

# Distribution spatio-temporelle des éléments Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Ti et V particulaires dans le détroit du Pas-de-Calais

Matière en suspension  
Métaux-traces  
Pas de Calais  
Manganèse  
Eau de mer

Suspended matter  
Trace-metal  
Dover Strait  
Manganese  
Sea water

Christophe DOUEZ <sup>a</sup>, Peter STATHAM <sup>b</sup>, Yves AUGER <sup>a</sup>, Pascale CHOISY <sup>a</sup>,  
Lucie DERAM <sup>a</sup>, Jean-Paul DUPONT <sup>c</sup>, Jean-Claude FISCHER <sup>a</sup>, Emile  
PUSKARIC <sup>d</sup> et Michel WARTEL <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, UA CNRS 1363, Université des  
Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex,  
France.

<sup>b</sup> Department of Oceanography, University of Southampton, Southampton SO9  
5NH, UK.

<sup>c</sup> Laboratoire de Géologie, Université de Rouen, B.P. 118, 76134 Mont-Saint-  
Aignan Cedex, France.

<sup>d</sup> Station Marine de Wimereux, B.P. 80, 62930 Wimereux, France.

## RÉSUMÉ

En vue de disposer d'une banque de données importante pour le calcul du flux  
particulaire transitant en Mer du Nord par le Pas de Calais, un échantillonnage  
systématique (92 prélèvements) dans le temps et dans l'espace a été réalisé. Les  
concentrations moyennes trouvées pour les éléments Al (44,3 mg/g), Fe (27,4  
mg/g) et Ca (110 mg/g) sont comparables aux données bibliographiques, alors  
que celles de Mn (0,585 mg/g), Ti (3,14 mg/g) et V (0,225 mg/g) auraient dou-  
blé. De plus, un gradient de concentration prononcé existe entre les eaux côtières  
et celles du large en raison des effets de l'érosion côtière et des activités anthro-  
piques.

Le suivi de l'évolution des teneurs métalliques montre que les éléments majeurs  
ont des concentrations sensiblement constantes dans la charge particulaire durant  
un cycle de marée. Par contre, celles des métaux lourds (Mn, V, etc.), déjà dépend-  
antes des conditions météorologiques dans les zones côtières, varient notable-  
ment. L'utilisation de modèles hydrodynamiques de simulation de la dispersion  
de contaminants confirment ces observations de terrain.

Enfin l'étude du rapport Fe/Al permet d'individualiser deux campagnes : celle de  
novembre 1990, où les valeurs élevées obtenues semblent liées à la fois à la pré-  
sence d'une phase aluminosilicate peu importante et à celle de diatomées, et la  
campagne de mai 1991, où se conjuguent les effets d'un bloom planctonique,  
d'un apport fluvial côté anglais et ceux de l'érosion côtière.

*Oceanologica Acta*, 1993. 16, 5-6, 565-575.

## ABSTRACT

Spatiotemporal distribution of particulate Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Ti  
and V in the Dover Strait

Within the framework of the European *Fluxmanche* programme, 92 samplings of  
suspended particulate matter were collected during eight cruises through the  
Dover Strait. The mean concentrations obtained for Al (44.3 mg/g), Fe (27.4

mg/g) and Ca (110 mg/g) are comparable to those obtained by Nolting and Eisma in January 1980. However, the concentrations of Mn (0.585 mg/g), Ti (3.14 mg/g) and V (0.225 mg/g) are twice as large. An important gradient of concentration is observed between the coastal and offshore waters, reflecting coastal erosion and human activities.

Detailed examination of the contents of the major elements indicates that these remain practically constant in the particulate matter during a tidal cycle. On the other hand, the concentrations of heavy metals (Mn, V, *etc.*) vary notably and the use of models simulating the dispersion of the contaminants confirms these observations.

The study of the Fe/Al ratio permits a distinction between the two surveys: that carried out in November 1990, where high values are obtained because of the presence of a low-density aluminosilicate phase and of diatoms; and that carried out in May 1991, to which the influence is added of a planktonic bloom, together with a fluvial contribution along the English coast and the effects of coastal erosion along the French coast.

*Oceanologica Acta*, 1993. 16, 5-6, 565-575.

## INTRODUCTION

Le travail entrepris s'inscrit dans le cadre du programme européen *MAST Fluxmanche*. Ce programme doit contribuer à apporter une meilleure connaissance de la dynamique des eaux en Manche orientale et des transferts de matière en phase dissoute et particulaire vers la Mer du Nord par le détroit du Pas de Calais. Les processus de transport et les flux correspondants qui transitent par la Manche, zone à régime macrotidal, sont en effet encore mal connus, et les données bibliographiques restent rares. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au détroit du Pas de Calais : les données existantes relatives à la composition de la matière particulaire dans cette zone sont anciennes (les valeurs des flux particuliers proposées par Eisma et Irion en 1988 s'appuient sur les données d'une campagne faite en 1980). D'autres données relatives aux répartitions spatiales de métaux-traces sont plus récentes (Baeyens *et al.*, 1987; Dehairs et Baeyens, 1989), mais elles ne concernent que des zones voisines, souvent côtières ou estuariennes, à l'hydrodynamisme différent. Il est donc apparu nécessaire d'entreprendre, dans une première étape, une étude qualitative de la phase particulaire détritique (les éléments Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, et V ont été analysés) sur la base d'un échantillonnage systématique dans l'espace et dans le temps:

- dans l'espace, en échantillonnant en différents points du détroit du Pas de Calais afin d'apprécier les gradients de concentration entre les eaux centrales, d'origine atlantique, et celles côtières plus directement influencées par les activités anthropiques ;
- dans le temps, en réalisant plusieurs campagnes de prélèvement pour mettre en évidence d'éventuels effets saisonniers ou une évolution de la qualité de la phase détritique par le suivi du rapport Fe/Al ; d'autre part, un suivi des concentrations au centre du détroit et près des côtes a été réalisé pour évaluer l'importance des phénomènes de marée sur la variabilité des distributions des éléments dans

la phase particulaire .

Une étude plus développée a été effectuée près des côtes françaises, avec le suivi des concentrations du manganèse dans la phase dissoute en raison de rejets industriels locaux importants. Une comparaison, par simulation à l'aide d'un modèle numérique, entre les résultats obtenus et les valeurs calculées a été effectuée.

## MÉTHODOLOGIE

### Sites et campagnes de prélèvement

Nous avons situé (fig.1) les six points d'échantillonnage dans le détroit du Pas de Calais. Huit campagnes ont été réalisées sous forme de radiales en 1990 (les 22-24 septembre, 5 octobre, 8 novembre) et en 1991 (12 janvier, 21 mars, 14 mai, 12-13 juillet, 31 juillet, et 21 novembre). Nous avons donc à notre disposition une série de 92 échantillons (prélèvements effectués 1 m sous la surface et 5 m au dessus du fond) sur lesquels huit paramètres ont été déterminés (matière en suspension, Al, Fe, Mg, Ti, V, Ca et Mn).

### Échantillonnage et analyses

Tous les prélèvements d'eau ont été effectués à l'aide d'un tuyau en Téflon relié à une pompe aspirante à corps Téflon (Asti). L'ensemble du matériel (tuyau, pompe, flacons Nalgène, porte-filtre et filtres Nucléopore) a été décontaminé successivement à l'aide d'acides HNO<sub>3</sub> 10 % et HCl 10 % pendant une semaine, puis rincés abondamment à l'eau Milli-Q avant utilisation. Les filtrations sont effectuées à l'aide d'un porte-filtre Téflon (Sartorius) muni d'une membrane Nucléopore de porosité 0,45 µm monté en ligne avec une pompe Asti. Elles sont réalisées sous hotte à flux laminaire le jour même dès le retour au laboratoire. Les filtrats sont acidifiés par HNO<sub>3</sub> (pH voisin de 1) et stockés dans des

flacons Nalgène protégés dans des sachets en polyéthylène. Les échantillons de matière particulaire sont placés dans une bombe en Téflon et minéralisés par micro-ondes à l'aide d'un mélange d'acides  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HF}$  (proportions en volume : 1/3/5). L'excès d'acide est évaporé et les solutions sont recueillies dans des godets en Téflon. Les acides utilisés ont été purifiés par distillation à sous-ébullition dans un appareil Téflon (Berghof).

Le manganèse particulaire est dosé par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman, le magnésium et le calcium par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, l'aluminium, le fer, le titane et le vanadium par spectrométrie d'émission atomique (ICP/AES). Les techniques analytiques sont testées régulièrement sur des standards (Marine Analytical Chemistry Standards : BCSS-1, MESS-1, PACS-1). La précision des déterminations de chaque concentration est estimée à partir de la reproductibilité des mesures: elle est de 3 % pour Al et V, 4 % pour Fe, Ca, et Mg, 5 % pour Mn et Ti. Sur la totalité du protocole analytique, les blancs sont respectivement de  $50 \pm 16$  ng pour Ti,  $390 \pm 90$  ng pour Fe,  $6,5 \pm 1,5$   $\mu\text{g}$  pour Ca, et conduisent pour les autres éléments à des valeurs inférieures aux détections limites de l'appareillage. Quel que soit l'élément étudié, le rapport signal sur blanc est de l'ordre de 1000.

Le manganèse dissous est dosé directement dans l'eau de mer par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman. L'addition d'un modificateur de matrice (platine) est alors indispensable (Hoenig *et al.*,

1991). La précision est de 6 % pour des teneurs de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  et la détection limite de 0,10  $\mu\text{g/l}$ . Enfin le vanadium dissous est dosé par ICP/AES (Dupont *et al.*, 1991) après une étape de préconcentration sur résine Chélex 100 suivie d'une minéralisation de la résine en milieu acide. La précision est de 3 % pour des teneurs de l'ordre du microgramme par litre et la détection limite de 0,2  $\mu\text{g/l}$ .

### Modélisation hydrodynamique

Le modèle utilisé est un modèle bidimensionnel horizontal effectuant implicitement la moyenne de chaque variable sur la hauteur d'eau. Les courants décrits sont donc des courants moyens. Pour chaque cycle de marée, les champs de courants issus du modèle sont enregistrés toutes les douze minutes en temps réel. Un cycle de marée est décrit par 63 champs de courants. La taille de la maille est de 500 m, les dimensions des matrices 213 x 224. L'emprise géographique est la suivante : latitude  $50^{\circ}09'49''$  Nord et  $51^{\circ}10'02''$  Nord ; longitude  $1^{\circ}09'59''$  Est et  $2^{\circ}40'18''$  Est (Salomon, 1989). Des «loupes» ont été réalisées sur la zone concernée par cette étude.

Pour simuler la diffusion, une méthode alternative à la méthode de résolution de l'équation de diffusion a été choisie: la méthode des traceurs qui peut être implantée sur un matériel informatique de type PC. Le principe de cette méthode est de considérer la masse d'eau comme un ensemble fini de particules fictives. Le rejet est lui-même un groupe de particules fictives. Le mouvement des particules distinctes dans un champ de vitesse est exactement ce qu'est la dispersion en nature. La particule (qui n'a aucune réalité physique) va subir deux vecteurs vitesses : 1) le premier qu'on appelle vecteur advectif, est le vecteur vitesse du courant marin ( $V$ ) ; 2) le second est de nature aléatoire ( $V'$ ). Le déplacement est alors égal à  $(V + V')dt$ ,  $dt$  étant le pas de temps utilisé. On utilise le couplage largeur de bande-loi uniforme qui est le plus répandu dans la littérature et le plus simple à programmer sur un micro-ordinateur. La turbulence est décrite comme la probabilité pour qu'une particule se déplace d'une certaine distance durant un pas de temps. Ainsi, le déplacement aléatoire est choisi à partir d'une distribution statistique. Ce déplacement aléatoire est supposé appartenir à un intervalle  $[-U, U]$  où  $U$  est la largeur de bande. La distribution uniforme  $f(x)$  est définie comme suit:  $f(x) = 1/(2U)$  si  $|x| < U$ ;  $f(x) = 0$  ailleurs. On obtient la largeur de bande  $U$  par la relation:  $U = (6Ddt)^{1/2}$  où  $D$  est le coefficient de diffusion turbulente. Il a été pris égal à  $10 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

### RÉSULTATS

#### Concentrations moyennes des éléments majeurs et des métaux dans les particules

Les évolutions des concentrations moyennes particulières des éléments Fe, Al, Ti, V, Mn et Ca en surface et en profondeur sont représentées en fonction des points de prélè-

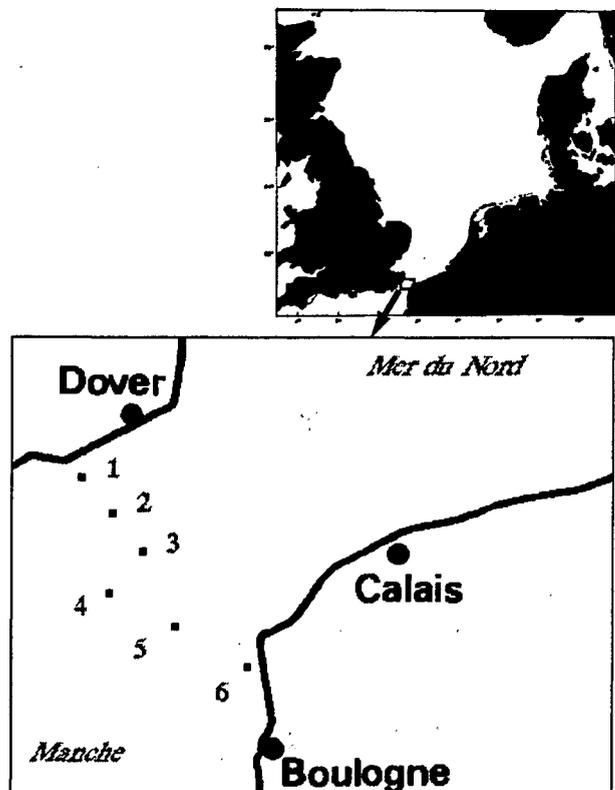


Figure 1

Sites de prélèvements.

Sampling stations.

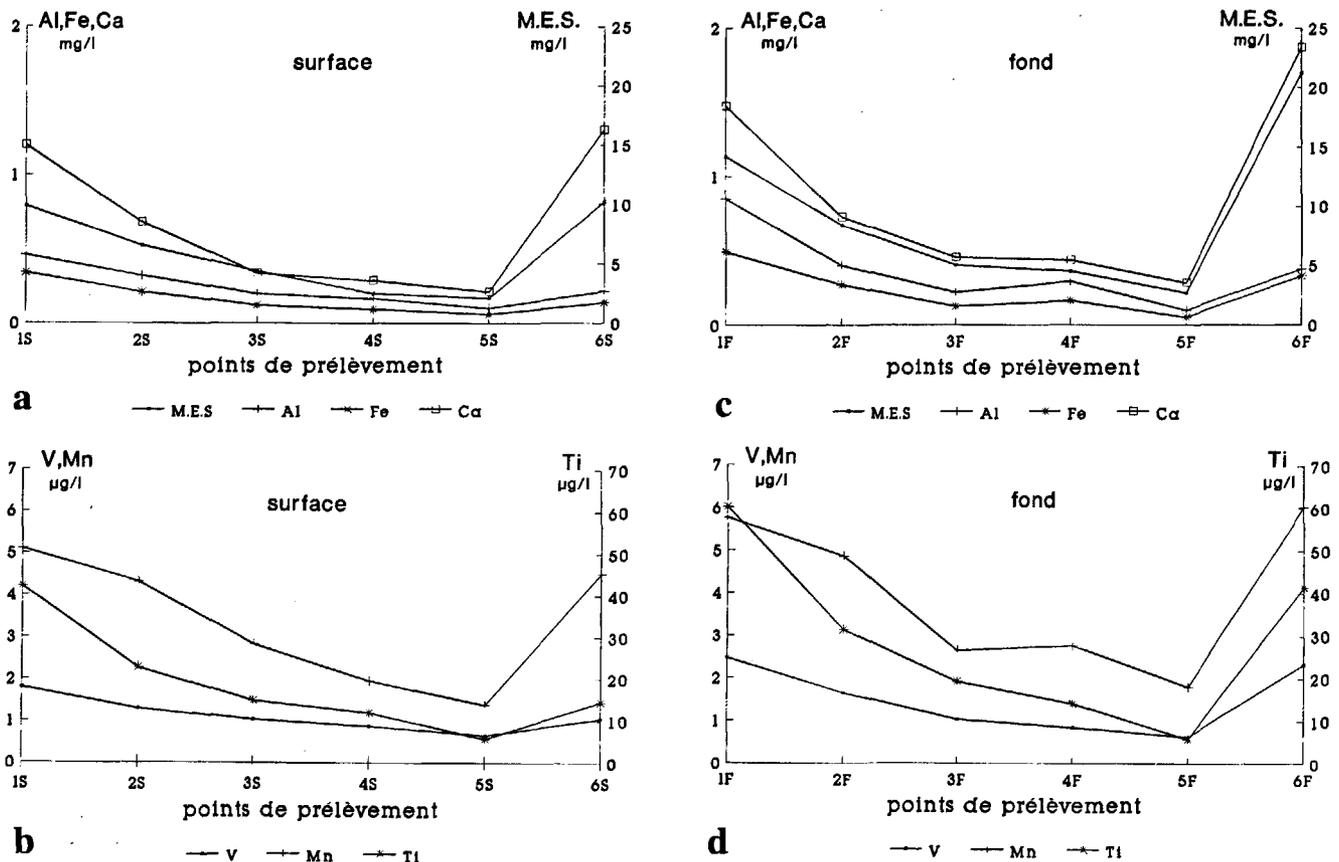


Figure 2

Évolution des concentrations en Al (mg/l), Fe (mg/l), Ca (mg/l), Mn (µg/l), Ti (µg/l) et V (µg/l) dans la phase particulaire des eaux de surface et du fond en fonction des points de prélèvement.

*Evolution of mean concentrations of particulate Al (mg/l), Fe (mg/l), Ca (mg/l), Mn (µg/l), Ti (µg/l), and V (µg/l) in surface and bottom waters versus sampling stations.*

vement, toutes campagnes confondues (fig. 2). Les profils présentent entre eux une grande similitude, avec un minimum au point 5, qui apparaît ainsi être le site d'échantillonnage le plus représentatif des eaux océaniques. C'est d'ailleurs l'endroit où la hauteur des eaux est maximum (environ 50 m), et donc celui où la vitesse des eaux est la plus grande. Ces profils sont cohérents avec celui de la matière en suspension (M.E.S.). Les valeurs moyennes de M.E.S. sont voisines de celles données par Van Alfen [1990 (3,4 à 10,6 mg/l)] et par Eisma et Kalf [1979 (0,9 à 11 mg/l)]. Les teneurs des éléments étudiés sont très voisines entre la surface et le fond au point 5, ce qui indique une bonne homogénéité de la colonne d'eau centrale. Près des côtes, les teneurs en éléments métalliques sont supérieures au fond, notamment au point 6 (facteur 2).

L'évolution des concentrations entre le large (point 5) et les côtes (points 1 et 6) montre des gradients identiques pour le fer, l'aluminium, le vanadium et le titane, plus marqués côté anglais (point 1) que français (point 6). Cette évolution différente pourrait être attribuée à la pré-

sence importante de silts qui caractérisent en partie les matières en suspension des eaux côtières anglaises (Shimwell *et al.*, 1991). A l'opposé, le gradient de concentration en calcium et manganèse entre le point 5 et la côte française est plus prononcé. Or dans cette partie du détroit, des études antérieures du gradient hydrobiologique côte-large (Brylinski *et al.*, 1991) ont montré l'existence d'une masse d'eau côtière dont l'individualité (dessalure, turbidité, richesse en phytoplancton) est sans cesse entretenue par des apports telluriques qui s'échelonnent depuis la baie de Seine. L'existence d'une zone frontale (plus ou moins prononcée suivant les conditions hydrologiques) avec les eaux océaniques, freine la dispersion de ces apports vers le large. Dans ces conditions, il est clair que le gradient de concentration important observé pour le calcium témoigne d'une érosion côtière prononcée en pays de Caux qui fournit un matériel fin, riche en coccolites de la craie et qui est transporté par ce «fleuve côtier» jusqu'au point 6. L'étude des concentrations moyennes en calcium et en aluminium suivant les sites

Tableau 1

Teneurs moyennes en Al et Ca trouvées aux sites de prélèvement 1, 5 et 6.

*Mean concentrations of Al and Ca measured at the sampling sites 1, 5 and 6.*

	ALUMINIUM			CALCIUM		
	point 1	point 5	point 6	point 1	point 5	point 6
surface	4,50%	4,80%	2,40%	9,50%	10,20%	16,70%
fond	5,30%	3,70%	2,20%	8,40%	10,20%	16,10%

d'échantillonnage confirme la particularité de ce site, plus riche en calcium et appauvri en aluminium (tab. 1). En associant Al à la présence d'alumino-silicates (Sackett et Arrhenius, 1962), la phase carbonatée et les alumino-silicates rendent compte respectivement de 23 et de 47 % de la M.E.S. au point 1, de 26 et 42 % au point 5 alors que ces pourcentages s'inversent près des côtes françaises (41 et 23 %).

Le tableau 2 précise les concentrations moyennes trouvées pour les éléments étudiés dans la matière particulaire. Les écarts-types des valeurs obtenues en moyennant les résultats par site (toutes campagnes confondues) ou par campagne (tous sites confondus), ne montrent pas de différence significative au seuil de 5 %. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Nolting et Eisma (1988) après une campagne effectuée en janvier 1980 en Manche orientale (dix-sept échantillons recueillis) :

- pour les éléments majeurs, les résultats sont très proches : Nolting signale pour Al et Fe des valeurs voisines de 3 % dans le détroit du Pas de Calais (pouvant atteindre 4,6 % pour Fe), des concentrations élevées pour Ca (supérieures à 10 %) et voisines de 1 % pour Mg ;

- pour Mn, Ti, V, nos valeurs apparaissent plus élevées (jusqu'à un facteur 2). Elles sont probablement plus représentatives de la zone étudiée ici : d'une part, elles concernent un nombre plus grand d'échantillons (92) ; d'autre part, elles intègrent des concentrations élevées trouvées notamment au point 6 proche des sources anthropiques de ces métaux. Ces valeurs fortes sont tributaires, comme nous le verrons plus loin, des conditions météorologiques et de l'hydrodynamisme, et ont pu échapper à un échantillonnage plus discret. La matrice de corrélation (tab. 3) met en évidence de nombreuses corrélations (significatives au seuil de 99 %) entre les concentrations des métaux dans la phase particulaire, celle entre Fe et Ti étant particulièrement remarquable. Par contre Ca et Mg, bien corrélés entre eux, se distinguent des autres éléments, différence que l'étude du tableau 1 avait déjà mise en évidence entre Ca et Al.

En résumé, l'étude des concentrations moyennes particulières des éléments étudiés montre donc que les points 1 et 6 se distinguent des autres par des teneurs plus élevées, notamment en raison des effets de l'érosion côtière et des

Tableau 2

Concentrations moyennes des éléments dans la phase particulaire (92 prélèvements).

*Mean and standard deviation of concentrations of elements in particulate matter (92 samplings).*

		Moyenne	écart-type en fonction des campagnes	écart-type en fonction des sites
Al	surface	4,53%	1,02%	0,73%
	fond	4,34%	0,73%	0,66%
Fe	surface	2,77%	0,42%	0,38%
	fond	2,71%	0,52%	0,54%
Ca	surface	11,3%	2,6%	2,0%
	fond	10,8%	3,8%	2,7%
Mg	surface	1,20%	0,24%	0,17%
	fond	1,10%	0,33%	0,24%
Mn	surface	620 ppm	120 ppm	90 ppm
	fond	550 ppm	110 ppm	90 ppm
Ti	surface	3060 ppm	430 ppm	480 ppm
	fond	3220 ppm	670 ppm	690 ppm
V	surface	240 ppm	30 ppm	30 ppm
	fond	210 ppm	40 ppm	40 ppm

activités anthropiques. Compte tenu de la répercussion que pourraient avoir ces teneurs localement élevées sur un bilan global du transfert particulaire à travers l'ensemble du détroit du Pas de Calais, nous avons voulu voir si ces valeurs dépendaient, dans cette mer à régime macrotidal, de l'instant de prélèvement dans le cycle de marée.

### Évolution des teneurs en éléments métalliques pendant un cycle de marée

Nous avons donc effectué une série de prélèvements aux points 1 et 6 au cours d'un cycle de marée en juillet 1991, et l'avons comparée à une campagne équivalente réalisée au point 4. Le manganèse (particulaire et dissous) a été plus particulièrement étudié. Le choix de ce dernier a été fait en raison essentiellement de la présence, sur les côtes françaises, de la source potentielle importante que représente la Société de Ferromanganèse Paris Outreau (usine SFPO : 10 % de la production mondiale de ferromanganèses) implantée dans le site portuaire de Boulogne-sur-Mer.

	Mn	Ca	Mg	Fe	Al	V	Ti
Mn	1,000						
Ca	0,281	1,000					
Mg	0,479*	0,651*	1,000				
Fe	0,406*	0,210	0,582*	1,000			
Al	0,479*	0,183	0,151	0,673*	1,000		
V	0,457*	0,103	0,247	0,467*	0,477*	1,000	
Ti	0,362*	0,192	0,521*	0,951*	0,631*	0,460*	1,000

Tableau 3

Matrice de corrélation totale entre les concentrations des éléments dans la phase particulaire (\* : corrélation significative au seuil de 99 %).

*Matrix of total correlation between the concentrations of the elements in particulate matter (\*: significance level 99 %).*

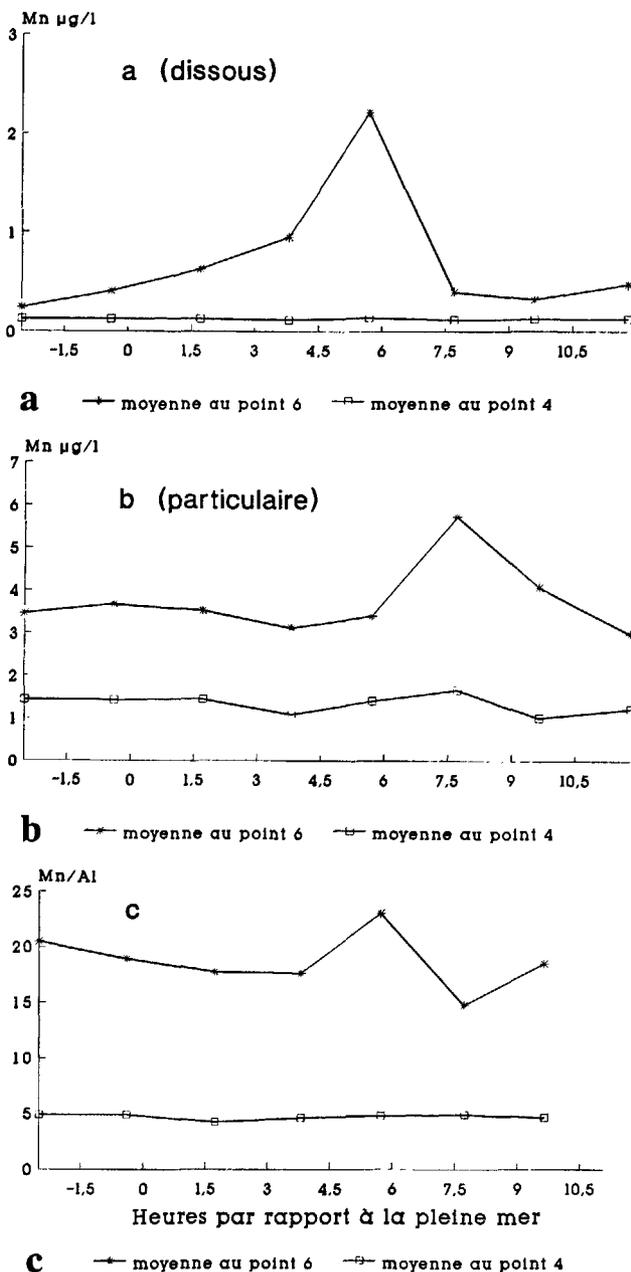


Figure 3

Évolution des concentrations en manganèse dans la phase dissoute (a) et particulaire (b) et évolution du rapport Mn/Al (c) au cours d'un cycle de marée aux points 4 et 6.

*Evolution of dissolved (a) and particulate (b) manganese as well as the Mn/Al ratio (c) during a tidal cycle at stations 4 and 6.*

#### *Les teneurs en manganèse dissous et présent dans les particules en suspension*

Les concentrations en manganèse dissous sont quasi-constantes au point 4 ( $0,12 \pm 0,01 \mu\text{g/l}$ ) et varient plus sensiblement au point 1 ( $0,31 \pm 0,06 \mu\text{g/l}$ ). Au point 6, et à la différence des autres points, on note un maximum de concentration très marqué environ 5,7 heures après la pleine mer [donc en période de jusant (fig. 3 a)]. De plus, la teneur moyenne ( $0,71 \pm 0,64 \mu\text{g/l}$ ) est nettement plus forte au point 6. Un maximum est également observé pour les teneurs en manganèse des particules en suspension prélevées au même moment que les eaux (fig. 3 b). Ce maxi-

um se situe à un autre instant de la marée (7,8 heures après la pleine mer), instant où la teneur en M.E.S. est également plus importante. Cependant, en utilisant l'aluminium comme élément normalisateur, on observe que l'enrichissement maximum des particules en manganèse (reflété par le rapport Mn/Al) est observé à l'instant même où apparaît la concentration maximum en manganèse dissoute (fig. 3 c). Comme la quasi constance des rapports Fe/Al et Ca/Al, en fond comme en surface, nous assure que la constitution des particules varie peu au cours d'un cycle de marée, l'enrichissement des particules en Mn au point 6 apparaît donc comme un phénomène local caractéristique lié à l'activité anthropique du port de Boulogne. Cet enrichissement s'explique à partir des concentrations élevées de manganèse dans les effluents de l'usine de ferromanganèse (environ 5 fois plus de Mn que de Fe) ; l'enrichissement correspondant en fer ne peut pas être observé au vu de la teneur « naturelle » importante de cet élément dans la phase particulaire.

Afin de comprendre l'existence de ce maximum au point 6 à cet instant précis du cycle de la marée, une simulation de l'impact des eaux portuaires sur l'environnement marin proche a été entreprise.

#### *Étude du déplacement des masses d'eau au point 6 par simulation*

La simulation de l'impact sur l'environnement littoral a été effectuée dans les conditions hydrodynamiques du jour du prélèvement : vives-eaux et vent très faible. Nous avons supposé, dans un premier temps, un comportement conservatif pour le manganèse et imposé une sortie de contaminant uniquement pendant les périodes de vidange du port. La simulation a été poursuivie sur un nombre suffisamment important de cycles de marée afin de tendre vers un état « quasi-stationnaire ». Plus de 5000 « particules fictives », celles-ci représentent en fait des masses d'eau marquées par le contaminant, ont ainsi été lâchées à la sortie du port. Cette simulation révèle que le panache, provenant du port, s'éloigne vers la Mer du Nord en restant plaqué sur la côte en période de flot (fig. 4), et revient en Manche lors du jusant avec une intrusion moindre mais en s'élargissant (fig. 5). Dans les conditions hydrodynamiques de la simulation, la résultante du déplacement global du panache est dirigée vers la Mer du Nord. Le point 6 a été positionné selon ses coordonnées géographiques exactes. La contamination à ce point de prélèvement est déterminée par comptage des particules sur une surface de  $2,25 \text{ km}^2$  (centrée sur le point 6) et en tenant compte de la hauteur d'eau (bathymétrie et marnage). Elle est trouvée maximum en jusant à pleine mer + 6 h 30 mn avec des concentrations supérieures aux teneurs réelles de 5 à 300 %. La concordance entre simulation et mesures *in situ* peut être grandement améliorée en considérant que le manganèse dissous n'est pas, comme la plupart des métaux, totalement conservatif. Il peut, comme des travaux l'ont déjà montré (Bender *et al.*, 1977 ; Martin et Knauer, 1983 ; Wartel *et al.*, 1990 et 1991), participer à des réactions d'échange avec le matériel particulaire. Nous avons donc apporté une correction en tenant compte de l'« âge » des particules fictives et en intro-

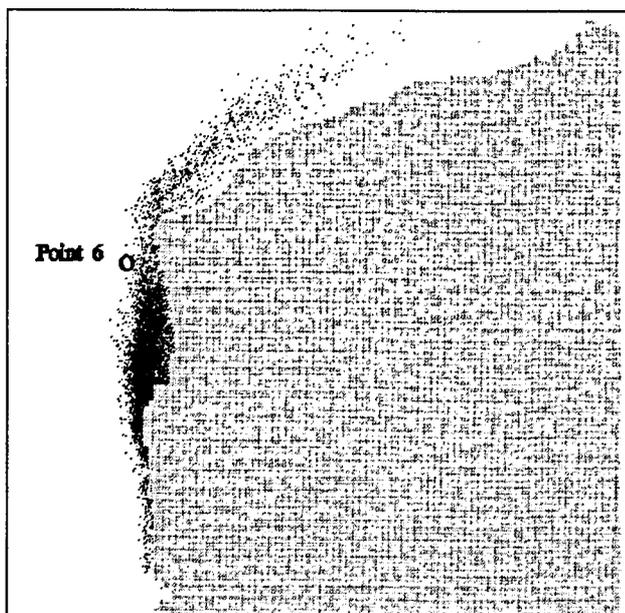


Figure 4

Simulation du déplacement des particules en période de flot.

*Simulation of particle movement during flood tide.*

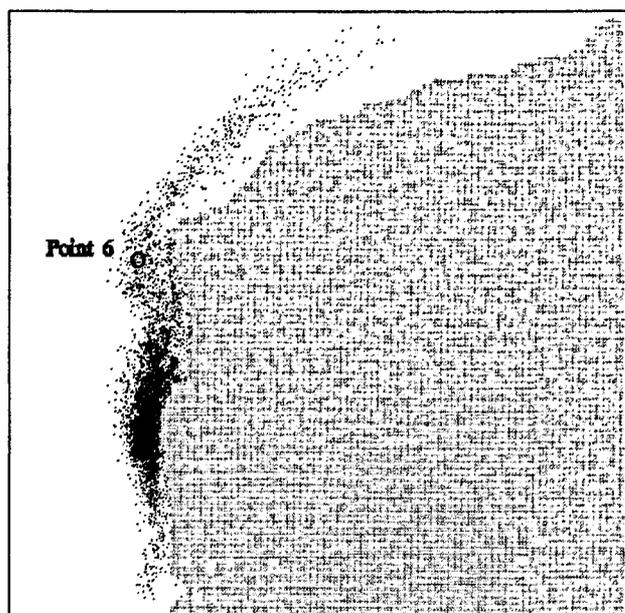


Figure 5

Simulation du déplacement des particules en période de jusant.

*Simulation of particle movement during ebb tide.*

Figure 6  
 Comparaison entre les concentrations de manganèse mesurées dans la phase dissoute et celles trouvées par simulation.  
*Comparison between the measured and simulated concentrations of dissolved manganese.*

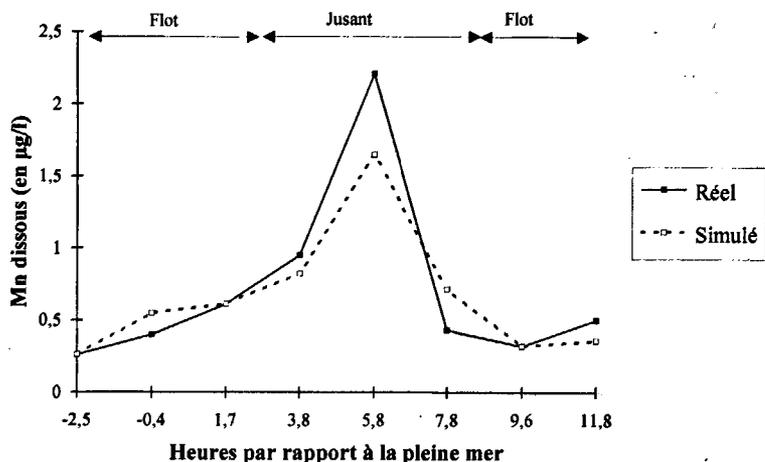
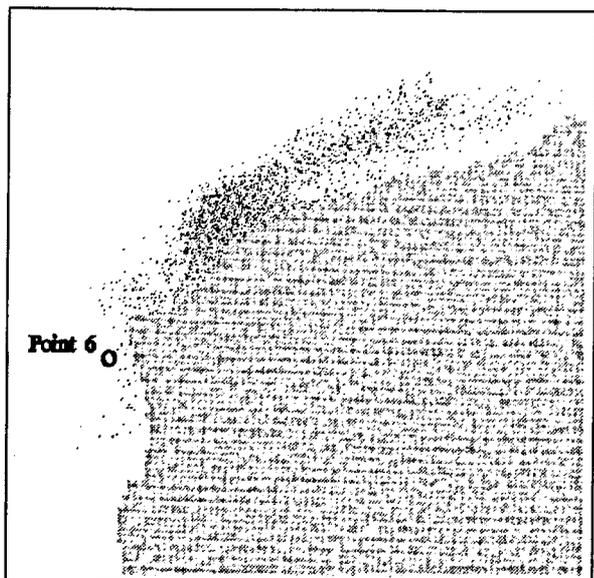


Figure 7

Simulation du rejet d'une usine de dioxyde de titane près de Calais.

*Simulation of a titanium dioxide factory discharge located near Calais.*



duisant une décroissance exponentielle de la concentration des particules (Douez, 1993). La simulation ainsi obtenue est en très bon accord avec les résultats de la campagne de prélèvement, le maximum relevé sur le site n'étant pas obligatoirement la plus forte concentration transitant par le point 6. Nous avons reporté (fig. 6) les concentrations effectivement observées le jour de la campagne et les concentrations prévues par le modèle aux heures exactes des prélèvements en prenant comme référence la teneur trouvée sur le terrain au point 6 à pleine mer + 1,7 heure (particules fictives les «plus jeunes»).

Les teneurs mesurées sont donc très dépendantes de l'instant du prélèvement à l'intérieur d'un cycle de marée. De plus, un point de prélèvement tel que le point 6 peut être influencé par des eaux provenant de la Mer du Nord dans certaines conditions météorologiques. Ainsi, lors de la campagne de novembre 1991, les dosages du vanadium dissous donnent des valeurs élevées : alors que la teneur moyenne en vanadium dissous dans les eaux de la Manche et de la Mer du Nord reste généralement comprise entre

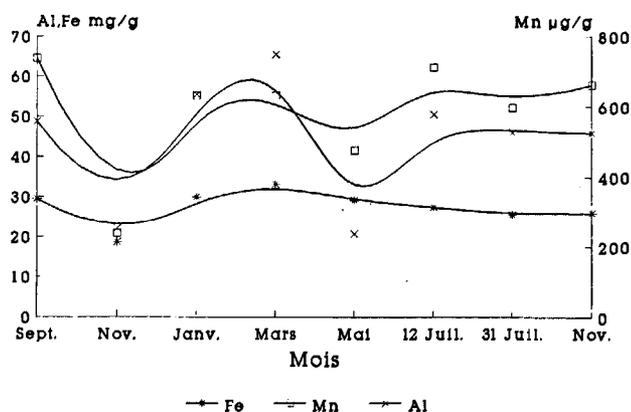


Figure 8 a

Évolution des concentrations de Al (mg/g), Fe (mg/g) et Mn (µg/g) dans la M.E.S. (moyenne effectuée entre les valeurs de surface et de fond) suivant les campagnes (les données ont été lissées).

*Evolution of Al (mg/g), Fe (mg/g) and Mn (µg/g) concentrations in SPM (mean between surface and bottom data) versus the different cruises (data have been smoothed).*

0,5 et 1,5 µg/l (Dupont, 1990), la concentration mesurée le 21 novembre 1991 a été de 2,86 µg/l en fond et de 2,39 µg/l en surface. Ces valeurs élevées peuvent s'expliquer par le retour en Manche d'eaux ayant transité au large de Calais près des émissaires d'une usine qui rejette du vanadium en quantité relativement importante. Cette hypothèse est confirmée par modélisation du déplacement des masses d'eau. La figure 7 représente la simulation d'un rejet de l'usine, simulation conduite en tenant compte des conditions hydrodynamiques et météorologiques des jours qui ont précédé celui du prélèvement (seize cycles de marée en vives-eaux sans vent et quatre cycles en vives-eaux avec vent de nord-est de vitesse 25 noeuds). Dans de telles conditions, nous constatons que le point 6 est sous l'influence des rejets effectués au large de Calais, ce qui est en accord avec les «flux négatifs»

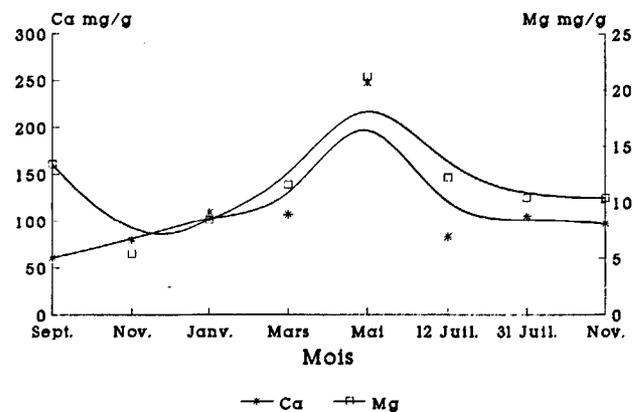


Figure 8 b

Évolution des concentrations de Ca (mg/g) et de Mg (mg/g) dans la M.E.S. (moyenne effectuée entre les valeurs de surface et de fond) suivant les campagnes (les données ont été lissées).

*Evolution of Ca (mg/g) and Mg (mg/g) concentrations in S.P.M. (mean between surface and bottom data) versus the different cruises (data have been smoothed).*

«flux négatifs» (les eaux de la Mer du Nord se déversent dans la Manche) calculés par Salomon *et al.* (1993).

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

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

Tableau 4

Valeurs du rapport Fe/Al pour l'ensemble des campagnes.

*Fe/Al ratios for all surveys.*

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

activités industrielles, et étudié plus particulièrement le rapport Fe/Al pour rechercher un éventuel effet saisonnier.

### Étude du rapport Fe/Al durant les campagnes de prélèvement

Pour la plupart des campagnes, la valeur du rapport massique Fe/Al se situe entre 0,50 et 0,69 (tab. 4). Ceci est en accord avec les données bibliographiques généralement comprises entre 0,41 et 0,68 (Bowen, 1979 ; Taylor, 1964 ; Losno, 1989 ; Quénel, 1991) ou entre 0,4 et 1,3 pour des particules prélevées dans le bassin sud de la Mer du Nord (Dehairs et Baeyens, 1989). Les campagnes de janvier, mars, juillet et novembre 1991, réalisées par mer calme ou peu agitée, se caractérisent par des rapports Fe/Al plus faibles, sensiblement constants entre surface et fond. En effet, la décantation des particules, plus efficace en période de calme hydrodynamique, conduit à un «tri» granulométrique et densimétrique de la M.E.S. Celle-ci se trouve alors enrichie en une fraction fine où dominent les aluminosilicates et en flocons organo-minéraux dans la fraction silteuse. Parmi ces campagnes, la phase aluminosilicate apparaît plus abondante les mois d'hiver (janvier et mars), les teneurs en fer et en aluminium dans la phase particulaire étant plus élevées et le rapport Fe/Al plus faible.

A l'opposé, deux campagnes se distinguent par des teneurs en fer et en aluminium dans la M.E.S. plus faibles (fig. 8), et par un rapport Fe/Al plus élevé (fig. 9) :

- celle de novembre 1990, avec un rapport moyen de 1,2 en surface et 0,8 en fond. Ce rapport est plus élevé près des côtes et son évolution suit celle des gradients côte-large déjà décrite ;
- celle de mai 1991, où le rapport varie de façon plus aléatoire, les valeurs moyennes étant 1,7 en surface et 1,4 en fond.

Pour ces campagnes, les mesures de pigments photosynthétiques et les observations au microscope électronique à balayage (M.E.B.) du matériel particulaire, permettent d'affirmer qu'elles font suite à un bloom phytoplanctonique de diatomées (Dupont *et al.*, 1993). La diminution des teneurs en fer et en aluminium de la phase particulaire pourrait donc être attribuée au floc de matière organique particulaire dérivant du bloom (Hunt, 1983 ; Wangersky *et al.*, 1989). Cependant cette diminution de la contribution de la

phase argileuse à la M.E.S. n'explique pas l'accroissement du rapport Fe/Al. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- l'agitation importante de la mer observée avant ces campagnes aurait facilité le «lavage» du sédiment : les formes hydrosolubles qui ont pris naissance dans les dépôts sont alors libérées et conduisent à des re-précipitations d'oxyhydroxydes ferriques en milieu oxygéné. Des microanalyses réalisées au M.E.B. par Dupont *et al.* (1993) révèlent d'ailleurs l'existence de particules non silicatées, riches en fer (et excluent la présence d'autres minéraux également riches en fer, telle la glauconie, qui auraient pu provenir de l'érosion littorale) ;

- à ce processus pourrait être associé un mécanisme complémentaire d'enrichissement en fer des diatomées (Strickland, 1965). Le rapport Fe/Al est supérieur dans ces diatomées à celui des argiles (Windom *et al.*, 1989). Ceci entraînerait un accroissement du rapport Fe/Al dans la matière particulaire d'autant plus important que la quantité de M.E.S., et donc de phase argileuse, est faible, ce qui est le cas de la campagne de novembre 1990.

Pour la campagne de mai 1991, cette dernière hypothèse pourrait suffire à expliquer la valeur élevée du rapport Fe/Al dans la phase particulaire recueillie au point 5 où le bloom a un effet particulièrement marqué (l'augmentation de magnésium lié au bloom phytoplanctonique se traduit en effet au point 5 par un rapport Mg/Ca six fois supérieur à celui trouvé pour la phase particulaire des eaux côtières). Mais pour les échantillons prélevés côtés anglais et français (les teneurs en M.E.S. pour cette campagne comptent parmi les plus élevées de l'ensemble de nos résultats) d'autres observations nous permettent d'expliquer l'augmentation du rapport Fe/Al :

- côté anglais (points 1 et 2), une diminution de salinité (décelable d'ailleurs jusqu'au point 4) montre que la M.E.S. est alors influencée par un apport fluvial résultant de la conjonction de deux phénomènes: une crue de la Tamise et un déplacement des eaux («flux négatif») induit par des vents persistants de nord-est les jours précédant la campagne. L'observation de restes de diatomées benthiques et planctoniques d'eaux douces saumâtres (Dupont *et al.*, 1993) témoigne d'un apport inhabituel par la Tamise de particules d'origine naturelle ou anthropique dont certaines seraient enrichies en fer ;

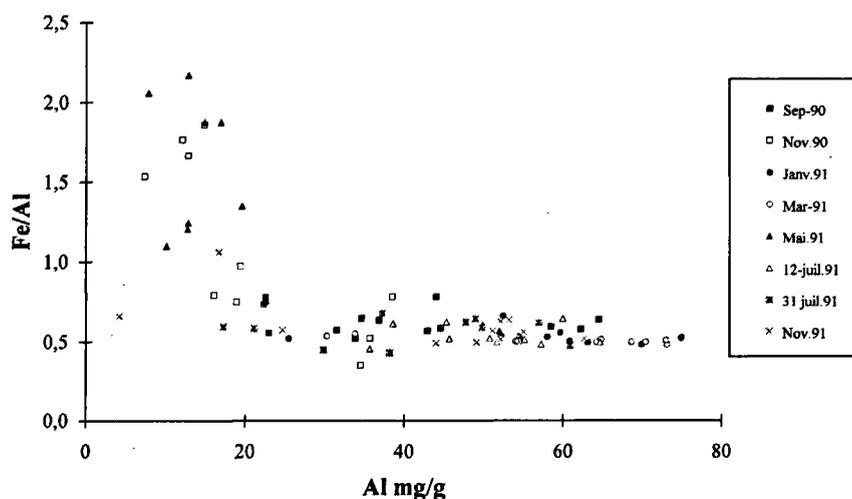


Figure 9

Évolution du rapport Fe/Al en fonction de la concentration en aluminium dans la phase particulaire.

Evolution of Fe/Al ratio versus the concentration of aluminium in the particulate matter.

- côté français, des valeurs élevées de la concentration du vanadium dissous montrent que le «flux négatif» signalé près des côtes anglaises influence également le littoral français. Avec leur retour en Manche, les eaux s'enrichissent en calcite lors de leur passage près des falaises situées au nord. Les valeurs élevées du rapport Fe/Al (notamment au fond : 2,1) pourraient donc être imputées à la calcite où le fer est présent dans le réseau cristallin (Morse et Mackenzie, 1990) et à celle d'hydroxydes de fer associés aux argiles de décalcification (Bonte et Debrabant, 1973). La même interprétation peut être apportée pour expliquer la valeur du rapport Fe/Al au point 6 (fond) lors de la campagne de novembre 1991 (campagne où nous avons expliqué précédemment par simulation le retour des eaux de la Mer du Nord vers la Manche).

## CONCLUSION

Plusieurs prélèvements de matière en suspension ont été effectués dans le détroit du Pas de Calais en des sites et à des moments différents (six stations d'échantillonnage réparties entre Folkestone et Boulogne, huit campagnes entre septembre 1990 et novembre 1991). La synthèse des résultats des analyses (huit variables étudiées) permet de dégager un certain nombre d'indications :

- globalement, les concentrations trouvées pour les éléments majeurs (Al, Fe, Ca, Mg) sont comparables aux dernières données bibliographiques (campagne réalisée en janvier 1980). Celles de Ti, Mn et V apparaissent au contraire plus élevées, l'échantillonnage étant ici plus systématique et prenant en compte les zones côtières ;
- localement, les concentrations moyennes des éléments étudiés dans la phase particulière évoluent - quel que soit le mois de prélèvement - suivant un gradient côte-large prononcé qui résulte des actions conjuguées de l'érosion côtière et des activités anthropiques. Ce gradient confirme - côté français - l'existence récemment établie d'une zone frontale freinant les transferts particuliers entre eaux côtières et eaux océaniques ;
- si l'évolution dans le temps de la qualité de la charge particulaire en éléments majeurs n'est pas significative durant

un cycle de marée, il n'en est plus de même en zone côtière pour les contaminants typiques des activités anthropiques locales. Ainsi les concentrations en manganèse trouvées côté français apparaissent très dépendantes des conditions hydrodynamiques. Les variations de concentration observées ont pu être expliquées grâce à l'utilisation d'un modèle hydrodynamique de dispersion de contaminants. Ce modèle justifie également les teneurs élevées trouvées en vanadium pour des conditions météorologiques particulières. L'utilisation faite en vue du calcul du flux particulier transitant par le détroit du Pas de Calais des données recueillies sur des sites voisins des côtes doit donc être faite avec précaution, même si les masses d'eaux alors concernées sont moins importantes que dans la partie profonde du détroit ;

- l'étude du rapport Fe/Al permet d'opposer les campagnes d'hiver (janvier et mars 1991), où la phase alumino-silicatée est plus abondante et où le rapport Fe/Al est faible, à celles de novembre 1990 et de mai 1991. Pour ces deux dernières, le rapport Fe/Al particulièrement élevé serait lié, en novembre, à la présence de diatomées conjuguée à celle d'une phase alumino-silicatée plus discrète, et en mai, à la conjonction de plusieurs phénomènes: l'existence d'un bloom phytoplanctonique sur tout le détroit du Pas de Calais plus ou moins masqué côté anglais par un apport fluvial inhabituel de particules enrichies en fer (crue de la Tamise) et côté français par la présence d'hydroxydes de fer associés aux argiles de décalcification. Ces deux derniers phénomènes n'ont pu être observés qu'avec des conditions météorologiques particulières induisant dans le détroit un flux négatif.

## Remerciements

Les études ont été financées par le programme de la Communauté Européenne Marine Science and Technology (0053C, *Fluxmanche*).

Nous remercions Monsieur le Professeur Chamley pour ses conseils en géologie, ainsi que les équipages des navires océanographiques *Plutés* et *Suroît* qui nous ont facilité les opérations de prélèvement.

## RÉFÉRENCES

- Baeyens W., G. Gillain, G. Decadt et I. Elskens (1987). Trace metals in the eastern North Sea. I : Analyses and short-term distributions. *Oceanologica acta*, **10**, 2, 169-179.
- Bender M.L., G.P. Klinkhammer et D.W. Spencer (1977). Manganese in seawater and the marine manganese balance. *Deep-Sea Res.*, **24**, 799-812.
- Bonte A. et P. Debrabant (1973). Étude géochimique de l'argile résiduelle de la craie. *Annls Soc. Géol. Nord*, **93**, 2, 95-115.
- Bowen H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry of the elements*. Academic Press, London, UK, 333 pp.
- Brylinski J.-M., Y. Lagadeuc, V. Gentilhomme, J.-P. Dupont, R. Lafite, P.-A. Dupeuple, M.-F. Huault, Y. Auger, E. Puskaric, M. Wartel et L. Cabioch (1991). Le fleuve côtier : un phénomène hydrobiologique important en Manche orientale. Exemple du Pas-de-Calais. *Actes du Symposium International sur l'environnement des mers épicontinentales, Lille, 20-22 mars 1990, Oceanologica Acta*, vol. sp. n° 11, 197-204.
- Dehairs F.A. et W. Baeyens (1989). Tight coupling between enrichment of Fe and Mn in North Sea suspended matter and sedimentary redox processes : evidence for seasonal variability. *Estuar. coast. Shelf Sci.*, **29**, 5, 457-471.

- Douez C.** (1993). Contribution à l'étude de l'hydrodynamisme du littoral Nord Pas-de-Calais: recherche de traceurs et modélisation. *Thèse de Doctorat ès Sciences, Université des Sciences et Technologies de Lille, France*, 163 pp.
- Dupont V.** (1990). Le vanadium en Mer du Nord. *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille, France*, 165 pp.
- Dupont V., Y. Auger, C. Jeandel et M. Wartel** (1991). Determination of Vanadium in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using chelating resin column pre-concentration. *Analyt. Chem.*, **63**, 520-522.
- Dupont J.-P., M.B. Collins, R. Lafite, L. Nash, M.-F. Huault, S.J. Shimwell, S. Chaddock, C. Brunet, M. Wartel et M. Lamboy** (1993). Annual variation in suspended particulate matter within the Strait of Dover. *Oceanologica Acta*, **16**, 5-6, 507-516 (ce volume).
- Eisma D. et J. Kalf** (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 G. Irion** (1988). Suspended matter and sediment transport. in: *Pollution of the North Sea : an assessment*, W. Salomons *et al.*, editors. Springer Verlag, Berlin, Germany, 20-35.
- Hoening M., P. Choisy, E. Puskaric et M. Wartel** (1991). Direct determination of high and mid-volatile elements (Cd, Pb, Mn) in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry: existing approaches and critical parameters. *Analisis*, **19**, 285-291.
- Hunt C.D.** (1983). Incorporation and deposition of Mn and other trace metals by flocculent organic matter in a controlled marine ecosystem. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 2, 302-308.
- Losno R.** (1989). Chimie d'éléments en trace dans les pluies méditerranéennes. *Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Paris VII, France*, 215 pp.
- Martin J.H. et G.A. Knauer** (1983). Manganese transport with  $\text{CaCO}_3$ . *Deep-Sea Res.*, **30**, 4A, 411-425.
- Morse J.W. et F.T. Mackenzie** (1990). Secular trends in sedimentary rock properties in: *Geochemistry of sedimentary carbonates*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Pays-Bas, 706 pp.
- Nolting R.F. et D. Eisma** (1988). Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, **22**, 3, 219-236.
- Quétel C.R.** (1991). Étude du cycle biogéochimique du fer en Méditerranée occidentale. *Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Paris VI, France*, 192 pp.
- Sackett W.M. et G. Arrhenius** (1962). Distribution of Al species in the hydrosphere. I : Al in the oceans. *Geochim. cosmochim. Acta*, **26**, 955-968.
- Salomon J.-C.** (1989). Modélisation de la courantologie côtière en région Nord-Pas de Calais. Convention IFREMER-Région Nord Pas de Calais n° 89350060.
- Salomon J.-C., M. Breton et P. Guéguéniat** (1993). Computed residual flows through the Strait of Dover. *Oceanologica Acta*, **16**, 5-6, 449-455 (ce volume).
- Shimwell S.J., R. Lafite, J.-P. Dupont., M.-F. Huault, M. Lamboy et M.B. Collins** (1991). Suspended material fluxes through the Strait of Dover. Flux Manche, first annual progress report, 69-91.
- Strickland J.D.H.** (1965). *Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain*. Chemical Oceanography, Academic Press, 477-610.
- Taylor S.R.** (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- 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.
- Wangersky P.J., S.B. Moran, R.J. Pett, D.E. Slauenwhite et X. Zhou** (1989). Biological control of trace metal residence times; an experimental approach. *Mar. Chem.*, **28**, 215-226.
- Wartel M., M. Skiker, Y. Auger et A. Boughriet** (1990). Interaction of Mn (II) with carbonates in sea water : assessment of the solubility product of  $\text{MnCO}_3$  and Mn distribution coefficient between the liquid phase and  $\text{CaCO}_3$  particles. *Mar. Chem.*, **29**, 99-117.
- Wartel M., M. Skiker, Y. Auger, A. Boughriet, E. Puskaric et P. Guéguéniat** (1991). Seasonal variation of  $\text{Mn}^{++}$  adsorption onto calcareous surfaces in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient. *Mar. Chem.*, **36**, 85-105.
- Windom H.L., R.G. Smith et C. Rawlinson** (1989). Particulate trace metal composition and flux across the southeastern US continental shelf. *Mar. Chem.*, **27**, 283-297.