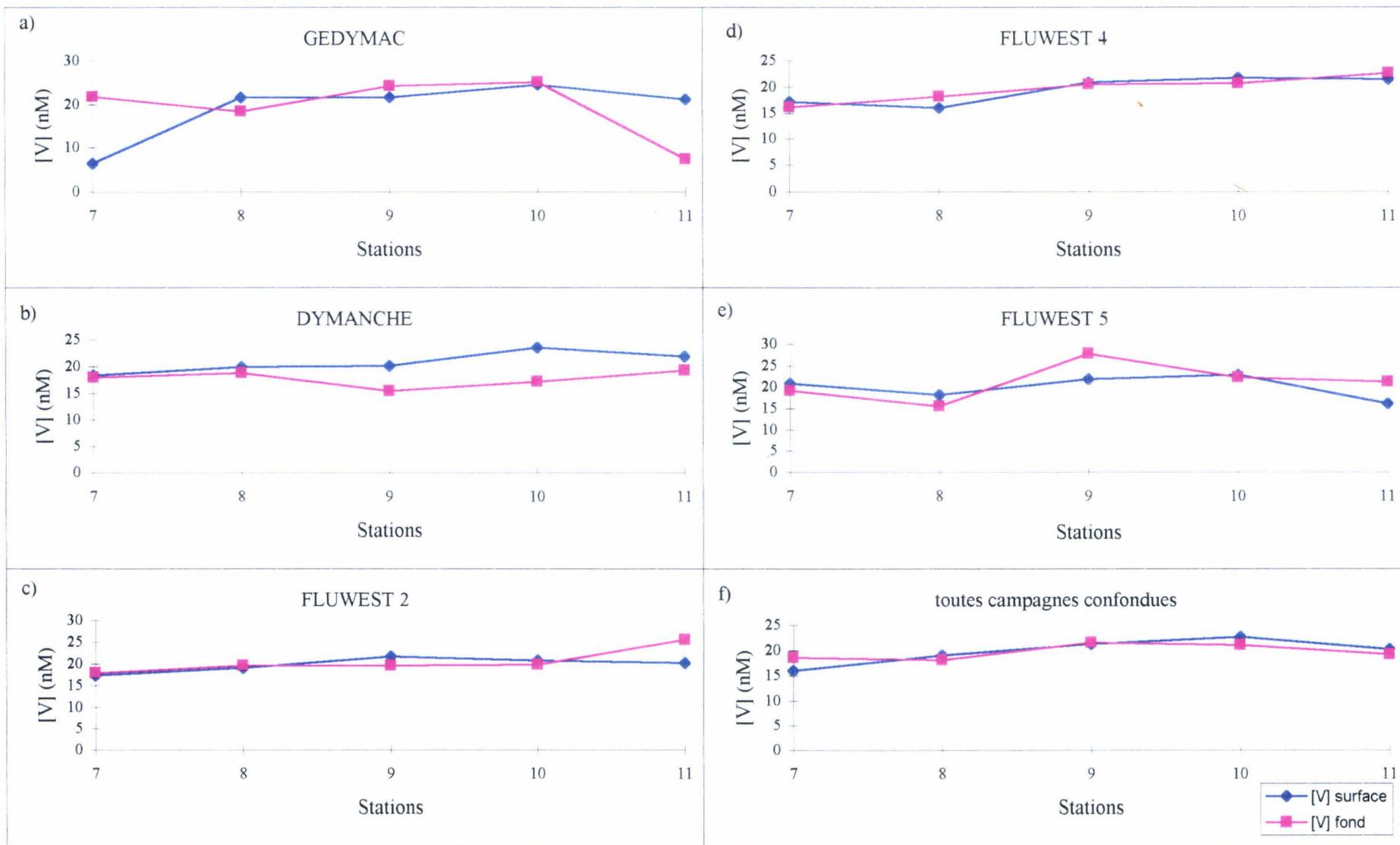


Figure III. 29 : Répartition spatiale du vanadium dissous pour chaque campagne.

Stations	[V _d] (nM)
FX 7	17,5
FX 8	18,8
FX 9	21,6
FX 10	22,0
FX 11	19,6

Tableau III. 18 : Concentrations moyennes du vanadium dissous (en nM) toutes campagnes confondues.

L'étude de l'évolution spatiale du vanadium dissous permet de diviser la radiale échantillonnée en trois zones différentes (tableau II. 18) :

- La zone côtière anglaise (stations FX7 et FX8) où les concentrations en vanadium dissous sont les plus faibles.
- La zone centrale (stations FX9 et FX10) pour laquelle les concentrations en vanadium dissous sont les plus fortes.
- La zone côtière française (stations FX11) avec des concentrations intermédiaires.

Il sera intéressant de remarquer dans le chapitre suivant une évolution tout à fait opposée du vanadium particulaire.

En résumé, l'étude spatio-temporelle des métaux dissous Cd, Pb, Cu et Zn le long de la radiale Cherbourg-île de Wight permet de dégager quelques remarques :

- concernant la distribution spatiale de ces éléments, la colonne d'eau apparaît globalement homogène, aucun gradient de concentrations n'étant trouvé entre surface et fond. Par contre, transversalement, nous distinguerons les sites d'échantillonnage FX 9, FX 10 et FX 11 des sites FX 7 et FX 8. Pour les premiers, la concentration de chaque métal reste quasiment constante et intermédiaire entre les valeurs trouvées en océan Atlantique et en mer du Nord. A l'opposé, FX 7 est sous l'influence anthropique du bassin de Southampton et le site FX 8 sous l'influence d'un autre site contaminant en Cu et Zn. Enfin, l'influence des particules (hydroxydes de fer et CaCO_3) sur le comportement du Zn et du Pb dissous a été établie.

- concernant la distribution temporelle, les concentrations sont peu affectées par les variations saisonnières, exception faite du cadmium, dont la concentration diminue sensiblement lors du bloom phytoplanctonique de septembre 1994. Aucun parallèle n'a pu être établi entre concentrations de nutriments et de métaux dissous, les forts apports anthropiques perturbant l'observation du rôle biochimique de certains de ces éléments. Par contre, l'influence de la matière organique dissoute semble claire vis à vis de Cu et Pb.

La spéciation du chrome apparaît affectée dans l'espace et dans le temps : nous avons montré que la proportion plus grande de Cr sous la forme Cr(III) trouvée dans les eaux côtières (Solent) pouvait être expliquée par la présence de substances humiques. D'autre part, il semble que le Cr(VI) soit consommé lors d'un bloom phytoplanctonique puis relargué sous la forme réduite Cr(III).

Enfin, le comportement du vanadium reste assez atypique : l'influence anthropique se traduit par un déficit de vanadium qu'il est possible de corréliser côté français à la matière organique particulaire et aux hydroxydes de fer.

BIBLIOGRAPHIE

Abaychi J. K. et Douabul A. Z. , 1986.

Trace element geochemical associations in the Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* , **17** : 353-356.

Abu-Saba K. et Russel Flegal A. , 1995.

Chromium in San Francisco Bay : superposition of chemical processes causes complex spatial distributions of redox species. *Marine Chemistry*, **89** : 189-199.

Admurer M. , Adler D. et 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. : 537-562.

Ahsanullah M. et Florence T. M. , 1984.

Toxicity of copper to the marine amphipod *Allorchestes compressa* in the presence of water and lipid-soluble ligands. *Mar. Biol.* , **84** : 41-45.

Analiitia et Pickering W. F. , 1987.

The specific sorption of trace amounts of Cu, Pb, and Cd by inorganic particulates. *Water Air Soil Pollut.* , **35** : 171-185.

Andersen D. M. et Morel F. M. M. , 1978.

Copper sensitivity of *Gonyaulax tamaanensis*. *Limnol. Oceanog.* , **23** : 283-296.

Arillo A. , Margiocco C. , Melodia F. et Mensi P. , 1982.

Biochemical effects of long term exposure to Cr, Cd, Ni on rainbow trout (*Salmo gairdneri* Rich) : influence of sex and season. *Chemosphere*, **11** : 1-9.

Bertho M. L. , Deboudt K. , Flament P. et Puskaric E. , 1998.

In *Developments in Hydrology*, Amiard G. C.(ed) : The lead content of atmospheric aerosols above the Eastern Channel : seasonal variability and solubility in a coastal seawater.

Bodineau L. , 1996.

Etude de la matière organique (constituants élémentaires et composés lipidiques) en Manche et dans l'estuaire de la Seine. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 220.

Bourg A. C. M. , 1981.

Role of fresh water/sea water mixing on trace metal adsorption phenomena. In Wong C. S., Boyle E. , Bruland K. W. , Burton J. D. and Goldberg E. D. (eds), *Trace metals in Sea Water*. Plenum Press, New York : 195-208.

Boussemart M. et Van den Berg C. M. G. , 1994.

Preconcentration of chromium (III) from sea water by adsorption on silica and voltammetric determination. *Analyst*, **119**, 1349-1352.

Boyle E. A., Sclater F. et Edmond J. M. , 1976.

On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, **263** : 42-44.

Boyle E. A. , Chapnick S. D. , Chen G. T. et Bacon M. P. , 1986.

Temporal variability of lead in the western North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **91** : 8573-8593.

Brand L. E. , Sunda W. G. et Guillard R. R. L. , 1983.

Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc manganese and iron. *Limnol. Oceanogr.* , **28** : 1182-1198.

Brix H. et Lyngby J. E. , 1985.

The influence of size upon the concentration of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, and Zn in the common mussel (*Mytilus edulis*). *Symp. Biol. Hung.* , **29** : 253-271.

Brügmann L. , Danielsson L. -G. , Magnusson B. et Westerlund S., 1985.

Lead in the North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, **16** : 47-60.

Bruland K. W. , 1980.

Oceanographic distributions of Cadmium, Zinc, Nickel and Copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **47** : 176-198.

Bruland K. W. et Franks R. P. , 1983.

Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the western north Atlantic. In *Trace metals in seawater*, Wong et al. Eds, Nato Series, Plenum Press : 395-414.

Bruland K. W. , 1989.

Complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.* , **34** : 269-285.

Bruland K. W. , 1992.

Complexation of cadmium by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **37 (5)** : 1008-1017.

Bryant V. , McLusky D. S. , Roddie K. , Newbery D. M. , 1984.

Mar. Ecol. Prog. Ser. , **20** : 137-149.

Byrne R. H. , Kump K. H. et Cantrell K. J. , 1988.

The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Marine Chemistry*, **25** : 163-181.

Campbell J. H. et Evans R. D. , 1987.

Inorganic and organic ligand binding of lead and cadmium and resultant implications and bioavailability. *Sci. Total Envir.* , **62** : 219-227.

Campbell J. A. et Yeats P. A. , 1981.

Dissolved chromium in the northwest Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Letters*, **53** : 427-433.

Chakraborty A. R. et Mishra R. K. , 1992.

Speciation and determination of chromium in waters. *Chemical speciation and bioavailability*, **4** : 131-134.

Choisy P. , 1994.

Les contaminants métalliques dans le détroit du Pas de Calais : Analyses, spéciation, flux. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 223.

Coglianesse M. P. , 1982.

Arch. Environm. Contam. Toxicol. , **11** : 297-303.

Cossa D. , Elbae-Poulichet F. , Gnassia-Barelli M et Roméo M. , 1993.

Le plomb en milieu marin : Biogéochimie et Ecotoxicologie. *Rapport IFREMER* , **3** : 75 pp.

Cotté M. H. , 1997.

Origines et comportement des métaux dissous dans les eaux de la marge atlantique européenne. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI : pp 207.

Cranston R. E. et Murray J. M. , 1978.

The determination of chromium species in natural waters. *Anal. Chim Acta*, **99** : 275-282.

Cusimano R. F. , Brakke D. F. et Chapman G. A. , 1986.

Effect of pH on the toxicities of cadmium, copper, and zinc to steelhead (*Salmo gairdneri*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* , **43** : 1497-1503.

Danielsson L. G. et Westerlund S. , 1984.

Spatial variations of trace metals in the Baltic. *Marine Chemistry*, **15** : 275-277.

Danielsson L. G. , Magnusson B. et Westerlund S. , 1985.

Cadmium, Copper, Iron, Nickel, and Zinc in the North-east Atlantic ocean. *Marine Chemistry*, **17** : 23-41.

Dauby P. , Franckignoulle M. , Gobert S. et Bouquegneau J. M. , 1994.

Distribution of POC, PON, and particulate Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti, Zn and $\delta^{13}\text{C}$ in the English Channel and adjacent areas. *Oceanologica acta*, **17**, 643 - 656.

Davis J. A. , 1984.

Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48** : 679-691.

De Baar H. J. W. , Saager P. M. Nolting R. F. et Van der Meer J. , 1994.

Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Marine Chemistry*, **46** : 261-281.

Douglas G. S. , Mills G. L. et Quinn J. G. , 1986.

Organic copper and chromium in the interstitial waters of the Narragasset bay sediments. *Marine Chemistry*, **19** : 161-174.

Dupont V. , 1990.

Le vanadium en Mer du Nord. *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 165.

Eckert J. M. , Stewart J. J. , Waite T. D. , Szymczak R. et Williams K. L. , 1990.

Reduction of chromium (VI) at sub- $\mu\text{g.l}^{-1}$ levels by fulvic acid. *Anal. Chim. Acta*, **236** : 357-362.

Eisler R. , 1981.

Trace Metal Concentrations in Marine Organisms.

Elbaz-Poulichet, Holliger P. , Huang W. W. et Martin J. M. , 1984.

Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*, **308** : 409-414.

Elderfield H. , 1970.

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

Flemming C. A. et Trevors J. T. , 1989.

Copper toxicity and chemistry in the environment : a review. *Water Air Soil Pollut.* : 143-158.

Florence T. M. , 1986.

Electrochemical approach to trace element speciation in waters : a review. *Analyst*, **111** : 489-505.

Florence T. M. et Batley G. E. , 1975.

Trace metal species in sea-water : 1. Removal of trace metals from sea-water by a chelating agent. *Talanta*, **23** : 179-186.

Florence T. M. et Batley G. E. , 1976.

Trace metals species in sea-water, 1. Removal of trace metals from seawater by a chelating agent. *Talanta*, **23** : 179-186.

Florence T. M. et Batley G. E. , 1980.

Chemical speciation in natural waters. *Crit. Rev. Anal. Chem.* , **9** : 219-296.

Frank P. M. et Robertson P. , 1979.

The influence of salinity on toxicity of cadmium and chromium in the blue crab, *Callinectes sapidus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* , **21** : 74-78.

Friberg L. , Nordberg G. F. et Vouk V. B. , 1986.

Handbook on the toxicology of metals. 2nd Ed Elsevier, Eds, Amsterdam, 1 : pp 458.

Fulghum J. E. , Bryan S. R. , Linton R. W. , Bauer C. F. et Griffis D. P. , 1988.

Discrimination between adsorption and coprecipitation in aquatic particle standards by surface analysis techniques : Pb distribution in calcium carbonates. *Environ. Sci. Technol.* , 22 : 463-467.

Gardner M. J. et Ravenscroft J. E. , 1996.

Determination of chromium (III) and total chromium in marine waters. *Fresenius J. Chem.* , 354 : 602-605.

Gnassia-Barelli M. , Romeo M. , Laumond F. et Pesando D. , 1978.

Experimental studies on the relationship between natural copper complexes and their toxicity to phytoplankton. *Mar. Biol.* , 47 : 15-19.

Hahne H. C. H. et Kroontje W. , 1973.

Significance of pH and chloride concentration on the behavior of heavy metal pollutants : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and Pb(II). *J. Environ. Qual.* , 2 : 444-450.

Hasle J. R. et Abdullah M. I. , 1981.

Analytical fractionation of dissolved copper, lead and cadmium in coastal seawater. *Marine Chemistry*, 10 : 487-503.

Helmers E. , 1994.

Speciation of cadmium in seawater. A direct voltammetric approach. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350 : 62-67.

Helmers E. , Mart L. et Schrems O. , 1991.

Fresenius J. Anal. Chem. , 340 : 580-584.

Holdway D. A. , 1988.

The toxicity of Chromium to Fish. In Nriagu, J. O. and Nieboer E. (eds), *Chromium in the natural and human environments*. Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology, New York, 20 : 369-397.

Isshiki K. ,Sohrin Y. , Karatani H. et 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.

Ivanoff A. , 1972.

Introduction à l'océanographie : Propriétés physiques et chimiques des eaux de mer. Edition Vuibert : pp 208.

Jaffar M. et Ashraf M. , 1988.

Selected trace metal concentrations in different tissues of fish from coastal waters of Pakistan (Arabian Sea). *Ind J. Mar. Sci.* , **17** : 231-234.

Jeandel C. et Minster J. F. ,1984.

Isotope dilution measurement of inorganic chromium (III) and total chromium in seawater. *Marine Chemistry*, **14**, 450-456.

Jeandel C. ,1987.

Cycles biogéochimiques océaniques du chrome et du vanadium. *Thèse de doctorat d'Etat*, University of Paris VI, 264 pp.

Jeandel C. , Cassio M. et Minster J. F. , 1987.

Vanadium behavior in the global ocean and in the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **21** : 51-74.

Jones G. B. et Thomas F. G. , 1988.

Effect of terrestrial and marine humics on copper speciation in an estuary in the Great Barrier Reef lagoon. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.* , **39** : 19-31.

Kersten M. et Forstner U. , 1985.

Trace metal partitioning in suspended matter with special reference to pollution in the southeastern North Sea. *SCOPE / UEP Sonderband Heft*, **58** : 631-645.

Kleber R. J. et Helz G. R. , 1992.

Indirect photoreduction of aqueous chromium (VI). *Environ. Sci. Technol.* , **26** : 307-312.

Kozarac Z. , Plavsic M. , Cosovic B. et Vilicic D. , 1989.

Interaction of cadmium and copper with surface-active organic matter and complexing ligands released by marine phytoplankton. *Mar. Chem.* , **26** : 313-330.

Kremling J. M. , Wenck A. et Osterroht C. , 1981.

Investigation on dissolved copper-organic substances in Baltic waters. *Mar. Chem.* ,
10 : 209-219.

Kremling J. M. , 1985.

The distribution of Cd, Cu, Ni, Mn, and Al in the surface waters of the open Atlantic
and European shelf area. *Deep Sea Research*, 32 : 531-555.

Kremling K. , Wenck A. et Pohl C. , 1987.

Summer distribution of dissolved Cd, Co, Cu, Mn and Ni in central North Sea waters.
Deutsche Hydrographische Zeitschrift, 40 : 103-113.

Kremling K. et Hydes D. , 1988.

Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn, and Ni in surface waters
around the British Isles. *Continental Shelf Research*, 8 : 89-105.

Kremling J. M. et Pohl C. , 1989.

Studies on the spatial and seasonal variability of dissolved Cd, Cu and Ni in the
North-east Atlantic surface waters. *Marine Chemistry*, 27 : 43-60.

Kustin K. , McLoed G. C. , Gilbert T. R. et Briggs R. , 1983.

Vanadium and other metal ions in the physiological ecology of marine organisms.
Structure and Bonding, 53 : 139-160.

Laslett R. E. , 1995.

Concentrations of dissolved and suspended particulate Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in
surface waters around the coasts of England and Wales and in adjacent seas.
Estuarine, Coastal and Shelf Science, 40 : 67-85.

Long D. T. et Angino E. E. , 1977.

Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, seawater, and brine
solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41 : 1183-1191.

**Löscher B. M. , Van der Meer J. , De Baar H. J. W. , Saager P. M. et De Jong J. T. M. ,
1997.**

The global Cd/Phosphate relationship in deep ocean waters and the need for accuracy.
Marine Chemistry, 59 : 87-93.

Mackey D. J. , 1984.

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

MacLuskey D. S. , Bryant V. et Cambell R. , 1986.

The effect of temperature and salinity on the toxicity of heavy metals to marine and estuarine invertebrates. *Oceanog. Mar. Biol. Ann. Rev.* , **24** : 481-520.

Mantoura R. F. C. , Dicson A. et Riley J. P. , 1978.

The complexation of metals with materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **6** : 387.

Mart L. et Nürnberg H. W. , 1986.

The distribution of cadmium in the sea. *Experientia Supplementum*, **50** : 28-40.

Mertz W. , 1969.

Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiol. Rev.* , : 163-239.

Middelburg J. J. , Hoede D. , Van der Sloot H. A. , Van der Weijden C. H. et Wijkstra J. , 1988.

Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52** : 2871-2878.

Morel F. M. , 1983.

Principles of aquatic chemistry. *Wiley Interscience*, Eds, New York : pp 446.

Morin P. , 1984.

Evolution des éléments nutritifs dans les systèmes frontaux de l'Iroise : assimilation et régénération : relation avec les structures hydrologiques et les cycles du développement du phytoplancton. *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Université de Bretagne Occidentale : pp 220.

Nadkarny R. A., 1984.

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

Nakayama E. , Kuwamoto T. , Tsurubo S. , Tokoro H. et Fujinaga T. , 1981.

Chemical speciation of chromium in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **130**, 289-294.

Nolting R. F. et De Baar H. J. M. , 1994.

Behaviour of nickel, copper, zinc and cadmium in the upper 300 m of a transect in the Southern Ocean (57°62'S, 49°W). *Marine Chemistry*, **45** : 225-242.

Nourredin S. , 1988.

Contribution à l'étude de la matière organique dans le milieu marin côtier : classe des substances humiques. *Thèse de Doctorat*, université de Bretagne Occidentale : pp 240.

Nurnberg H. W. et Valenta P. , 1981.

Potentialities and application of voltammetry in chemical speciation of trace metals in the sea. In Wong C. S. , Boyle E. , Bruland K. W. , Burton J. D. et Goldberg E. D. (eds), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York : 671-697.

Nriagu J. O. , 1978.

The biogeochemistry of Lead in the Environment. Vol A. and B; Elsevier, Amsterdam.

Orivini E. et 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.

Pettine M. , Mastroianni D. , Camusso M. , Guzzi L. et Martinotti W. , 1997.

Distribution of As, Cr and species in the Po-Adriatic mixing area (Italy). *Marine Chemistry*, **58** : 335-349.

Phillips D. J. H. , 1980.

Toxicity and accumulation of cadmium in marine and estuarine biota. In Nriagu J. O (Ed), *Cadmium in the Environment*, 1. Ecological cycling. Wiley-Interscience, New York : 450-483.

Pingree R. D. et Griffiths D. K. , 1978.

Tidal fronts on the shelf seas around the British Isles. *J. Geophys. Res.* , **83** : 4616-4622.

Piotrowicz S. R. , Harvey G. R. , Boran D. A. , Weisel C. P. et Springer-Young M. , 1984.

Cadmium, Copper and Zinc interactions with marine humus as a function of ligand structure. *Marine Chemistry*, **14** : 333-346.

Prange A. et Kremling K. , 1985.

Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Marine Chemistry*, **16**, 259-274.

Rai D. , Eary L. E. et Zachara T. M. , 1989.

Environmental chemistry of chromium. *The Science of Total Environment*, **86** : 15-23.

Ratkowsky D. A. , Thrower S. J., Eustace I. J. et Olley J. , 1974.

J. Fish. Res. Bd. Can., **31** : 1165.

Richard F. C. et Bourg A. C. M. , 1991.

Aqueous Geochemistry of chromium : a review. *Water Research*, **25** : 807-816.

Riley J. P. , 1989.

Chemical Oceanography, Vol 9 : 258 pp.

Rosental R. ,Eagle G. A. et Orren M. J. , 1986.

Trace metal distribution in different fraction of near shore marine sediments. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **22** : 303-324.

Sadiq M. , 1988.

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

Sadiq M. , 1989.

Thermodynamic marine chemistry of cadmium and its comparison with published work. *Mar. Chem.* , **10** : 1057-1070.

Sadiq M. , 1992.

Chromium in marine environments In *Toxic metal chemistry in marine environments*. Dekkey Eds, New York : pp 390.

Salomon J. C. et Breton M. , 1993.

An atlas of long-term currents in the Channel. *Océanol. Acta*, **16 (5-6)** : 439-448.

Sanders B. M. , Jenkins K. D. , Sunda W. G. et Cotslow J. D. , 1983.

Free cupric ion activity in seawater : effects on metallothionein in growth in crab larvae. *Science*, **222** : 53-55.

Schecher W. D. et Mc Avoy D. C. , 1994.

User's Manual Environmental Research Software Hallowell, M. E.

Schenck R. C. , 1984.

Copper deficiency and toxicity in *Gonyaulax tamarensis* (Lebour). *Mar. Biol. Lett.* , **5** : 13-19.

Schwarz K. et Mertz W. , 1957.

Arch. Biochem. Biophys. , **72** : 292.

Scoullos M. J. , 1986.

Lead in the coastal sediments : the case of the Elefsis Gulf, Greece. *Sci. Total Environ.* , **49** : 199-219.

Shibamoto T. , 1993.

Introduction to food toxicology. *Academic Press*, Inc. Eds, San Diego : pp 213.

Shiller A. M. et Boyle E. A. , 1987.

Dissolved vanadium in rivers and estuaries. *Earth Plant. Sci. Lett.* , **86** :214-224.

Shrivasta A. K. , 1986.

Microdetermination of vanadium in water samples. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* , **27** : 1-9.

Sherrel R. M. et Boyle E. A. , 1988.

Zn, Cr, V and Fe in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research*, **35** : 1319-1334.

Shieh C.S et Duedall I. W. , 1988.

Role of amorphous ferric oxyhydroxide in removal of anthropogenic vanadium from seawater. *Marine Chemistry*, **25**, 121-139.

Sigimura Y. , Suzuki Y. et Miyake Y. , 1978.

Chemical forms of minor metallic elements in the ocean. *J. Oceanogr. Soc. Jpn*, **34** : 93-96.

Slauenwhite D. E. et Wangersky P. J. , 1991.

Behaviour of copper and calcium during a phytoplankton bloom : a mesocosm experiment. *Marine Chemistry*, **32** : 37-50.

Somero G. N. , Yancey P. H. , Chow T. J. et Snyder C. B. , 1977.

Lead effects on tissue and whole organism respiration of the estuarine teleost fish *Gillichthys mirabilis*. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* , **27** : 349-354.

Sunda W. G. et Hanson A. K. , 1987.

Measurement of free cupric ion concentration in seawater by a ligand competition technique involving copper sorption onto C18 SED-PAK cartridges. *Limnol. Oceanogr.* , **32** : 537-551.

Sunda W. G. , Klaveness D. et Palumbo A. V. , 1984.

Biassay of cupric ion activity and copper complexation. In Kramer C. J. et Duinker J. C. (eds), *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*. Nijhoff Junk : 399-409.

Swallow K. C. , Hume D. N. et Morel F. M. M. , 1980.

Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.* , **14** : 1326-1331.

Tappin A. D. , 1988.

Studies of trace metals in shelf waters of the british isles. *Thèse de doctorat*, Université de Southampton : pp 279.

Tappin A. D. , Hydes D. J. , Burton J. D. et Statham P. J. , 1993.

Concentrations, distributions and seasonal variability of dissolved Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in the English Channel. *Continental Shelf Research*, **13**, 941-969

Tappin A. D. , Millward G. E. , Statham P. J. , Burton J. D. et Morris A. W. , 1995.

Trace metals in the central and southern North Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **41** : 275-323.

Taylor D. , 1981.

A review of the lethal and sublethal effects of cadmium on aquatic life. *Lecture presented at 3rd International Cadmium Conference*, Miami.

Turner D. R. , Whitfield M. et Dickinson A. G. , 1981.

The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **45** : 855-881.

Valenta P. , 1983.

In Leppard G. C. (ed), Trace metal Speciation in Surface Waters. Plenum Press, New York : 49.

Valenta P. , Breder R. , Mart L. et Rützel H. , 1987.

Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *The Sci. Total Environ.* , **53** : 41-76.

Van den Berg C. M .G. , Khan S. H. , Daly P. J. , Riley J. P. et 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 den Berg C. M. G. , Boussemart M. , Yokoi K. , Pratono T. , Lucia M. et Campos A. M. , 1994.

Speciation of aluminium, chromium and titanium in the north west Mediterranean. *Marine Chemistry*, **45** : 267-282.

Van den Berg C. M. G. , 1984.

Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea. *Mar. Chem.* , **14** : 201-212.

Van den Berg C. M. G. et Dharmvanij S. , 1984.

Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples. *Limnol. Oceanogr.* , **29 (5)** : 1025-1036.

Van der Sloot H. A. , Hoede D. , Wijstra J. , Duinker J. C. et 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.

Wangersky P. J. , 1986.

Biological control of trace metal residence time and speciation : a review and synthesis. *Marine Chemistry*, **18** : 269-297.

Wangersky P. J. , Bradley Moran S. , Pett R. J. et Slauenwhite D. E. , 1989.

Biological control of trace metal residence times : an experimental approach. *Marine Chemistry*, **28** : 215-226.

Whitefield M. et Turner D. R. , 1980.

Theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater. In Branica M. and Konrad Z. (eds) Lead - Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment, Pergamon Press, New York : 50-61.

Wherli B. et Stumm W. , 1989.

Vanadyl in natural waters : Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53** : 69-77.

Yeats P. A. , Westerlund S. et Flegal A. R. , 1995.

Cadmium, copper and nickel distributions at 4 stations in the eastern central and south Atlantic. *Marine Chemistry*, **49** : 283-293.

Zachara J. M. , Cowan C. E. et Resch C. T. , 1991.

Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica Acta*, **55** (6) : 1549-1562.

Zirino A. et Yamoto S. , 1972.

A pH-dependent model for the speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.* , **17** : 661-667.

CHAPITRE IV

LA PHASE SOLIDE

ET LES FLUX DE METAUX

Après avoir étudié les résultats relatifs à la phase dissoute, nous allons nous attarder sur la phase solide.

Dans ce chapitre, nous traiterons tout d'abord de l'évolution dans le temps et dans l'espace des métaux particuliers (totaux et biodisponibles).

Puis, une étude de la répartition des métaux entre les phases dissoutes et particulières, caractérisée par le coefficient de partition K_d , sera effectuée.

Enfin, l'établissement des flux métalliques, leurs répartitions spatiales et temporelles seront détaillées.

I. DISTRIBUTION DES METAUX PARTICULAIRES

1. LA MATIERE EN SUSPENSION (MES)

1. 1. DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE

Les concentrations de MES varient de 1,4 à 21,4 mg. l⁻¹ en surface et de 1,5 à 15,8 mg. l⁻¹ en profondeur sur la radiale reliant Cherbourg à l'île de Wight pendant la période d'échantillonnage. Les concentrations déterminées sont voisines de celles données par Van Alfen (1990 : de 3,4 à 10 mg. l⁻¹) et Eisma et Kalf (1979 : de 0,9 à 11 mg. l⁻¹) en Manche orientale ; elles sont surtout similaires à celles estimées par Velegrakis et al. (1997) ou encore par Lafite et al. (1997) (de 3 à 30 mg. l⁻¹) sur les mêmes sites d'échantillonnage.

Les évolutions des concentrations moyennes de la MES en surface et en profondeur sont représentées en fonction des stations de prélèvements toutes campagnes confondues (figure IV. 1).

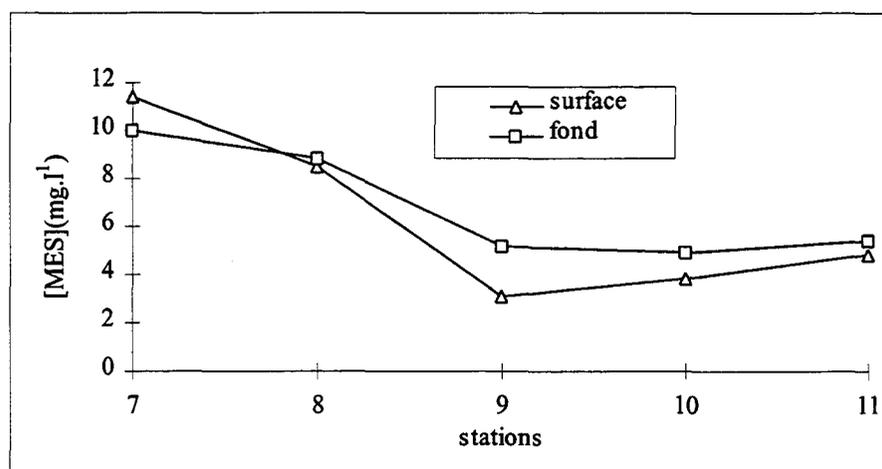


Figure IV. 1 : Evolution spatiale de la concentration moyenne de MES (en mg. l⁻¹) toutes campagnes confondues.

Les profils de MES obtenus permettent de diviser les eaux de la Manche en trois zones :

- les eaux côtières anglaises les plus chargées avec une concentration moyenne de 10 mg. l⁻¹,
- les eaux centrales les moins chargées (4, 25 mg. l⁻¹),
- les eaux côtières françaises avec des concentrations intermédiaires, mais relativement faibles.

L'existence de ce gradient de concentrations entre les stations côtières anglaises et les autres s'explique par différents processus : la zone côtière étant peu profonde (30 mètres au maximum), les courants de marée provoquent une remise en suspension des sédiments du fond plus importante qu'aux autres stations de prélèvements. De plus, l'estuaire du Solent, débouchant en Manche au niveau de l'île de Wight (stations FX 7 et FX 8), fournit des particules en suspension supplémentaires. En effet, Lafite et al. (1997) ont réalisé une étude sur les caractéristiques des particules au cours d'un cycle de marée, au niveau de la côte anglaise, qui démontre l'augmentation de la population de diatomées marines-saumâtres (originaires des estuaires), à marée descendante, dans les eaux de surface anglaises. Cette augmentation confirme la forte influence de la matière en suspension originaire d'estuaire (Solent) le long de cette côte. D'ailleurs, la concentration moyenne en MES en surface y est plus élevée (FX 7) (ou égale (FX 8)) qu'au fond (figure IV. 1). En plus, ces stations doivent subir l'influence directe de l'érosion du littoral. Tous ces phénomènes contribuent à l'enrichissement de la MES dans la zone côtière anglaise.

Pour les autres stations de prélèvements assez éloignées des côtes (FX 9, FX 10, et même FX 11), malgré la profondeur (de 60 à 90 mètres), les courants de marée provoquent tout de même une remise en suspension des sédiments qui se traduit par une concentration moyenne en MES en profondeur supérieure à celle en surface. Ceci est d'ailleurs très souvent observé par exemple dans le sud de la mer du Nord (Eisma et Kalf, 1987 ; Eisma et Irion, 1988) ou encore dans le détroit du Pas de Calais (Choisy, 1994).

L'étude temporelle de ces différences de concentrations (les concentrations sont données en annexe) révèle que non seulement les valeurs de MES sont plus fortes en novembre 1994 mais surtout que le gradient de concentrations entre la côte anglaise et le large est d'autant plus marqué en surface qu'en profondeur pour les campagnes "automnales" (GEDYMAC et FLUWEST 5) et hivernales (DYMANCHE). En effet, des concentrations quatre à cinq fois plus fortes à la côte anglaise (tableau IV. 1) par rapport au large sont mesurées au cours de ces campagnes alors qu'un coefficient multiplicateur plus faible (2) est applicable pour les autres campagnes. Ces constatations trouvent certainement leur explication dans les conditions météorologiques :

- Les trois campagnes GEDYMAC, DYMANCHE, FLUWEST 5 ont été réalisées en présence de fortes tempêtes ; ainsi dans les zones côtières, en plus des courants de marée et de l'érosion du littoral s'ajoute l'activité importante des vagues qui induit des remises en suspension des sédiments du fond. Tous ces phénomènes peuvent expliquer les plus fortes concentrations en MES observées aux côtes de la Manche (Velegrakis et al. , 1997).

- Par contre, les deux campagnes estivales se sont déroulées par mer très calme ; ainsi, même si le gradient de concentrations existe entre la côte et le large, il est beaucoup moins important. Il n'est dû qu'à la différence de la hauteur de la colonne d'eau qui "dilue" les particules en suspension au centre de la Manche.

Campagnes	Dates	[MES](mg. l ⁻¹)	[MES] (mg. l ⁻¹)
		FX 7 et FX 8	FX 9 et FX 10
GEDYMAC	10/09/94	10, 7	2, 8
DYMANCHE	18/11/94	18, 5	3, 2
FLUWEST2	04/05/95	9, 9	5, 1
FLUWEST4	03/07/95	6, 5	5, 2
FLUWEST5	05/09/95	4, 1	1, 4

Tableau IV. 1 : [MES] moyennes en mg. l⁻¹ pour les stations FX 7 et FX 8 et FX 9 et FX 10 en surface.

1. 2. CARACTERISATION

Avant d'interpréter les teneurs des différents métaux dans la phase particulaire, nous allons nous intéresser aux caractères organique et inorganique de celle-ci. Pour ce faire, il est courant de relier les concentrations de MES respectivement à celles de l'aluminium particulaire et du carbone organique particulaire (Nolting et Eisma, 1988 ; Kersten et al. , 1991).

La figure IV. 2 indique que l'aluminium particulaire (% , m/m) et la MES sont parfaitement corrélés ($r = 0,56$; $n = 49$). Par contre, le COP varie de façon opposée par rapport à la MES : il est maximum en Manche centrale (FX 9) et minimum dans les eaux côtières anglaises (FX 7 et FX 8) (Bodineau, 1996). Ces liens entre l'aluminium particulaire (et / ou le COP) et la MES permettent une nouvelle fois de distinguer les stations côtières anglaises (FX 7 et FX 8) des autres. En ces stations de prélèvements, l'eau est en effet plus turbide, plus riche en aluminium particulaire, provenant des argiles, et relativement moins chargée en COP qu'au centre de la Manche. Ainsi, on peut aisément conclure que les remises en suspension des sédiments à la côte anglaise évoquées ci-dessus provoquent une augmentation de la matière en suspension d'origine minérale (plus fortes concentrations en Al particulaire et non en COP aux stations côtières).

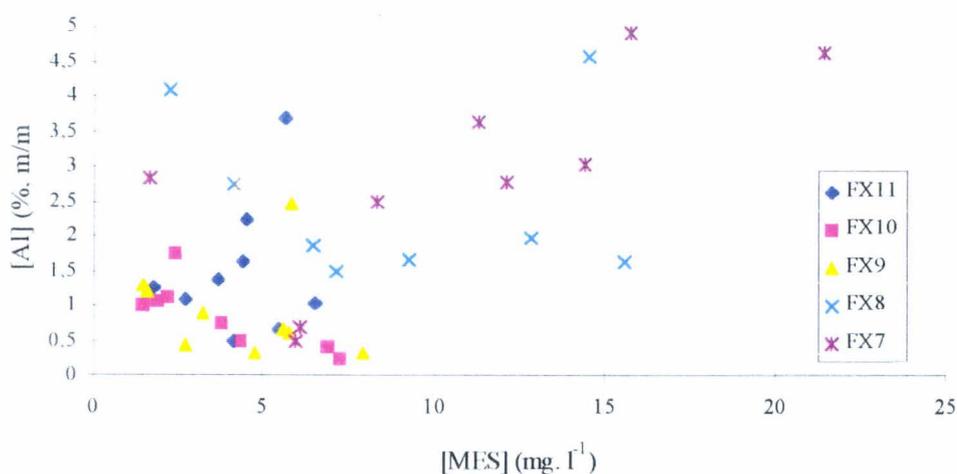


Figure IV. 2 : Al (% , m/m) en fonction de MES (mg. l⁻¹).

En conclusion, les stations côtières anglaises sont les plus chargées en particules en suspensions, ces fortes teneurs sont de plus enrichies en matière minérale plutôt qu'organique.

2. LES METAUX PARTICULAIRES TOTAUX

2. 1. PAR LITRE D'EAU DE MER

Les évolutions des concentrations particulières moyennes (par litre d'eau de mer) des éléments majeurs (Mg, Al, Ca, Fe et Sr), mineurs (Mn, V, Zn et Cr) et traces (Pb, Cu et Cd) en surface et en profondeur sont représentées en fonction des stations de prélèvements toutes campagnes confondues (figure IV. 3).

Les profils présentent entre eux une grande similitude avec les concentrations les plus fortes près de la côte anglaise (FX 7 et même FX 8), deux minima aux points FX 9 et FX 10 qui apparaissent ainsi être les sites d'échantillonnage les plus représentatifs des eaux océaniques et enfin des concentrations intermédiaires à la côte française (FX 11). Ces profils sont de plus cohérents avec ceux de la matière en suspension commentés ci-dessus. Aussi, l'étude des évolutions des métaux particuliers entre le large (FX 9 et FX 10) et les côtes (FX 7, FX 8 et FX 11) fait apparaître des gradients beaucoup plus marqués à la côte anglaise qu'à la côte française, où une très légère hausse des concentrations des métaux particuliers est seulement constatée.

Comme pour les concentrations de MES, les concentrations métalliques particulières sont généralement plus élevées en profondeur qu'en surface pour les points FX 9, FX 10, FX 11 quand elles ne sont pas identiques. En effet, il est intéressant de noter la parfaite homogénéité de la colonne d'eau pour les éléments mineurs (Cu, Cd et Pb) et le calcium sur toute la radiale, ainsi qu'au point FX 10 pour la plupart des métaux particuliers. Cette homogénéité caractérise encore une eau d'origine océanique.

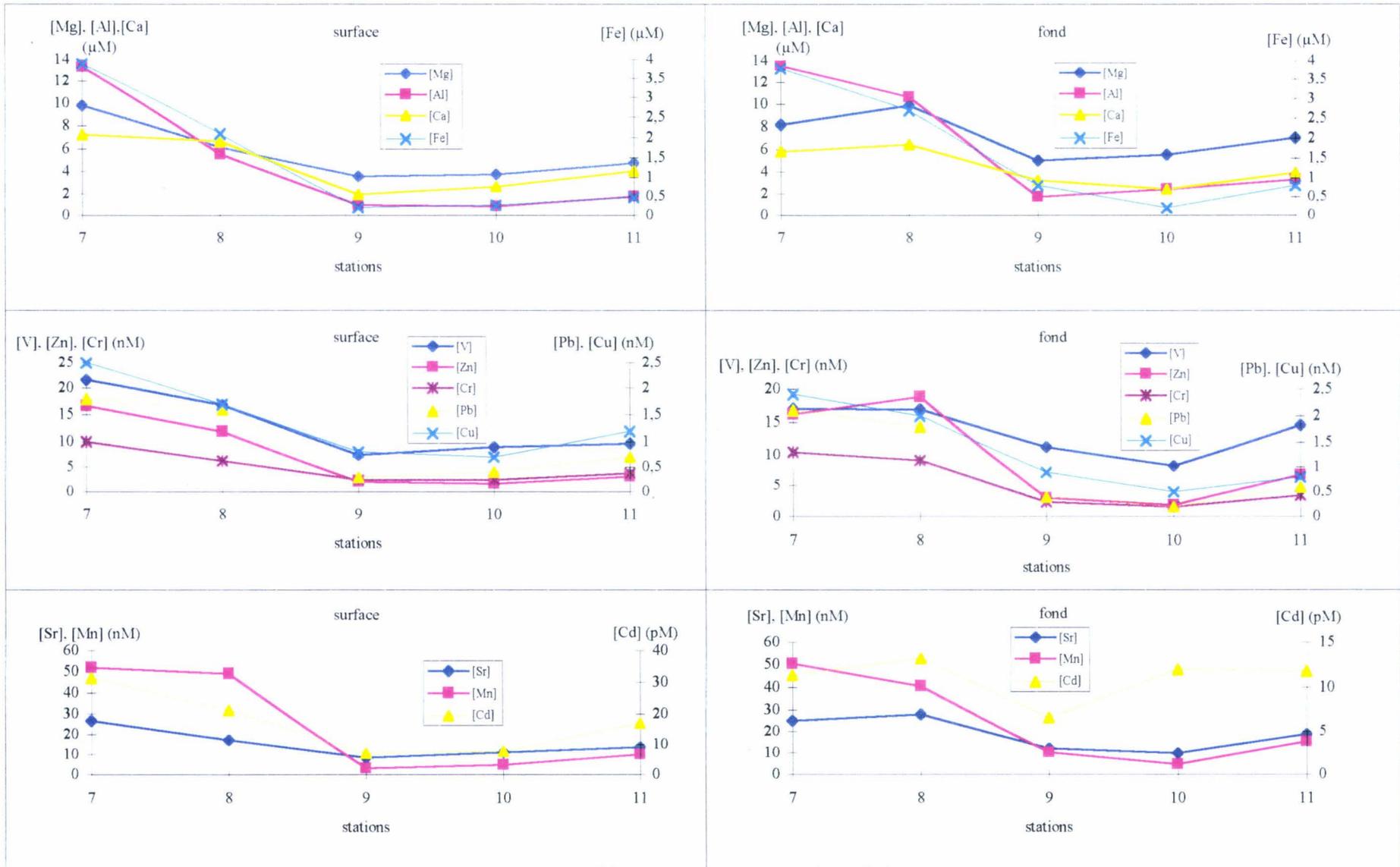


Figure IV. 3 : Répartition spatiale des métaux particuliers totaux par litre d'eau de mer toutes campagnes confondues.

Afin que les fortes concentrations en MES déterminées près de la côte anglaise ne faussent pas l'interprétation des variations des concentrations métalliques, nous avons normalisé ces valeurs par rapport à la MES. Nous allons ainsi étudier la richesse des particules selon le site ou la campagne de prélèvements.

2. 2. PAR GRAMME DE MES

La figure IV. 4 représente les variations des teneurs moyennes particulières (exprimées en mg. g⁻¹ ou µg. g⁻¹) des métaux analysés en fonction du site de prélèvements toutes campagnes confondues.

2. 2. 1. Al, Fe.

Les distributions de l'aluminium et du fer, identiques à celles de la matière en suspension, reflètent l'origine terrigène de ces éléments. En effet, l'aluminium particulaire est principalement introduit dans l'eau de mer par le matériel terrigène et ne se dissout pas de manière significative (Kremling, 1985). Les particules présentes à la côte anglaise proviennent en partie des apports du Solent, elles sont donc enrichies en aluminium et en oxyhydroxydes de fer par rapport aux particules marines. D'ailleurs, les concentrations en aluminium et en fer particulières sont deux à trois fois plus élevées à la côte anglaise (stations FX 7 et FX 8) qu'au centre de la Manche ou qu'à la côte française (stations FX 9, FX 10, FX 11) (figure IV. 4), ceci quelle que soit la campagne de prélèvements considérée.

De plus, l'analyse des résultats relatifs à l'aluminium et au fer particulières pour les campagnes GEDYMAC couvrant l'ensemble de la Manche, ou DYMANCHE (radiale du Pas de Calais en plus de la radiale reliant Cherbourg à l'île de Wight) révèle l'existence de gradients de concentrations entre les côtes et le large (d'autant plus marqué à la côte anglaise) quelle que soit la radiale considérée en Manche (tableau IV. 2) :

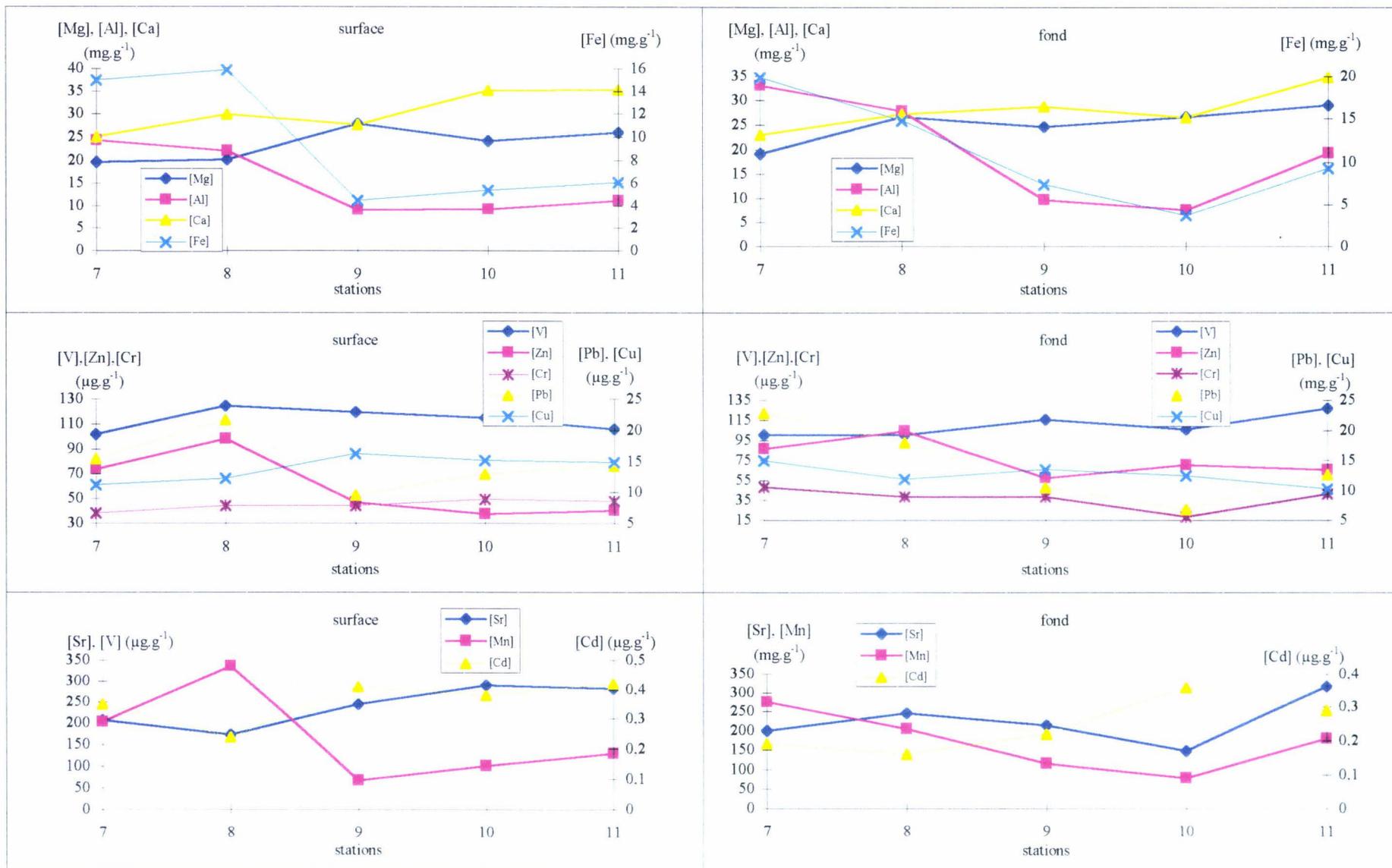


Figure IV. 4 : Répartition spatiale des métaux particuliers par gramme de MES toutes campagnes confondues.

- à l'entrée de la Manche : points référencés de 89 à 96,
- radiale Cherbourg-Wight : points référencés de 7 à 11,
- ou encore radiale du Pas de Calais : points référencés de 165 à 169.

Les positions géographiques des ces différentes stations de prélèvements sont indiquées au chapitre I (figure I. 6 et tableau I. 2)

Ces résultats sont en accord avec ceux de Dehairs et al. (1985) ou encore de Dauby et al. (1993 ; 1994) qui ont mené des études sur les métaux particuliers en Manche montrant des concentrations toujours plus élevées à la côte anglaise qu'à la côte française.

Radiale	Campagne GEDYMAC		Campagne DYMANCHE	
	[Fe] (mg. g ⁻¹)	[Al] (mg. g ⁻¹)	[Fe] (mg. g ⁻¹)	[Al] (mg. g ⁻¹)
<i>Entrée Manche</i>				
89 (Angleterre)	7, 2	12, 5		
91	1, 2	2, 1		
93	1, 5	3, 0		
96 (France)	2, 4	4, 5		
<i>Cherbourg-Wight</i>				
7 (Angleterre)	23, 2	27, 6	24, 5	46, 4
8	24, 8	16, 6	8, 7	16, 4
9	6, 7	13, 4	2, 0	4, 3
10	11, 6	17, 4	3, 7	7, 5
11 (France)	12, 5	22, 4	4, 9	10, 4
<i>Pas de Calais</i>				
165 (Angleterre)	19, 6	34, 0	19, 3	21, 5
167	8, 5	19, 5	8, 5	14, 3
169 (France)	16, 9	9, 3	5, 8	9, 1

Tableau IV. 2 : [Al] et [Fe] particulières (en mg. g⁻¹) en surface en diverses radiales de la Manche.

En mer Celtique, les concentrations sont beaucoup plus faibles qu'en Manche : la concentration moyenne en aluminium particulière est de 1,2 mg. g⁻¹ (stations 20 et 24) alors qu'elle est de 18,3 mg. g⁻¹ sur la radiale Cherbourg-île de Wight pendant la campagne

GEDYMAC. De telles différences de concentrations ont déjà été rapportées par Kremling (1985) qui trouve des teneurs en aluminium particulaire vingt fois plus fortes en Manche qu'en océan Atlantique nord. Ces faibles concentrations peuvent être attribuées à l'origine océanique de la matière en suspension au niveau de ces sites de prélèvements.

2. 2. 2. Mg, Ca et Sr.

Les profils horizontaux du magnésium particulaire mettent en évidence une baisse de la teneur à la côte anglaise (en surface : stations FX 7 et FX 8 ; en profondeur : station FX 7). Celle-ci est due à l'influence des eaux du Solent : en effet, les particules d'origine fluviale sont moins chargées en magnésium que celles d'origine marine. Par contre, les stations FX 9, FX 10 et FX 11 sont caractérisées par des concentrations à peu près constantes en surface et en profondeur, de l'ordre de 26,5 mg. g⁻¹, concentration que l'on retrouve d'ailleurs en mer Celtique (station 20 : [Mg] = 25,5 mg. g⁻¹, station 24 : [Mg] = 28 mg. g⁻¹) ainsi qu'au centre du détroit du Pas de Calais (24,3 mg. g⁻¹). Ainsi, l'étude du magnésium particulaire permet encore une fois de confirmer l'origine océanique des eaux du centre de la Manche et l'influence du Solent pour les stations côtières anglaises.

En ce qui concerne le calcium et le strontium particulaires, sur le transect reliant Cherbourg à l'île de Wight, les particules au centre de la Manche et côté français sont légèrement plus riches que celles côté anglais. Cet enrichissement est plus marqué en profondeur (FX 11F).

La comparaison des teneurs moyennes en calcium (et en strontium) particulaire en mer Celtique, à l'entrée de la Manche, sur la radiale Cherbourg-île de Wight et sur celle du Pas de Calais révèle un enrichissement des particules en calcium de l'océan vers la mer du Nord (tableau IV. 3). Cet enrichissement à l'entrée de la Manche est la conséquence de la composition du fond (cf chapitre I), puis il est certainement dû au littoral. En effet, une étude sur le littoral, menée par Delabre (1985), indique qu'une partie importante de celui-ci depuis la baie de Seine jusqu'au cap Blanc-Nez est riche en calcaire (Falaises du Pays de Caux, du

Cap Gris-Nez, des côtes d'Alprech). Les falaises du Pays de Caux, des Caps Gris-Nez et Blanc-Nez influencent les eaux de la Manche sous certaines conditions météorologiques, et elles sont soumises à d'intenses érosions qui enrichissent fortement la matière en suspension en carbonates (Delabre, 1985 ; Clabaut, 1988) menant donc à des concentrations beaucoup plus fortes sur la radiale du Pas de Calais qu'en d'autres sites de prélèvements.

Localisation	Stations	[Ca _{surface}] (mg. g ⁻¹)	[Sr _{surface}] (µg. g ⁻¹)
Mer Celtique	20	4, 8	100
Mer Celtique	24	15, 3	145
Entrée Manche	89 à 96	31, 4	275
Cherbourg-Wight	127 à 131	30, 8	314
Pas de Calais	165 à 169	47, 4	360

Tableau IV. 3 : [Ca] (mg. g⁻¹) et [Sr] (µg. g⁻¹) particulaires en mer Celtique, à l'entrée, au centre et à la sortie de la Manche.

2. 2. 3. Pb, Zn, Cu, Cr, V, Cd et Mn.

Plomb et Zinc :

Les distributions spatiales du plomb et du zinc particulaires évoluent de façon similaire avec les plus fortes teneurs détectées à la côte anglaise, les plus faibles au centre de la Manche et des teneurs intermédiaires à la côte française.

Les plus fortes concentrations en plomb particulaire à la côte anglaise (19,3 µg. g⁻¹ en moyenne par rapport à 13,2 µg. g⁻¹ à la côte française) sont certainement à rapprocher du plus fort taux d'urbanisation du bassin de Southampton par rapport à celui de Cherbourg, créant de nombreuses retombées atmosphériques, principales sources de plomb à l'océan (Buart-Ménart, 1983). De plus, les faibles profondeurs (FX 7 et FX 8 < 30 mètres) facilitent les resuspensions de la matière sédimentée qui peut contenir des teneurs importantes en plomb. Par contre, les concentrations moyennes au centre de la Manche (9,6 µg. g⁻¹), moins soumise

aux activités anthropiques, sont comparables à celles déterminées en mer Celtique (station 20: [Pb] = 6,1 $\mu\text{g. g}^{-1}$; station 24 : [Pb] = 12,6 $\mu\text{g. g}^{-1}$).

L'évolution spatiale des concentrations en zinc sur la radiale étudiée peut également être reliée aux impacts anthropiques puisque les plus fortes concentrations (89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en moyenne) sont enregistrées près de la côte anglaise et que les concentrations au centre de la Manche (53 $\mu\text{g. g}^{-1}$) sont comparables à celles existant en mer Celtique (station 24 : [Zn] = 69 $\mu\text{g. g}^{-1}$).

Cuivre et Chrome :

Sur la radiale, même si leurs concentrations ne sont pas identiques, les comportements du cuivre et du chrome particuliers peuvent être rapprochés. Tous deux ont des teneurs quasiment constantes le long de la radiale et légèrement plus fortes en surface qu'au fond (Dauby et al. , 1993).

L'étude des teneurs de ces deux métaux au cours de la campagne GEDYMAC révèle que celles-ci sont assez élevées en mer Celtique, éloignée de toute influence anthropique, surtout pour le cuivre à la station 24 (en moyenne 35,7 $\mu\text{g. g}^{-1}$ alors qu'en Manche, la concentration moyenne en cuivre est de 13,3 $\mu\text{g. g}^{-1}$). Ces valeurs nous permettent de mettre en évidence l'affinité du cuivre (Collier et Edmond, 1984), et dans une moindre mesure du chrome, pour la matière organique ; en effet, les concentrations en mer Celtique, où les % de COP sont les plus forts (Bodineau, 1996), sont associées à des rapports métal/Al élevés (> 100 pour Cu et >60 pour Cr) suggérant une assimilation active de ces métaux par la matière organique vivante comme le phytoplancton.

Vanadium :

Les concentrations en vanadium particulaire sur la radiale Cherbourg-île de Wight s'échelonnent de 80 $\mu\text{g. g}^{-1}$ à 200 $\mu\text{g. g}^{-1}$ avec une concentration moyenne de 112 $\mu\text{g. g}^{-1}$. Ces valeurs correspondent à celles recueillies dans la littérature. En effet, Choisy (1994) trouve

une concentration moyenne de 225 $\mu\text{g. g}^{-1}$ dans le détroit du Pas de Calais ; Nolting et Eisma (1988) ont déterminé des concentrations de 10 à 100 $\mu\text{g. g}^{-1}$ en mer du Nord, valeur proche de celle déterminée par nos soins, au niveau du détroit du Pas de Calais, au cours des deux campagnes GEDYMAC et DYMANCHE ($[\text{V}] = 85 \pm 5 \mu\text{g. g}^{-1}$).

Sur l'ensemble de la radiale, les teneurs en vanadium particulaire n'évoluent pas de façon significative, mais il faut tout de même noter un enrichissement des eaux du centre de la Manche en surface par rapport aux eaux côtières qui permet de rapprocher le profil du vanadium de celui du magnésium.

Cadmium et Manganèse :

Les teneurs en cadmium particulaire varient de 0,02 à 1,68 $\mu\text{g. g}^{-1}$ en Manche avec une concentration moyenne de 0,30 $\mu\text{g. g}^{-1}$. Ces concentrations sont comparables à celles obtenues par Dauby et al. (1994) qui donne une gamme de concentrations de 0,4 à 2,9 $\mu\text{g. g}^{-1}$. De plus, les concentrations moyennes en surface apparaissent plus fortes que celles en profondeur quel que soit le point de prélèvements.

Les concentrations en manganèse particulaire varient de 18 à 599 $\mu\text{g. g}^{-1}$ avec les teneurs les plus fortes à la côte anglaise, surtout à la station FX 8 et en hiver. En effet, les concentrations moyennes effectuées pour chaque campagne mettent en évidence une variation saisonnière (tableau IV. 4) déjà rapportée en mer du Nord (Tappin et al. , 1995). Ces fortes concentrations hivernales sont le résultat de remises en suspension de matériel lithogénique enrichi en manganèse comme en fer (tableau IV. 4) plus importantes en FX 8 qu'ailleurs, alors qu'en été le manganèse est transféré de la phase particulaire à la phase dissoute (Dupont, 1990).

Dates	Campagnes	[Mn] ($\mu\text{g. g}^{-1}$)	[Fe] (mg. g^{-1})
10/09/94	GEDYMAC	285	14,5
18/11/94	DYMANCHE	170	10,6
04/05/95	FLUWEST 2	86	8,5
03/07/95	FLUWEST 4	119	7,2
05/09/95	FLUWEST 5	170	9,7

Tableau IV. 4 : [Mn] ($\mu\text{g. g}^{-1}$) et [Fe] (mg. g^{-1}) campagne par campagne, tous sites confondus.

3. CORRELATIONS

Après avoir commenté les profils des métaux particuliers, nous avons essayé de les relier en fonction de leurs comportements, de leurs éventuelles variations saisonnières. Pour ce faire, nous avons eu recours à l'analyse en composantes principales (logiciel STATBOX sous excel, Grimmer Logiciels) qui met en évidence de nombreuses corrélations (significatives au seuil de 95 %) entre les concentrations de métaux dans la phase particulaire (tableau IV. 5). Seules, les plus remarquables seront commentées ici.

	MES	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Mg	Mn	Al	Sr	Cr	V	Ca	Ti	COP
MES	1,00														
Cu	-0,09	1,00													
Pb	0,48	0,39	1,00												
Cd	-0,37	0,46	0,05	1,00											
Zn	0,71	0,21	0,64	-0,09	1,00										
Fe	0,58	0,16	0,73	-0,30	0,53	1,00									
Mg	-0,31	-0,28	-0,50	-0,02	-0,19	-0,52	1,00								
Mn	0,43	0,19	0,74	-0,19	0,41	0,91	-0,62	1,00							
Al	0,70	0,13	0,71	-0,31	0,71	0,89	-0,35	0,73	1,00						
Sr	-0,37	0,19	0,22	0,13	-0,02	-0,05	-0,01	0,09	0,03	1,00					
Cr	0,24	0,15	0,44	-0,11	0,24	0,32	-0,10	0,27	0,39	0,08	1,00				
V	-0,23	0,04	-0,13	0,07	-0,14	-0,16	0,55	-0,24	-0,11	-0,16	0,19	1,00			
Ca	-0,31	0,15	0,37	0,12	-0,09	0,31	-0,37	0,52	0,15	0,72	0,07	-0,34	1,00		
Ti	0,63	0,10	0,73	-0,36	0,54	0,98	-0,54	0,92	0,87	-0,08	0,34	-0,16	0,30	1,00	
COP	-0,37	0,14	-0,11	0,47	-0,14	-0,16	-0,15	-0,08	-0,17	0,21	-0,11	-0,04	0,19	-0,19	1,00

Tableau IV. 5 : Matrice de corrélation des métaux particuliers totaux par gramme de MES ($n = 37$).

Comme nous les avons déjà évoquées précédemment, pour la MES nous retrouvons d'une part l'anti corrélation avec le COP et d'autre part la corrélation avec l'aluminium ou encore le fer et le titane (éléments d'origine minérale). Celles-ci démontrent que plus la concentration en particules est élevée, plus ces particules sont riches en matière minérale et non organique (Kersten et al. , 1991). De même, le plomb et le zinc dont les profils reflètent ceux de la MES (figure IV. 3) sont parfaitement corrélés à la MES. Tous ces métaux, corrélés à la MES, sont de plus parfaitement corrélés entre eux ; les corrélations entre le fer et le titane ou le fer et le manganèse (figure IV. 5) étant particulièrement remarquables.

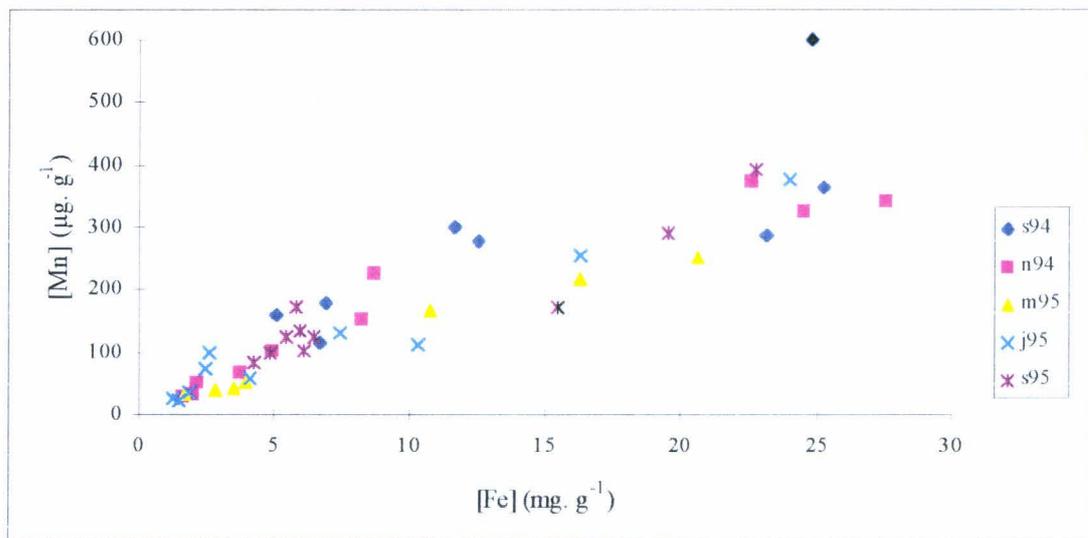


Figure IV. 5 : Corrélations entre le Fe (mg. g⁻¹) et le Mn (µg. g⁻¹) pour chacune des campagnes.

(s94 = Gedymac, n94 = Dymanche, m95 = Fluwest2, j95 = Fluwest4, S95 = Fluwest5).

Les concentrations en Mn et en Fe varient respectivement d'un facteur 30 (de 20 à 600 µg. g⁻¹) et d'un facteur 20 (de 1,3 à 28 mg. g⁻¹) pendant la période d'échantillonnage. Pendant les campagnes "automnales" et "hivernales", les concentrations les plus fortes sont enregistrées pour ces deux métaux (en moyenne 210 µg. g⁻¹ pour Mn et 10 mg. g⁻¹ pour Fe), les concentrations les plus élevées étant détectées aux deux stations côtières anglaises. Au printemps et en été, des concentrations relativement plus faibles sont mesurées puisque la concentration moyenne en Mn est d'environ 100 µg. g⁻¹ et celle en Fe est de 6,5 mg. g⁻¹. Ainsi, ces deux métaux présentent la même variation saisonnière qui s'explique certainement à la fois

par une variation des concentrations du dissous et également par le type de particules constituant la MES. Les fortes valeurs "automnales" et "hivernales" reflètent la présence importante de la composante lithogénique par rapport à celle organique mais aussi une adsorption du fer et du manganèse dissous sur les particules (Nolting et Eisma, 1988 ; Dehairs et al. , 1989) ainsi que de probables resuspensions de matériel enrichi en fer et en manganèse ; les corrélations positives entre le fer et l'aluminium ($r = 0,89$; $n = 37$) et le manganèse et l'aluminium ($r = 0,73$; $n = 37$) supportent cette hypothèse. Les plus faibles valeurs, au printemps et en été, résultent de l'augmentation de la composante phytoplanctonique menant à une dilution du signal lithogénique. Ainsi, ces deux métaux, corrélés entre eux, présentent en Manche une variation saisonnière déjà signalée en mer du Nord par Tappin et al. (1995).

A la différence de ces métaux (Mn, Fe, Ti, Pb, Zn), certains sont plutôt anti corrélés à la MES (comme le calcium, le magnésium ou encore le cadmium). Les profils du calcium (comme ceux du strontium) (figure IV. 4) montrent une augmentation des teneurs de la côte anglaise à la côte française (liée à la composition du fond de la Manche et du littoral), là où les concentrations en MES sont les plus faibles. Aux stations côtières anglaises, les plus fortement chargées en MES, les particules sont majoritairement d'origine fluviale. Elles sont donc moins chargées en magnésium que les particules en suspension au centre de la Manche, constituées essentiellement de particules marines. Ceci explique la corrélation négative qui lie la MES et le calcium ou le magnésium.

Le cadmium, et dans une moindre mesure le cuivre, se distinguent des autres métaux par leurs corrélations positives avec le COP. Celles-ci traduisent l'affinité relativement importante des ces métaux pour les particules biogéniques plutôt que pour le matériel lithogénique (Noriki et al. , 1985 ; Turner et al. , 1992 ; Hall, 1993) ; l'aluminium et le cadmium ou le fer et le cadmium étant anti corrélés.

4. NORMALISATION

4. 1. CHOIX DE L'ELEMENT DE REFERENCE

L'interprétation des variations des concentrations métalliques particulières est difficile en raison de la diversité des origines des particules (composition granulométrique différente, particule terrigène ou marine) ; c'est pourquoi, il est courant de normaliser ces teneurs par rapport à un élément de référence. Celui-ci doit permettre de s'affranchir de la granulométrie et doit être inerte vis à vis de son environnement.

De plus, afin que les études d'enrichissement métallique sur un site soient cohérentes, une base de comparaison idéale où les teneurs métalliques sont représentatives du "niveau de pré-civilisation" (Shimp et al. , 1971) a été définie : les roches sont dans le monde entier considérées comme de bons standards en milieu continental car elles contiennent les concentrations les plus basses pour la plupart des métaux. En géochimie marine, les sédiments argileux fossiles ou shistes argileux plus communément appelés "shales" sont pris comme référence de sites non pollués (Förstner et Wittman, 1981), leur composition moyenne est donnée tableau IV. 6.

Pour notre étude, nous avons effectué une normalisation par rapport à l'aluminium. En effet, cet élément est peu sensible aux modifications éventuelles des paramètres physico-chimiques du milieu, il est l'élément majeur des aluminosilicates et constitue la base des métaux argileux dont la taille est généralement de l'ordre du micron (Boust, 1981). Dans les suspensions de la Manche, l'aluminium se trouve à plus de 95% dans la phase résiduelle.

Métal	Teneurs (ppm)
Al	80
Ca	22,1
Fe	47
Mg	15
Mn	850
Zn	95
Pb	20
Cu	45
Cd	0,3
Cr	90
V	130

Tableau IV. 6 : Teneurs métalliques moyennes dans les shales, d'après Turekian et Wedepohl (1961).

4. 2. NORMALISATION A L'ALUMINIUM

Les variations des teneurs normalisées à l'aluminium en fonction du site de prélèvements sont rapportées figure IV. 6. On observe :

- une nette augmentation du rapport Mg/Al de la côte anglaise au centre de la Manche, traduisant l'enrichissement des particules en magnésium d'origine marine.
- le rapport moyen Ca/Al ($2,82 \pm 1,94$) est dix fois supérieur à la valeur dans les shales. Il reflète donc un enrichissement en carbonate de calcium en Manche, enrichissement d'autant plus important au large et à la côte française.
- les rapports Cr/Al, Cu/Al, Cd/Al et Zn/Al ont un comportement similaire sur la radiale : ils présentent une augmentation au centre de la Manche. Ainsi, les plus forts rapports sont observés pour les plus faibles valeurs en MES ce qui laisse supposer que la matière organique détritique est le principal "transporteur" du Cr, du Cu et du Cd (le cas du Zn est différent puisque celui-

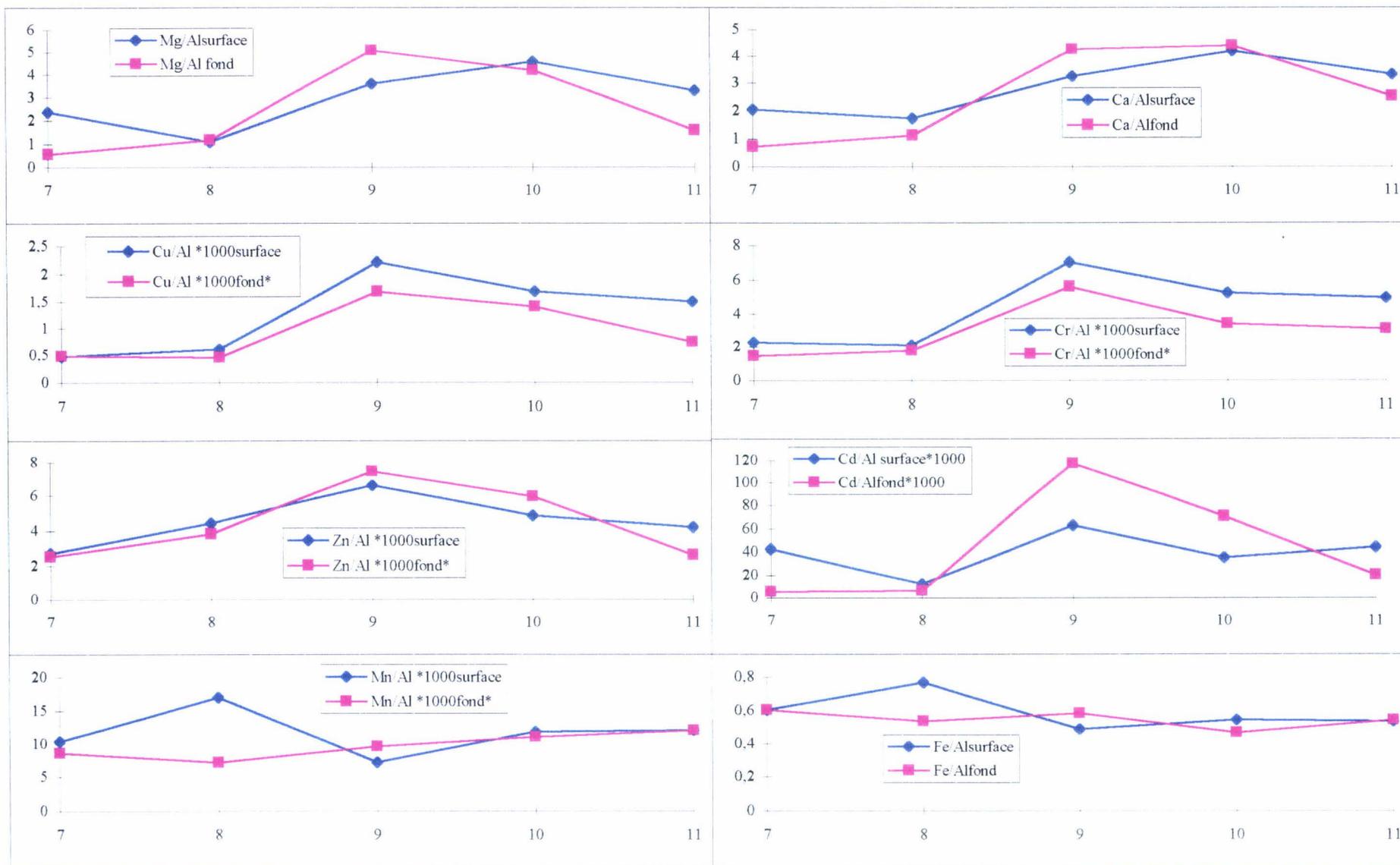


Figure IV. 6 : Variation spatiale des teneurs métalliques normalisées à aluminium toutes campagnes confondues.

ci est corrélé au Fe) puisqu'à fortes MES (stations FX 7 et FX 8) ces rapports diminuent (Bayens et al. , 1987).

L'augmentation des ces quotients pour les MES faibles indiquent que ces métaux sont dominés par des composés autres que les silicates (Cd covarie avec le COP, Cu covarie avec Cd).

Le cas du chrome mérite d'être développé ici. Afin de juger de l'enrichissement de la phase particulaire en chrome, nous avons étudié les teneurs en chrome par rapport à celles en aluminium (figure IV. 7) pour chacune des campagnes effectuées. Alors que les concentrations en chrome particulaire ($\mu\text{g. g}^{-1}$) restent à peu près constantes d'une campagne de prélèvements à l'autre avec des valeurs légèrement plus élevées en surface qu'en profondeur, l'étude de l'enrichissement en chrome de la phase particulaire fait apparaître deux groupes de points différents :

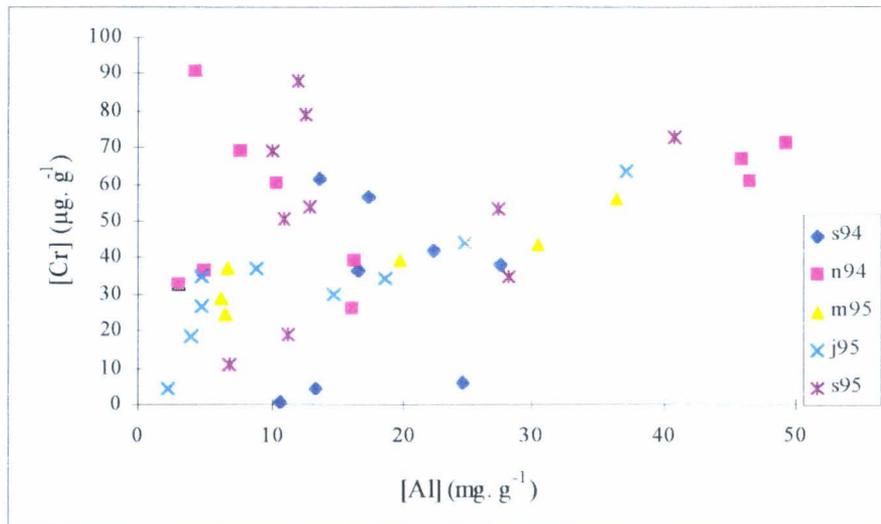


Figure IV. 7 : Evolution de $[Cr_p]$ ($\mu\text{g. g}^{-1}$) en fonction de $[Al_p]$ (mg. g^{-1}).

- les premiers points concernent les stations côtières anglaises en surface comme en profondeur. Ces points particuliers, pour lesquels le rapport Fe/Al est proche de celui des shales (0,58), ont un rapport Cr/Al égal à $1,8 \cdot 10^{-3}$, c'est-à-dire légèrement plus élevé que de celui dans les shales ($1,1 \cdot 10^{-3}$). Ainsi, nous pouvons considérer qu'un faible enrichissement en chrome particulaire est détectable près de la côte anglaise.

- le second groupe de points, pour lesquels les rapports Cr/Al sont plus élevés, est constitué d'échantillons prélevés au cours des campagnes DYMANCHE et essentiellement FLUWEST 5. Les forts vents supportés au cours de la campagne DYMANCHE ont certainement créé des remises en suspension entraînant un enrichissement en chrome de la phase particulaire. Pour l'autre campagne, FLUWEST 5, le fort rapport Cr/Al peut s'expliquer par une fixation du chrome sur la matière organique comme cela a déjà été observé sur des échantillons de la mer Celtique (Dauby et al. , 1994). Malheureusement, le COP n'a pas été analysé pendant cette campagne. Néanmoins, nous avons étudié les résultats de la campagne GEDYMAC qui s'est produite un an auparavant, à la même période de l'année (septembre 1994) caractérisée par une forte activité phytoplanctonique. Bien que les concentrations en chrome ne soient pas aussi importantes qu'en septembre 1995, une bonne corrélation a été trouvée entre le COP algal et le chrome particulaire (figure IV. 8) ; celle-ci suggère le "piégeage" du chrome par les organismes planctoniques vivants. De plus, les cellules algales éliminent le chrome (VI) dissous de la colonne d'eau, le réduisent en chrome (III) avant de le libérer. Celui-ci est ensuite stabilisé par la matière organique dissoute. Ces observations sont d'ailleurs en accord avec l'augmentation du chrome (III) dans la colonne d'eau observée en septembre 1994 et discutée au chapitre III. Le même phénomène saisonnier se produit certainement en septembre 1995, car pour ces deux périodes de l'année, de faibles rapports Cr(VI)/Cr(III) sont calculés par rapport aux autres campagnes (septembre 1994 : Cr(VI)/Cr(III) = 6, septembre 1995 : Cr(VI)/C(III) = 9, mai 1995 et novembre 1994 : Cr(VI)/Cr(III) = 15).

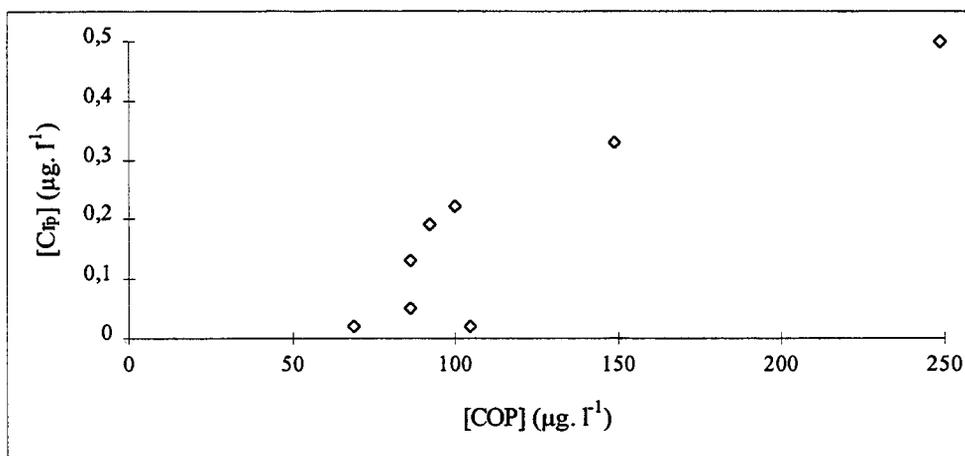


Figure IV. 8 : Variation $[Cr_p]$ ($\mu\text{g. l}^{-1}$) en fonction de $[COP_{\text{algal}}]$ ($\mu\text{g. l}^{-1}$) pour la campagne GEDYMAC.

Sur la radiale, la phase particulaire est donc peu enrichie en chrome par rapport aux shales sauf pour les campagnes FLUWEST 5 et DYMANCHE et sûrement GEDYMAC. Pour les campagnes des mois de septembre, la forte augmentation en chrome particulaire est liée au bloom phytoplanctonique (Leclercq et al. , 1997).

- les rapports Fe/Al, Mn/Al, identiques à ceux déterminés dans les shales, sont relativement constants le long de la radiale. Ces métaux sont d'ailleurs parfaitement corrélés entre eux (tableau IV. 5).

Nous nous sommes attardés un peu plus sur l'étude du rapport Fe/Al (tableau IV. 7). Sa valeur moyenne évolue de 0,50 à 0,74 d'une campagne à l'autre et de 0,47 à 0,77 d'un site à l'autre. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature : 0,585 (Losno, 1989) pour la croûte terrestre ; 0,43 (Questel, 1991) pour les particules de la Méditerranée ; entre 0,40 et 1 (Dehairs et al. , 1989) dans le bassin sud de la mer du Nord ; de 0,50 à 1,72 (Choisy, 1994) pour les particules du détroit du Pas de Calais.

A partir des valeurs du rapport Fe/Al en fonction des points et des campagnes de prélèvements (tableau IV. 7), plusieurs observations peuvent être faites :

- les campagnes DYMANCHE, FLUWEST 2, FLUWEST 4 et FLUWEST 5 se caractérisent par des rapports Fe/Al faibles, sensiblement constants entre surface et fond. Les campagnes FLUWEST 2 et FLUWEST 4 ont été réalisées par mer calme, FLUWEST 5 par mer légèrement plus agitée ; ainsi, la décantation des particules, plus efficace en période de calme hydrodynamique, conduit à un "tri" granulométrique et densimétrique de la matière en suspension. Cette dernière est alors enrichie en une fraction fine, où dominent les aluminosilicates, et en flocons organominéraux dans la fraction silteuse. Parmi les campagnes concernées, la phase aluminosilicate apparaît plus abondante les mois d'hiver (novembre), les concentrations étant plus élevées et le rapport Fe/Al plus faible.

- la campagne GEDYMAC se distingue des autres par un rapport Fe/Al différent : un rapport moyen de 0,81 en surface et de 0,67 en fond. Le rapport est plus élevé près de la côte anglaise et son évolution suit celle du gradient côte - large plusieurs fois

décrite. Il est possible que l'agitation importante de la mer observée avant cette campagne ait facilité le "lavage" des sédiments : les formes hydrosolubles qui ont pris naissance dans les dépôts sont alors libérées et conduisent à des reprecipitations d'oxyhydroxydes ferriques en milieu oxygéné. A ce processus peut être associé un mécanisme complémentaire d'enrichissement en fer des diatomées (Strickland, 1965) ; en effet, Lafite et al. (1997) montre une très forte proportion de diatomées aux stations anglaises en période hivernale. Le rapport Fe/Al dans ces diatomées est largement supérieur à celui des argiles (Windom et al. , 1989). Il va donc en résulter un accroissement du rapport Fe/Al dans la matière particulaire aux stations FX7 et FX8.

Fe/Al	GEDYMAC	DYMANCHE	FLUWEST 2	FLUWEST 4	FLUWEST 5	Moyenne	écart-type
7S	0,84	0,53	0,57	0,51	0,62	0,61	0,13
8S	1,49	0,53	/	0,50	0,56	0,77	0,48
9S	0,50	0,47	0,52	0,46	0,47	0,48	0,03
10S	0,67	0,50	/	0,55	0,48	0,55	0,09
11S	0,56	0,47	0,61	0,55	0,52	0,54	0,05
Moyenne	0,81	0,50	0,57	0,51	0,53		
écart-type	0,40	0,03	0,05	0,04	0,06		
7 F	/	0,56	0,54	0,65	0,69	0,61	0,07
8 F	/	0,49	0,54	0,55	0,56	0,54	0,03
9 F	1,02	0,52	0,46	0,48	0,49	0,59	0,24
10 F	0,48	0,44	/	0,47	0,49	0,47	0,02
11 F	0,50	0,51	/	0,65	0,54	0,55	0,07
Moyenne	0,67	0,50	0,51	0,56	0,55		
écart-type	0,31	0,04	0,05	0,09	0,08		

Tableau IV. 7 : Rapports Fe/Al dans les particules de la Manche.

II. SPECIATION DES METAUX PARTICULAIRES

Les teneurs particulières totales ne reflètent pas toujours le caractère nocif des métaux. En effet, quelques études réalisées sur des organismes marins ont montré que ces derniers pouvaient être plus contaminés dans une zone faiblement polluée que dans un milieu soumis à des sources de pollution importantes. Kock et Marquenie (1982) affirment que la bioaccumulation de contaminants métalliques aquatiques dépend largement des formes chimiques et non de la concentration globale ambiante des contaminants confrontant l'organisme benthique. Ray et Mac Leese (1980) concluent de même que l'analyse des métaux contenus dans un sédiment marin n'apporte qu'une indication limitée au sujet de son influence sur le milieu. Ils pensent que dans les sédiments, seulement certaines formes chimiques de contaminants sont disponibles pour l'environnement. C'est pour cela que les recherches se sont dirigées sur l'évaluation de la fraction biodisponible pour l'écosystème. La biodisponibilité est définie par la fraction de la charge totale de contaminants pouvant être absorbée dans les tissus des organismes vivants (végétaux, mollusques... Kock et Marquenie, 1982). Elle est donc fortement influencée par la répartition du métal en ses différentes formes solubles ou insolubles dans le milieu marin.

La distribution des métaux entre la phase dissoute et la phase particulière est influencée par cinq mécanismes majeurs (Salomons et Förstner, 1980) :

- adsorption / désorption sur la MES,
- précipitation / dissolution,
- coprécipitation du métal avec les phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse,
- association avec des composés organiques,
- insertion du métal dans les réseaux cristallins des silicates.

1. REPARTITION SELON DEUX PHASES

Afin de quantifier la fraction biodisponible des métaux particuliers en Manche, nous avons utilisé la minéralisation à l'acide acétique 25 %, puis la fraction "résiduelle" a été extraite par le mélange HF, HCl et HNO₃ ; les deux extractions étant décrites au chapitre II. Nous rappelons ici que les métaux biodisponibles seront notés [Métal]_{aap} et que les autres, qualifiés de "résiduels", seront notés [Métal]_r.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des particules récoltées en Manche sont regroupés en annexe. Dans le tableau IV. 8 sont indiquées les valeurs moyennes des fractions résiduelles par rapport aux fractions totales pour les métaux étudiés, moyennes effectuées sur l'ensemble des cinq stations et des cinq campagnes de prélèvements effectuées.

Métal	Fraction résiduelle (%)
Al	96 ± 2
Cr	97 ± 3
Fe	89 ± 3
Cu	58 ± 24
Zn	53 ± 20
Cd	35 ± 25
Mn	35 ± 10
Pb	35 ± 13
Mg	21 ± 7
V	20 ± 16
Ca	18 ± 7
Sr	15 ± 5

Tableau IV. 8 : % de fraction résiduelle par rapport à la fraction totale pour les métaux en Manche.

L'étude comparative menée au chapitre II entre les deux types d'extraction de la phase biodisponible a été réalisée sur de la matière en suspension prélevée au large de Boulogne sur

Mer, ces particules sont enrichies en carbonates (de Ca, de Mg, de Sr) par rapport aux particules prélevées sur la radiale étudiée, comme le montrent les résultats relatifs à ces 2 types de MES. Cependant, la comparaison des résultats permet de constater que pour nos échantillons prélevés en Manche :

- l'aluminium, le chrome et le fer se trouvent principalement dans la phase résiduelle (respectivement 96 %, 97 %, et 89 %). La forte proportion d'aluminium dans la phase résiduelle prouve que cet élément est un métal de constitution, sûrement dans les argiles, insensible à la variation de pH, qu'il est très stable dans les particules en suspension et que son transfert dans la phase dissoute nécessite une attaque acide très agressive. Les propriétés de ce métal justifient son utilisation dans les techniques de normalisation vues précédemment. L'extraction à l'acide acétique permet de plus d'atteindre une légère partie des hydroxydes de fer.

- le calcium et le strontium sont solubilisés à plus de 82 % et 85 % par l'acide acétique. L'étude comparative menée au chapitre II permet de conclure que ces deux éléments extraits par l'acide acétique 25 % correspondent au calcium et strontium dans la phase carbonatée, en proportion relativement moins importante que pour les particules de Boulogne sur Mer.

- le vanadium et le magnésium se trouvent de façon majoritaire dans les carbonates. Cependant, il est connu qu'une partie du magnésium se trouve dans les argiles alors qu'une partie du vanadium est liée aux phases oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (faiblement attaquées par notre réactif).

- le plomb et le cadmium sont préférentiellement libérés lors de l'extraction de la phase biodisponible à 65 %, ces métaux extraits correspondent aux métaux dans la phase carbonatée. Le cuivre extrait est également carbonaté.

- le manganèse et le zinc, tout comme le vanadium, extraits par l'acide acétique représentent les métaux dans la phase carbonatée ainsi qu'une partie de la phase oxyhydroxyde.

Ainsi, cette spéciation permet une approche de la répartition des éléments dans la phase solide. Les métaux strontium, calcium, magnésium sont principalement dans la phase carbonatée alors que d'autres, comme le cuivre, le plomb ou le cadmium se répartissent dans

les deux phases (carbonatée et "résiduelle"). Pour certains métaux (manganèse, zinc et vanadium), même si l'acide acétique extrait majoritairement la phase carbonatée, une partie des hydroxydes est conjointement solubilisée.

2. DISTRIBUTION SPATIO-TEMPORELLE DES METAUX BIODISPONIBLES

Dans le but de mieux connaître les influences des différents phénomènes géochimiques et anthropiques sur la phase biodisponible, nous avons tracé, comme dans le cas des métaux particuliers totaux, les profils horizontaux et verticaux associés aux métaux biodisponibles. Nous avons calculé, en surface et en profondeur, pour chaque point de prélèvements, les valeurs moyennes toutes campagnes confondues et nous les avons reporté figure IV. 9 (par litre d'eau de mer) pour les métaux Ca, V, Mg, Sr, Cu, Cd, Zn, Cd et Pb, la fraction carbonatée des autres métaux étant négligeables (Cr, Al, Fe).

Les profils (figure IV. 9) présentent entre eux une grande similitude avec des concentrations minimales aux points FX 9 et FX 10. C'est dans cette zone que la matière en suspension est la plus faiblement concentrée, car elle subit l'influence des eaux océaniques peu chargées. L'étude verticale des profils en ces points montre des teneurs très voisines entre la surface et le fond, excepté pour le cadmium au point FX 9. Cela indique la bonne homogénéité de la colonne d'eau centrale. La différence des concentrations de Cd entre la surface et le fond au point FX 9 est due à la campagne DYMANCHE, où la concentration en profondeur est très élevée. Celle-ci est certainement la conséquence d'apports terrigènes aboutissant dans les eaux du fond de la Manche via des transferts latéraux à partir des côtes françaises et anglaises. Bodineau (1996) a d'ailleurs trouvé en ce point particulier une valeur de COP terrigène anormalement élevée.

Par contre, près des côtes, la distribution des teneurs métalliques varie fortement. Les zones côtières s'enrichissent en matières carbonatées par les remises en suspension plus

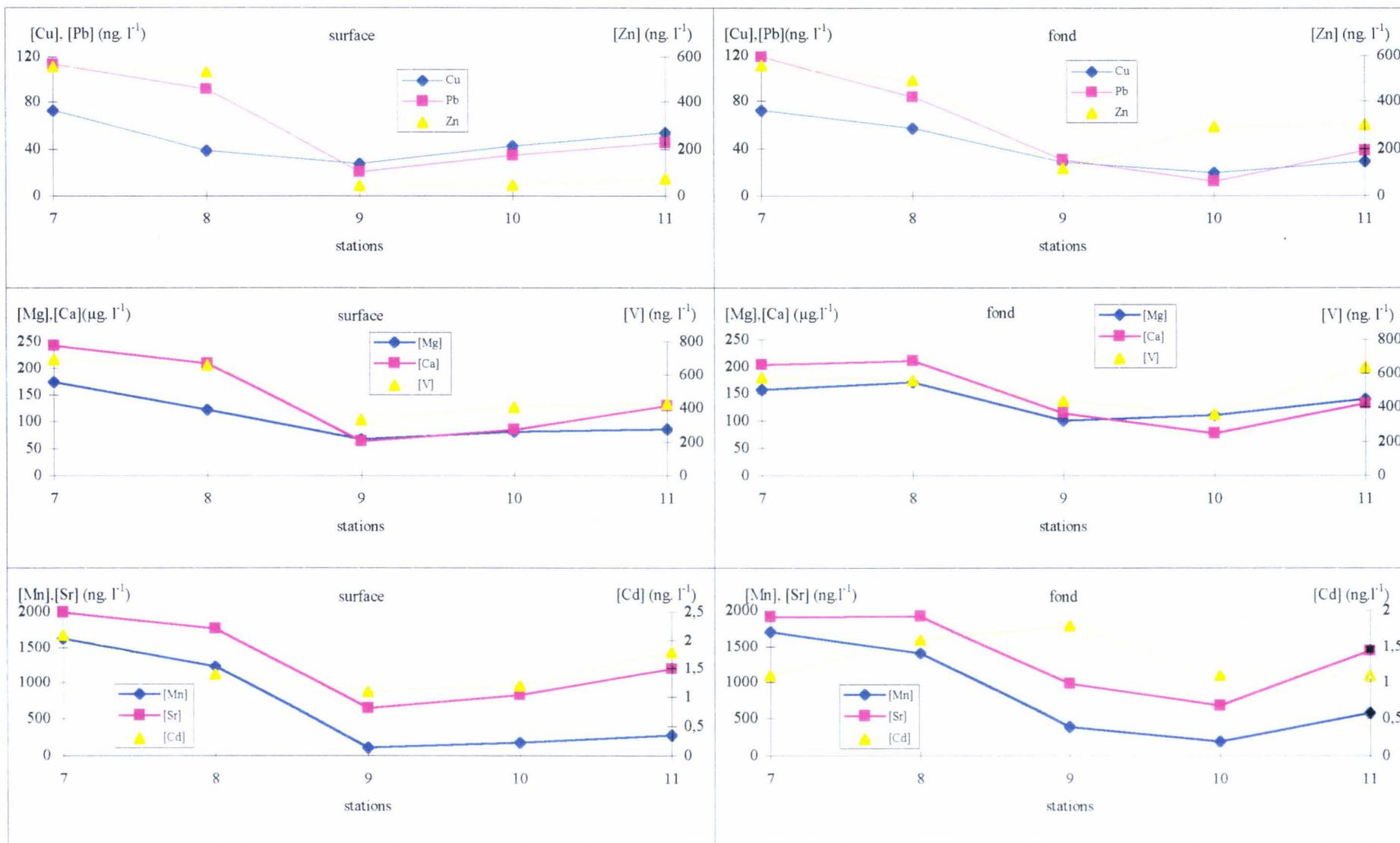


Figure IV. 9 : Répartition spatiale des métaux particuliers biodisponibles par litre d'eau de mer toutes campagnes confondues.

importantes près de la côte anglaise (faible profondeur) et par l'érosion du littoral. Les points côtiers anglais (FX 7 et FX 8) sont les plus chargés car les plus riches en MES.

Comme dans le cas des métaux particuliers totaux, un gradient de concentrations côte-large existe pour les métaux associés à la phase biodisponible, d'autant plus important à la côte anglaise qu'à la côte française. Pour les métaux zinc et manganèse, le gradient est plus marqué pour la phase biodisponible que pour les métaux totaux alors qu'il est plus faible pour le cuivre et identique pour les autres.

En conclusion, les métaux associés à la phase biodisponible ont donc une distribution dans l'espace similaire à celle des métaux associés à l'ensemble de la phase solide. Les points FX 7 et FX 8 se distinguent des autres points par des teneurs métalliques disponibles pour l'environnement élevées. Les points centraux présentent de faibles valeurs, représentatives des eaux océaniques, alors qu'au point FX 11 les teneurs sont intermédiaires mais relativement faibles.

Afin de traiter au mieux les données relatives aux métaux particuliers biodisponibles et résiduels, nous avons eu recours une nouvelle fois à l'analyse en composantes principales. Celles-ci nous permettent d'étudier les métaux selon leur différentes affinités.

3. CORRELATIONS

Les matrices de corrélations obtenues pour les concentrations de métaux particuliers biodisponibles et résiduels sont représentées dans les tableaux IV. 9 et IV. 10.

	MES	Cu _{aap}	Pb _{aap}	Cd _{aap}	Zn _{aap}	Fe _{aap}	Mg _{aap}	Mn _{aap}	Al _{aap}	Sr _{aap}	Cr _{aap}	V _{aap}	Ca _{aap}
MES	1,00												
Cu _{aap}	-0,12	1,00											
Pb _{aap}	0,12	0,37	1,00										
Cd _{aap}	-0,26	0,63	0,32	1,00									
Zn _{aap}	0,52	0,17	0,13	0,06	1,00								
Fe _{aap}	0,67	-0,08	0,47	-0,22	0,26	1,00							
Mg _{aap}	-0,36	-0,09	-0,49	-0,04	-0,09	-0,55	1,00						
Mn _{aap}	0,32	-0,07	0,60	-0,13	0,09	0,84	-0,54	1,00					
Al _{aap}	0,56	0,12	0,61	-0,05	0,46	0,78	-0,51	0,73	1,00				
Sr _{aap}	-0,21	0,20	0,41	0,19	-0,06	-0,12	-0,02	0,17	0,36	1,00			
Cr _{aap}	0,37	0,24	0,42	0,23	0,30	0,29	-0,46	0,17	0,58	0,28	1,00		
V _{aap}	-0,22	0,22	-0,39	0,17	0,19	-0,55	0,69	-0,64	-0,35	-0,07	-0,01	1,00	
Ca _{aap}	-0,23	-0,02	0,54	0,13	-0,20	0,19	-0,31	0,59	0,35	0,70	0,03	-0,57	1,00

Tableau IV. 9 : Matrice de corrélation des métaux particuliers biodisponibles par gramme de MES (n =47).

	MES	Cu _r	Pb _r	Cd _r	Zn _r	Fe _r	Mg _r	Mn _r	Al _r	Sr _r	Cr _r	V _r	Ca _r
MES	1,00												
Cu _r	0,02	1,00											
Pb _r	0,59	0,43	1,00										
Cd _r	-0,13	-0,07	-0,13	1,00									
Zn _r	0,62	0,50	0,78	-0,16	1,00								
Fe _r	0,49	0,53	0,74	-0,21	0,76	1,00							
Mg _r	0,06	-0,28	-0,02	-0,17	-0,10	-0,20	1,00						
Mn _r	0,51	0,42	0,55	-0,12	0,70	0,78	-0,34	1,00					
Al _r	0,55	0,46	0,82	-0,19	0,77	0,91	-0,04	0,59	1,00				
Sr _r	-0,22	-0,05	-0,09	-0,14	-0,02	0,14	-0,03	0,06	0,11	1,00			
Cr _r	0,01	0,41	0,38	0,02	0,37	0,24	0,16	0,12	0,36	-0,14	1,00		
V _r	0,36	0,38	0,47	-0,29	0,51	0,84	-0,19	0,74	0,61	0,24	0,03	1,00	
Ca _r	-0,13	0,16	-0,09	-0,12	0,18	0,11	0,00	0,29	-0,06	0,57	0,03	0,32	1,00

Tableau IV. 10 : Matrice de corrélation des métaux particuliers résiduels par gramme de MES (n = 44).

3. 1. Mn, Sr DANS LES CARBONATES

Les échantillons prélevés en Manche présentent des corrélations significatives entre calcium et manganèse ou calcium et strontium biodisponibles (tableau IV. 9). Celles-ci traduisent l'affinité du Mn et du Sr pour les carbonates de calcium, affinité plus ou moins signalée dans la littérature. Contrairement à Stumm (1987) qui signale que le carbonate de calcium est une phase qui engendre peu de phénomènes de coprécipitation ou d'adsorption

avec les métaux en traces tels que Zn, Pb, Cu, Cd, la réactivité des carbonates a été mise en évidence notamment vis à vis des métaux comme le manganèse (Mac Bride, 1979 ; 1980 ; Franklin et Morse, 1983 ; Ouddane, 1990 ; Wartel et al. , 1991) et le Sr qui s'incorpore également facilement dans l'aragonite (Reeder, 1983). Plusieurs auteurs (Luoma et Davis, 1983 ; McIntire, 1963) expliquent l'incorporation des métaux dans la calcite de la façon suivante :

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

En fait, l'adsorption des différents métaux dans les carbonates de calcium dépend de la taille des ions (Reeder, 1983). La calcite incorpore, à différentes concentrations, plus facilement des petits cations comme Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} alors que l'aragonite accepte les ions plus gros (Sr^{2+} , Na^+ ...).

3. 2. Pb DANS LES PHASES BIODISPONIBLE ET RESIDUELLE.

De nombreux auteurs mentionnent l'association du plomb avec les particules dans l'eau de mer sans en préciser les surfaces impliquées (carbonates, argiles, oxyhydroxydes de fer et de manganèse, composés organiques) (Balls, 1985 ; Riley et Towner, 1984 ; Valenta, 1987).

Au regard de nos résultats, les hydroxydes de Fe et de Mn, et surtout les carbonates, interviennent dans l'adsorption du plomb sur les particules en eau de mer puisque des corrélations significatives ont été trouvées entre Ca_{aap} et Pb_{aap} ($r = 0,54$; $n = 47$), Fe_r et Pb_r ($r = 0,74$; $n = 47$) et Mn_r et Pb_r ($r = 0,55$; $n = 47$). Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques. En effet, certaines études ont démontré le rôle des oxydes de fer et de manganèse dans la sorption du plomb en eau de mer (Nriagu, 1978 ; Valenta et al. , 1987 ;

Florence, 1986). Les travaux relatifs à l'adsorption du plomb sur la calcite existent (Kozar et al. , 1992 ; Sadiq, 1992) mais sont moins nombreuses que celles concernant le manganèse, le zinc ou le cadmium. La formation de plomb carbonaté est fort probable dans les mers peu profondes, riches en plancton (Sadiq, 1992).

Dans nos échantillons, le plomb particulaire est donc lié à la calcite et certainement aux hydroxydes de Fe et de Mn, comme cela a été discuté au chapitre III.

3. 3. V ET Mg BIODISPONIBLES

Le vanadium et le magnésium biodisponibles se distinguent des autres éléments par leurs corrélations négatives avec la plupart des métaux (tableau IV. 9) ; par contre, ces deux élément se comportent de la même façon pour chacune des campagnes effectuées (figure IV. 10, $r = 0,69$; $n = 47$).

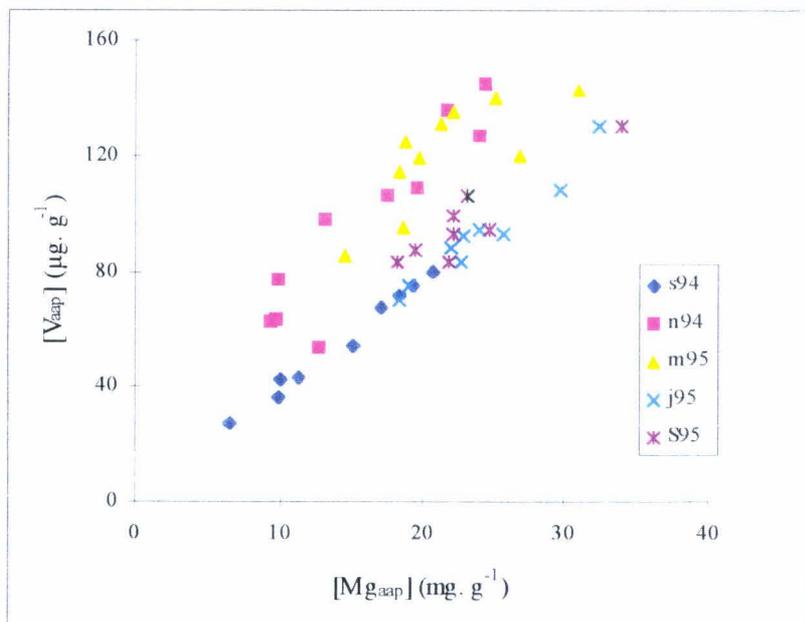


Figure IV. 10 : Evolution des concentrations en Mg_{aap} en fonction de V_{aap} .

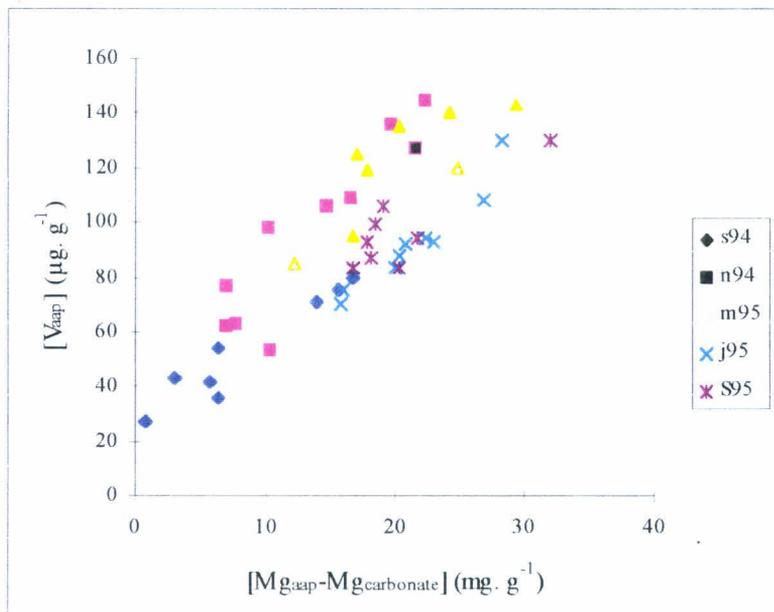
Dans le milieu naturel, différents types de calcites magnésiennes sont recensés, selon leurs teneurs en MgCO_3 :

- les "LMC" (Low Mg Calcites) qui contiennent une quantité inférieure à 4 % en moles de MgCO_3 .
- les "HMC" qui contiennent entre 4 et 30 % en moles de MgCO_3 .

Parmi les "HMC", Milliman (1974) distingue les "iHMC" (intermédiaire Mg Calcite) pour lesquelles le % en mole de MgCO_3 varie de 4 à 12 % des "hHMC" (high Mg Calcite) pour lesquelles le % varie de 12 à 28 %. En général, les calcites magnésiennes appartiennent à la catégorie "iHMC" sauf dans les zones très profondes où on le trouve sous forme "LMC" (Veizer, 1983).

Le pourcentage de MgCO_3 dans les calcites marines varie peu selon les auteurs : de 2 à 8 % (Berner, 1975 ; Mackenzie et Bishoff, 1983), 10 % pour Althoff (1977). Après avoir ôté à chaque valeur de Mg_{aap} la teneur relative à celle présente dans la calcite (10%), la corrélation entre $\text{Mg}_{\text{résultatnt}}$ et V_{aap} est aussi bonne (figure IV. 11).

Ces liens remarquables (puisqu'ils sont obtenus pour chaque campagne) entre le Mg et le V biodisponibles sont à ce jour difficiles à expliquer : en Manche, V et Mg se comportent de la même façon.



III. REPARTITION DES METAUX ENTRE LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE

En milieu marin, les métaux se répartissent selon deux phases principales, la phase dissoute et la phase particulaire, entre lesquelles se produisent de nombreuses interactions (adsorption, absorption, précipitation à la surface du solide). Malheureusement, les prélèvements simultanés d'échantillons dissous et particulaires n'ont débuté que depuis peu et dans des espaces assez limités (dans le sud de la mer du Nord : Duinker et Nolting, 1977 ; Tappin et al. ,1993 ; en mer du Nord : Balls, 1985 ; dans le centre de la mer du Nord : Fileman et al. , 1991). A notre connaissance, en Manche orientale, peu de données relatives aux métaux présents à la fois dans la phase dissoute et dans la phase solide sont disponibles (Statham et al. , 1991, 1993 ; Choisy, 1994). Pourtant, l'échantillonnage des phases dissoute et particulaire est essentiel si la répartition ainsi que le transport des métaux veulent être compris (Balls, 1988 ; 1989).

1. COEFFICIENT DE PARTITION K_d

La distribution d'un métal entre la phase dissoute et la phase particulaire est exprimée par un coefficient de partition, K_d (l. kg⁻¹), défini par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{[\text{Métal particulaire}]}{[\text{Métal dissous}]}$$

Ce coefficient de partition est basé sur les mesures réelles des concentrations dissoutes et particulaires. Ces dernières dépendent de l'extraction utilisée (minéralisation partielle ou totale), de la composition des matières en suspension alors que le métal dissous peut être libre ou associé à des ligands organiques et inorganiques.

Globalement, ce paramètre traduit l'affinité d'un élément pour la phase solide (biodisponible ou totale) ou pour la phase dissoute (Skiker, 1998 ; Wood, 1995).

Nous avons calculé pour chaque métal (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn, V) les deux coefficients de distribution (l'un lié à l'ensemble de la phase solide K_d métal, l'autre lié à la phase que nous avons appelée biodisponible K_d métal_{aap}) en fonction du point et de la campagne de prélèvements (annexe), ainsi que les valeurs moyennes par campagne. Ces coefficients déterminés en Manche orientale sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie dans les mers voisines (tableau IV. 11).

Lieux + extraction	$\log K_d$ Cd	$\log K_d$ Cu	$\log K_d$ Pb	$\log K_d$ Zn	Auteurs
côtes belges (HF)		4,34 - 4,56	5,3 - 5,6	4,08 - 4,83	Bayens et al. , 1987
mer Baltique (HF)		5,39			Kremling et al., 1978
Pas de Calais (aap)	3,85	3,93	5,86	4,69	Statham et al. 1993
Mer du Nord (HCl)		3,5 - 5	5 - 7	4,5 - 5	Tappin et al. , 1995
Manche orientale					
(aap)	$3,71 \pm 0,48$	$4,48 \pm 0,58$	$5,00 \pm 0,58$	$4,77 \pm 0,54$	Ce travail
(totale)	$3,94 \pm 0,35$	$4,87 \pm 0,38$	$5,23 \pm 0,32$	$5,12 \pm 0,36$	

Tableau IV. 11 : Données bibliographiques concernant le logarithme des coefficients de partition métalliques.

L'ordre de grandeur des logarithmes des K_d (aap et totaux pour Cr : $3,70 \pm 0,62$ et $5,37 \pm 0,54$; pour V : $4,95 \pm 0,19$ et $5,04 \pm 0,17$) permet de classer l'affinité des éléments étudiés pour la phase particulière et pour la phase biodisponible de la manière suivante :

Phase particulière	Cr > Pb > V > Cu > Zn > Cd
Phase biodisponible	Pb > V > Zn > Cu > Cd = Cr

Ces deux séquences montrent que le cadmium et le cuivre se trouvent principalement dans la phase dissoute, comportement observé par de nombreux auteurs (Choisy, 1994 ; Statham et al. , 1993). A l'autre extrémité des deux séquences se trouve le plomb. Les valeurs des coefficients de partition montrent que le transport de cet élément se fait préférentiellement sous forme particulière, comme dans le détroit du Pas de Calais (Choisy, 1994) ou en mer du Nord (Tappin et al. , 1995). Les coefficients de partition du zinc montrent que celui-ci a plus d'affinité pour la phase biodisponible que pour l'ensemble de la phase

solide : en effet, le zinc est connu pour être complexé par la matière organique dissoute dans les eaux naturelles (Bruland, 1989 ; Sunda et Huntsman, 1992) ou pour son affinité pour les carbonates (Landing et Bruland, 1980). Les deux coefficients de partition déterminés pour le chrome sont tout à fait différents. Ils mettent en évidence l'affinité du chrome pour la phase résiduelle des matières en suspension, celui-ci est en effet majoritairement sous forme particulaire mais non associé à la phase carbonatée. Cette observation est en accord avec les résultats de Poulton et al. (1988) : les carbonates ont une faible capacité d'adsorption pour le chrome.

2. VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES

Nous avons représenté figure IV. 12 l'évolution du logarithme des coefficients de partition des éléments métalliques (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn, V) en fonction des stations et des campagnes de prélèvements.

Les profils horizontaux obtenus font apparaître des valeurs généralement plus faibles à la côte anglaise surtout pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Ces plus faibles valeurs s'expliquent par la pollution anthropique, puisque c'est aux stations côtières anglaises que les concentrations métalliques dissoutes sont les plus élevées. Par contre, il est intéressant de noter la quasi constance du coefficient de partition du vanadium sur la radiale, exception faite des deux valeurs suspectes en FX 7 et FX 11, dues aux faibles concentrations en vanadium dissous, trouvées pour GEDYMAC et déjà signalées au chapitre III. La répartition du vanadium entre les phases dissoute et particulaire dépend peu des activités anthropiques.

L'évolution des valeurs des logarithmes des coefficients de partition en fonction des campagnes de prélèvements montre des variations plus ou moins prononcées selon les métaux étudiés (figure IV. 12).

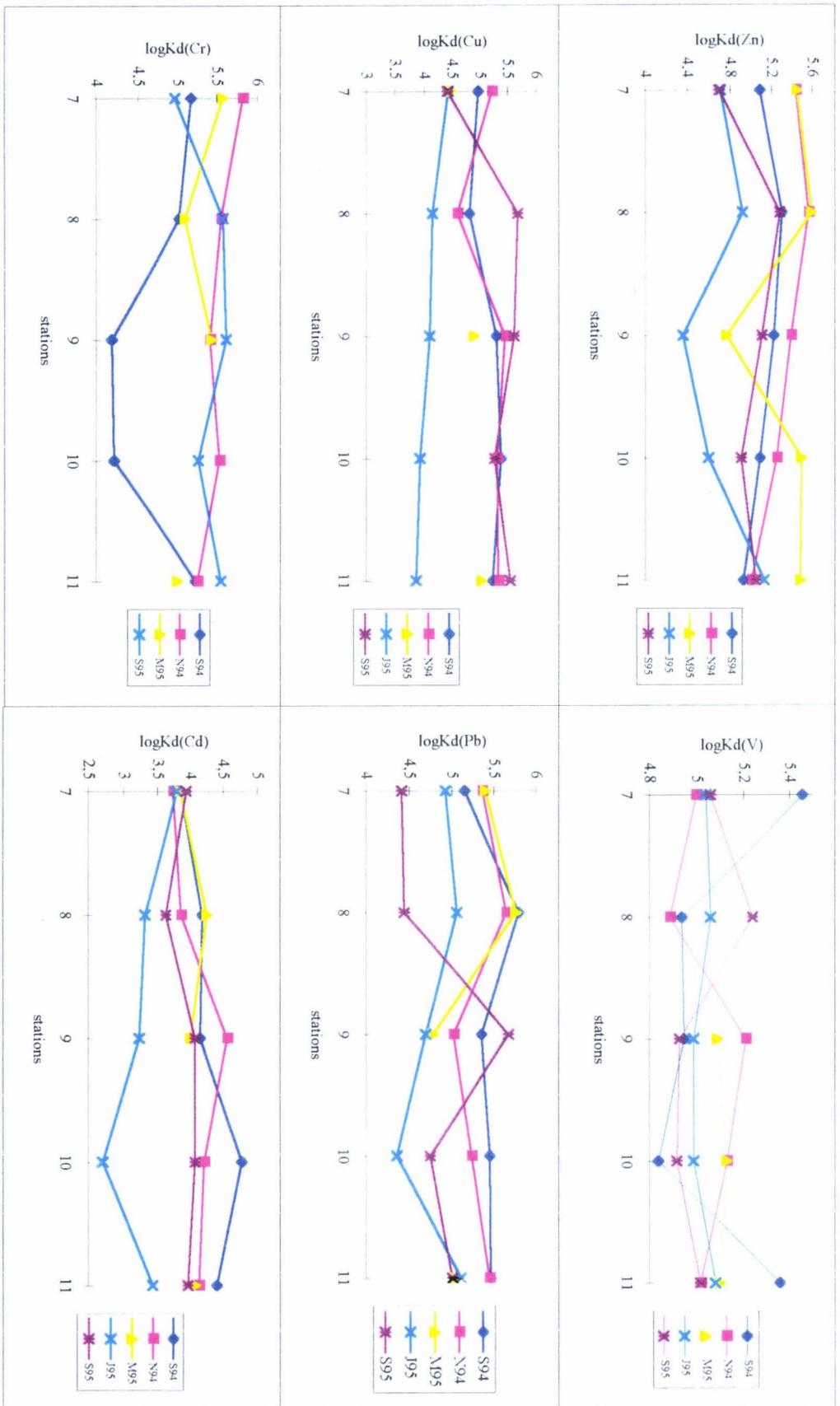


Figure IV. 12 : Répartition spatiale des $\log(K_d)$ toutes campagnes confondues.

- Les plus fortes variations sont constatées pour le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb entre les valeurs obtenues pour GEDYMAC (bloom phytoplactonique) et pour FLUWEST 4 (faible activité biologique). Les plus fortes valeurs déterminées pour GEDYMAC, en période de bloom phytoplanctonique, soulignent la relation étroite entre l'enrichissement de ces métaux dans la phase particulaire et la période de forte activité biologique. Il est en effet connu par exemple, que le cadmium est consommé en période de bloom puis recyclé ensuite. D'ailleurs, Valenta et al. (1986) ont également observé une augmentation du coefficient de partition relatif au cadmium en période de bloom. En juillet 95, les concentrations métalliques particulières sont les plus faibles car des particules biogéniques en plus de celles lithogéniques existent. Le K_d atteint alors ses plus faibles valeurs. La même baisse des coefficients de partition pour le Cu, le Pb et le Zn a été signalée par Tappin et al. (1995) en mer du Nord à partir du printemps.

- Contrairement aux métaux cités ci-dessus, le coefficient de partition du chrome est le plus faible pour GEDYMAC, ce qui s'explique par la forte concentration en chrome dissous déterminée au cours de cette campagne (chapitre III).



- Le coefficient de partition du vanadium n'évolue pas pendant la période d'échantillonnage. Celui-ci ne subit donc aucun effet saisonnier en Manche. De plus, le vanadium est en parfait équilibre entre les deux phases (particulaire ou biodisponible et dissoute).

En conclusion, le transport du chrome, du plomb et du vanadium se fait préférentiellement sous forme particulaire en Manche alors que le cuivre et le cadmium se trouvent majoritairement sous forme dissoute. Ces comportements ont déjà été observés dans le détroit du Pas de Calais (Choisy, 1994 ; Statham et al. , 1993). L'évolution spatio-temporelle des différents coefficients de partition met en évidence l'influence anthropique du Solent à la côte anglaise ainsi que des liens étroits entre les variations saisonnières de certains métaux (Cr, Cd, Cu) et le cycle du plancton. Seul, le vanadium possède un coefficient de partition quasiment constant, c'est-à-dire indépendant du site de prélèvements et de la saison, cet élément semble en équilibre entre la phase solide et la phase dissoute.

IV. FLUX DES METAUX DISSOUS ET PARTICULAIRES

La Manche est une zone de transfert de matière dissoute et particulaire de l'océan Atlantique à la mer du Nord avec un impact important sur la circulation générale et le budget de ces mers voisines. Un premier programme européen FLUXMANCHE I (de janvier 1990 à décembre 1993) s'est penché principalement sur l'exportation de l'eau et du matériel associé vers la mer du Nord à travers le détroit du Pas de Calais. Le second projet FLUXMANCHE II (de septembre 1993 à décembre 1996) a pour but de fournir une meilleure compréhension de l'hydrodynamisme de la Manche et de l'échange d'eau et de matériel entre l'océan Atlantique et la mer du Nord au niveau de la Manche orientale. Notre contribution à ce projet est l'établissement des flux métalliques dissous et particuliers.

1. CALCUL DES FLUX

La base de données utilisée pour l'établissement des flux métalliques vers la Manche orientale peut être décrite comme le produit de deux matrices.

La première matrice correspond aux informations issues du modèle mathématique développé par Salomon et al. (1996) qui tient compte des conditions météorologiques très influentes en Manche, comme cela a été signalé au chapitre I. Elle contient les données relatives aux flux d'eau résiduels projetés sur la direction est-ouest pour un lieu et un temps donnés. L'échelle spatiale représente la radiale divisée en 63 boîtes (numérotées de 1 à 63 de la côte française à la côte anglaise) s'étendant de la surface au fond, ayant chacune une largeur de un mile nautique, ce qui correspond au maillage utilisé dans le modèle mathématique. Pour chaque cellule, le flux d'eau résiduel intégré sur toute la colonne d'eau est donné pour un période de 3, 014 jours correspondant à $1/10^{\text{ème}}$ de mois. On dispose donc d'une matrice à 63 colonnes (échelle spatiale) et à 120 lignes (échelle temporelle) pour l'établissement d'un flux moyen annuel.

La seconde matrice est générée à partir de la moyenne des concentrations métalliques en surface et au fond. Seules les données relatives à cinq boîtes et pour cinq périodes sont disponibles à partir des cinq campagnes de prélèvements réalisées.

Afin de couvrir une année complète et l'ensemble de la radiale considérée, il s'avère nécessaire d'extrapoler les concentrations métalliques sur les échelles temporelles et spatiales. Pour nos calculs, l'année commence le 12 septembre 1994 (période 1, mission GEDYMAC) et se termine le 12 septembre 1995, soit 120 périodes de 1/10^{ème} de mois plus tard. Les différentes périodes d'interpolation temporelle utilisées dans le calcul des flux sont décrites dans le tableau IV. 12.

Campagne	date	période correspondante exprimée en 1/10^{ème} de mois	période d'interpolation exprimée en 1/10^{ème} de mois
GEDYMAC	12/09/94	1	1 - 13
DYMANCHE	18/11/94	22	14 - 52
FLUWEST 2	04/05/95	79	53 - 88
FLUWEST 4	05/07/95	99	89 - 109
FLUWEST 5	05/09/95	117	109 - 120

Tableau IV. 12 : Périodes utilisées pour l'interpolation temporelle dans l'établissement des flux métalliques.

groupe de boîtes	n° de boîtes ayant la même concentration	station utilisée pour l'estimation des concentration
1	1 - 16	FX 11
2	17 - 31	FX 10
3	32 - 47	FX 9
4	48 - 55	FX 8
5	56 - 63	FX 7

Tableau IV. 13 : Répartition spatiale des 63 boîtes en 5 groupes affectés de la même concentration que la station échantillonnée.

En ce qui concerne l'extrapolation spatiale des concentrations métalliques, nous avons considéré que les boîtes, dans lesquelles sont localisées les stations FX (7, 8, 9, 10, 11), sont représentatives des cellules adjacentes ; et, nous avons donc extrapolé les concentrations trouvées aux stations FX aux cellules voisines. Finalement, nous disposons de cinq groupes de boîtes avec les mêmes concentrations, chacun des groupes contenant une station réellement échantillonnée. L'extrapolation spatiale effectuée est indiquée dans le tableau IV. 13.

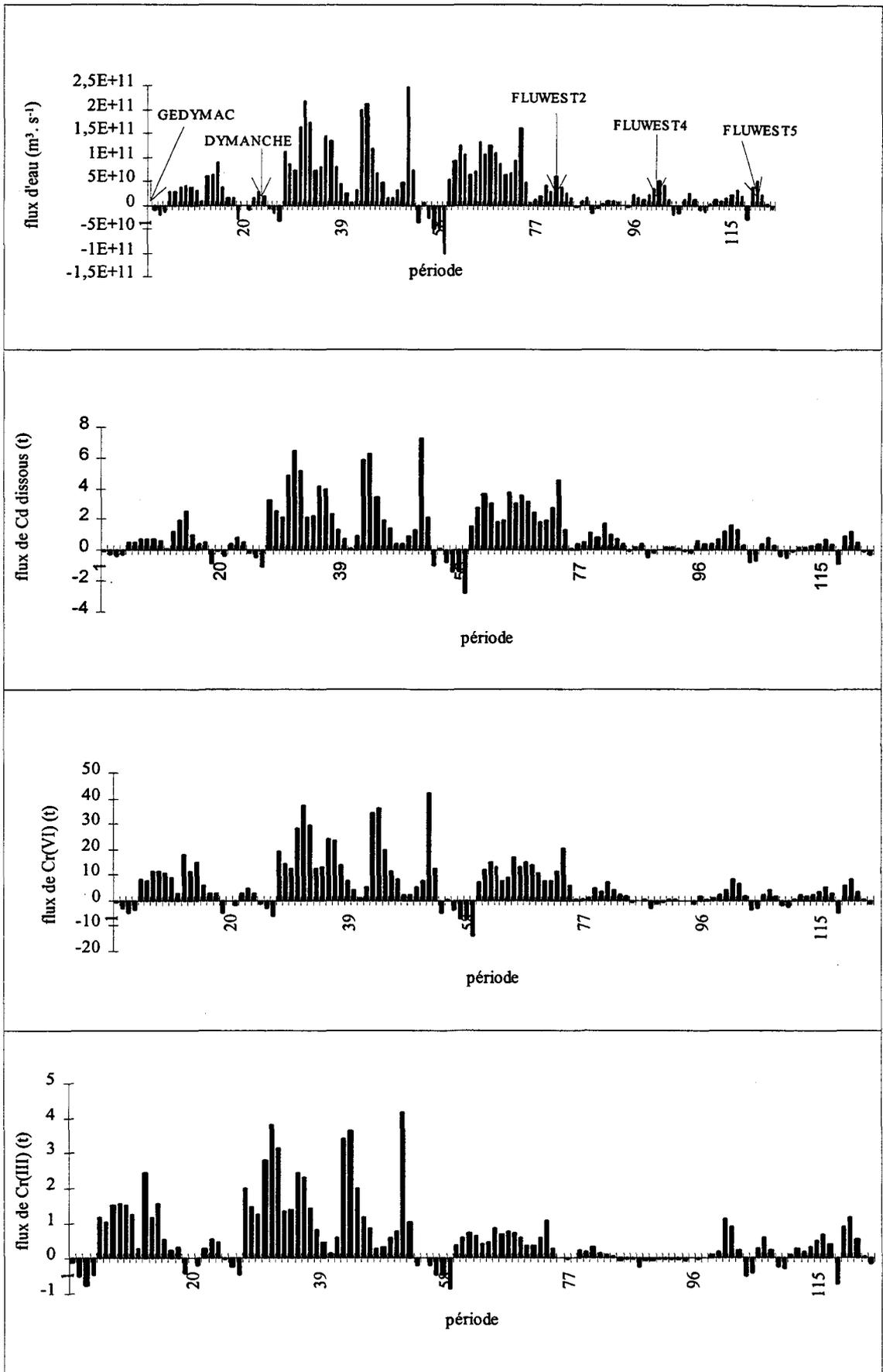
Les flux métalliques individuels sont obtenus en multipliant le flux d'eau résiduel par la concentration métallique appropriée, puis ils sont ensuite sommés sur toute l'année pour l'obtention des flux annuels ou sur certaines périodes de l'année pour l'obtention de flux métalliques saisonniers. Les résultats relatifs aux flux métalliques dissous et particuliers annuels sont rassemblés dans le tableau IV. 15, ils sont exprimés en tonnes par an.

Les flux métalliques ayant été calculés sur des périodes de 1/10^{ème} de mois pendant une année, il est possible d'observer leurs variations annuelles. Les facteurs intervenant dans les variations des flux métalliques dissous et particuliers sont les concentrations métalliques d'une part et les flux d'eau (pour les flux métalliques dissous) et de MES (pour les flux métalliques particuliers) d'autre part. Dans le but d'examiner les variations temporelles et spatiales, les fluctuations des flux métalliques sont successivement et conjointement interprétés avec les flux d'eau et de MES dans les paragraphes suivants.

2. VARIATIONS DES FLUX METALLIQUES

2. 1. VARIATIONS TEMPORELLES

Les variations temporelles des flux métalliques dissous estimés du 12 septembre 1994 au 12 septembre 1995 ainsi que celles du flux d'eau sont données figure IV. 13.



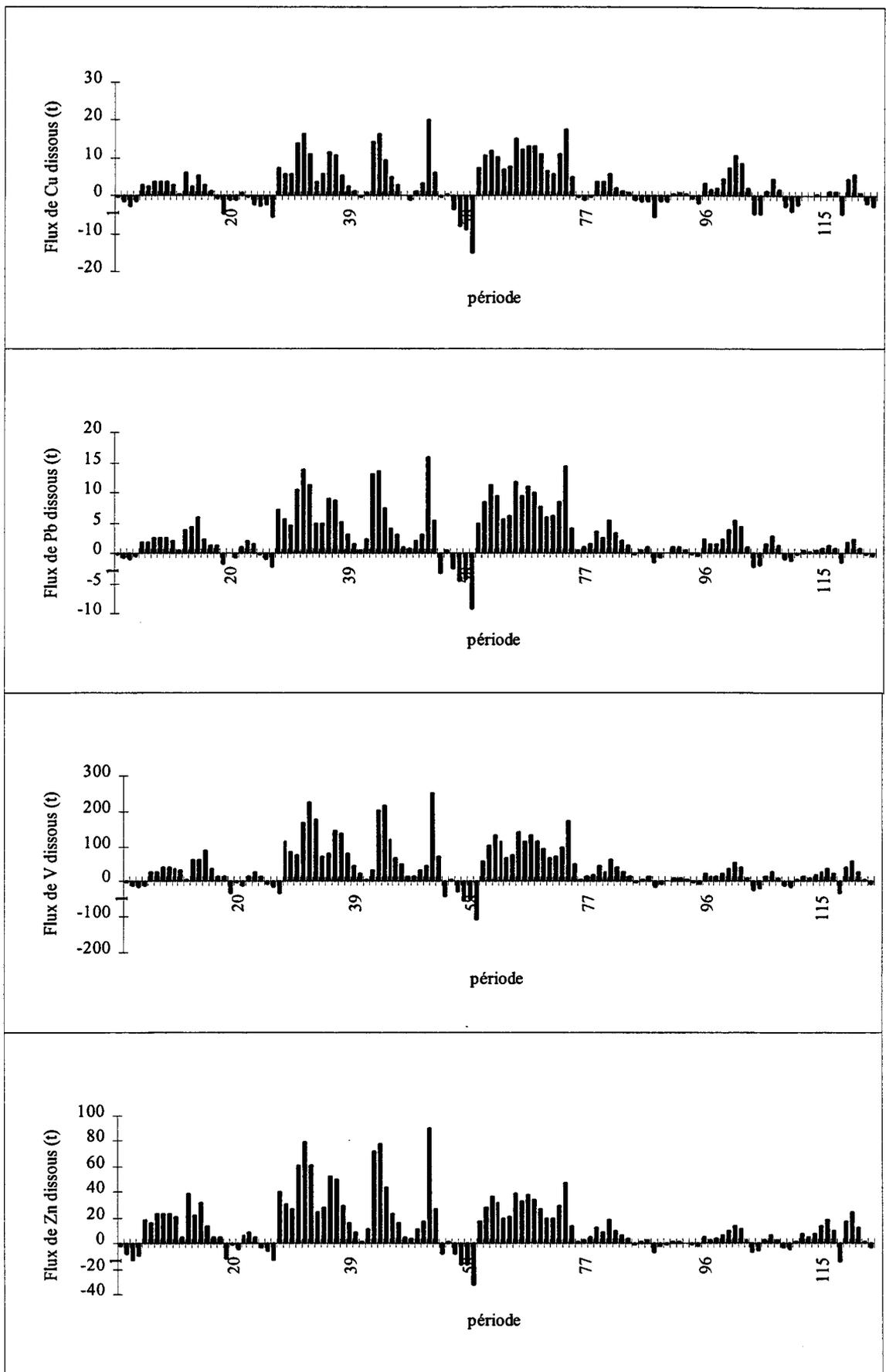


Figure IV .13 : Variations temporelles des flux métalliques annuels à partir du 12/09/94 (GEDYMAC).

Les profils des différents flux métalliques dissous reflètent celui du flux de l'eau. Pour tous les métaux dissous, les flux orientés d'ouest en est sont principalement observés entre septembre et mai avec des valeurs maximales en décembre. Par contre, des flux minima sont observés en été, de début juin à la fin août. On observe également en automne ou en hiver, sur de courtes durées (par exemple pour les périodes 18 à 20 c'est-à-dire du 01/11/94 au 09/11/94, 23 à 26 c'est-à-dire du 19/11/94 au 27/11/94 et 55 à 58 c'est-à-dire du 10/02/95 au 22/02/95) des flux négatifs c'est-à-dire orientés est-ouest. Il semble donc que les flux métalliques dissous soient largement dominés par le flux d'eau, dont l'orientation dépend des conditions météorologiques, les concentrations des métaux dissous variant peu. Les variations temporelles des différents flux métalliques particuliers, présentant également de nombreuses similitudes, sont données en annexe. Seuls, les profils des flux de MES et du plomb particulaire, estimés du 12 septembre 1994 au 12 septembre 1995, sont illustrés par les figures IV. 14 (a et b).

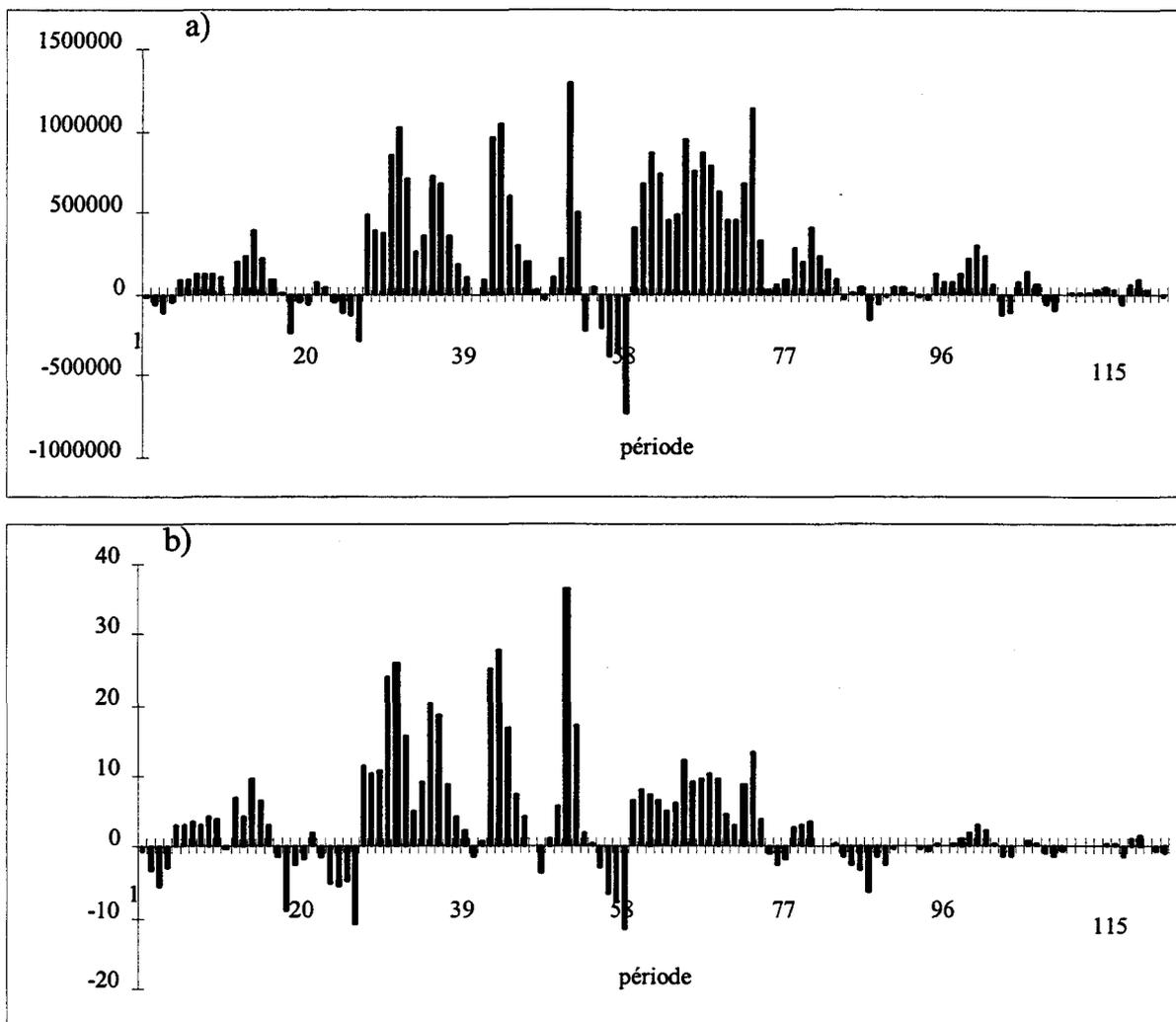


Figure IV. 14 : Variations temporelles du flux de MES (en $g \cdot s^{-1}$) (a) et du plomb particulaire total (en $t \cdot s^{-1}$) (b).

L'observation générale des profils des flux des métaux particuliers montre plusieurs périodes de fluctuations : du 12 septembre 1994 (période 1) au 29 novembre 1994 (période 27), une succession de variations négatives et positives est observée pour tous les flux. Les flux négatifs sont la conséquence de vent orientés nord / nord-est pendant cette période, qui induisent des flux d'eau orientés d'est en ouest. Puis, les flux observés du 2 décembre 1994 (période 28) au 22 avril 1995 (période 74) sont globalement orientés d'ouest en est (sauf de la période 55 à 58), avec les valeurs les plus fortes. Environ 90 % des flux métalliques annuels passent d'ailleurs en Manche au cours de ces quatre mois (même 98 % pour le Pb particulière). Cette forte fluctuation positive observée pour les flux particuliers est engendrée par l'important flux positif de MES constaté pendant cette même période ; elle est de plus accentuée par l'augmentation générale des teneurs particulières de la plupart des métaux en hiver. Enfin, nous observons des flux très faibles pour tous les métaux particuliers à partir du 25 avril 1995 (période 75). L'étude du profil du flux de MES montre des valeurs minimales au printemps et en été. Celles-ci, combinées aux très faibles concentrations métalliques aboutissent à des valeurs de flux métalliques minimales.

Beaucoup de similitudes entre l'évolution des profils des flux métalliques dissous et particuliers sont donc constatées. L'observation des différents flux fait apparaître un contraste fort marqué entre les périodes automnales et hivernales caractérisées par des valeurs de flux élevées - jusqu'à 70 fois plus forte pour le fer particulière par rapport à l'été - et les périodes printanières et estivales qui ne représentent que 10 % des flux annuels. Pour la répartition temporelle des flux métalliques dissous, le flux d'eau a beaucoup plus d'influence que les concentrations métalliques qui comme nous l'avons vu précédemment (chapitre III) ne subissent que de très faibles variations saisonnières. Par contre, les concentrations métalliques particulières, très faibles en été et très élevées en hiver, combinées aux mêmes variations temporelles du flux de MES, tendent à accentuer les différences saisonnières des flux.

2. 2. REPARTITION SPATIALE

Les différents points de prélèvements possèdent leurs propres caractéristiques physico-chimiques (hauteur de la colonne d'eau, débits d'eau et de MES). D'après le modèle de Salomon et al. (1996) (figure IV. 15), la majeure partie du flux d'eau passe par les stations centrales FX 9 et FX 10, là où la colonne d'eau est maximale. Cependant, la contribution de la station côtière française FX 11 est également importante. Ces trois stations représentent environ 104 % du flux d'eau net total, les faibles contributions relatives aux deux stations FX 7 (4, 8 %) et FX 8 (-9 %) le long de la côte anglaise reflètent leur faible bathymétrie. De plus, des flux d'eau résiduels négatifs (boîtes 47 à 57 encadrant FX 8), c'est-à-dire orientés d'est en ouest, sont observés. Ceux-ci reflètent la présence d'un tourbillon, centré entre FX 8 et FX 7, où la circulation de l'eau possède des composantes est-ouest (FX 8) et ouest-est (FX 7). Ensuite, on retrouve des flux résiduels positifs pour les boîtes 58 à 63 encadrant FX 7. Ainsi, le modèle de circulation de Salomon et al. (1996) prend en compte le tourbillon, déjà signalé par Boxall et Robinson (1987). Celui-ci aura un impact sur les flux nets de tous les métaux (flux négatifs représentant des flux orientés est-ouest) en particulier particulières à cause des fortes concentrations en MES à la côte anglaise.

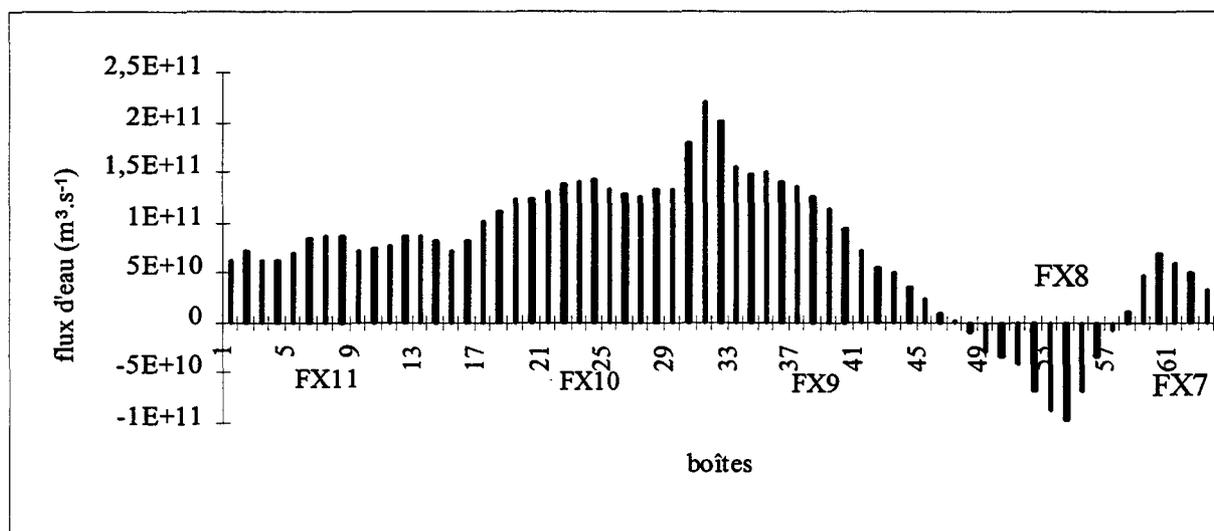


Figure IV. 15 : Répartition du flux d'eau annuel par boîtes.

Afin de mettre en évidence l'influence du tourbillon ainsi que la contribution relative de chaque station de prélèvements au flux global net de chaque métal, nous avons, d'une part

représenté les flux métalliques par groupes de boîtes, correspondant à chaque station FX (figure IV. 16) et d'autre part, nous avons calculé la participation en % des cinq stations aux flux métalliques dissous et particuliers nets (tableau IV. 14).

La première constatation est la faible proportion représentée par les stations côtières anglaises FX 7 et FX 8 pour les flux métalliques dissous. Ces derniers sont dominés par les flux du centre de la Manche, où les faibles concentrations métalliques sont largement compensées par les plus fortes valeurs de flux d'eau. En effet, l'importance relative des stations FX 11, FX 10 et FX 9 dans les flux métalliques dissous nets est pratiquement celle calculée pour le flux global d'eau excepté pour le cuivre (tableau IV. 14).

Pour cet élément, malgré les faibles profondeurs de la colonne d'eau à la côte anglaise, la contribution négative de la station FX 8 (-36, 6 %) est aussi importante, en valeur absolue, que chacune des stations "centrales" (FX 9 et FX 11). De plus, c'est aussi pour cet élément dissous que la contribution de la station FX 7 est la plus forte. Ces constatations peuvent être expliquées par la concentration en cuivre dissous, puisque nous avons signalé une pollution anthropique en cuivre dissous à la côte anglaise (notamment en FX 8) liée aux activités industrielles dans le bassin de Southampton (chapitre III).

Finalement, les flux métalliques dissous, dominés par les flux centraux sont relativement peu influencés par le tourbillon. Les flux métalliques dissous reflètent exactement le flux d'eau avec la plus forte contribution de la station FX 10 suivie de celles de FX 9 et FX 11 et enfin des deux stations anglaises, l'une ayant une contribution négative (FX 8) et l'autre une contribution positive (FX 7).

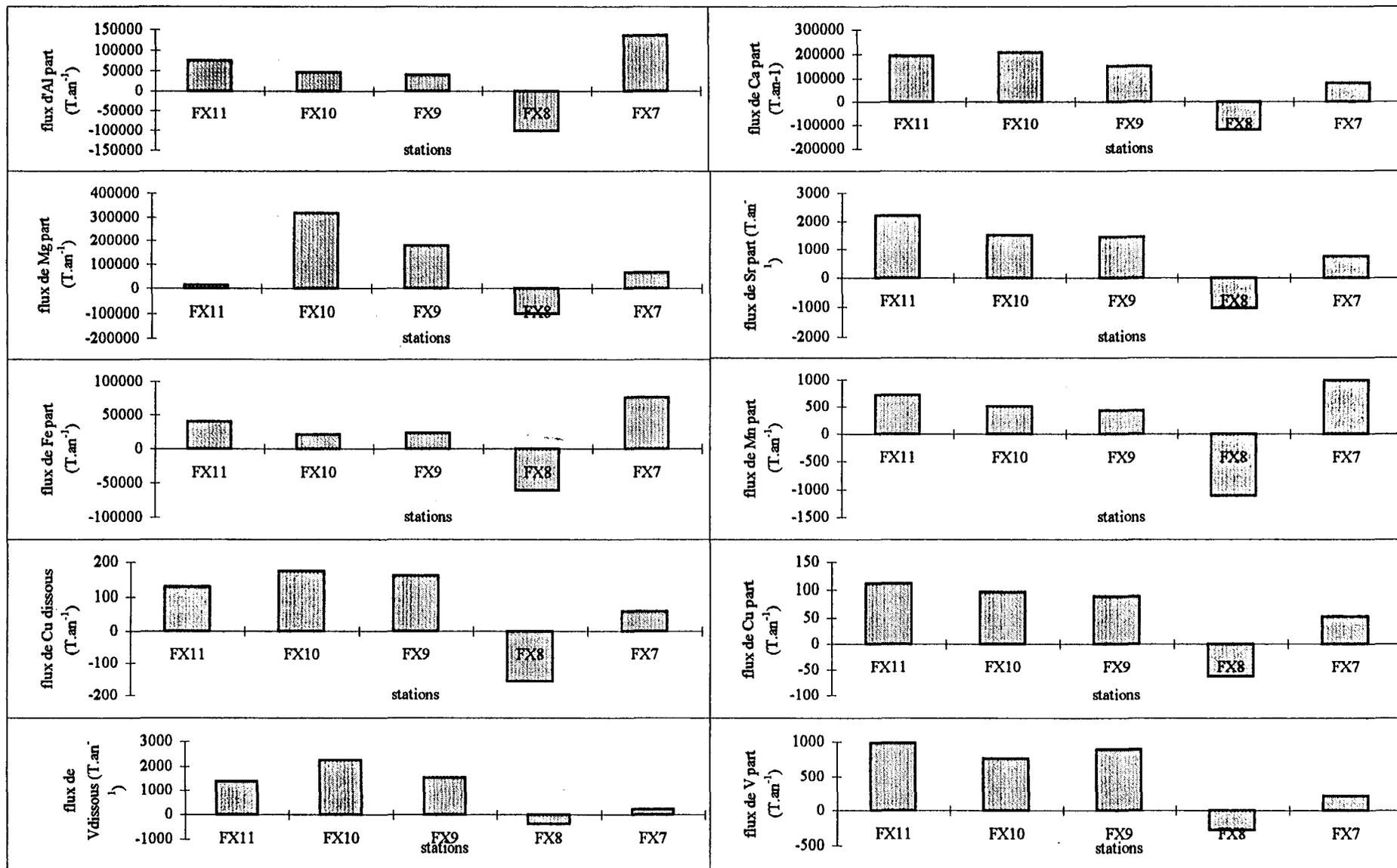


Figure IV. 16 : Repartition des flux métalliques par groupe de boîtes.

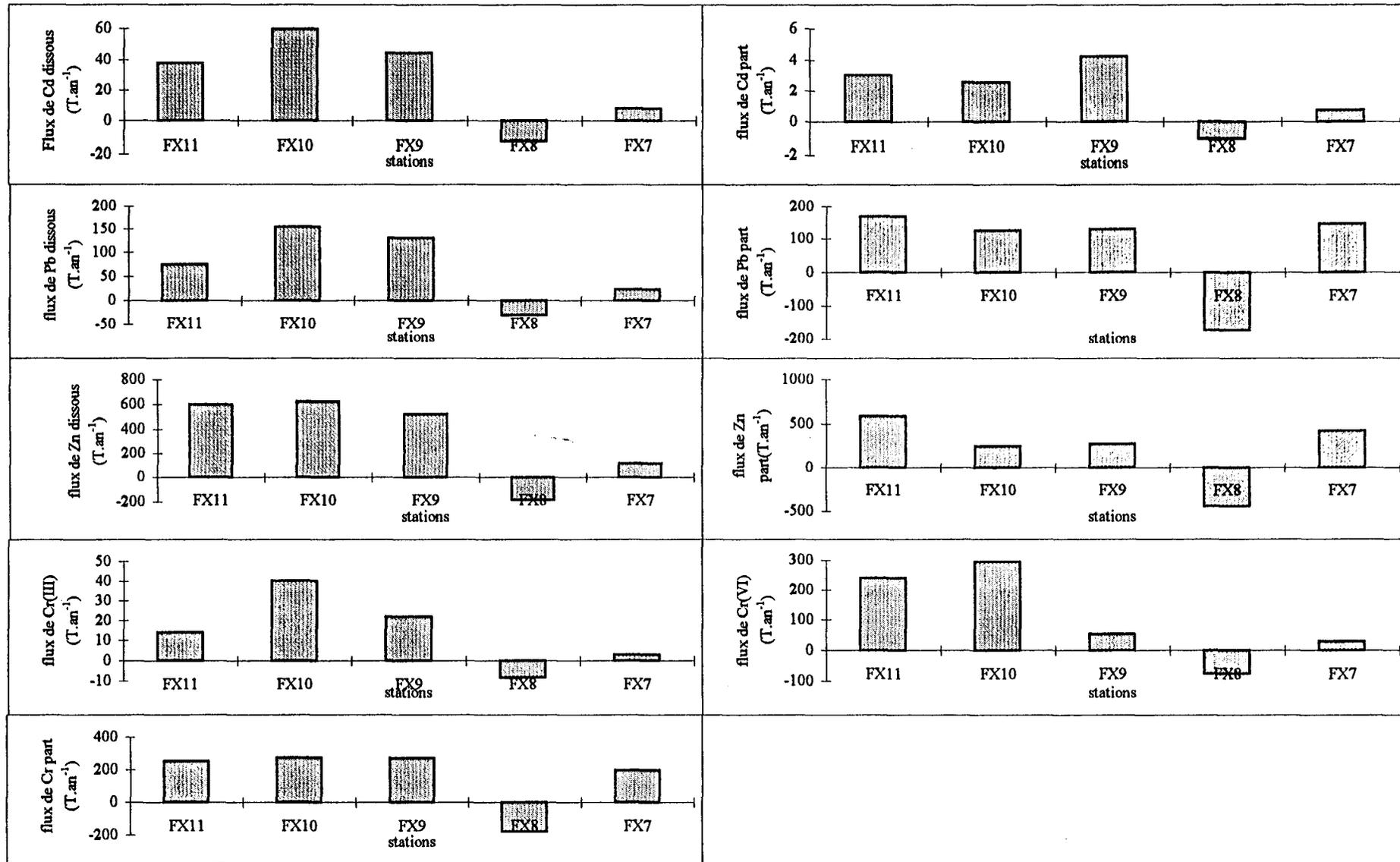


Figure IV. 16 : Répartition des flux métalliques par groupe de boîtes.

Contribution (%)	FX 11	FX 10	FX 9	FX 8	FX 7
DISSOUS					
eau	25	42,5	36,6	-9	4,8
Cu	37,2	51	46,5	-36,6	15,6
Cd	27	43,8	33,2	-10	6
Pb	22,6	47,2	32,6	-10	7,6
V	26,3	45,9	31,6	-7,6	4,4
Zn	34,9	36,8	29,5	-9	6,8
Cr(III)	25	45,9	35	-9,7	5,8
Cr(VI)	38	42,6	25	-11	6,4
PARTICULAIRE					
MES	32,1	42,7	27,8	-16,8	14,2
Ca total	38	39,2	28,8	-21,3	15,3
Ca aap	35,3	37,5	28,5	-17	15,8
Sr total	39,7	40,6	26,3	-20,4	13,9
Sr aap	39,5	39,3	25,4	-16,6	13
Mg total	31,9	46,6	28	-17,2	10,6
Mg aap	31,8	45	30	-16,5	9,8
V total	30,7	40,9	30,6	-13,8	11,7
V aap	32,8	39,6	28,8	-10,9	9,6
Cd total	27,7	33,8	42,1	-11,2	7,6
Cd aap	26	31,8	45,1	-9	6,2
Cr total	30,5	40,5	27,8	-21,2	23,3
Cr aap	1,2	44,6	52	-39,3	41,5
Cu total	34,4	40,3	27,4	-11,8	10,4
Cu aap	35,5	41,5	22,4	-10,2	10,7
Al total	34,1	31,9	19,1	-46,1	61
Al aap	42,2	31,3	23,6	-30	32
Fe total	35,7	24,7	23,1	-50,4	66,9
Fe aap	31,7	19,3	25,8	-76,1	99,7
Mn total	46,3	27,7	25,2	-50,9	51,7
Mn aap	52,4	27,3	18,4	-39,2	41,1
Zn total	47,9	31,6	27,1	-46,4	39,7
Zn aap	36,8	58,4	14,4	-40,1	30,5
Pb total	38,5	38,2	30,5	-41,1	33,8
Pb aap	51,7	28	19,9	-17,5	17,8

Tableau IV. 14 : Contribution en % des 5 stations aux flux nets d'eau, de MES et métalliques.

L'étude va maintenant porter sur la contribution des différentes stations aux flux métalliques particulières.

Comme pour le flux d'eau, la majorité du flux de MES s'effectue par le centre de la Manche (tableau IV. 15). Cependant, la différence de contribution entre ces stations et les

stations côtières anglaises est moins marquée que pour le flux d'eau, car en ces stations les concentrations de MES sont les plus fortes. La faible profondeur de la colonne d'eau est donc compensée par la charge particulaire.

La même répartition est obtenue pour les flux de Ca, Cd, Cu, Mg, Sr et V particulières totaux et biodisponibles. Ceux-ci sont largement dominés par les flux du centre de la Manche centrale, les pourcentages des flux côtiers étant relativement plus faibles.

Par contre, le Pb, le Zn et surtout l'Al, le Fe et le Mn se comportent différemment avec les plus fortes contributions des stations FX 7 et FX 8 aux flux métalliques nets. Etant donnée la faible hauteur de la colonne d'eau, les fortes proportions des stations FX 7 et FX 8 aux flux métalliques particulières indiquent l'importance des concentrations métalliques particulières en ces points de prélèvements. Il a d'ailleurs été signalé précédemment que les concentrations en Al et Fe particulières sont plus fortes à la côte anglaise que sur le reste de la radiale. L'augmentation de la contribution des stations côtières anglaises pour l'Al, le Fe et le Mn, éléments d'origine terrigène, est principalement due aux apports anthropiques. Parmi ces éléments, l'aluminium doit être traité à part ; en effet, la répartition du flux de l'aluminium biodisponible ne reflète pas exactement celle du flux de l'aluminium total. Le flux de l'Al biodisponible s'équilibre à peu près sur l'ensemble de la radiale avec une proportion légèrement plus grande à la côte française. L'Al est connu pour s'adsorber (« scavenge ») sur les particules en suspension dans les mers côtières (Moran et Moore, 1988) ; ainsi, les particules du centre de la Manche (FX 11, FX 10 et FX 9) avec un temps de résidence plus long que le matériel récemment introduit par les rivières accumulent plus d'aluminium biodisponible que les particules côtières.

En conclusion, le transport des métaux dissous ou particulières à travers la Manche se fait d'ouest en est. Cependant, la présence du tourbillon complique l'interprétation des données des flux car le devenir de la composante est-ouest n'est pas clair. On peut s'attendre à ce que cette eau soit entraînée et diluée dans l'eau de la Manche centrale d'origine atlantique et prenne part alors à la composante ouest-est des flux. Cependant, une fraction de particules est certainement déposée près de la côte (plus faibles courants qu'au large) avant d'être évacuée vers le centre de la Manche. La complexité et la variabilité de l'écoulement de l'eau dans cette région entraînent donc des incertitudes sur l'estimation des flux surtout particulières.

2. 3 VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES

Afin de conclure sur les variations des flux métalliques en Manche, nous avons estimé les flux relatifs à chacune des quatre saisons (hiver, printemps, été, automne) en chacune des stations de prélèvements. Les profils spatio-saisonniers obtenus pour chacun des métaux révèlent de nombreuses similitudes, c'est pour cette raison qu'ils sont rassemblés en annexe. Seules les variations spatio-temporelles relatives aux flux de vanadium dissous, particulaire total et biodisponible sont présentées figure IV. 17 et vont être commentées.

La figure IV. 17 met en évidence la prédominance des stations FX 11, FX 10 et FX 9 par rapport aux stations côtières anglaises dans les flux métalliques dissous et particuliers. Les flux en hiver et en automne sont largement plus importants que ceux en été ou au printemps, exception faite à la station FX 8. En effet, au niveau de ce site, les flux en été ou au printemps tendent à être plus élevés que ceux en hiver : les vents forts supportés pendant l'hiver ont tendance à détruire partiellement le tourbillon ce qui affaiblit la composante est-ouest du flux.

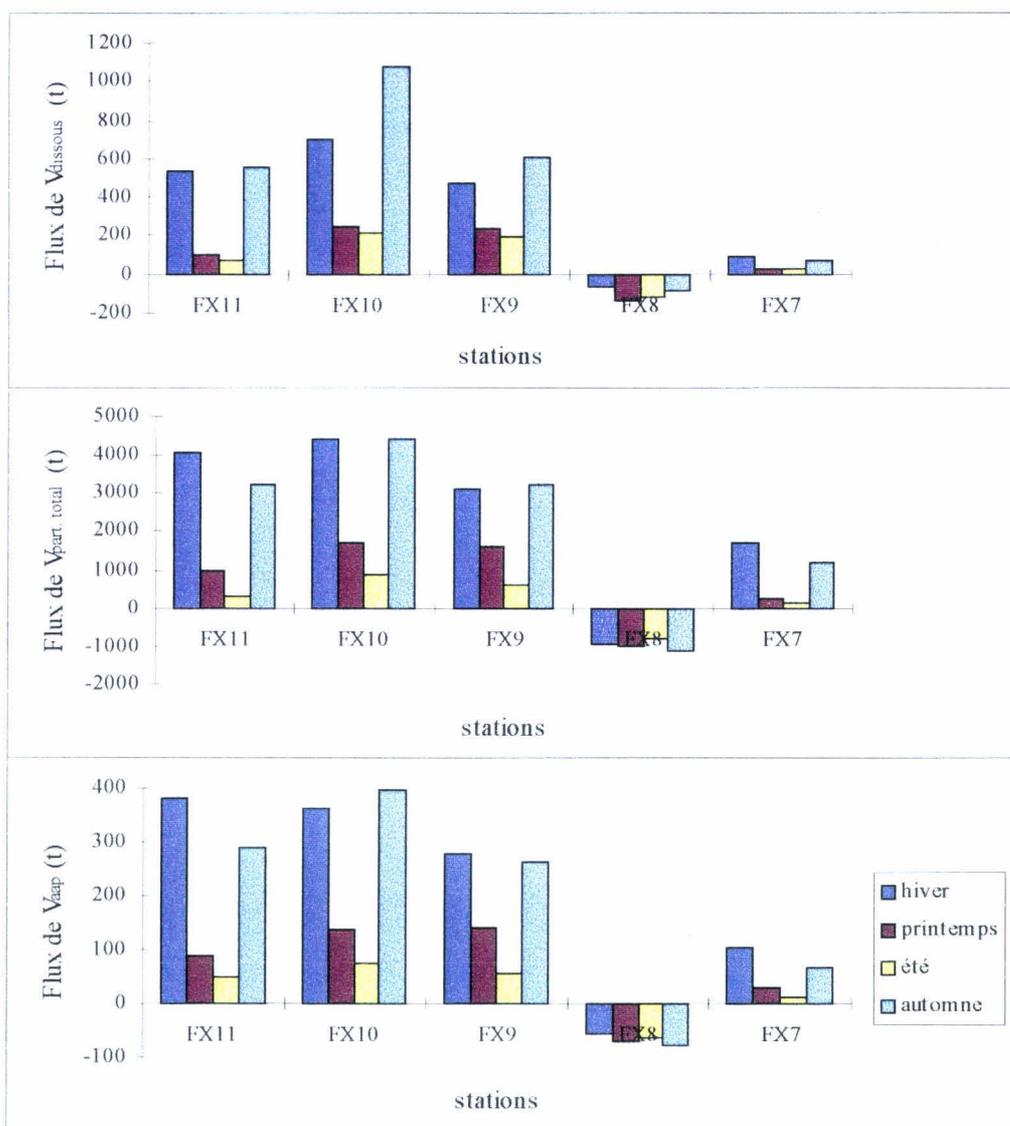


Figure IV. 17 : Variations spatio-temporelles des flux de V dissous, particulaire total et biodisponible.

3. COMPARAISON AVEC LES FLUX DANS LE DETROIT DU PAS DE CALAIS

Le tableau IV. 15 rassemble les valeurs des flux métalliques au niveau de la radiale Cherbourg-île de Wight (1994/1995) et du détroit du Pas de Calais (1990/1991 ; programme Fluxmanche I).

Flux métalliques	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr	V (x10 ³)	Mn (x10 ³)	Al (x10 ³)	Fe (x10 ³)	Sr (x10 ³)	Ca (x10 ³)
DISSOUS	1 688	363	137	352	(III) : 70 (VI) : 755	5					
<i>FXI</i>											
<i>(Choisy, 1994)</i>	1623	989	64	282							
<i>(Statham, 1992)</i>	1684	894	61, 7	168							
<i>FXI *</i>											
<i>(Choisy, 1994) *</i>	2077*	1266*	82*	361*							
<i>(Statham, 1992) *</i>	2155*	1144*	79*	215*							
PARTICULAIRE											
aap	590	92	9, 2	169	34	2, 3	0, 99	515	10	4, 6	410
total	932	111	9, 5	396	802	2, 6	1, 5	677	98	4, 9	514
<i>FXI</i>											
<i>aap (Choisy)</i>	864	42	8, 6	300							
<i>aap (Statham)</i>	733	125	11, 6	506			5, 6		69		
<i>total (Choisy)</i>	5 770	448	12, 2	1 062		4, 8	13, 3	859	682		2 013
<i>total (Statham)</i>	6 194	412	12	1 000			12, 6	728	624		2 010

Tableau IV. 14 : Estimation des flux métalliques dissous et particulaires en tonnes à travers la radiale Cherbourg-île de Wight de septembre 1994 à septembre 1995.

Les flux relatifs à Fluxmanche I (FXI) issus des données de Choisy (1994) et de Statham (1992) sont en italique, ces flux ramenés au flux d'eau de Flumanche II sont indexés d'un astérisque.

Le flux d'eau estimé en 1990/91 au niveau du détroit du Pas de Calais ($2,94 \cdot 10^{12} \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$) est plus faible que celui de 1994/95 entre Cherbourg et l'île de Wight ($4,07 \cdot 10^{12} \text{ m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$). Afin de comparer les flux métalliques dissous entre ces deux sites, nous les avons ramenés au même flux d'eau (celui de 1994/95) ; les flux relatifs au détroit du Pas de Calais ont donc été réestimés en tenant compte de l'augmentation de 28 % du flux d'eau (tableau IV. 15, valeurs *).

La comparaison des flux métalliques dissous transitant, d'une part entre Cherbourg et l'île de Wight, et d'autre part par le détroit du Pas de Calais, montre des résultats cohérents avec des valeurs généralement légèrement plus élevées en sortie de Manche (Zn, Pb).

Une grande différence est cependant observée dans le cas du cuivre, la valeur du flux entre Cherbourg et l'île de Wight est très faible par rapport à celle au détroit du Pas de Calais : le flux négatif orienté vers l'ouest (en FX 8) est très important pour le cuivre dissous, aussi le flux net, orienté d'ouest vers l'est, s'en trouve affaibli. De plus, les concentrations de Cu dissous, utilisées pour l'établissement des flux au cours de Fluxmanche II, ne représentent que du Cu peu complexé donc surtout inorganique, car il ne nous a pas été possible d'irradier les échantillons avant l'analyse par DPSAV. Au cours de Fluxmanche I, le Cu représentait la totalité du Cu (organique + inorganique). Ces deux faits expliquent donc bien le faible flux de Cu dissous entre Cherbourg et l'île de Wight.

Il faut également s'attarder sur le cas du cadmium pour lequel la valeur du flux est plus faible en sortie de Manche. Il est pourtant difficile de concevoir une disparition de Cd le long de la Manche. Même si l'estimation des flux est entachée de nombreuses imprécisions (flux d'eau, extrapolations spatiale et temporelle, incertitudes analytiques), cette faible valeur, au niveau du détroit du Pas de Calais, observée uniquement pour le cadmium, soulève le problème de dosage de cet élément et semble montrer que l'incertitude analytique est plus impliquée que les autres imprécisions citées ci-avant dans l'établissement des flux.

Les flux de MES transitant d'une part dans le détroit du Pas de Calais en 1990/91 ($25 \cdot 10^6$ tonnes) et d'autre part entre Cherbourg et l'île de Wight ($24 \cdot 10^6$ tonnes) sont très peu différents (différence 4 %), nous avons donc comparé les flux métalliques particuliers sans

apporter de correction. Globalement, il apparaît que les flux métalliques particulaires sont plus élevés à la sortie de la Manche. La région normande, l'une des plus industrialisées de France (le bassin versant de la Seine regroupe 20 % des terres agricoles, 30 % de la population et 40 % des activités économiques (Cabioch, 1983)) doit contribuer à l'augmentation de ces différents flux métalliques.

Les valeurs des flux de Zn_{aap} , Pb_{aap} et Cd_{aap} au niveau du détroit du Pas de Calais et entre Cherbourg et l'île de Wight sont cohérentes ; on note cependant un apport en Manche en Pb_{aap} confirmé d'ailleurs par le flux de plomb particulaire total.

La plus forte valeur du flux de V particulaire au niveau du détroit du Pas de Calais s'explique par les rejets industriels d'une usine productrice de TiO_2 située au Havre, et par le retour en Manche d'eaux ayant transité au large de Calais près des émissaires d'une usine qui rejette également du vanadium en quantité relativement importante. Cette hypothèse est confirmée par la modélisation du déplacement des masses d'eau effectuée au laboratoire (Douez, 1993) qui met en évidence l'influence du rejet à la côte française au niveau du détroit du Pas de Calais, sous certaines conditions météorologiques. Cette influence anthropique conduit à une concentration moyenne en vanadium particulaire environ deux fois plus forte ($225 \mu\text{g. g}^{-1}$) au nord de la Manche qu'entre Cherbourg et l'île de Wight ($112 \mu\text{g. g}^{-1}$).

En plus de ce rejet industriel s'ajoutent les rejets anthropiques de la Société de Ferromanganèse de Paris Outreau (SFPO), située dans le port de Boulogne, qui contaminent fortement les eaux côtières françaises en Fe et surtout en Mn. C'est d'ailleurs pour ce dernier que la différence entre les flux "entrant" et sortant en Manche est la plus grande (8,5 fois) ; les concentrations en Mn passant de $160 \mu\text{g. g}^{-1}$ à $660 \mu\text{g. g}^{-1}$ de la radiale échantillonnée au détroit du Pas de Calais. Les fortes concentrations en métaux particuliers à la côte française ont donc engendré de fortes valeurs de flux estimés au cours du programme Fluxmanche I.

Le flux de calcium particulaire au niveau du détroit du Pas de Calais, 4 fois plus élevé que celui à travers la radiale Cherbourg-île de Wight, peut être justifié de deux manières différentes : dans le calcul des flux au cours de Fluxmanche I, l'influence côtière très marquée côté français, doit surestimer la valeur du flux. Mais, il est tout de même évident que

le littoral (falaises du Pays de Caux, où les eaux côtières sont souvent d'apparence laiteuse, Caps Gris-Nez et Blanc-Nez) ainsi que le fond de la Manche contribuent à enrichir les eaux en carbonate de calcium : une concentration 3 fois plus forte dans le détroit du Pas de Calais (100 mg. g^{-1}) par rapport à la radiale est d'ailleurs constatée. En dépit de la forte contribution du point côtier français, l'enrichissement des particules en Ca est sans aucun doute responsable de la hausse du flux de Ca particulaire de la Manche occidentale vers la Manche orientale.

4. PARTITION DES FLUX ENTRE LES PHASES DISSOUTE ET PARTICULAIRE

L'importance relative des flux métalliques dissous, particulaires totaux et biodisponibles, à travers la radiale Cherbourg-île de Wight, est représentée par la figure IV. 18, les métaux ayant été regroupés selon les valeurs de leurs flux respectifs.

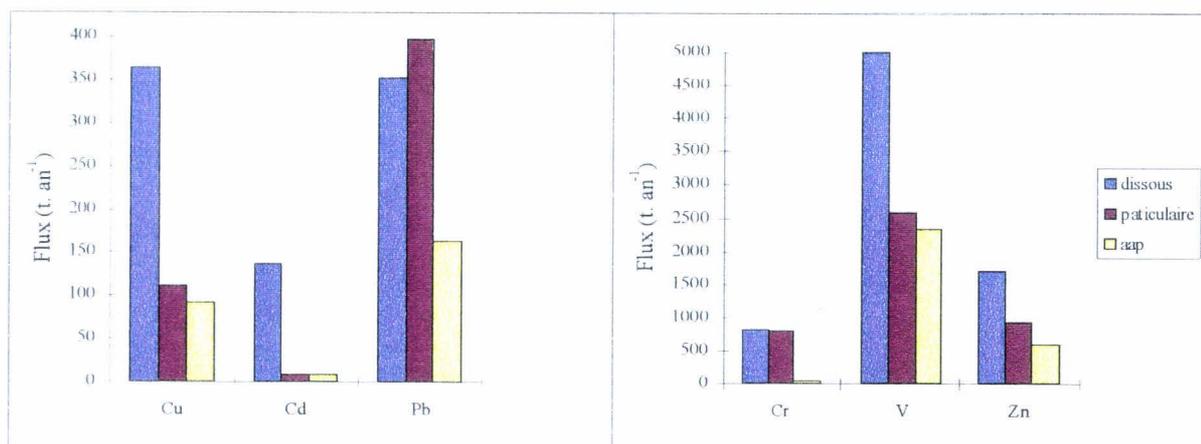


Figure IV. 18 : Importance relative des flux dissous, particulaires totaux et biodisponibles pour chaque métal.

Les métaux se répartissent en deux classes :

- la première constituée par les métaux Zn, Cu, Cd et V dont le flux principal est représenté par la phase dissoute. L'importance relative est : $Cd > Cu > Zn$. Cette même séquence a été trouvée par Choisy (1994) au niveau du détroit du Pas de Calais.

- la seconde est constituée par les métaux Pb et Cr (90 % du flux de chrome est dû au chrome (VI)) dont le flux principal est représenté par la phase dissoute par rapport à la phase biodiponible. Par contre, les flux dissous et particulaires totaux s'équilibrent.

Les résultats trouvés confirment ceux obtenus lors de l'étude du coefficient de partition. Selon le métal étudié la phase dissoute ou particulaire est prédominante. Le cadmium est l'élément qui montre a plus grande affinité pour la phase dissoute alors que pour d'autres cette tendance existe mais est moins prononcée (Cu, Zn, V). Le chrome comme le plomb sont légèrement dominés par la phase particulaire "résiduelle"

Pour conclure, la contamination des eaux de la Manche à partir de la région normande jusqu'au détroit du Pas de Calais est évidente quand on se réfère aux estimations des flux métalliques en ces deux sites. Les apports anthropiques (V, Mn ...) comme l'érosion du littoral (Ca, Sr ...) expliquent les fortes valeurs en sortie de Manche par rapport à la radiale Chebourg-île de Wight, où les eaux sont très faiblement chargées.

L'eau peu contaminée provenant directement de l'océan Atlantique se charge donc en métaux lors de son passage en Manche (rivières, estuaires, rejets industriels) avant de rejoindre la mer du Nord.

BIBLIOGRAPHIE

Althoff P. L. ,1977.

Structural refinements of dolomite and a magnesium calcite and implication for dolomite formation in the marine environment. *Am. Mineral.* , **62** : 772-783.

Balls P. W. , 1985.

Copper, lead and cadmium in coastal waters of the western North Sea. *Marine Chemistry*, **15** : 363-378.

Balls P. W. , 1985.

Trace metals in the northern North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **16** : 203-207.

Balls P. W. , 1988.

The control of trace metal distributions in coastal seawater through partition onto suspended particulate matter. *Netherlands Journal of Sea Research*, **22** : 213-218.

Balls P. W. , 1989.

The partitioning of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters : a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands Journal of Sea Research*, **8** : 174-207.

Bayens W. , Gillain G. , Decadt G. et Elskens I. , 1987.

Trace metals in the eastern part of the North Sea. I : Analyses and short term distributions. *Oceanologica Acta*, **10** : 169-179.

Bayens W. , Gillain G. , Ronday F. , Dehairs F. , 1987.

Trace metals in the eastern part of the North Sea. II : Flows of Cd, Cu, Hg, Pb and Zinc through the coastal area. *Oceanologica Acta*, **10 (3)** : 301-309.

Berner R. A. , 1975.

The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater. *Geochimica and Cosmochimica*, **39** : 489-504.

Bodineau L. , 1996.

Etude de la matière organique en Manche et dans l'estuaire de la Seine. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 219.

Boust D. ,1981.

Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. *Thèse de 3^{ème} cycle*, Université de Caen.

Boxall S. R. et Robinson I. S. , 1987.

Shallow sea dynamics from CZCS Imagery. *Adv. Space Res.* , **7 (2)** : 237-246.

Brylinski J. M. , Lagadeuc Y. , Gentilhomme V. , Dupont J. P. , Laffite R. , Dupeuble P. A. , Huault M. F. , Auger Y. , Puskaric E. , Wartel M. et Cabioch L. , 1991.

Le "fleuve côtier" : un phénomène hydrologique important en Manche orientale. Exemple du Pas de Calais. *Oceanologica Acta*, **11** : 197-203.

Buat-Ménard P. , 1983.

Particle geochemistry in the atmosphere and oceans, In *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, Liss P. et Slinn G. , editors, Reidel, Dordrecht : 455-532.

Chavet K. E. , 1954.

Aspect of the biogeochemistry of magnesium, 1 - Calcareous and marine organisms ; 2 - Calcareous sediments and rocks. *J. Geol.* , **62** : 226-283 ; 587-599.

Choisy P. , 1994.

Les contaminants métalliques dans le détroit du Pas de Calais : Analyses, spéciation, flux. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 223.

Clabaut P. , 1988.

Dynamique sédimentaire dans le détroit du Pas de Calais (large des côtes françaises). *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 251.

Dauby P. , Franckignoulle M. , Gobert S. et Bouquegneau J. M. , 1994.

Distribution of POC, PON, and particulate Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti, Zn and $\delta^{13}\text{C}$ in the english Channel and adjacent areas. *Oceanologica Acta*, **17 (6)** : 643-657.

Dauby P. , Bayens W. , Biondo R. , Bouquegneau J. , Chou L. , Colette O. , Dehairs F. , Elskens M. , Franckignoulle M. , Loijens M. , Paucot H. et Wollast R. , 1993.

Distribution of particulate trace elements in the Northeastern Atlantic. In *Progress in Belgian Oceanographic Research*, Royal Academy of Belgium : 171-201.

Dehairs F. A. , Gillain G. , Debondt M. et Vandenhout A. , 1985.

The distribution of trace metal and major elements in Channel and North Sea suspended matter, In *Progress in Belgian Oceanographic Research*, Van Grieken R. et Wollast R. , editors, Antwerp University Press : 136-146.

Dehairs F. A. et Bayens W. , 1989.

Tight coupling between enrichment of Fe and Mn in North Sea suspended matter and sedimentary redox processes : evidence for seasonal variability. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **29 (5)** : 457-471.

Delabre D. , 1985.

Les métaux lourds dans les sédiments du littoral nord de la France et leur biodisponibilité lors de rejets de dragages. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I.

Dupont V. , 1990

Le vanadium en Mer du Nord : analyse, apports, répartition. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille I : pp 161.

Duinker J. C. et Nolting R. F. , 1977.

Dissolved and particulate trace metals in the Rhine Estuary and the Southern Bight. *Marine Pollution Bulletin*, **8** : 65-71.

Eisma D. et Irion G. , 1988.

Suspended matter and sediment transport. In *Pollution of the North Sea : an assessment*. W. Salomons et al. , éditeurs, Springer Verlag, Berlin : 20-35.

Eisma D. et 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. et Kalf J. , 1987.

Distribution, organic content and particle size of suspended matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* , **21 (4)** : 265-285.

Fileman C. F. , Althaus M. , Law R. J. et Haslam I. , 1991.

Dissolved and particulate trace metals in surface waters over the Dogger bank, central North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **22** : 241-244.

Förstner U. et Wittman G. T. W. , 1981.

Metal pollution in the aquatic environment, 2nd revised edition. *Springer. Verlag, Berlin, Heidelberg, New York* : pp 486.

Franklin M. L. et Morse J. W. , 1983.

The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and in seawater. *Marine Chemistry*, **12** : 241-245.

Hall I. R. , 1993.

Cycling of trace metals in coastal waters : Biogeochemical processes involving suspended particles. Ph D. Thesis, Université de Southampton : pp 329.

Kersten M. , Irion G. et Förstner U. , 1991.

Particulate Trace Metals in surface waters of the North Sea : 137-158.

Kock W. C. et Marquenie J. M. , 1982.

Biodisponibilité de métaux traces sélectionnés et d'hydrocarbures chlorures de sédiments. Rapport n° CL 82/97a. Division of technology for society.

Kozar S. , Bilinski H. et Branica M. , 1992.

Adsorption of lead and cadmium ions in calcite in the Krka estuary. *Marine Chemistry*, **40** : 215-230.

Kremling K. et Petersen H. , 1978.

The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic seawater ; a study on the basis of one anchor station. *Marine Chemistry*, **6** : 155-170.

Kremling K. , 1985.

The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Research*, **32 (5)** : 531-555.

Lafite R. , Dupont J. P. , Huault M. F. , Dethleff D. , Velegrakis A. F. , Bishop C. et Collins M. D. , 1997.

Large-scale sedimentological/hydrodynamical field measurements. *Hydrodynamics Biogeochemical Processes and Fluxes in the Channel, FM II final report MASII MAS2CT940089* : 144-150.

Landing W. M. et Bruland K. W. , 1980.

Manganèse in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, **49** : 45-56.

Leclercq S. , Auger Y. , Bodineau L. et Wartel M. , 1997.

Some aspects of the biochemistry of the vanadium and chromium in the Channel. *Continental Shelf Research*. En soumission.

Losno R. , 1989.

Chimie d'éléments en trace dans les pluies méditerranéennes. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VII : pp 215.

Luoma S. N. et Davis J. A. , 1983.

Requirements for modeling trace metals partitioning in oxidized estuarine sediments. *Marine Chemistry*, **12** : 159-181.

McBride M. B. , 1979.

Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* , **43** : 693-698.

McBride M. B. , 1980.

Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer.* , **44** : 26-28.

Mc Intire W. L. , 1963.

Trace element partition coefficients, a review of theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27** : 1209-1264.

Mackenzie F. T. et Bischoff W. D. , 1983.

Magnesian calcites : low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. In : Carbonates : mineralogy and chemistry (Eds Reeder R. J.).

Milliman J. D. , 1974.

Marine Carbonates. Part 1 of recent sedimentary carbonates. Springer. Verlag Berlin : 375.

Nolting R. F. et Eisma D. , 1988.

Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.* , **22 (3)** : 219-236.

Norikiri S. , Ishimori N. , Harada K. et Tsunogai S. , 1985.

Removal of trace metals from seawater during a phytoplankton bloom as studied by sediment traps in Funka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, **17** : 75-89.

Nriagu J. O. , 1978.

The biogeochemistry of lead in the environment. Vol A et B. Elsevier, Amsterdam.

Ouddane B. , 1990.

Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. *Thèse de doctorat*, Université de Lille I : pp 227.

Poulton D. J. , Simpson K. J. , Barton D. R. et Lum K. M. , 1988.

Trace metals and benthic invertebrates in sediments of nearshore lake Ontario and Hamilton Harbour. *J. Great Lakes Res.* , **14** : 52-65.

Price N. M. et Morel F. F. M. , 1990.

Cadmium and cobalt substitution for zinc in a zinc-deficient marine diatom. *Nature*, **344** : 658-660.

Questel C. R. , 1991.

Etude du cycle biogéochimique du fer en Méditerranée Occidentale. *Thèse de doctorat en Sciences*, Université de Paris VI : pp 192.

Ray S. , McLeese D. W. , 1980.

Bioavailability of chlorinated hydrocarbons and heavy metals in sediments to marine invertebrates. International Council of the Exploration of the Sea 68th Statutory Mtg Copenhagen, Denmark, 6-15 oct. ICES CM 1980/E, **20** : pp 13.

Reeder R. J. , 1983.

Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates (eds R. J. Reeder) in Carbonates mineralogy and chemistry. *Reviews in mineralogy*, vol 11.

Riley J. P. et Towner J. V. , 1984.

The distribution of alkyl Pb species in the Mersey estuary. *Mar. Pollut. Bull.* , 15 : 153- 158.

Sadiq M. , 1992.

Lead in marine environment In Toxic Metal Chemistry in Marine Environments. Marcel Dekker Inc. , New York, chap 9 : 304-355.

Shimp N. F. , Schleicher J. A. , Ruch R. R. , Heck D. B. et Leland H. V. , 1971.

Trace element and organic carbon accumulation in the most recent sediments of southern lake Michigan. *Environ. Geol. Notes*, 41 : 25.

Statham P. J. , Auger Y. , Burton J. D. , Choisy P. , Fischer J. C. , James R. H. , Morley N. H. , Ouddane B. , Puskaric E. et Wartel M. , 1993.

Fluxes of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn through the Strait of Dover in the North Sea. *Final report Fluxmanche I MAST 0053C (EDB)* : 101-117.

Statham P. J. , Leclercq S. , Hart V. , Batté M. , Auger Y. , Wartel M. et Cheftel J. , 1998.

Dissolved and particulate trace metal fluxes through the central english Channel. En soumission *Continental Shelf Research*.

Strickland J. D. H. , 1965.

Production of organic matter in the primary stages of marine food chain. *Chemical Oceanography*, Academic Press : 477-610.

Stumm W. , 1987.

Aquatic surface chemistry, chemicals processes at the particle-water interface. Wiley, New York.

Tappin A. D. , Millward G. E. , Statham P. J. , Burton J. D. et Morris A. W. , 1995.

Trace metals in the Central and Southern North Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 41 : 275-323.

Turekian K. K. et Wedepohl K. H. , 1961.

Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* , **72** : 175-192.

Turner D. R. , Whitfield M. et Dickinson A. G. , 1981.

The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **45** : 855-881.

Turner A. , Millward G. E. , Bale A. J. et Morris A. W. , 1992.

The solid-solution partitioning of trace metals in the southern North Sea in situ radiochemical experiments. *Continental Shelf Research*, **12** : 1311-1329.

Valenta P. , Duursma E. K. , Merks A. G. A. Rützel H. et Nürnberg H. W. , 1986.

Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *Sci. Tot. Environ.* , **53** : 41-76.

Valenta P. , Breder R. , Mart L. , Rützel H. et Merks A. G. A. , 1987.

Distribution of cadmium and lead between dissolved and particulate phases in estuaries. *Toxicol. Environ. Chem.* , **14** : 129-141.

Van Alfen J. S. L. J. , 1990.

A mud balance for Belgium-Dutch coastal waters between 1969 and 1986. *Neth J. Sea Res.* , **25 (1-2)** : 19-30.

Veizer J. , 1983.

Trace elements and isotopes in deimentary carbonates, In Carbonates mineralogy and chemistry (Eds Reeder R. J.) Reviews in mineramogy, **11**.

Velegrakis A. F. , Bishop C. , Lafite R. , Oikonomou E. K. , Lecouturier M. et Collins M. B. , 1997.

Investigation of Meso- and Macro- scale sediment transport., *Hydrodynamics Biogeochemical Processes and Fluxes in the Channel, FM II final report MASII MAS2CT940089* : 128-143.

Wartel M. , Skiker M. , Auger Y. , Boughriet A., Puskaric E. , Guéguéniat P. , 1991.

Seasonal variation of Mn⁺⁺ adsorption onto calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. *Marine Chemistry*, **36** : 85-105.

Wollast R. et Loijens M. , 1992.

Study of the scavenging of trace metals in marine systems using radionuclides, In *Radionuclides in the Study of Marine Processes*, Kershaw P. J. et Woodhead D. S. , editors, Elsevier, Amsterdam : 154-163.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une nouvelle contribution du laboratoire de Chimie Analytique et Marine au programme européen Marine Science and Technology (MAST). Son but était d'avoir, grâce à une approche pluridisciplinaire, une meilleure connaissance de l'hydrodynamisme de la Manche et des échanges d'eau, des matières en suspensions et des polluants de l'océan Atlantique vers la mer du Nord. Nous nous sommes, pour notre part, intéressés aux flux de métaux dissous et particulaires entrant en Manche orientale le long d'une radiale reliant Cherbourg à l'île de Wight.

Ce travail nécessitait donc :

- en premier, une *bonne connaissance des caractéristiques de la Manche*.

Les données bibliographiques montrent que les facteurs météorologiques (force et direction du vent) modifient l'orientation du déplacement des masses d'eau en Manche, mer épicontinentale et mégatidale, et influencent les flux entrant et sortant. Les flux d'eau résiduels, calculés grâce à la base de données et au modèle mathématique 2D de Salomon et al. (1996) et transférés vers la mer du Nord ($147\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), apparaissent beaucoup plus importants l'hiver et plus faibles au niveau de l'île de Wight.

- en second, *un protocole d'échantillonnage et une méthodologie analytique fiables*.

Les techniques analytiques sont soit électrochimiques, soit spectroscopiques. Les premières utilisent des techniques déjà éprouvées au laboratoire (Differential Pulse Stripping Anodic Voltammetry - DPSAV - pour le dosage de Cd, Pb, Cu et Zn) ou spécialement mises au point dans le cadre de notre travail (Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry - SWCSV - pour l'étude de la spéciation du Cr dissous. Les secondes concernent la torche à plasma (ICP-AES) et l'absorption atomique (GFAAS) pour les dosages respectifs de V (après préconcentration sur résine) et Cr (après coprécipitation à l'hydroxyde de gallium). Ces dernières méthodes analytiques ont également été utilisées sur la phase particulaire soumise à

deux extractions successives pour en étudier une spéciation. Toutes ces méthodes ont naturellement été validées.

L'étude des concentrations des métaux en phase dissoute, dans le temps (cinq campagnes de 09/94 à 09/95) et dans l'espace (cinq stations de prélèvements), montre que les stations de prélèvements FX 7 et FX 8 sont sous influence anthropique alors que les autres sites FX 9, FX 10 et FX 11 sont représentatifs d'échantillons "océaniques". De plus, la colonne d'eau apparaît globalement homogène et aucun profil caractéristique n'est décelable comme dans les zones océaniques.

L'étude temporelle révèle que le comportement des métaux en Manche est différent de celui qu'ils ont en océan, où il est clairement établi pour certains que les distributions reflètent le cycle des nutriments. Les concentrations des métaux dissous sont ici peu affectées par les variations saisonnières, exceptions faites du Cd et du Cr(VI) dont les concentrations ont diminué lors du bloom phytoplanctonique. Elles sont sensibles (Pb, Cu, Zn) à la présence d'oxyhydroxydes de fer ou à celle de substances humiques en zone estuarienne (FX 7 et FX 8) ou encore à celle de CaCO_3 (FX 8, FX 9).

L'étude de la distribution de la phase particulaire (totale et biodisponible) confirme l'influence anthropique à la côte anglaise (FX 7 et FX 8) et une influence océanique pour les autres sites de prélèvements.

Les répartitions du Cd, Pb, Cu, Zn, Cr et V entre les phases dissoute et particulaire totale (K_d) ou particulaire biodisponible (K_{daap}) ont été suivies par l'étude des coefficients de partition : En Manche, Cd et Cu ont une forte affinité pour la phase dissoute alors que le Cr se trouve principalement sous forme particulaire mais résiduelle. Le coefficient K_d a permis de souligner l'enrichissement du Cd, Zn et Pb dans la phase particulaire pendant une période de forte activité biologique.

Les dosages et les études ayant été réalisés, les flux métalliques dissous et particulaires (biodisponibles et totaux) ont été calculés grâce au modèle mathématique de déplacement des masses d'eau développé par Salomon et al. (1996) et sont exprimés en kilotonne par an ci-dessous.

	Zn	Cu	Cd	Pb	Cr	V	Mn	Al	Fe	Sr	Ca
dissous	1,7	0,4	0,14	0,350	(III) 0,070	5					
					(VI) 0,900						
particulaire											
biodisponible	0,6	0,09	0,009	0,170	0,040	2,3	0,99	10,6	515	4,6	410
total	0,9	0,1	0,010	0,400	0,800	2,6	1,5	196	677	4,9	514

Le cadmium, le cuivre, et dans une moindre mesure le zinc et le vanadium sont présents majoritairement dans la phase dissoute, alors que le plomb et le chrome sont véhiculés de façon similaire par les particules et la phase dissoute.

L'étude spatio-temporelle des flux métalliques montre que l'essentiel du transfert se fait globalement de la Manche vers la Mer du Nord via le centre de la Manche (points FX 9 et FX 10, colonne d'eau importante), même si des flux négatifs sont observés sur certaines périodes de l'année, et également pendant les quatre mois d'hiver. Les eaux côtières anglaises, malgré les contaminations anthropiques, ne contribuent que faiblement aux flux nets excepté pour le Fe, l'Al et le Mn (+ de 100 %).

La comparaison de ces flux avec ceux obtenus au cours du programme Fluxmanche I, au niveau du détroit du Pas de Calais, montre que les eaux se contaminent nettement lors de leur cheminement vers la mer du Nord. Par exemple, les flux de Mn, Fe et Ca particuliers sont respectivement 8, 6 et 4 fois plus élevés à la sortie de la Manche que sur la radiale Cherbourg-île de Wight. Ces différences s'expliquent avec les influences anthropiques (pour Mn, V), les apports fluviaux et l'érosion côtière ou celle du fond de la Manche (pour Ca, Sr).

ANNEXES

Les resultats des dosages des échantillons Fluxmanche II sont regroupés sous forme de tableaux, chacun des tableaux correspondant à un métal étudié (phase dissoute et phase particulaire) : Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr, V et Zn.

Campagnes	Stations	MES	Al _{aap}	Al _{résiduel}	Al _{part total}	Al _{part total}
	S=surface F=fond	mg. l ⁻¹	mg. g ⁻¹	mg. g ⁻¹	mg. g ⁻¹	μmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	0,5	27,1	27,6	12,4
	8S	9,24	0,8	15,8	16,6	5,7
	9S	2,66	0,6	12,8	13,4	1,3
	10S	2,36	1	16,4	17,4	1,5
	11S	4,54	0,7	21,7	22,4	3,8
	7 F	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	0,6	/	/	/
	9 F	5,83	0,8	23,9	24,7	5,3
	10 F	1,84	0,4	10,3	10,7	7,3
	11 F	3,66	0,7	13	13,7	1,9
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	1,1	45,3	46,4
8S		15,6	0,6	15,8	16,4	9,5
9S		2,68	0,2	4,1	4,3	0,4
10S		3,76	0,6	6,9	7,5	1
11S		6,53	0,6	9,8	10,4	2,5
7 F		15,76	1,1	48,1	49,2	28,7
8 F		14,52	1,1	44,7	45,8	24,6
9 F		4,79	0,3	2,8	3,1	0,6
10 F		4,37	0,4	4,6	5	0,8
11 F		4,42	0,8	15,4	16,2	2,7
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	1	35,2	36,2
	8S	8,49	0,8	/	/	/
	9S	5,6	0,4	6,3	6,7	1,4
	10S	4,54	0,2	/	/	/
	11S	5,51	0,5	6	6,5	1,3
	7 F	14,41	1	29,4	30,4	16,2
	8 F	12,83	0,9	18,9	19,8	9,4
	9 F	5,8	0,5	5,6	6,1	1,3
	10 F	9,4	/	4,7	/	/
	11 F	10,66	0,5	/	/	/
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	0,2	4,6	4,8
8S		7,08	0,3	14,5	14,8	3,9
9S		3,19	0,3	8,5	8,8	1
10S		7,19	0,1	2,2	2,3	0,6
11S		4,13	0,3	4,5	4,8	0,7
7 F		8,25	0,6	24,3	24,9	7,6
8 F		6,43	0,5	18,1	18,6	4,4
9 F		7,85	0,2	2,9	3,1	0,9
10 F		6,84	0,2	3,8	4	1
11 F		5,68	0,8	36,2	37	7,8
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	0,3	6,5	6,8
	8S	2,1	0,5	40,3	40,8	3,2
	9S	1,39	0,4	12,5	12,9	0,7
	10S	1,41	0,3	9,7	10	0,5
	11S	1,71	0,4	12,2	12,6	0,8
	7 F	1,61	0,6	27,7	28,3	1,7
	8 F	4,16	0,5	27	27,5	4,2
	9 F	1,52	0,5	11,6	12,1	0,7
	10 F	2,15	0,4	10,8	11,2	0,9
	11 F	2,67	0,5	10,4	10,9	1,1

Campagnes	Stations	MES mg.l ⁻¹	Cd _{aap} µg.g ⁻¹	Cd _{résiduel} µg.g ⁻¹	Cd _{part total} µg.g ⁻¹	Cd _{part total} pmol.l ⁻¹	Cd _d nmol.l ⁻¹	Cd _{total (d+p)} nmol.l ⁻¹
	S=surface F=fond							
Gedymac (09/94)	7S	12,14	0,138	0,03	0,17	18,1	0,21	0,23
	8S	9,24	0,164	0,044	0,21	17,1	0,12	0,14
	9S	2,66	0,369	<0,02	0,38	9	0,19	0,2
	10S	2,36	0,572	0,085	0,66	13,8	0,13	0,14
	11S	4,54	0,476	0,044	0,52	21	0,18	0,2
	7 F	/	/	/	/	/	0,15	/
	8 F	6,14	0,391	/	/	/	0,23	/
	9 F	5,83	0,24	0,038	0,28	14,4	0,21	0,22
	10 F	1,84	1,564	0,117	1,68	27,5	0,18	0,21
	11 F	3,66	0,461	0,057	0,52	16,9	0,18	0,2
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	0,27	0,052	0,32	61,4	0,36
8S		15,6	0,07	0,326	0,4	55	0,18	0,24
9S		2,68	0,76	0,03	0,79	18,9	0,3	0,32
10S		3,76	0,39	0,082	0,47	15,7	0,2	0,22
11S		6,53	0,29	0,045	0,34	19,5	0,26	0,28
7 F		15,76	0,06	0,028	0,09	12,4	0,21	0,22
8 F		14,52	0,07	0,029	0,1	12,8	0,33	0,34
9 F		4,79	1,5	0,084	1,58	67,5	0,24	0,31
10 F		4,37	0,45	0,038	0,49	18,9	0,33	0,35
11 F		4,42	0,41	0,04	0,45	17,7	0,25	0,27
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	0,2	0,037	0,24	23,8	0,44
	8S	8,49	0,4	/	/	/	0,25	/
	9S	5,6	0,42	0,031	0,45	2,3	0,31	0,31
	10S	4,54	0,61	/	/	/	0,24	/
	11S	5,51	0,78	0,073	0,85	41,8	0,37	0,41
	7 F	14,41	0,15	0,025	0,18	22,4	0,16	0,18
	8 F	12,83	0,3	0,03	0,33	37,6	0,16	0,2
	9 F	5,8	0,1	0,086	0,19	9,6	0,21	0,92
	10 F	9,4	0,05	/	/	/	0,21	/
	11 F	10,66	0,15	0,038	0,19	17,8	0,23	0,25
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	<0,008	0,817	0,82	43,6	0,56
8S		7,08	0,126	0,025	0,15	9,5	0,33	0,34
9S		3,19	<0,013	0,043	0,05	1,4	0,15	0,15
10S		7,19	<0,006	0,021	0,02	1,2	0,33	0,33
11S		4,13	0,034	0,034	0,07	2,5	0,3	0,3
7 F		8,25	0,118	0,024	0,14	10,4	0,4	0,41
8 F		6,43	0,028	<0,008	0,03	1,7	0,25	0,27
9 F		7,85	<0,007	0,024	0,03	2,1	0,27	0,27
10 F		6,84	<0,008	<0,008	0,02	1,2	0,36	0,36
11 F		5,68	0,095	0,032	0,13	6,4	0,33	0,34
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	0,12	0,064	0,18	10	0,39
	8S	2,1	0,16	<0,055	0,19	3,6	0,39	0,39
	9S	1,39	0,11	0,247	0,36	4,4	0,21	0,21
	10S	1,41	0,11	0,236	0,35	0,4	0,27	0,27
	11S	1,71	0,28	<0,094	0,33	0,5	0,21	0,21
	7 F	1,61	0,16	0,183	0,34	0,5	0,16	0,16
	8 F	4,16	0,08	0,098	0,18	0,7	0,39	0,39
	9 F	1,52	0,11	0,25	0,36	0,5	0,34	0,34
	10 F	2,15	0,08	0,17	0,25	0,5	0,18	0,18
	11 F	2,67	0,04	0,096	0,14	0,3	0,2	0,2

Campagnes	Stations	MES mg. l ⁻¹	Ca _{aap} mg. g ⁻¹	Ca _{résiduel} mg. g ⁻¹	Ca _{part total} mg. g ⁻¹	Ca _{part total} μmol. l ⁻¹	Ca _d mmol. l ⁻¹
	S=surface F=fond						
Gedymac (09/94)	7S	12,14	28	8,2	36,2	11	7,4
	8S	9,24	48,2	8,4	56,6	13	7,5
	9S	2,66	36,3	3,9	40,2	2,7	8
	10S	2,36	79,9	8,5	88,4	5,2	7,8
	11S	4,54	72,8	10,7	83,5	9,5	7,5
	7 F	/	/	/	/	/	7,8
	8 F	6,14	30,5	/	/	/	7,9
	9 F	5,83	37,2	6,3	43,5	6,3	8,2
	10 F	1,84	30,7	6,8	37,5	1,7	7,7
	11 F	3,66	38	6,3	44,3	4	7,5
Dymanche (11/94)	7S	21,43	20,8	2,7	23,5	12,6	8
	8S	15,6	18	3,2	21,2	8,3	8
	9S	2,68	16	4,9	20,9	1,4	7,5
	10S	3,76	17	4,6	21,6	2	7,2
	11S	6,53	20,1	10,5	30,6	5	7,1
	7 F	15,76	21,5	3	24,5	9,6	7,7
	8 F	14,52	24,2	6,1	30,3	11	7,3
	9 F	4,79	22	2,9	24,9	3	7,9
	10 F	4,37	23,2	4,7	27,9	3	7,2
	11 F	4,42	25,2	5,1	30,3	3,1	6,9
Fluwest 2 (05/95)	7S	11,31	19,1	3,8	22,9	6,5	7,5
	8S	8,49	15,6	/	/	/	7,9
	9S	5,6	14	6,4	20,4	2,8	8
	10S	4,54	13,5	/	/	/	8
	11S	5,51	13,7	5,5	19,2	2,6	8,1
	7 F	14,41	16,4	2,6	19	6,8	7,5
	8 F	12,83	16,4	3,7	20,1	6,4	7,7
	9 F	5,8	14,5	3,7	18,2	2,6	8,1
	10 F	9,4	5	4,2	9,2	2,2	8,1
	11 F	10,66	10,5	4	14,5	3,9	7,9
Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	20,4	4,3	24,7	3,7	7,2
	8S	7,08	23,7	4,3	28	4,9	7,6
	9S	3,19	22,1	5,3	27,4	2,2	7,9
	10S	7,19	14,1	3,2	17,3	3,1	7,3
	11S	4,13	22,5	5,8	28,3	2,9	7,5
	7 F	8,25	26	4,8	30,8	6,4	7,4
	8 F	6,43	39,2	3,9	43,1	6,9	7,5
	9 F	7,85	14,1	2,3	16,4	3,2	7,8
	10 F	6,84	17	4,3	21,3	3,6	7,7
	11 F	5,68	35	7,2	42,2	6	7,5
Fluwest 5 (11/95)	7S	6,07	15,8	2,7	18,5	2,8	7
	8S	2,1	12,3	2,1	14,3	0,7	9,8
	9S	1,39	26,3	3,6	29,9	1	/
	10S	1,41	11,8	2,2	14	0,5	7,2
	11S	1,71	12,5	2,9	15,4	0,6	6,9
	7 F	1,61	15,5	2,5	18	0,7	5,6
	8 F	4,16	12,6	3	15,6	1,6	4,8
	9 F	1,52	34,3	6,5	40,8	1,5	7,5
	10 F	2,15	31,7	5,4	37,1	2	5,6
	11 F	2,67	37,4	6	43,3	2,9	7,4

Campagnes	Stations	MES	Cr aap	Cr résiduel	Cr part total	Cr part total	Cr(III)	Cr(VI)	Cr _d total	Cr _{total} (d+p)
	S=surface F=fond	mg. l ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	nmol. l ⁻¹				
Gedymac (09/94)	7S	12,14	1,77	36,2	38	8,9	1,4	3,4	4,8	13,7
	8S	9,24	2,32	34,2	36,5	6,5	0,87	5,86	6,73	13,2
	9S	2,66	<0,138	4,2	4,3	0,2	0,9	6,9	7,8	8
	10S	2,36	2,86	53,4	56,3	2,6	0,77	5,6	6,37	8,9
	11S	4,54	0,36	41,4	41,8	3,6	0,58	5,23	5,81	9,5
	7 F	/	/	/	/	/	1,1	2,23	3,33	/
	8 F	6,14	1,82	/	/	/	0,85	2,88	3,73	/
	9 F	5,83	<0,077	6	6	0,7	0,87	4,19	5,06	5,7
	10 F	1,84	0,37	<0,5	0,6	0,1	0,63	6,65	7,28	7,4
	11 F	3,66	2,48	58,7	61,2	4,3	0,79	4,92	5,71	10
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	2,8	58	60,8	25,1	0,21	1,21	1,42
8S		15,6	1,99	37	39	11,7	0,17	3,08	3,25	14,9
9S		2,68	2	88,8	90,8	4,7	0,17	2,67	2,84	7,5
10S		3,76	2,45	66,5	69	5	0,77	2,02	2,79	7,8
11S		6,53	3,18	57	60,2	7,6	0,23	5,92	6,15	13,7
7 F		15,76	3,33	68,1	71,4	21,7	0,15	2,35	2,5	24,2
8 F		14,52	2,36	64,4	66,8	18,6	0,11	2,13	2,24	20,9
9 F		4,79	2,6	29,8	32,4	3	0,38	5,29	5,67	8,7
10 F		4,37	2,95	33,6	36,6	3,1	0,12	2,78	2,9	6
11 F		4,42	3,25	22,6	25,9	2,2	0,25	2,54	2,79	5
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	4,44	51,8	56,2	12,2	0,13	2,63	2,76
	8S	8,49	2,49	/	/	/	0,42	2,62	3,04	/
	9S	5,6	2	35,2	37,2	4	0,2	2,58	2,78	6,8
	10S	4,54	0,99	/	/	/	0,17	1,56	1,73	/
	11S	5,51	1,21	23,5	24,7	2,6	0,03	2,62	2,65	5,3
	7 F	14,41	2,12	41,6	43,7	12,1	0,17	2,08	2,25	14,4
	8 F	12,83	1,87	37,5	39,4	9,7	0,37	5,62	5,99	15,7
	9 F	5,8	1,68	26,9	28,6	3,2	0,1	1,79	1,89	5,1
	10 F	9,4	0,2	/	/	/	0,1	3,35	3,45	/
	11 F	10,66	1,02	6,7	7,7	1,6	0,13	2,58	2,71	4,3
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	<0,118	26,4	26,5	3			1,1
8S		7,08	<0,116	29,8	29,9	4,1			2,13	6,2
9S		3,19	<0,201	36,9	37	2,3			0,5	2,8
10S		7,19	<0,097	4,2	4,2	0,6			0,67	1,3
11S		4,13	<0,156	34,7	34,8	2,8			0,42	3,2
7 F		8,25	<0,109	44,1	44,2	7			0,73	7,7
8 F		6,43	<0,131	34	34,1	4,2			1,25	5,5
9 F		7,85	<0,111	/	/	/			1,02	/
10 F		6,84	<0,128	18,6	18,7	2,5			0,58	3
11 F		5,68	<0,146	63,7	63,8	7			0,4	7,4
Fluwest 5 (11/95)		7S	6,07	0,58	10,3	10,9	1,3	0,54	7,5	8,04
	8S	2,1	<0,35	72,6	73	2,9	0,48	2,81	3,29	6,2
	9S	1,39	<0,47	54,3	54	1,4	0,44	3,29	3,68	5,1
	10S	1,41	<0,46	68,4	69	1,9	0,59	3,15	3,74	5,6
	11S	1,71	<0,61	78,9	79	2,6	0,17	2,79	2,96	5,6
	7 F	1,61	<0,35	34,9	35	1,1	0,06	1,96	2,02	3,1
	8 F	4,16	<0,18	53,2	53	4,2	0,27	2,75	3,02	7,3
	9 F	1,52	<0,48	87,6	88	2,6	0,25	2,58	2,83	5,4
	10 F	2,15	<0,33	18,7	19	0,8	0,46	3,4	3,86	4,6
	11 F	2,67	2,59	48	50,6	2,6	0,69	3,25	3,94	6,5

Campagne	Stations S=surface F=fond	MES mg. l ⁻¹	Cu _{aap} µg. g ⁻¹	Cu _{résiduel} µg. g ⁻¹	Cu _{part total} µg. g ⁻¹	Cu _{part total} nmol. l ⁻¹	Cu _d nmol. l ⁻¹	Cu _{total (d+p)} nmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	3,4	11,5	14,9	2,9	2,5	5,4
	8S	9,24	3,4	11,3	14,7	2,1	3,6	5,7
	9S	2,66	18,2	11,6	29,8	1,2	2,8	4
	10S	2,36	5,7	10,2	15,9	0,6	0,1	0,7
	11S	4,54	5,2	10,1	15,3	1,1	1,4	2,5
	7 F	/	/	/	/	/	3,5	/
	8 F	6,14	9	/	/	/	2,3	/
	9 F	5,83	7,7	13,3	21	1,9	1,4	3,3
	10 F	1,84	30,8	4,6	35,4	1	2,5	3,5
	11 F	3,66	7,9	8	15,9	0,9	1,5	2,4
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	9	8,6	17,6	5,9	1,5
8S		15,6	6	8,3	14,3	3,5	5,6	9,1
9S		2,68	13,7	10,1	23,8	1	1,4	2,4
10S		3,76	24,9	6,3	31,2	1,8	1,2	3
11S		6,53	19,2	8,9	28,1	2,9	0,1	3
7 F		15,76	8	7,6	15,6	3,9	1,7	5,6
8 F		14,52	5	8,4	13,4	3,1	5,4	8,5
9 F		4,79	8,3	3,4	11,7	0,9	0,6	1,5
10 F		4,37	5,1	2,9	8	0,6	1,2	1,8
11 F		4,42	10,2	6,7	16,9	1,2	2,5	3,7
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	9,7	8,4	18,1	3,2	8
	8S	8,49	7,2	/	/	/	7,6	/
	9S	5,6	9	4,7	13,7	1,2	3	4,2
	10S	4,54	21,1	/	/	/	1,2	/
	11S	5,51	17	2,9	19,9	1,7	1,5	3,2
	7 F	14,41	3,6	5,9	9,5	2,2	5,8	8
	8 F	12,83	10,4	8,7	19,1	3,9	/	/
	9 F	5,8	6,1	2,6	8,7	0,8	1,6	2,4
	10 F	9,4	1,6	/	/	/	0,8	/
	11 F	10,66	4,5	2,6	7,1	1,2	2	3,2
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	<0,39	1,2	1,3	0,1	3,1
8S		7,08	1,3	3,9	5,2	0,6	3,5	4,1
9S		3,19	0,4	3,9	4,3	0,2	2,5	2,7
10S		7,19	1,1	<0,19	1,1	0,1	2,3	2,4
11S		4,13	1,4	<0,3	1,5	0,1	2,5	2,6
7 F		8,25	13	10,1	23,1	3	3,3	6,3
8 F		6,43	<0,44	2,5	2,7	0,3	5	5,3
9 F		7,85	<0,37	1,1	1,3	0,2	3,5	3,7
10 F		6,84	1,1	<0,25	1,2	0,1	2	2,1
11 F		5,68	3,5	<0,28	3,6	0,3	10	10,3
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	2,9	1,9	4,8	0,5	5,6
	8S	2,1	<0,4	14,9	15,1	0,5	8,7	9,2
	9S	1,39	<0,55	9,9	10,1	0,2	0,1	0,3
	10S	1,41	3,2	9,4	12,6	0,3	4,8	5,1
	11S	1,71	<0,71	9,5	9,8	0,3	1	1,3
	7 F	1,61	2,5	9,2	11,7	0,3	3,6	3,9
	8 F	4,16	4,5	7,9	12,4	0,8	7	7,8
	9 F	1,52	14,6	10	24,7	0,6	2,7	3,3
	10 F	2,15	<0,38	5,1	5,3	0,2	1,1	1,3
	11 F	2,67	3	4,8	7,8	0,3	1,8	2,1

Campagnes	Stations	MES mg. l ⁻¹	Fe _{aap} mg. g ⁻¹	Fe _{résiduel} mg. g ⁻¹	Fe _{part total} mg. g ⁻¹	Fe _{part total} μmol. l ⁻¹
	S=surface F=fond					
Gedymac (09/94)	7S	12,14	2,49	20,66	23,15	5
	8S	9,24	2,81	21,95	24,76	4,1
	9S	2,66	0,71	6,01	6,72	0,3
	10S	2,36	1,06	10,52	11,58	0,5
	11S	4,54	1	11,47	12,47	1
	7 F	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	2,03	/	/	/
	9 F	5,83	3,4	21,83	25,23	2,6
	10 F	1,84	0,46	4,63	5,09	0,2
	11 F	3,66	0,85	6,04	6,89	0,4
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	3,7	20,8	24,5
8S		15,6	2	6,69	8,69	2,4
9S		2,68	0,14	1,9	2,04	0,1
10S		3,76	0,38	3,34	3,72	0,3
11S		6,53	0,42	4,5	4,92	0,6
7 F		15,76	4,3	23,3	27,6	7,8
8 F		14,52	3,9	18,7	22,6	5,9
9 F		4,79	0,15	1,46	1,61	0,1
10 F		4,37	0,27	1,91	2,18	0,2
11 F		4,42	0,6	7,7	8,3	0,7
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	2,5	18,17	20,67
	8S	8,49	1,4	/	/	/
	9S	5,6	0,28	3,22	3,5	0,4
	10S	4,54	0,05	/	/	/
	11S	5,51	0,33	3,63	3,96	0,4
	7 F	14,41	2,3	14	16,3	4,2
	8 F	12,83	1,6	9,1	10,7	2,5
	9 F	5,8	0,24	2,56	2,8	0,3
	10 F	9,4	/	2,34	/	/
	11 F	10,66	0,22	1,46	1,68	0,3
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	0,21	2,22	2,43
8S		7,08	0,89	6,55	7,44	0,9
9S		3,19	0,28	3,8	4,08	0,2
10S		7,19	0,11	1,16	1,27	0,2
11S		4,13	0,25	2,37	2,62	0,2
7 F		8,25	2	14,28	16,28	2,4
8 F		6,43	1,58	8,69	10,27	1,2
9 F		7,85	0,12	1,37	1,49	0,2
10 F		6,84	0,14	1,75	1,89	0,2
11 F		5,68	2,85	21,11	23,96	2,4
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	0,67	3,54	4,21
	8S	2,1	3,44	19,34	22,78	0,9
	9S	1,39	0,55	5,54	6,09	0,1
	10S	1,41	0,49	4,34	4,83	0,1
	11S	1,71	0,87	5,63	6,5	0,2
	7 F	1,61	2,88	16,7	19,58	0,6
	8 F	4,16	2,12	13,38	15,5	1,2
	9 F	1,52	0,48	5,47	5,95	0,2
	10 F	2,15	0,4	5,07	5,47	0,2
	11 F	2,67	0,52	5,32	5,84	0,3

Campagnes	Stations S=surface F=fond	MES	Mg _{asp}	Mg _{résiduel}	Mg _{part total}	Mg _{part total}
		mg. l ⁻¹	mg. g ⁻¹	mg. g ⁻¹	mg. g ⁻¹	μmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	9,86	5,7	15,6	7,8
	8S	9,24	6,48	1,5	8	3
	9S	2,66	20,77	2,97	23,7	2,6
	10S	2,36	15,12	1,98	17,7	1,6
	11S	4,54	11,34	4,01	15,4	2,9
	7 F	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	17,17	/	/	/
	9 F	5,83	9,99	3,63	13,6	3,3
	10 F	1,84	19,32	5,99	25,3	1,9
	11 F	3,66	18,35	4,46	22,8	3,4
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	12,7	5,6	18,3
8S		15,6	9,7	4,3	14	9
9S		2,68	21,8	5,89	27,7	3
10S		3,76	24,5	4,3	28,8	4,4
11S		6,53	19,7	8,2	27,9	7,5
7 F		15,76	9,3	5,1	14,4	9,3
8 F		14,52	9,9	4	13,9	8,3
9 F		4,79	24	5,51	29,5	5,8
10 F		4,37	17,5	4,29	21,8	3,9
11 F		4,42	13,2	6,2	19,4	3,5
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	14,5	7,45	21,9
	8S	8,49	18,4	/	/	/
	9S	5,6	19,8	7,73	27,5	6,3
	10S	4,54	21,4	/	/	/
	11S	5,51	22,2	6,07	28,3	6,3
	7 F	14,41	18,6	5,2	23,8	14,1
	8 F	12,83	26,8	7,03	33,8	17,9
	9 F	5,8	18,8	3,56	22,4	5,3
	10 F	9,4	25,2	3,58	28,8	11,1
	11 F	10,66	30,9	6,02	36,9	16,2
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	18,32	4,5	22,8
8S		7,08	29,74	7,35	37,1	10,8
9S		3,19	25,7	6,14	31,8	4,2
10S		7,19	22,05	3,87	25,9	7,7
11S		4,13	22,79	7,16	30	5,1
7 F		8,25	19,08	3,89	23	7,8
8 F		6,43	28,9	5,07	34	9
9 F		7,85	24,06	4,68	28,7	9,3
10 F		6,84	22,96	7,29	30,3	8,5
11 F		5,68	32,43	7,21	39,6	9,3
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	33,94	6,26	40,2
	8S	2,1	16,05	6,03	22,1	1,9
	9S	1,39	24,69	4,61	29,3	1,7
	10S	1,41	19,5	4,72	24,2	1,4
	11S	1,71	21,9	6,84	28,7	2
	7 F	1,61	15,37	0,6	16	1,1
	8 F	4,16	18,3	6,94	25,2	4,3
	9 F	1,52	23,21	6	29,2	1,8
	10 F	2,15	22,17	5,29	27,5	2,4
	11 F	2,67	22,15	4,82	27	3

Campagnes	Stations	MES	Mn _{aap}	Mn _{résiduel}	Mn _{part total}	Mn _{part total}
	S=surface F=fond	mg. l ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	nmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	173	115	288	63,7
	8S	9,24	246	353	599	100,8
	9S	2,66	79	35	114	5,5
	10S	2,36	211	89	300	12,9
	11S	4,54	201	77	277	22,9
	7 F	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	168	/	/	/
	9 F	5,83	257	108	365	38,8
	10 F	1,84	109	50	158	5,3
	11 F	3,66	132	48	180	12
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	180	147	327
8S		15,6	116	111	227	64,4
9S		2,68	14	15	32	1,6
10S		3,76	44	22	66	4,6
11S		6,53	59	44	103	12,2
7 F		15,76	201	142	343	98,5
8 F		14,52	266	146	372	98,3
9 F		4,79	18	10	28	2,5
10 F		4,37	35	15	50	4
11 F		4,42	86	66	152	12,2
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	130	123	253
	8S	8,49	86	/	/	/
	9S	5,6	20	20	40	4
	10S	4,54	9	9	18	1,5
	11S	5,51	30	22	52	5,1
	7 F	14,41	129	88	217	57
	8 F	12,83	100	65	165	38,6
	9 F	5,8	24	15	39	4,2
	10 F	9,4	35	4	39	6,7
	11 F	10,66	19	13	32	6,2
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	55	20	74
8S		7,08	92	39	130	16,7
9S		3,19	35	21	56	3,3
10S		7,19	17	10	27	3,6
11S		4,13	69	29	98	7,3
7 F		8,25	182	74	256	38,4
8 F		6,43	69	44	113	13,3
9 F		7,85	15	8	22	3,3
10 F		6,84	21	12	34	4,2
11 F		5,68	260	116	376	39
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	71	13	84
	8S	2,1	348	45	393	15,1
	9S	1,39	74	27	101	2,5
	10S	1,41	68	31	100	2,5
	11S	1,71	103	23	126	4
	7 F	1,61	206	84	290	8,6
	8 F	4,16	108	65	173	13,1
	9 F	1,52	92	42	134	3,6
	10 F	2,15	88	37	125	4,9
	11 F	2,67	132	40	172	8,4

Campagne	Stations	MES	Pb _{aap}	Pb _{résiduel}	Pb _{part total}	Pb _{part total}	Pb _d	Pb _{total (d+p)}
	S=surface F=fond	mg.l ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	nmol.l ⁻¹	nmol.l ⁻¹	nmol.l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	11,1	4,8	15,9	1,8	0,54	2,34
	8S	9,24	15,6	6,4	22	1,9	0,17	2,07
	9S	2,66	7,6	0,9	8,5	0,2	0,33	0,53
	10S	2,36	17,4	4,7	22,1	0,5	0,18	0,68
	11S	4,54	16,4	8,5	24,9	1,1	0,32	1,42
	7 F	/	/	/	/	/	0,55	/
	8 F	6,14	9,4	/	/	/	0,21	/
	9 F	5,83	12,4	7,5	19,9	1,1	0,23	1,33
	10 F	1,84	10,6	0,4	11	0,2	0,38	0,58
	11 F	3,66	13,4	3,2	16,6	0,6	0,34	0,94
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	10,8	10,4	21,2	4,3	0,63
8S		15,6	10,6	12	22,6	3,3	0,18	3,48
9S		2,68	1,9	4	5,9	0,2	0,54	0,74
10S		3,76	14,7	4,1	18,8	0,7	0,2	0,9
11S		6,53	8,3	4	12,3	0,8	0,18	0,98
7 F		15,76	13,5	13,4	26,9	4	0,38	4,38
8 F		14,52	11,4	13,7	25,1	3,4	0,36	3,76
9 F		4,79	12,1	3,5	15,6	0,7	0,36	1,06
10 F		4,37	2,1	3,3	5,4	0,2	0,39	0,59
11 F		4,42	7,6	2	9,6	0,4	0,19	0,59
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	12,8	13,4	26,2	2,3	0,38
	8S	8,49	8,6	/	/	/	0,48	/
	9S	5,6	9,5	3,1	12,6	0,7	0,36	1,06
	10S	4,54	12,5	/	/	/	0,56	/
	11S	5,51	12,2	4,9	17,1	0,9	0,46	1,36
	7 F	14,41	11,4	9,9	21,3	2,9	0,5	3,4
	8 F	12,83	8,4	13,5	21,9	2,6	0,18	2,78
	9 F	5,8	0,2	2,1	2,3	0,1	0,53	0,63
	10 F	9,4	1,3	/	/	/	0,3	/
	11 F	10,66	3,9	2,2	6,1	0,6	0,44	1,04
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	3,2	0,9	4,1	0,2	0,51
8S		7,08	4,5	2,7	7,2	0,5	0,42	0,92
9S		3,19	5	3,2	8,2	0,2	0,29	0,49
10S		7,19	2,3	1,4	3,7	0,2	0,47	0,67
11S		4,13	5,7	2	7,7	0,3	0,48	0,78
7 F		8,25	8	4,7	12,7	1	0,35	1,35
8 F		6,43	6,2	1,6	7,8	0,5	0,37	0,87
9 F		7,85	1	0,4	1,4	0,1	0,39	0,49
10 F		6,84	1,7	0,9	2,6	0,2	0,93	1,13
11 F		5,68	7,4	10,8	18,2	1	0,42	1,42
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	6,8	3,2	10	0,6	0,73
	8S	2,1	22,1	13	35,1	0,7	0,39	1,09
	9S	1,39	7,8	4,9	12,7	0,2	0,18	0,38
	10S	1,41	4,9	2,4	7,3	0,1	0,22	0,32
	11S	1,71	6,5	3,2	9,7	0,2	0,43	0,63
	7 F	1,61	21,3	9,2	30,5	0,5	0,33	0,83
	8 F	4,16	11,3	5,9	17,2	0,7	0,39	1,09
	9 F	1,52	11	2,5	13,5	0,2	0,18	0,38
	10 F	2,15	6,7	1,7	8,4	0,2	0,19	0,39
	11 F	2,67	11	1,9	12,9	0,3	0,21	0,51

Campagnes	Stations	MES	Sr _{aap}	Sr _{résiduel}	Sr _{part total}	Sr _{part total}
	S=surface F=fond	mg. l ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	µg. g ⁻¹	nmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	134	35	169	23,4
	8S	9,24	173	25	198	20,9
	9S	2,66	264	38	302	9,1
	10S	2,36	467	79	546	14,7
	11S	4,54	430	73	503	26
	7 F	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	173	/	/	/
	9 F	5,83	161	37	198	13,2
	10 F	1,84	219	58	277	5,8
	11 F	3,66	268	50	318	13,3
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	180	31	211
8S		15,6	140	11	151	26,9
9S		2,68	178	22	200	6,2
10S		3,76	277	21	298	12,8
11S		6,53	281	/	/	/
7 F		15,76	177	27	204	36,7
8 F		14,52	204	34	238	39,4
9 F		4,79	171	16	187	10,3
10 F		4,37	197	19	216	10,7
11 F		4,42	329	45	374	18,8
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	205	35	240
	8S	8,49	207	/	/	/
	9S	5,6	203	29	232	14,8
	10S	4,54	169	/	/	/
	11S	5,51	225	24	249	15,6
	7 F	14,41	235	23	258	42,3
	8 F	12,83	270	29	299	43,8
	9 F	5,8	223	17	240	15,9
	10 F	9,4	47	/	/	/
	11 F	10,66	267	14	281	34,2
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	171	36	207
8S		7,08	194	39	233	18,8
9S		3,19	197	53	250	9,1
10S		7,19	153	36	189	15,5
11S		4,13	190	47	237	11,2
7 F		8,25	162	45	207	19,5
8 F		6,43	262	33	295	21,7
9 F		7,85	166	27	193	17,3
10 F		6,84	174	44	218	17
11 F		5,68	207	64	271	17,6
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	194	21	215
	8S	2,1	92	23	115	2,7
	9S	1,39	211	30	241	3,9
	10S	1,41	108	22	130	2,1
	11S	1,71	119	23	142	2,7
	7 F	1,61	100	35	135	2,5
	8 F	4,16	111	41	152	7,2
	9 F	1,52	245	14	259	4,5
	10 F	2,15	244	41	285	7
	11 F	2,67	299	49	348	10,6

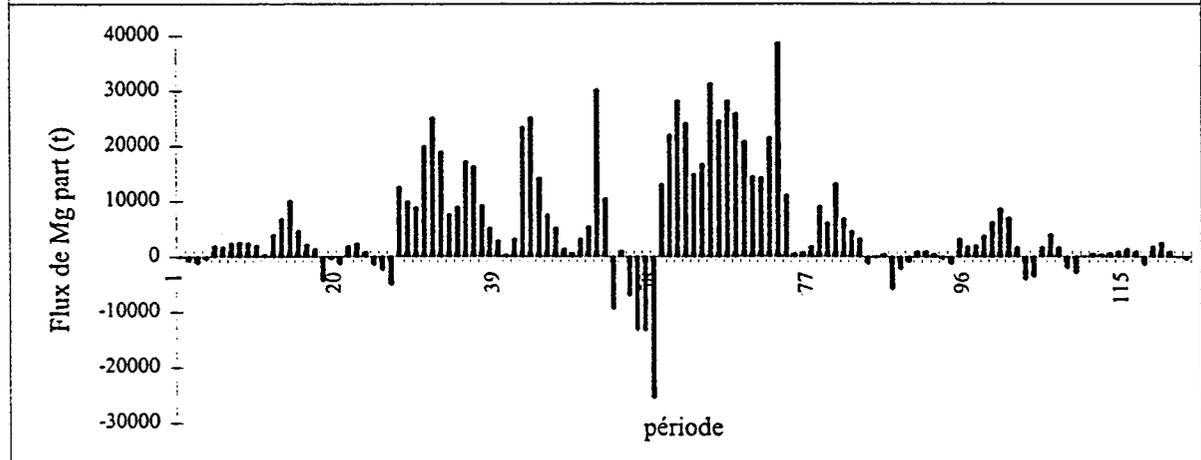
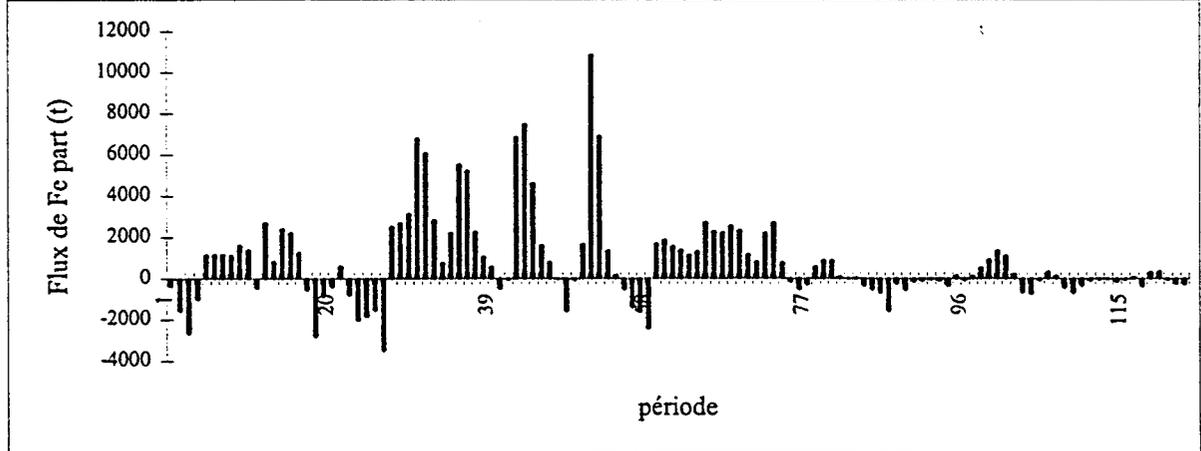
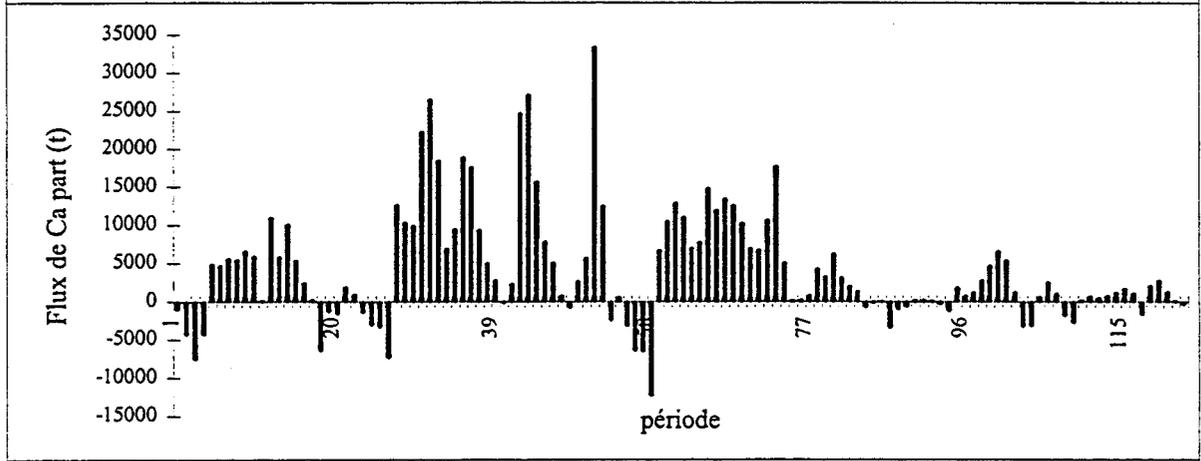
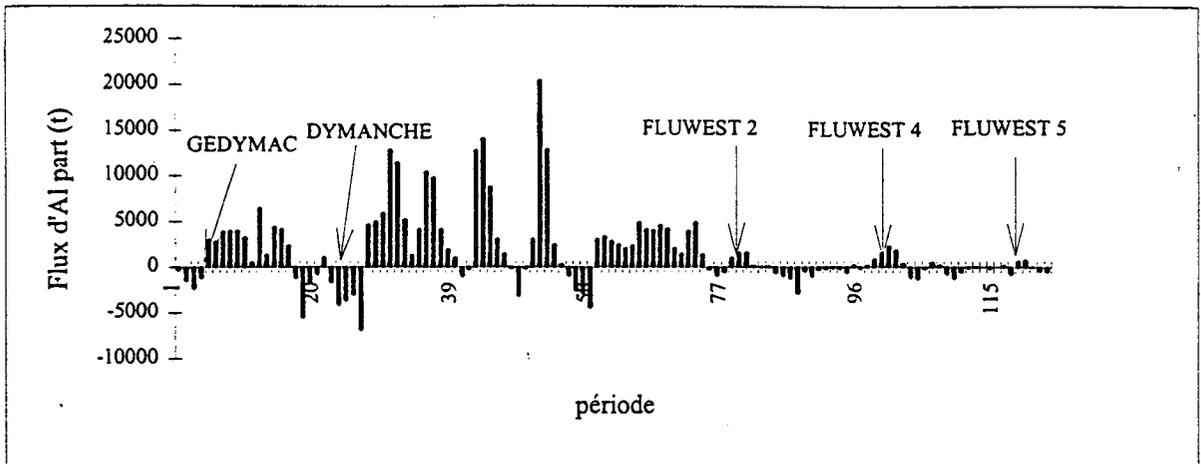
Campagnes	Stations S=surface F=fond	MES mg. l ⁻¹	V _{aap} µg. g ⁻¹	V _{résiduel} µg. g ⁻¹	V _{part total} µg. g ⁻¹	V _{part total} nmol. l ⁻¹	V _d nmol. l ⁻¹	V _{total (d+p)} nmol. l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	36	59,6	95	22,69	6,5	29,19
	8S	9,24	27	69	96	17,47	21,8	39,27
	9S	2,66	80	19,6	100	5,2	21,8	27
	10S	2,36	54	34,9	89	4,12	24,6	28,72
	11S	4,54	43	29,6	73	6,46	/	/
	7 F	/	/	/	/	/	22	/
	8 F	6,14	67	/	/	/	18,5	/
	9 F	5,83	42	66,6	108	12,41	24,4	36,81
	10 F	1,84	75	12,6	88	3,17	25,3	28,47
	11 F	3,66	71	15,8	87	6,27	7,5	13,77
	Dymanche (11/94)	7S	21,43	53	36	89	37,4	18,5
8S		15,6	63	15,3	79	24,1	20	44,1
9S		2,68	136	11,7	148	7,85	20,2	28,05
10S		3,76	145	12,7	158	11,63	23,6	35,23
11S		6,53	109	8,1	117	14,99	22	36,99
7 F		15,76	62	35,4	97	30,1	18,1	48,2
8 F		14,52	77	35,2	112	31,92	/	/
9 F		4,79	127	17,2	144	13,53	15,5	29,03
10 F		4,37	106	12,2	118	10,1	17,3	27,4
11 F		4,42	98	11	109	9,49	/	/
Fluwest 2 (05/95)		7S	11,31	/	28	/	/	17,5
	8S	8,49	114	/	/	/	19,3	/
	9S	5,6	119	17,7	136	14,97	21,8	36,77
	10S	4,54	131	13,4	144	12,96	21	33,96
	11S	5,51	135	11,4	147	15,88	20,4	36,28
	7 F	14,41	/	22	/	/	18,1	/
	8 F	12,83	/	14	/	/	19,8	/
	9 F	5,8	/	5,1	/	/	19,8	/
	10 F	9,4	/	18,6	/	/	20	/
	11 F	10,66	143	5,8	148	31,06	25,7	56,76
	Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	70	9	79	9,29	17,3
8S		7,08	108	19,6	128	17,73	16,1	33,83
9S		3,19	93	13,7	107	6,68	/	/
10S		7,19	88	8,8	97	13,69	21,8	35,49
11S		4,13	83	16,5	99	8,05	21,6	29,65
7 F		8,25	75	36,8	112	18,07	16,3	34,37
8 F		6,43	56	23,9	80	10,1	18,3	28,4
9 F		7,85	94	9,3	103	15,9	20,6	36,5
10 F		6,84	92	22,8	115	15,41	20,8	36,21
11 F		5,68	130	58,1	188	20,97	22,8	43,77
Fluwest 5 (09/95)		7S	6,07	130	13,2	143	17,09	21
	8S	2,1	158	40,4	198	8,18	18,3	26,48
	9S	1,39	94	13,8	108	2,95	22	24,95
	10S	1,41	87	1,3	89	2,45	23	25,45
	11S	1,71	83	10,4	93	3,12	16,3	19,42
	7 F	1,61	80	14,8	95	2,99	19,3	22,29
	8 F	4,16	83	27,6	111	9,04	15,7	24,74
	9 F	1,52	106	2	108	3,22	27,9	31,12
	10 F	2,15	99	4,4	104	4,38	22,4	26,78
	11 F	2,67	93	11,3	104	5,46	21,4	26,86

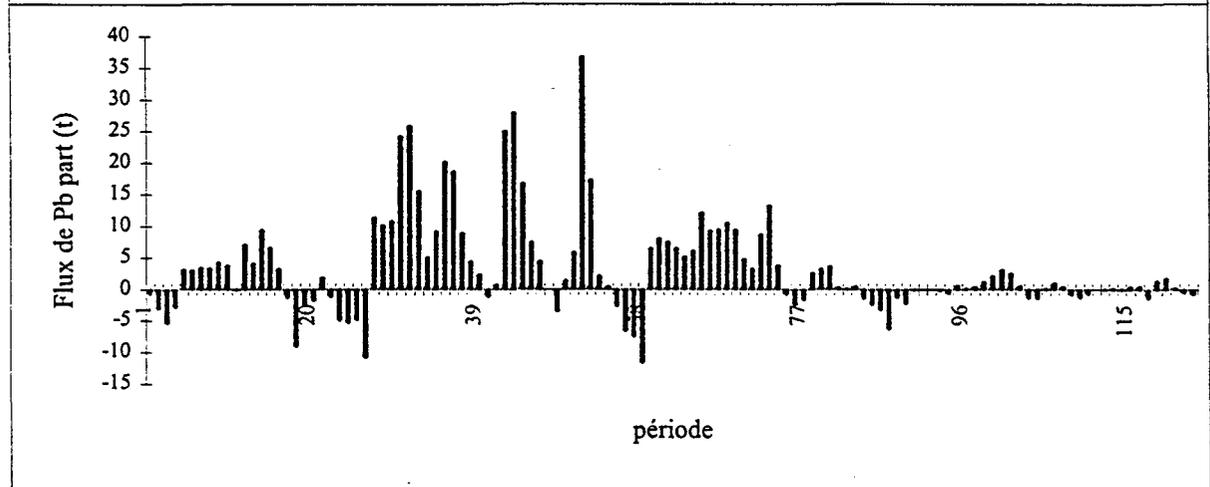
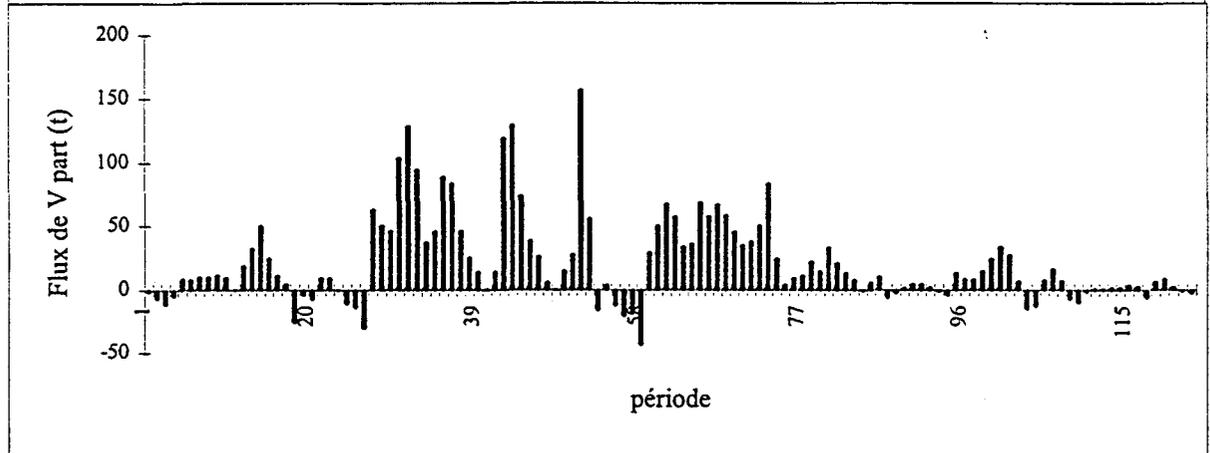
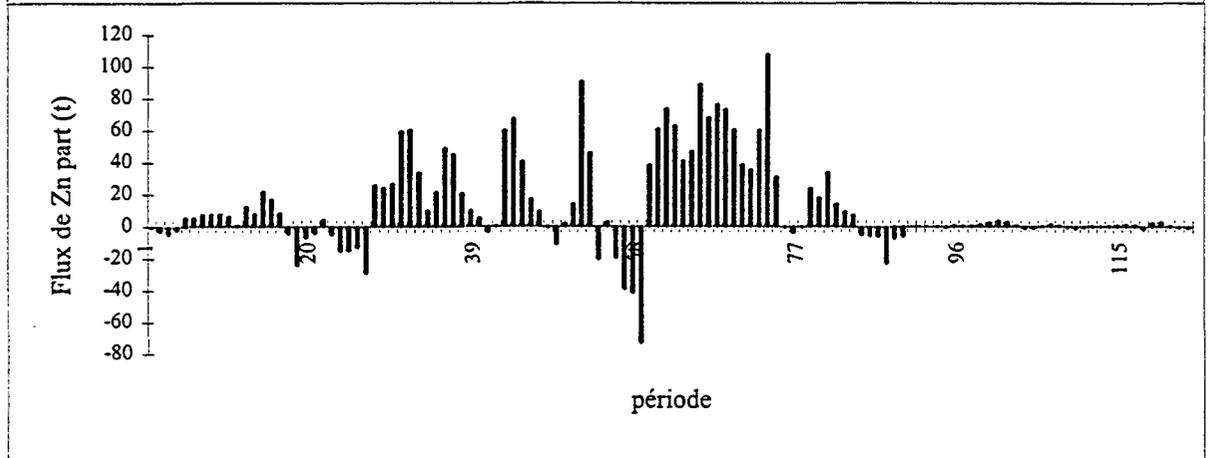
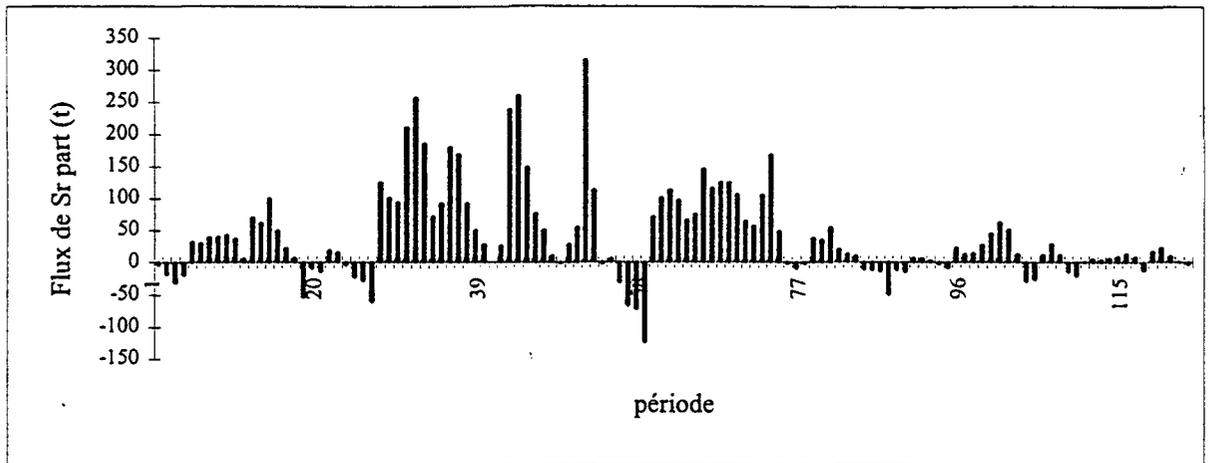
Campagnes	Stations	MES	Zn aap	Zn résiduel	Zn part total	Zn part total	Zn d	Zn total (d+p)
	S=surface F=fond	mg.l ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	µg.g ⁻¹	nmol.l ⁻¹	nmol.l ⁻¹	nmol.l ⁻¹
Gedymac (09/94)	7S	12,14	19,9	46,7	66,6	12,4	8,2	20,6
	8S	9,24	20,2	45,8	66	9,3	5	14,3
	9S	2,66	33,8	20,2	54	2,2	2,9	5,1
	10S	2,36	16,5	26,5	43	1,6	4,6	6,2
	11S	4,54	27,2	36,3	63,5	4,4	4,5	8,9
	7 F	/	/	/	/	/	17,3	/
	8 F	6,14	25	/	/	/	12,6	/
	9 F	5,83	26,4	46,6	73	6,5	11	17,5
	10 F	1,84	49,4	23,1	72,5	2	10,8	12,8
	11 F	3,66	31,5	24,3	55,8	3,1	26	29,1
Dymanche (11/94)	7S	21,43	70,5	63,3	133,8	43,8	6,5	50,3
	8S	15,6	80,7	45,1	125,8	30	6,1	36,1
	9S	2,68	26,9	37,1	64	2,6	4,5	7,1
	10S	3,76	18,9	26,5	45,4	2,6	2,3	4,9
	11S	6,53	17,9	37,1	55	5,5	6,4	11,9
	7 F	15,76	62,9	68,7	131,6	31,7	8,2	39,9
	8 F	14,52	62	68,5	130,5	29	4,7	33,7
	9 F	4,79	39	16,8	55,8	4,1	3	7,1
	10 F	4,37	20,6	25,5	46,1	3,1	6,6	9,7
	11 F	4,42	24,8	33,1	57,9	3,9	11,2	15,1
Fluwest 2 (05/95)	7S	11,31	85,1	60,2	145,3	25,1	8,3	33,4
	8S	8,49	98,7	/	/	/	9,3	/
	9S	5,6	10	20	30	2,6	5,6	8,2
	10S	4,54	19	21	40	/	4	/
	11S	5,51	23	29,9	52,9	4,5	5,4	9,9
	7 F	14,41	81,5	47	128,5	28,3	6,4	34,7
	8 F	12,83	106	34,9	140,9	27,6	5,4	33
	9 F	5,8	12	5,7	17,7	1,6	6,5	8,1
	10 F	9,4	136	8	144	/	3,3	/
	11 F	10,66	108,7	24	132,7	21,6	3,2	24,8
Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	2,2	7,2	9,4	0,9	5,4	6,3
	8S	7,08	11,5	15,8	27,3	3	5	8
	9S	3,19	<0,17	22,9	/	/	2,7	/
	10S	7,19	1,4	13	14,4	1,6	5,5	7,1
	11S	4,13	3,4	14,6	18	1,1	4,8	5,9
	7 F	8,25	4,7	24,5	29,2	3,7	4,6	8,3
	8 F	6,43	<0,11	16	/	/	6,6	/
	9 F	7,85	3,9	4,1	8	1	5,3	6,3
	10 F	6,84	<0,11	3,7	/	/	4,3	/
	11 F	5,68	17,2	41,2	58,4	5,1	2,8	7,9
Fluwest 5 (09/95)	7S	6,07	11,7	5	16,7	1,6	4,9	6,5
	8S	2,1	152,9	21,8	174,7	5,6	5,4	11
	9S	1,39	11,3	29,7	41	0,9	23	23,9
	10S	1,41	24	23,3	47,3	1	6,4	7,4
	11S	1,71	3,3	9,7	13	0,3	2,5	2,8
	7 F	1,61	20	40,6	60,6	1,5	19,5	21
	8 F	4,16	12,5	29,9	42,4	0,17	8,5	8,67
	9 F	1,52	101,5	32,5	134	2,4	3,5	5,9
	10 F	2,15	5,5	16,6	22,1	0,7	5,9	6,6
	11 F	2,67	11,4	13,7	25,1	1	2,4	3,4

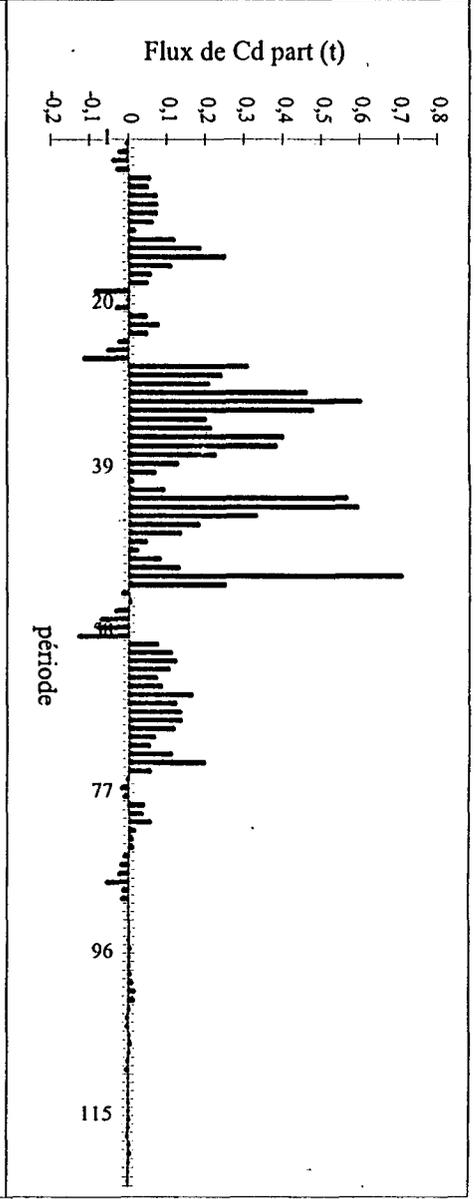
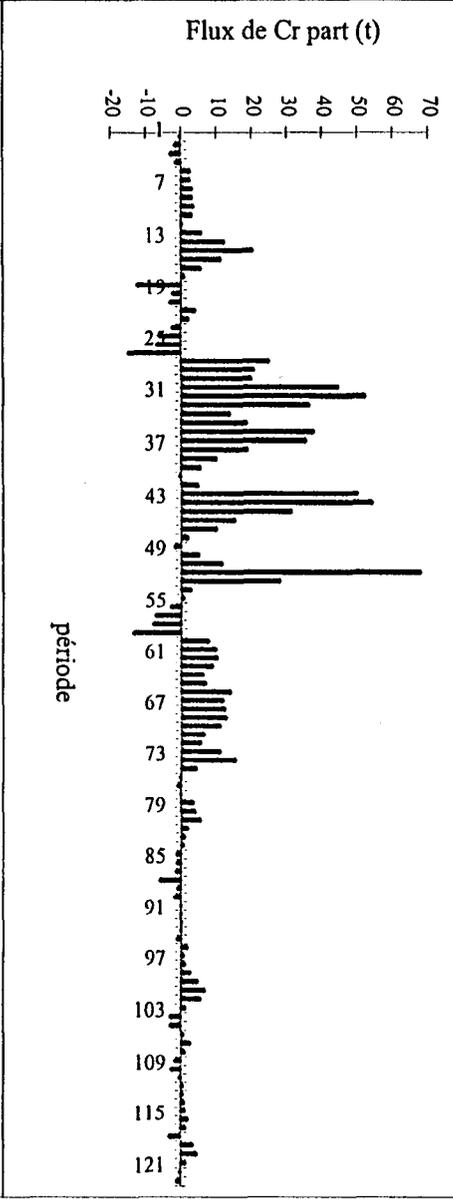
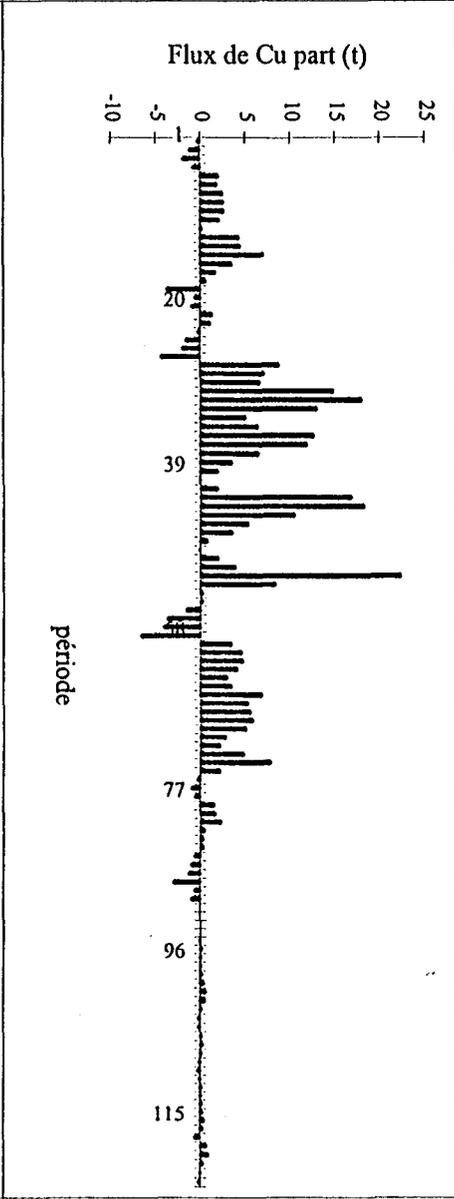
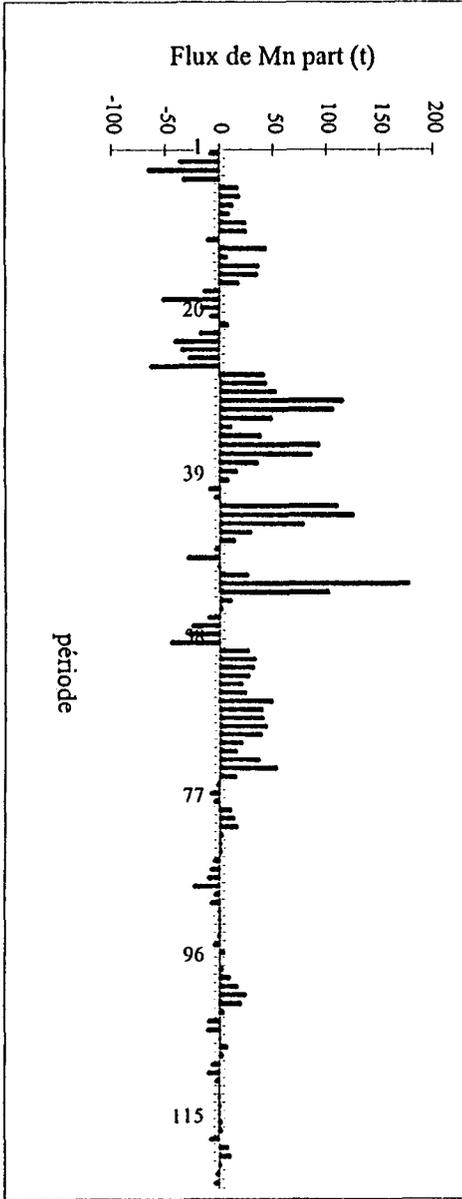
Ce tableau rassemble les valeurs des logarithmes de K_d , relatifs à la phase biodiponible et à la phase totale des particules.

Campagnes	Stations	MES mg.l ⁻¹	LogK _d Cd	Log K _d Cr	logK _d Cu	logK _d Pb	logK _d V	logK _d Zn	logK _d Cd _{aap}	logK _d Cr _{aap}	logK _d Cu _{aap}	logK _d Pb _{aap}	logK _d V _{aap}	logK _d Zn _{aap}	
Gedymac (09/94)	7S	12,14	3,86	5,18	4,97	5,15	5,46	5,09	3,77	3,85	4,33	5,00	5,04	4,57	
	8S	9,24	4,19	5,02	4,81	5,80	4,94	5,31	4,08	3,82	4,17	5,65	4,39	4,79	
	9S	2,66	4,25	4,03	5,22	5,09	4,95	5,45	4,24	2,43	5,01	5,05	4,86	5,25	
	10S	2,36	4,65	5,23	6,40	5,77	4,85	5,16	4,59	3,94	5,95	5,67	4,63	4,74	
	11S	4,54	4,41	5,14	5,24	5,57	/	5,33	4,37	3,08	4,77	5,39	/	4,97	
	7 F	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	8 F	6,14	/	/	/	/	/	/	4,18	/	4,79	5,33	4,85	4,48	
	9 F	5,83	4,07	4,36	5,37	5,62	4,94	5,01	4,01	2,47	4,94	5,42	4,53	4,56	
	10 F	1,84	4,92	3,20	5,35	5,15	4,83	5,01	4,89	2,99	5,29	5,13	4,76	4,84	
	11 F	3,66	4,41	5,31	5,22	5,37	5,36	5,52	4,36	3,92	4,92	5,28	5,27	4,27	
	Moyenne			4,35	4,68	5,32	5,44	5,05	5,24	4,28	3,31	4,91	5,32	4,79	4,72
Dymanche (11/94)	7S	21,43	4,90	5,92	5,27	5,21	4,98	5,50	3,82	4,58	4,98	4,92	4,75	5,22	
	8S	15,6	4,30	5,36	4,60	5,78	4,89	5,50	3,54	4,07	4,23	5,45	4,79	5,31	
	9S	2,68	4,37	5,79	5,43	4,72	5,16	5,34	4,35	4,13	5,19	4,23	5,12	4,96	
	10S	3,76	4,32	5,68	5,61	5,66	5,12	5,48	4,24	4,23	5,51	5,55	5,08	5,10	
	11S	6,53	4,07	5,27	6,65	5,52	5,02	5,12	4,00	4,00	6,48	5,35	4,99	4,63	
	7 F	15,76	3,58	5,74	5,17	5,53	5,02	5,39	3,41	4,41	4,87	5,23	4,83	5,07	
	8 F	14,52	3,43	5,76	4,59	5,53	/	5,63	3,28	4,31	4,16	5,18	/	5,30	
	9 F	4,79	4,77	5,04	5,49	5,32	5,26	5,45	4,75	3,95	5,34	5,21	5,21	5,30	
	10 F	4,37	4,12	5,39	5,02	4,82	5,13	5,03	4,08	4,29	4,83	4,41	5,08	4,68	
	11 F	4,42	4,20	5,25	5,03	5,39	/	4,90	4,16	4,35	4,81	5,29	/	4,53	
	Moyenne			4,21	5,52	5,29	5,35	5,07	5,33	3,96	4,23	5,04	5,08	4,98	5,01
Fluwest 2 (05/95)	7S	11,31	3,69	5,59	4,55	5,52	/	5,43	3,61	4,49	4,28	5,21	5,06	5,20	
	8S	8,49	/	/	/	/	/	/	4,15	4,20	4,17	4,94	5,03	5,21	
	9S	5,6	4,11	5,41	4,86	5,23	5,09	4,91	4,08	4,14	4,67	5,11	5,09	4,44	
	10S	4,54	/	/	/	/	5,13	5,18	4,35	4,04	5,44	5,03	5,11	4,86	
	11S	5,51	4,31	5,25	5,32	5,25	5,15	5,18	4,27	3,94	5,25	5,11	/	4,81	
	7 F	14,41	4,00	5,57	4,41	5,31	/	5,49	3,92	4,26	3,99	5,04	/	5,29	
	8 F	12,83	4,26	5,10	/	5,77	/	5,60	4,22	3,78	/	5,35	/	5,48	
	9 F	5,8	3,91	5,46	4,93	4,32	/	4,62	3,63	4,23	4,78	3,26	/	4,45	
	10 F	9,4	/	/	/	/	/	5,82	3,33	3,05	4,50	4,32	5,04	5,80	
	11 F	10,66	3,87	4,74	4,75	4,83	5,05	5,80	3,76	3,86	4,55	4,63	/	5,72	
	Moyenne			4,02	5,30	4,80	5,18	5,11	5,34	3,93	4,00	4,63	4,80	5,07	5,13
Fluwest 4 (07/95)	7S	5,97	4,11	5,67	3,82	4,59	4,95	4,43	2,10	3,31	3,30	4,48	4,90	3,79	
	8S	7,08	3,61	5,43	4,37	4,92	5,19	4,92	3,53	3,02	3,77	4,71	5,12	4,55	
	9S	3,19	3,47	6,15	4,43	5,14	/	/	2,89	3,89	3,40	4,92	/	/	
	10S	7,19	2,73	5,08	3,88	4,58	4,94	4,60	2,21	3,44	3,88	4,37	4,90	3,59	
	11S	4,13	3,32	6,20	3,98	4,89	4,95	4,76	3,00	3,85	3,95	4,76	4,88	4,03	
	7 F	8,25	3,49	6,07	5,04	5,24	5,13	4,99	3,42	3,46	4,79	5,04	4,96	4,19	
	8 F	6,43	3,03	5,72	3,93	5,01	4,93	/	3,00	3,30	3,14	4,91	4,78	/	
	9 F	7,85	2,99	/	3,77	4,24	4,99	4,36	2,36	3,32	3,22	4,09	4,95	4,05	
	10 F	6,84	2,69	5,79	3,98	4,13	5,04	/	2,30	3,63	3,94	3,95	4,94	/	
	11 F	5,68	3,54	6,49	3,75	5,32	5,21	5,50	3,41	3,85	3,74	4,93	5,05	4,97	
	Moyenne			3,30	5,84	4,10	4,81	5,04	4,79	2,82	3,51	3,71	4,62	4,94	4,17
Fluwest 5 (09/95)	7S	6,07	3,61	4,42	4,13	4,82	5,13	4,72	3,44	3,14	3,95	4,65	5,08	4,56	
	8S	2,1	3,64	5,63	4,44	5,64	5,33	5,69	3,56	3,31	2,86	5,44	5,23	5,64	
	9S	1,39	4,18	5,45	6,20	5,53	4,98	4,44	3,67	3,39	4,94	5,32	4,92	3,88	
	10S	1,41	4,06	5,55	4,62	5,20	4,88	5,05	3,56	3,37	4,02	5,03	4,87	4,76	
	11S	1,71	4,15	5,71	5,19	5,04	5,05	4,90	4,07	3,60	4,05	4,86	5,00	4,31	
	7 F	1,61	4,28	5,52	4,71	5,65	4,99	4,68	3,95	3,52	4,04	5,49	4,91	4,20	
	8 F	4,16	3,61	5,53	4,45	5,33	5,14	4,88	3,26	3,06	4,01	5,15	5,02	4,35	
	9 F	1,52	3,97	5,78	5,16	5,56	4,88	5,77	3,46	3,51	4,93	5,47	4,87	5,65	
	10 F	2,15	4,09	4,98	4,88	5,33	4,96	4,76	3,60	3,22	3,74	5,23	4,94	4,15	
	11 F	2,67	3,79	5,39	4,83	5,47	4,98	5,20	3,25	4,10	4,42	5,40	4,93	4,86	
	Moyenne			3,94	5,40	4,86	5,36	5,03	5,01	3,58	3,42	4,10	5,20	4,98	4,64

Les répartitions temporelles des flux de métaux particuliers sont présentées dans cette annexe.

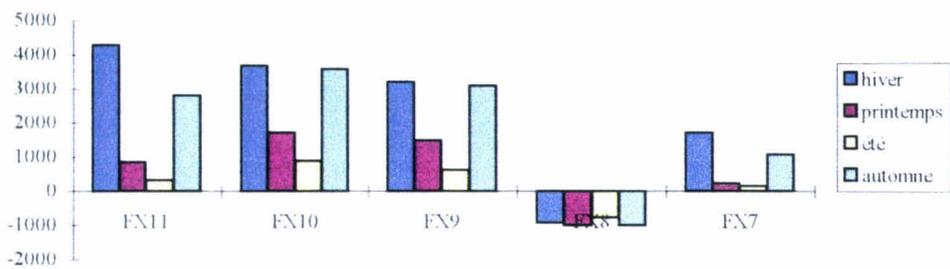




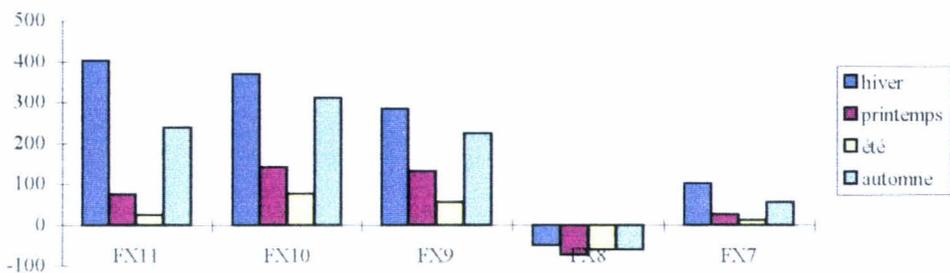


Les répartitions spatio-saisonniers des flux métalliques dissous et particulaires sont représentées ci-après.

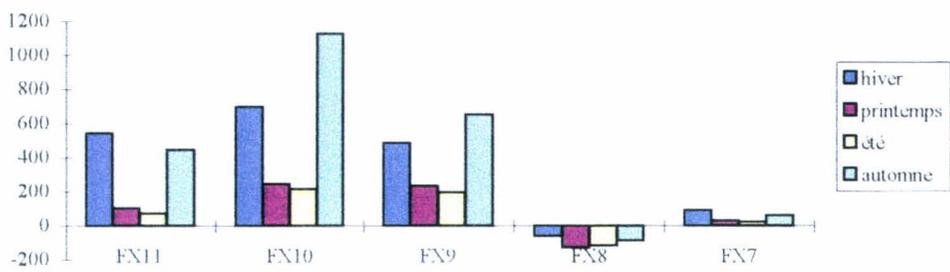
flux V_{part}



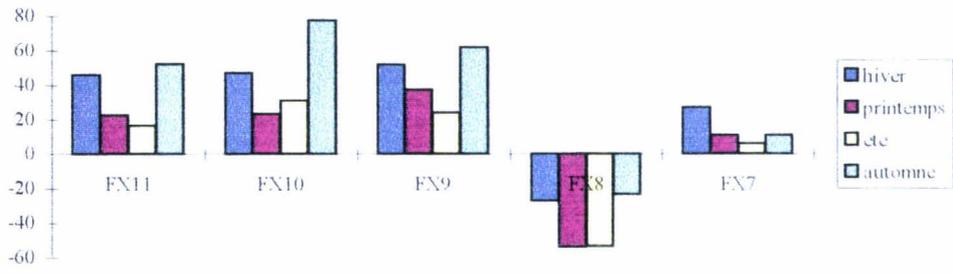
flux V_{vap}



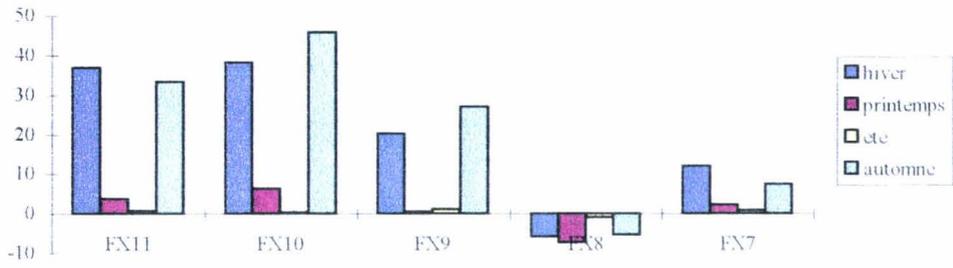
flux $V_{dissous}$



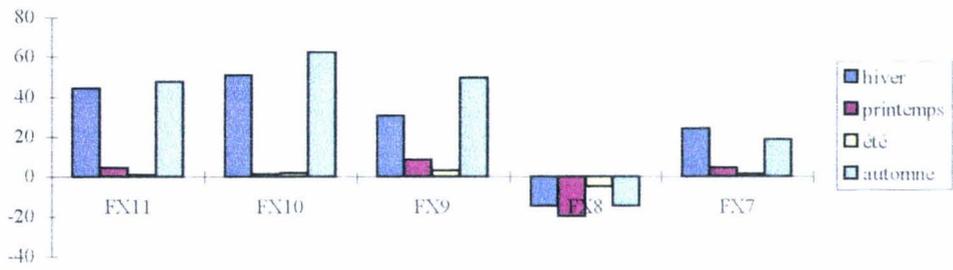
flux Cu_{dissous}



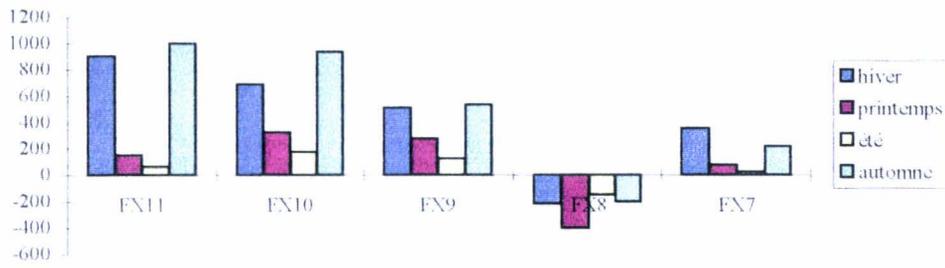
flux Cu_{cup}



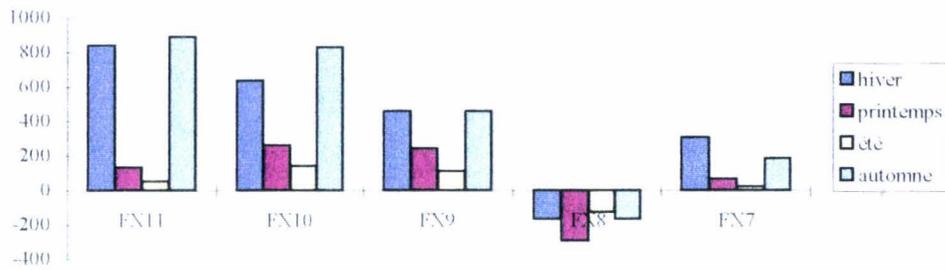
flux Cu_{part}



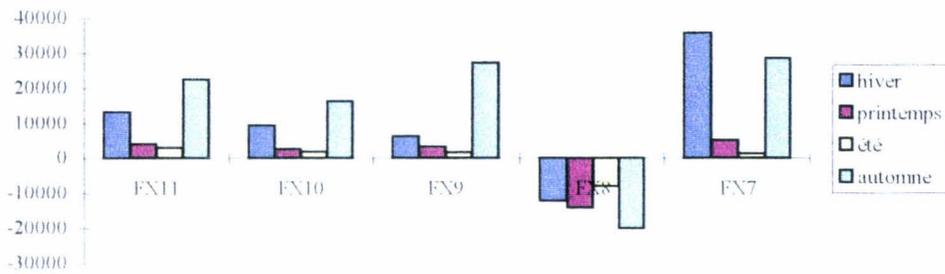
Flux Sr_{part}



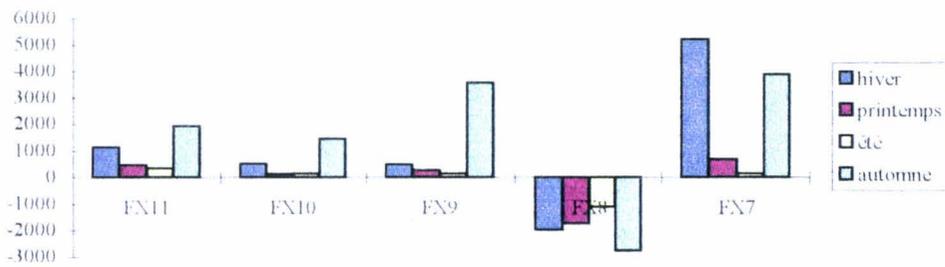
flux Sr_{cap}



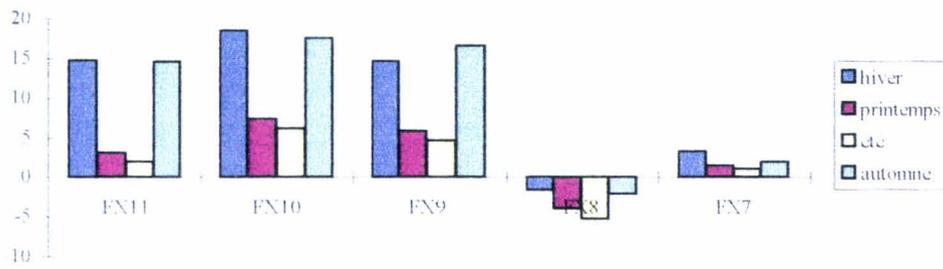
flux Fe_{part}



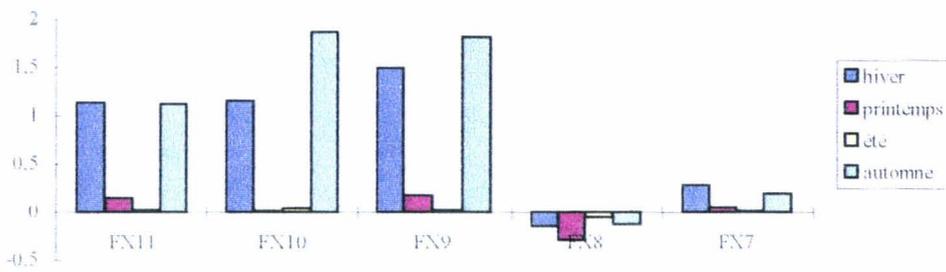
flux Fe_{cap}



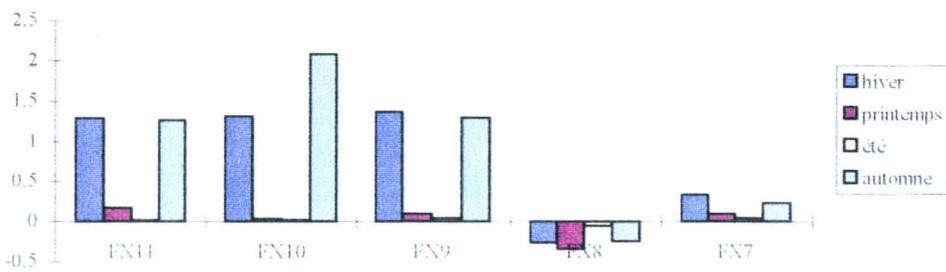
flux $Cd_{dissous}$



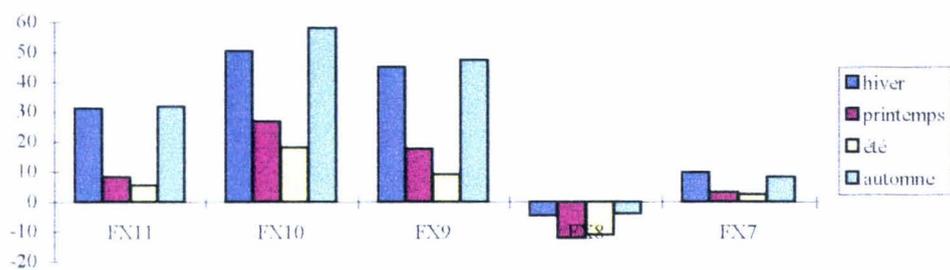
flux Cd_{vap}



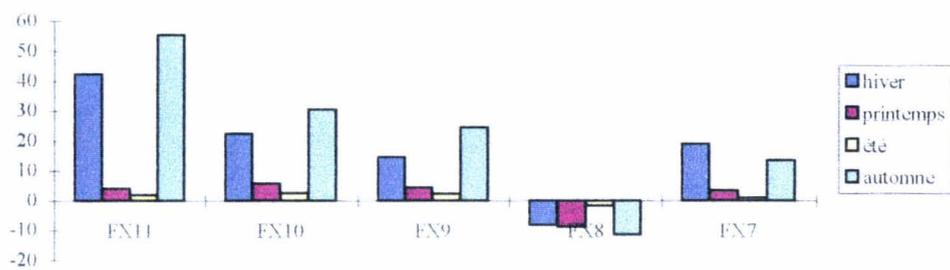
flux Cd_{part}



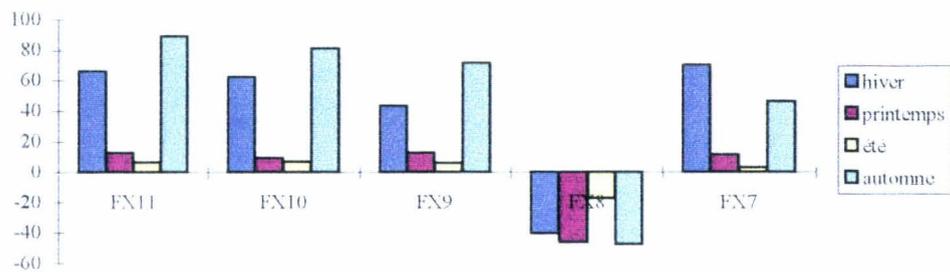
flux Pb_{dissous}



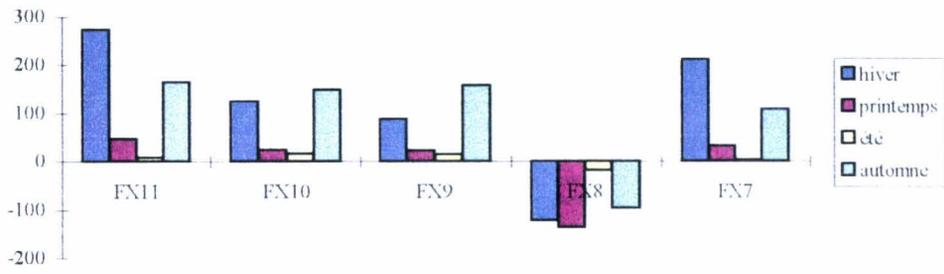
flux Pb_{dep}



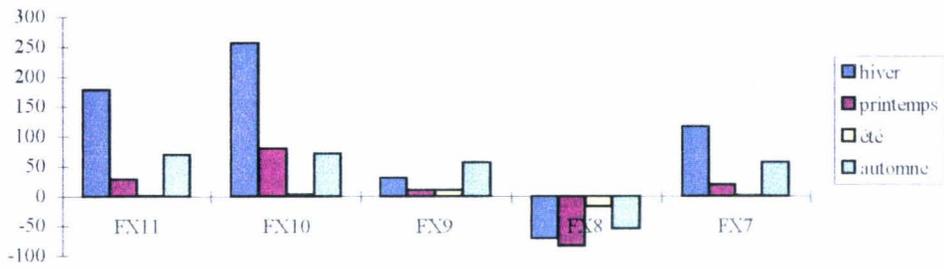
flux Pb_{part}



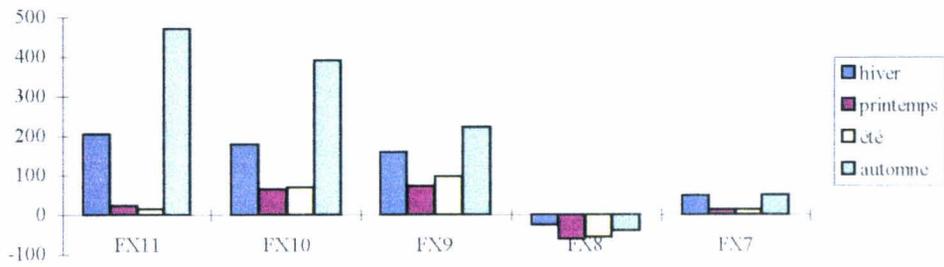
flux Zn_{part}

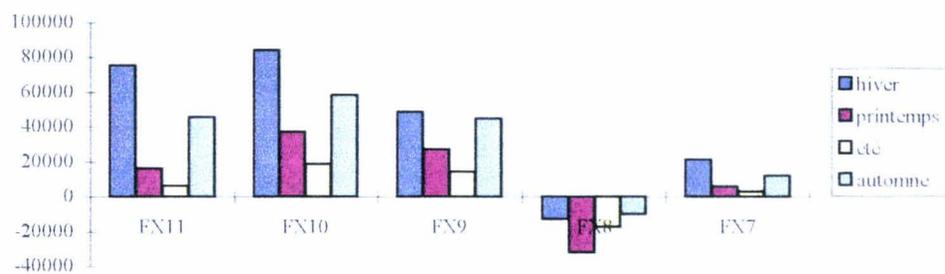
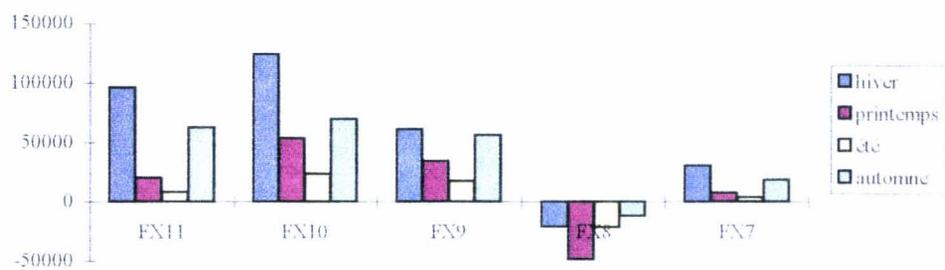
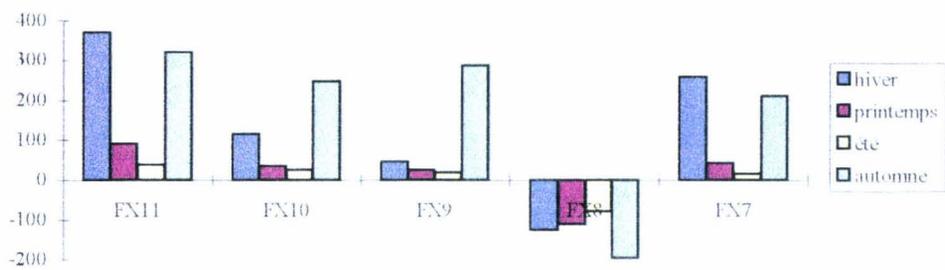


flux Zn_{vap}



flux Zn_{dissous}



flux Mg_{cap}flux Mg_{part}flux Mn_{cap}flux Mn_{part}