

Aérosols côtiers dans le nord de la Manche

Aérosols
Éléments-traces
Analyse par correspondance
Distribution granulométrique
Littoral

Aerosols
Trace elements
Correspondence analysis
Size distribution
Coastal

P. FLAMENT, A. LEPRÊTRE, S. NOEL

Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, C8, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve-d'Ascq Cedex, France.

Reçu le 3/3/86, révisé le 12/6/86, accepté le 9/7/86.

RÉSUMÉ

Dix-huit prélèvements d'aérosols ont été effectués en Manche Nord, soit en bordure de mer, soit à quelques milles au large, à l'aide d'un impacteur à cascade (5 étages). L'ensemble des données (concentrations de 8 éléments répartis en 6 classes granulométriques successives) est exploité par analyse factorielle des correspondances. Celle-ci permet de mettre en évidence de larges déformations dans les spectres granulométriques pour les éléments traceurs marin et terrestre (Na et Al). En opposition, les métaux résultant d'activité anthropique (Fe, Pb, Zn, Mn), ont des comportements beaucoup plus typés. Parmi ceux-ci, la présence du manganèse sur le site paraît être indépendante de celle des autres métaux et imputable à une seule source. Pb, Fe, Zn et cuivre fin sont au contraire principalement liés à une autre source d'émission (région dunkerquoise). Il semble cependant que, pour le fer, qui se distingue dans les plans factoriels principaux de l'ensemble plomb-zinc, les émissions moins intenses mais plus proches du site portuaire de Boulogne soient suffisantes pour perturber la distribution granulométrique de la source dunkerquoise. Enfin les modalités les plus grosses du cuivre paraissent être les seules parmi les métaux traces étudiés à se retrouver associées à des vents d'origine marine. En additionnant par élément les concentrations trouvées sur chaque étage, il apparaît que les abondances (ainsi que les enrichissements normés à l'aluminium) sont conformes aux données bibliographiques — exception faite pour le manganèse —, et témoignent ainsi d'une relative stabilité spatio-temporelle de la charge particulaire des basses couches de l'atmosphère dans cette partie de l'Europe. Une approche du profil granulométrique de chaque élément permet de corroborer le modèle de Whitby — à savoir un diamètre aérodynamique équivalent supérieur à 2 µm pour le mode « grosses particules » des aérosols générés mécaniquement (Na : 2,88 µm; Al : 2,72 µm) et une taille comprise entre 0,1 et 2 µm pour le mode « accumulation » pour les éléments à caractère atmosphérique (Pb : 0,65 µm; Cd : 1,15 µm; Cu : 1,48 µm; Zn : 1,74 µm).

Oceanol. Acta, 1987, 10, 1, 49-61.

ABSTRACT

Coastal aerosols in Northern Channel

Eighteen aerosol samples were collected in the Northern Channel, either on the seashore (Wimereux) or 5 km offshore (baie d'Ambleteuse), which a cascade impactor (5 stages). All data points (elemental concentrations of 8 trace elements in 6 successive size ranges for each sample) were processed by correspondence analysis. The results of the statistical treatment show large distortions in the granulometric profiles of elements having a marine or a wind-eroded soil origin (respectively Na and Al). On the other hand, anthropogenically-generated aerosol particles (Fe, Pb, Zn, Mn, Cu) have typical behaviours. In this group, the atmospheric input of Mn appears to be independent of those of other trace elements and may be attributed to a single emission source. Pb, Fe, Zn and small Cu particles are mainly related to another emission point (Dunkerque). In the hyperplane formed by the principal factors of the analysis, Fe size categories are set slightly apart from the Zn and Pb pole, suggesting a second weaker emission point (Boulogne) for this trace metal. Lastly, among the elements studied, coarse copper appears to stand apart in that it is associated with wind

directions within a marine sector. Total elemental concentrations and enrichments are compared with literature data. Except for Mn, which can be used as a local aerosol tracer, the values are similar in magnitude to those observed by other authors, and reflect a state of homogeneity in time and space in the lowest tropospheric layers in this part of Europe. The study of size distributions for each element agree with Whitby's model: equivalent aerodynamic diameters are $>2 \mu\text{m}$ for mechanically-generated particles (Na: $2.88 \mu\text{m}$; Al: $2.72 \mu\text{m}$) and included between 0.1 and $2 \mu\text{m}$ in the accumulation mode for elements which have an atmophile character (Pb: $0.65 \mu\text{m}$; Cd: $1.15 \mu\text{m}$; Cu: $1.48 \mu\text{m}$; Zn: $1.74 \mu\text{m}$).

Oceanol. Acta, 1987, 10, 1, 49-61.

INTRODUCTION

Il est connu que les aérosols ont leur source soit dans les réactions de conversion gaz-particules, soit aux frontières du réservoir atmosphérique. Ils paraissent être, pour les écosystèmes marins, des vecteurs importants de métaux-traces issus, pour l'essentiel, des poussières résultant de l'érosion des sols et des apports anthropiques. Buat-Ménard et Chesselet (1979) ont ainsi mis en évidence en Atlantique Nord une corrélation étroite entre les facteurs d'enrichissement en métaux-traces des aérosols et ceux des eaux intermédiaires ou profondes de l'océan.

Ainsi la charge atmosphérique particulaire, compte tenu des transformations complexes subies lors de son arrivée dans la microcouche (dissolution partielle, capture par les particules biogéniques, puis accumulation, chélation, adsorption...) donne-t-elle naissance à un flux de particules migrant des eaux de surface vers le sédiment, les métaux-traces étant fixés par la matière organique particulaire ou par les matériaux détritiques (alumine silicate, hydroxyde ou oxyde de fer...).

Les valeurs des flux atmosphériques de métaux-traces constituent donc une donnée importante pour la connaissance du milieu marin. Or on peut penser que celles-ci seront soumises à une large variabilité : d'une part, en dépit du brassage atmosphérique, la composition de l'aérosol est largement dépendante de l'environnement local, d'autre part l'apport atmosphérique net à la mer est fonction de l'éloignement du continent. Par ailleurs, pour le site particulier choisi dans ce travail (zone côtière du nord de la France), la colonne d'eau est peu profonde, bien brassée, et le sédiment est susceptible de piéger rapidement le matériau en suspension. Il nous a donc semblé intéressant de connaître l'apport atmosphérique local en métaux-traces pour voir dans quelle mesure il pouvait être rendu responsable de la contamination observée pour le sédiment. Cette contamination, décrite dans une étude récente (L'Hopitault *et al.*, 1983), semble généralisée pour les métaux lourds (essentiellement Cu, Pb, et dans un degré moindre Fe, Mn et Zn) dans la zone subtidale éloignée (1-10 km). Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à déterminer l'abondance élémentaire et l'enrichissement en métaux-traces dans l'aérosol côtier et tenté de cerner l'origine de ces éléments.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Des prélèvements d'aérosols ont été effectués en Manche Nord entre avril 1982 et juin 1984. Les sites d'échantillonnage ont été choisis, soit en bordure immédiate de mer à Wimereux, au nord de Boulogne (fig. 1), soit en mer à environ 5 km des côtes au large de Wimereux, dans la baie d'Ambleteuse (exception faite du relevé 13 effectué au sud-ouest de Boulogne à la même distance des côtes). Dix-huit échantillons de matière particulaire ont été recueillis à l'aide d'un impacteur à cascade type Sierra 235 équipé de 5 étages et d'un filtre d'arrêt (considéré dans la suite de ce travail comme étage n° 6). L'impacteur est placé sur un mât à 5 m au-dessus du sol ou du niveau de la mer (3 m au-dessus du pont).

Le débit d'air aspiré est constant et égal à $68 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le volume total échantillonné est calculé à partir des indications du rotamètre et de la mesure du temps

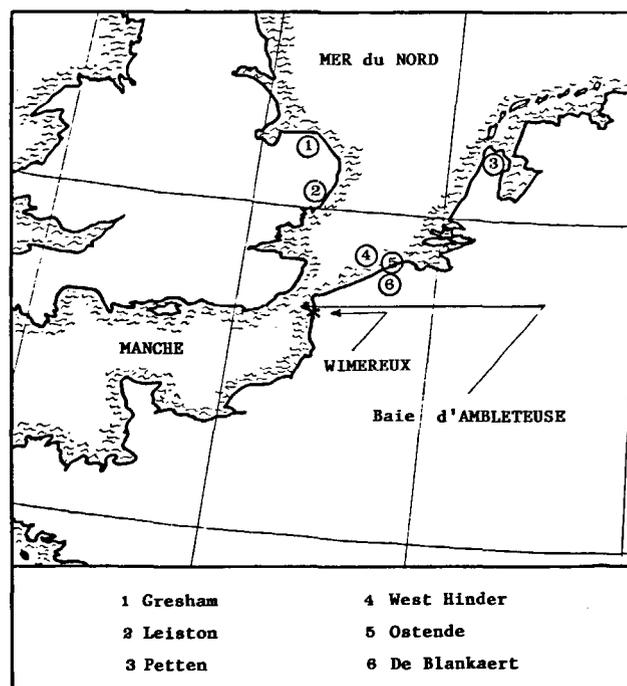


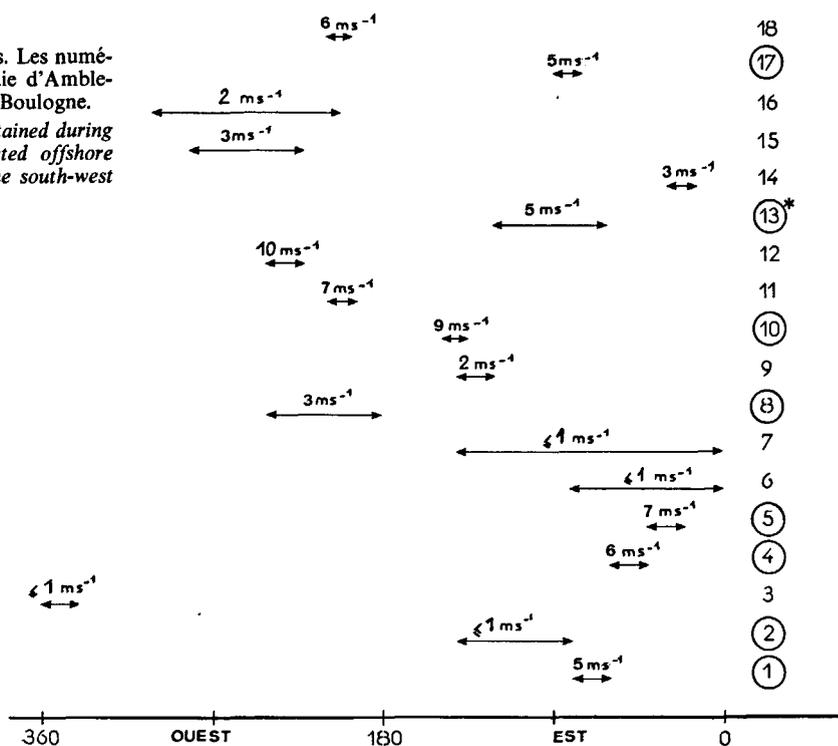
Figure 1
Localisation des sites d'échantillonnage (Wimereux et baie d'Ambleteuse). Les numéros entourés concernent des sites précédemment étudiés (voir références bibliographiques).

Map showing locations of sampling sites (Wimereux and baie d'Ambleteuse). Surrounded numbers concern sites previously studied (see references).

Figure 2

Directions et forces de vent observées pendant les relevés. Les numéros entourés sont relatifs aux prélèvements faits en baie d'Ambleteuse, exception faite de 13 réalisé en mer au sud-est de Boulogne.

Meteorological data (wind directions and wind speeds) obtained during samplings. Surrounded numbers concern samples collected offshore (baie d'Ambleteuse) except for sample 13 collected to the south-west of Boulogne.



d'expérience. Les diamètres aérodynamiques équivalents de coupure D_{50} , correspondant à une efficacité de récupération de 50% de particules sphériques de densité 1 sont, pour le débit d'aspiration adopté :

étage 1 : 7,22 μm ,

étage 2 : 3,00 μm ,

étage 3 : 1,50 μm ,

étage 4 : 0,93 μm ,

étage 5 : 0,49 μm .

Nous avons veillé, lors des prélèvements, à ce que le volume prélevé soit supérieur à 250 m^3 afin d'avoir une précision suffisante dans la détermination des concentrations en métaux-traces. Durant l'échantillonnage les conditions météorologiques (et en particulier la direction du vent) devaient rester aussi stables que possible. Enfin nous avons évité tout échantillonnage sous la pluie ou immédiatement après une période pluvieuse. La figure 2 rassemble pour chaque relevé la direction de vent observée durant le prélèvement ainsi que sa force.

La méthode utilisée pour le traitement et l'analyse des filtres s'inspire des procédés proposés par Baron (1977) et Buat-Ménard (1979). Elle a été décrite par ailleurs (Flament, 1985). Les filtres en fibres de cellulose Whatmann n° 41 sont plongés durant 48 heures dans une solution acide molaire ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), puis rincés deux fois par de l'eau ultra-pure « Milli-Q ». Ils sont ensuite séchés, et conservés hermétiquement à l'abri de la chaleur et de l'humidité. Les impacteurs à cascade en aluminium anodisé sont aussi rincés abondamment à l'eau ultra-pure puis séchés sous la hotte et transportés sous sachet de polyéthylène jusqu'au point d'échantillonnage. Les opérations de séchage, la pose des filtres devant être impactés et les différentes manipulations, sont faites dans une hotte à flux laminaire. Enfin, simultanément à la préparation et au montage des

filtres, un blanc est traité et manipulé dans les mêmes conditions. Il sera conservé jusqu'au moment de l'analyse. L'attaque acide des échantillons est faite dans des béchers en téflon par des acides suprapurs (mélange $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ dans des proportions 6/2/1). Après avoir été amené à siccité, le résidu est repris par de l'eau ultrapure « Milli-Q ». Après un ajout de 100 μl d'acide nitrique ultrapur le volume est complété à 50 ml dans une fiole jaugée en polyéthylène. Les concentrations en métaux-traces sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (Perkin Elmer HGA 500), les échantillons étant introduits à l'aide du passeur automatique AS 40. Les métaux sodium et zinc ont été analysés en utilisant une flamme air-acétylène comme cellule d'atomisation. Les résultats définitifs sont proposés, déduction faite du blanc analytique.

L'exploitation statistique des données a été réalisée par deux méthodes multidimensionnelles complémentaires :

- l'analyse factorielle des correspondances (Benzecri, 1973) notée par la suite AFC;
- la classification hiérarchique ascendante.

A cette fin, les valeurs expérimentales ont été traitées sur micro-ordinateur (programmes AFC et Dist-Chi 2).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Origine des métaux-traces

Les mesures effectuées à l'aide des impacteurs à cascade constituent une description multivariable de l'aérosol côtier traduite par un ensemble de relevés (prélèvements) et un ensemble de variables (valeurs des concentrations à chaque étage d'impaction pour chaque

Tableau 1

Concentrations de métaux-traces exprimées en $ng\ m^{-3}$ trouvées sur chaque étage d'impaction (de 1 pour les particules les plus grosses à 6 pour les plus fines) pour les 18 relevés.

Les numéros entourés concernent les relevés effectués en mer, les autres ceux faits sur le littoral.

Cet ensemble de valeurs constitue la matrice $\alpha\ 18 \times 48$.

Trace element concentrations found on each impactor stage (from 1 for the largest particles to 6 for the smallest) for the 18 samples. All results are in $ng.m^{-3}$.

Surrounded numbers concern samples collected offshore (baie d'Ambleteuse). Other samples were collected on the seashore (Wimereux). All these data set up the 48×18 matrix (α).

	(1)	(2)	3	(4)	(5)	6	7	(8)	9	(10)	11	12	(13)	14	15	16	(17)	18	
Na	1	717,7	264,5	761,2	240,0	259,4	514,6	649,2	91,4	925,1	172,2	381,7	698,6	179,1	272,1	119,2	336,3	139,5	2 428,2
	↓	1185,4	415,9	545,7	1109,5	1377,2	794,3	640,8	262,7	634,6	461,9	277,6	1500,0	482,9	409,4	111,2	387,2	211,9	2 601,1
	↓	674,5	192,0	110,6	295,2	479,0	277,4	244,0	117,5	46,3	123,9	70,9	414,9	181,5	127,6	0	58,1	100,9	267,2
	↓	533,5	243,2	287,3	242,9	415,4	258,4	174,0	88,6	46,4	776,6	66,2	301,8	172,1	105,5	60,9	47,8	123,7	205,3
	↓	638,3	584,8	118,9	35,7	37,4	216,0	128,0	75,5	30,7	990,7	24,8	39,6	17,4	29,9	31,9	23,9	28,4	34,7
	↓	1475,7	254,6	173,2	0	0	687,0	260,4	35,4	0	400,1	157,6	44,5	147,0	38,9	57,6	144,7	175,3	832,6
Al	1	159,0	270,0	404,7	178,3	11,8	149,0	187,4	73,5	82,0	50,7	68,7	0	86,5	145,8	180,3	93,3	232,4	5,1
	↓	58,2	692,4	347,1	442,9	537,8	173,9	428,5	85,2	138,7	0	110,6	18,8	88,1	136,2	25,4	246,5	253,7	409,2
	↓	1,4	490,5	179,4	6,7	0	203,0	186,4	22,9	15,4	1,8	39,1	5,4	43,3	91,5	0	90,4	253,9	274,1
	↓	0	164,2	203,8	0	0	61,9	162,8	25,6	12,3	48,9	72,1	63,8	59,0	52,0	30,7	53,0	255,3	123,8
	↓	0	15,9	291,9	0	0	43,4	83,7	65,8	27,3	111,8	14,8	8,7	22,7	0	7,0	37,7	246,7	168,8
	↓	0	3,3	395,0	0	0	149,3	174,0	0	0	174,3	0	0	157,1	0	0	7,0	621,9	1593,2
Fe	1	101,4	213,8	251,0	19,9	0	83,2	175,8	12,3	69,1	4,1	53,0	6,7	93,0	90,9	48,7	117,4	192,2	167,4
	↓	156,8	213,0	335,6	45,7	22,8	189,6	302,7	13,7	84,0	220,3	88,5	18,7	218,9	149,0	48,9	264,3	274,3	199,8
	↓	102,4	249,3	197,6	34,8	4,1	101,3	147,7	12,1	43,3	17,3	59,1	17,0	140,5	74,8	18,9	128,4	199,7	113,8
	↓	97,1	322,7	271,6	28,8	0,7	118,8	221,3	186,1	47,5	22,6	81,8	13,9	131,9	65,7	33,8	119,4	250,2	116,4
	↓	94,3	155,3	81,3	31,2	4,1	50,9	90,6	0	24,2	4,7	40,8	26,1	103,0	26,8	12,8	94,8	123,6	62,7
	↓	193,9	400,5	274,4	33,9	0	294,8	335,8	0	62,9	37,3	267,4	14,3	499,4	117,7	38,2	242,1	727,3	475,1
Cu	1	5,3	5,2	4,0	19,4	2,0	5,3	2,1	0,1	0,9	1,6	2,1	0,1	1,1	4,0	1,1	1,0	1,5	1,6
	↓	1,3	6,0	3,8	4,5	14,7	3,0	5,9	4,2	1,4	6,1	1,0	0,1	0	0,6	0,5	2,5	2,7	3,2
	↓	6,7	13,0	3,2	4,6	4,1	2,7	2,3	0	1,1	0,2	1,3	0	0	1,5	1,3	1,0	2,6	5,2
	↓	2,1	6,4	5,3	2,2	2,6	3,3	4,0	2,8	0,9	0,6	1,0	0	0	1,3	3,7	0,7	12,4	5,8
	↓	2,2	7,5	1,9	2,5	0	0,7	4,5	0,9	1,4	2,5	0,5	0	0	2,2	0,5	0,8	3,1	5,5
	↓	5,0	13,4	11,6	10,6	4,0	4,3	9,9	2,7	4,8	3,4	8,8	11,1	5,0	9,4	2,3	7,2	23,7	27,1
Zn	1	24,6	27,4	36,3	4,9	0	39,9	24,3	40,9	5,6	13,6	12,1	1,6	7,2	16,6	1,4	6,5	23,0	14,6
	↓	25,6	77,2	44,0	0	0	341,0	30,3	14,3	7,4	15,0	15,7	2,6	11,8	15,7	2,3	17,8	52,7	28,7
	↓	37,0	62,9	38,7	0	0	165,5	23,9	8,6	4,2	30,8	55,0	0,6	10,6	4,3	3,2	10,4	52,2	14,2
	↓	110,4	186,1	104,8	0	0	112,7	69,1	14,6	13,2	20,8	20,9	0	14,2	14,6	5,7	13,4	110,8	32,6
	↓	36,9	124,3	50,6	0	0	7,9	36,6	39,4	8,3	17,1	5,7	0,8	11,7	4,9	4,9	14,6	61,7	22,0
	↓	189,3	385,3	161,3	0	0	19,7	110,4	23,4	29,3	75,9	36,0	5,4	36,6	13,4	6,4	48,0	129,5	189,9
Cd	1	0,2	1,4	0,4	0,4	0	0,9	2,9	0,4	0,2	0,7	0,1	0	0	0,1	1,1	0,1	0	5,5
	↓	0,2	2,1	0,7	0,2	0	3,0	1,8	0,8	0,1	1,1	0	0	0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,9
	↓	0,5	0,5	1,5	0,6	0,3	0,9	1,7	0,2	0,9	2,9	0	0	0,1	0,1	0,2	0	0,2	0,2
	↓	0,5	1,3	1,6	0	0	0,6	2,1	1,1	1,4	2,7	0,1	0	0,2	0,1	0,3	0,1	3,2	1,4
	↓	0,3	2,1	0,7	0	0	0,1	1,4	0,4	0,6	2,4	0	0,1	0,6	0,5	0,2	0,4	0,3	0,8
	↓	0,7	1,9	2,9	0	0	0,7	3,7	1,9	11,5	1,4	0,1	0	0,4	0,4	5,2	2,4	1,0	2,4
Pb	1	4,2	12,4	4,6	0	0,6	2,9	5,1	0,2	1,1	0,6	0,3	0	0	3,0	1,6	3,0	2,4	0,4
	↓	10,3	27,6	13,6	0,6	1,4	20,2	15,6	3,5	4,1	1,1	0,2	0	1,8	6,1	4,9	10,2	5,9	1,7
	↓	11,6	30,3	14,0	2,3	3,4	15,0	17,0	0,4	4,4	1,2	0	0,3	1,0	5,9	3,8	9,3	6,2	2,5
	↓	37,7	118,2	90,2	5,6	1,9	35,5	51,8	4,7	6,8	2,1	0,1	1,2	3,6	15,9	8,6	14,7	28,9	22,8
	↓	27,3	77,0	39,7	1,2	1,0	14,7	36,9	1,4	8,8	0,9	0,4	0,1	4,4	10,0	8,4	19,0	13,7	6,4
	↓	79,0	290,1	179,3	9,5	0	82,8	127,7	6,3	38,5	14,5	6,7	0,5	32,3	26,6	21,8	104,3	210,4	89,4
Mn	1	5,9	8,2	110,8	0,5	1,6	6,2	325,7	2,9	6,4	30,4	151,6	31,5	15,8	10,3	8,4	133,3	4,8	339,7
	↓	6,7	30,2	55,8	0,8	1,3	11,5	155,4	2,2	5,4	46,3	221,7	58,4	34,0	12,3	6,9	31,2	7,7	435,7
	↓	3,6	16,0	37,3	0,6	1,2	7,2	61,6	0,5	1,7	44,6	121,2	33,5	24,5	6,5	9,7	22,1	3,3	284,7
	↓	3,3	27,5	34,7	1,1	0,9	13,3	87,9	2,2	2,2	130,5	158,2	54,1	21,1	7,4	12,1	128,9	5,4	429,2
	↓	5,0	64,8	17,4	0,9	0,8	4,7	36,5	0,3	1,6	55,7	91,2	47,5	19,2	3,5	6,7	129,8	1,3	213,7
	↓	20,7	126,0	107,0	5,0	5,1	25,5	165,4	2,0	4,7	271,4	807,0	155,0	111,3	21,3	14,5	324,2	23,7	722,5

métal : tab. 1). En vue de déceler d'éventuelles liaisons dans les origines des métaux-traces étudiés, nous avons analysé les profils de concentration de chaque classe granulométrique d'un métal sur l'ensemble des relevés. Inversement, nous avons comparé entre eux les profils des relevés sur un ensemble de 48 concentrations (8 métaux \times 6 classes granulométriques). Si l'analyse factorielle des correspondances (AFC) permet effectivement de mener à bien une telle étude, c'est-à-dire d'établir une correspondance entre les relevés d'une part, entre les variables d'autre part, elle autorise en plus une représentation simultanée relevé-variable (Benzecri, 1973).

Afin d'éliminer les erreurs liées aux effets de perspective inhérents à la projection sur un plan d'un nuage multi-

dimensionnel, nous avons utilisé en parallèle à l'AFC, une technique de classification hiérarchique ascendante. Nous avons adopté la distance du Chi 2 propre à l'AFC et la technique du groupement flexible (Lance *et al.*, 1967). Les groupements ainsi obtenus sont présentés sous forme de dendrogramme. L'utilisation de ces deux méthodes complémentaires apparaît plus judicieux que celle des techniques statistiques classiques pour extraire le maximum d'informations pertinentes contenues dans de grands tableaux de mesure.

La première analyse factorielle a été réalisée sur le tableau 1 (matrice α). L'histogramme des valeurs propres (fig. 3) montre que les 3 premiers axes extraient une part importante de la variance (64%), ce qui permet la représentation convenable des nuages

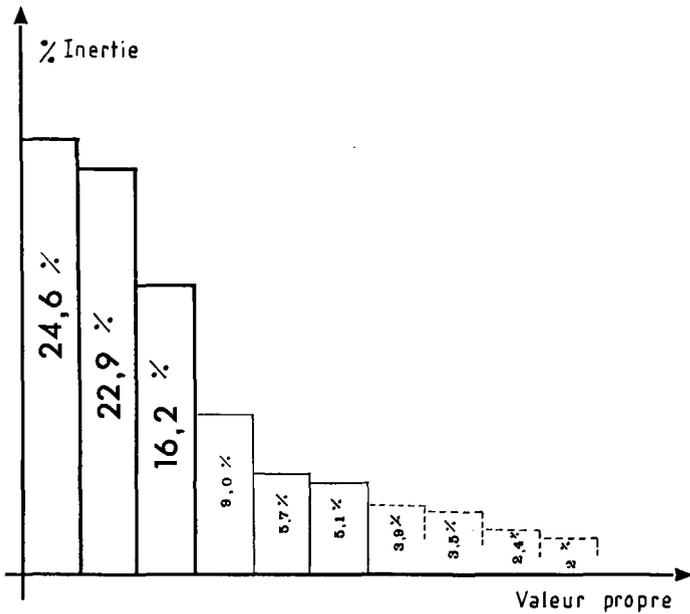


Figure 3
Histogramme des valeurs propres de la matrice α (18 x 48).
Eigenvalue profiles of the 18 x 48 matrix (α).

(18 relevés et 48 variables) dans un espace à 3 dimensions. La projection de ces points sur le premier plan factoriel est représentée figure 4. Leur répartition dans l'espace des 3 premiers facteurs est visualisée sur la figure 5 par une perspective oblique des nuages de variables les plus typés. On remarque :

— une opposition nette suivant l'axe 1 entre le sodium des aérosols marins et l'ensemble des autres métaux-traces d'origine terrestre. De plus les nuages de sodium d'une part, et d'aluminium traceur terrigène d'autre part, apparaissent orthogonaux et étirés. L'orthogona-

lité illustre l'indépendance entre ces deux métaux. L'étiement des nuages des modalités montre que les spectres granulométriques pour le sodium et l'aluminium sont sujets à de larges déformations inhérentes à l'étendue des sources concernées et aux fluctuations météorologiques;

— une opposition suivant l'axe 2 entre le pôle manganèse et le pôle comprenant le plomb, le zinc et dans un degré moindre le fer. La compacité observée pour ces différents nuages traduit l'origine localisée de ces métaux typiques d'activités anthropiques. Cette ponctualité des sources rend le transport des particules vers le site d'échantillonnage très dépendant des caractéristiques du vent. Dans ces conditions, l'éloignement des deux pôles suivant l'axe 2 reflète des directions différentes pour les vents qui amènent principalement ces particules sur le site, et traduit donc des sources géographiquement distinctes. Comme les relevés 18 et 11 (vents de direction S/SW) paraissent, dans le premier plan factoriel, liés au pôle manganèse alors que 2 et 17 (vents de direction dominante E/NE) sont des points-relevés plutôt attirés par le second pôle, les émissions prédominantes pour le site étudié de ces deux catégories de métaux sont respectivement attribués à Boulogne (Mn) et à la région dunkerquoise (Pb, Zn, Fe; Flament *et al.*, 1984).

Afin de nous assurer que la position extrême du manganèse n'était pas imputable exclusivement aux relevés 18 et 11, riches en ce métal (tab. 1), nous avons placé ces relevés en variables supplémentaires. Pour affiner la structure des nuages et optimiser les correspondances, nous avons éliminé le cadmium de l'analyse suivante. En effet, cet élément se trouve à des concentrations trop voisines du seuil de détection pour pouvoir présenter un profil typé, ses modalités restant assez diffuses dans le plan de projection $F_1 \times F_2$.

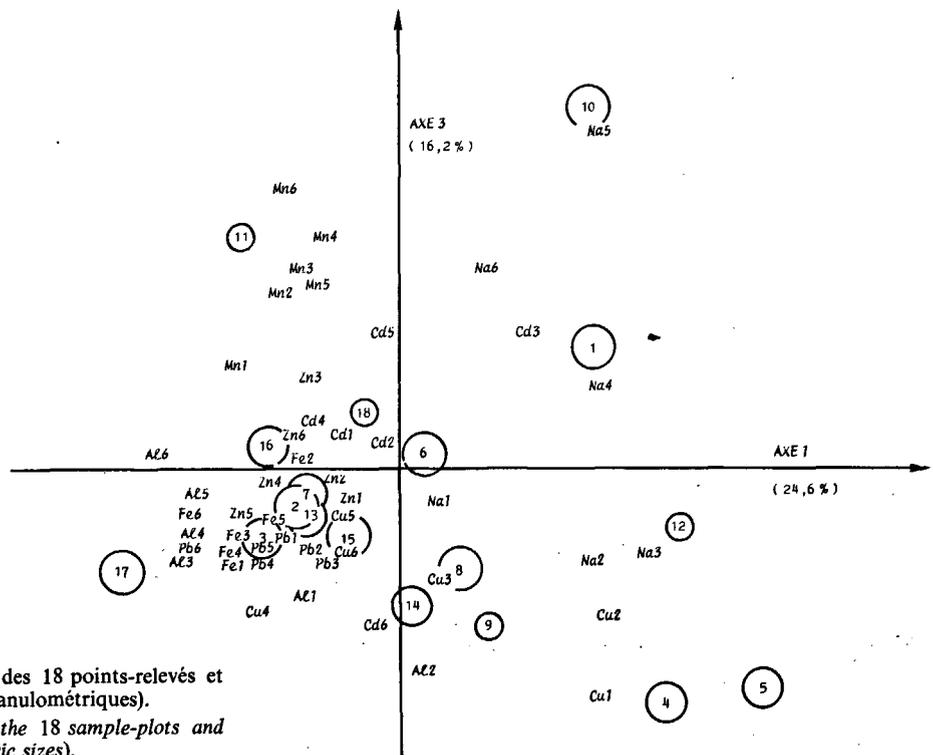


Figure 4
Projections dans le premier plan factoriel des 18 points-relevés et 48 points-variables (8 métaux et 6 classes granulométriques).
Scatter diagram of the first two axes of the 18 sample-plots and 48 variable-plots (8 metals and 6 granulometric sizes).

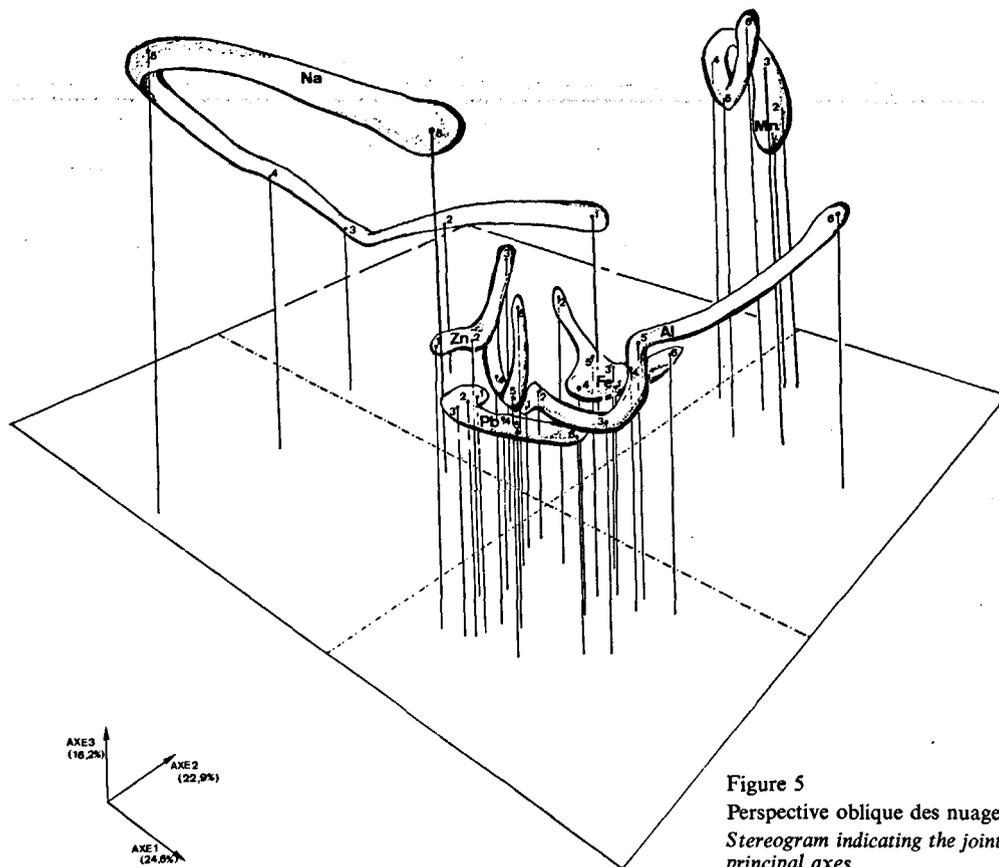


Figure 5
Perspective oblique des nuages des variables métaux-traces.
Stereogram indicating the joint distribution of trace metals in the three principal axes.

Enfin, au vu de l'importance des conditions météorologiques, nous avons introduit sous forme de variables codées les directions de vent (18 variables « secteur » de 20° balayant l'ensemble de la rose des vents), leur force (variables « vent fort » et « vent faible ») et leur direction sur le site étudié (variables « vent marin » de S.SW à N.NE ou « vent terrestre » de NE à S.SE). Les variables, au nombre de 22, ne joueront qu'un rôle illustratif.

Nous avons reporté (fig. 6) l'histogramme des valeurs propres de la nouvelle matrice (β) 16 × 42 étudiée. L'essentiel de l'information est concentré sur l'espace des 3 premiers facteurs $F_1 \times F_2 \times F_3$ avec 65% de l'inertie totale. Nous constatons que :

1) L'organisation précédente en trois pôles persiste, le manganèse continuant à se différencier suivant l'axe F_3 (fig. 7) malgré l'absence des relevés 18 et 11. Sa présence dans l'air est donc, pour l'essentiel, indépendante de celle des autres métaux. L'évolution de ses différentes modalités dans les plans $F_1 \times F_2$ (fig. 8) et $F_1 \times F_3$ s'effectue suivant un gradient régulier grosses particules-fines particules, ce qui élimine l'hypothèse de l'influence de plusieurs sources d'importance voisine sur le site d'expérimentation.

2) Si les modalités du fer restent groupées, les différentes classes granulométriques ne sont plus ordonnées dans l'espace comme celles du manganèse. Ceci ne peut pas être attribué à une influence plus nette des conditions météorologiques sur le transport des particules vers le site transport, qui est plus long que dans le cas du manganèse (source à 60 km). En effet, les

distributions granulométriques du plomb et du zinc seraient également affectées, ce que nous n'observons pas. Il est plus vraisemblable d'admettre que les émissions de fer associées à la fabrication du ferromanganèse des aciéries de Boulogne constituent une source secondaire suffisante pour perturber la distribution gra-

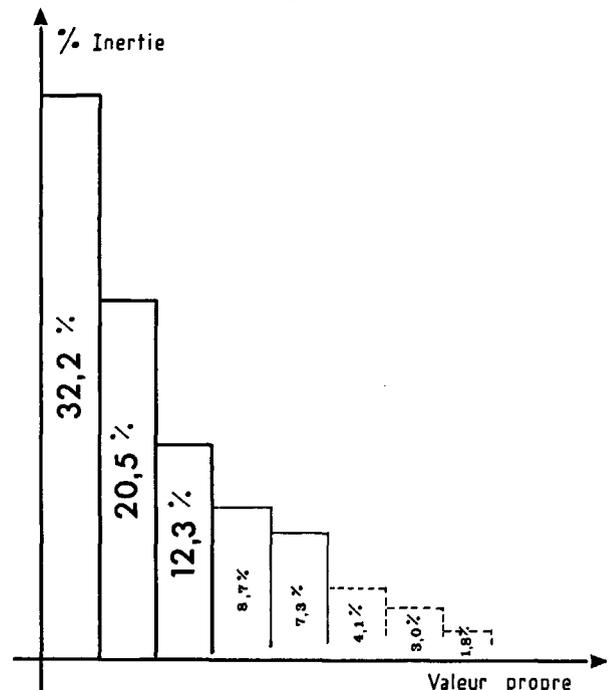


Figure 6
Histogramme des valeurs propres de la matrice β (16 × 42).
Histogram showing eigenvalues of the 16 × 42 matrix (β).

Figure 7

Projections dans le plan factoriel $F_1 \times F_3$ des 16 points-relevés et 42 points-variables (les relevés 11 et 18 sont en variables supplémentaires. Le cadmium n'est pas pris en compte dans l'AFC). Les 18 chiffres compris entre 0 et 360 représentent les variables « secteurs » selon la rose des vents.

Two-dimensional ordination ($F_1 \times F_3$) of the sample-plots (16) and of the variable-plots (42). Two sample-plots (11 and 18) are used in additional variables. Cadmium data have not been taken into account in the statistical treatment. Numbers included between 0 and 360 represent the wind sectors.

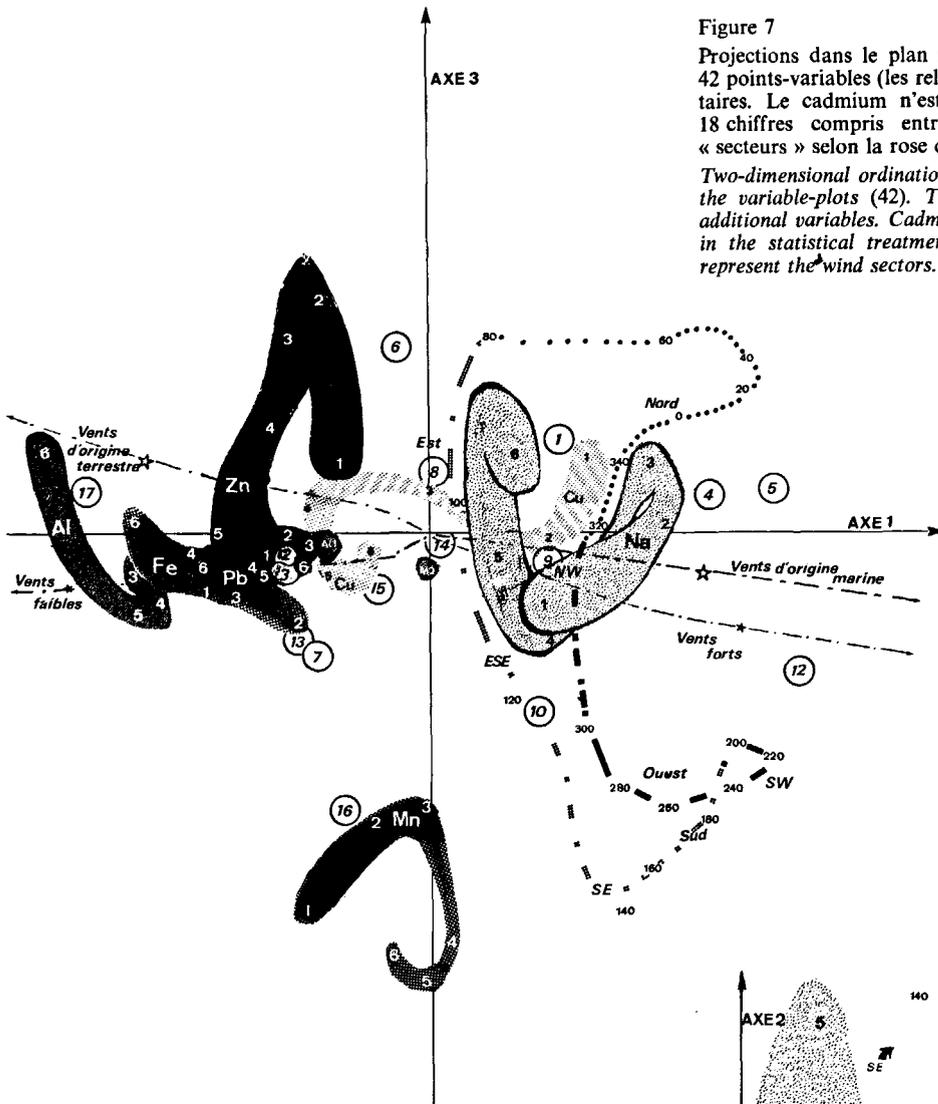
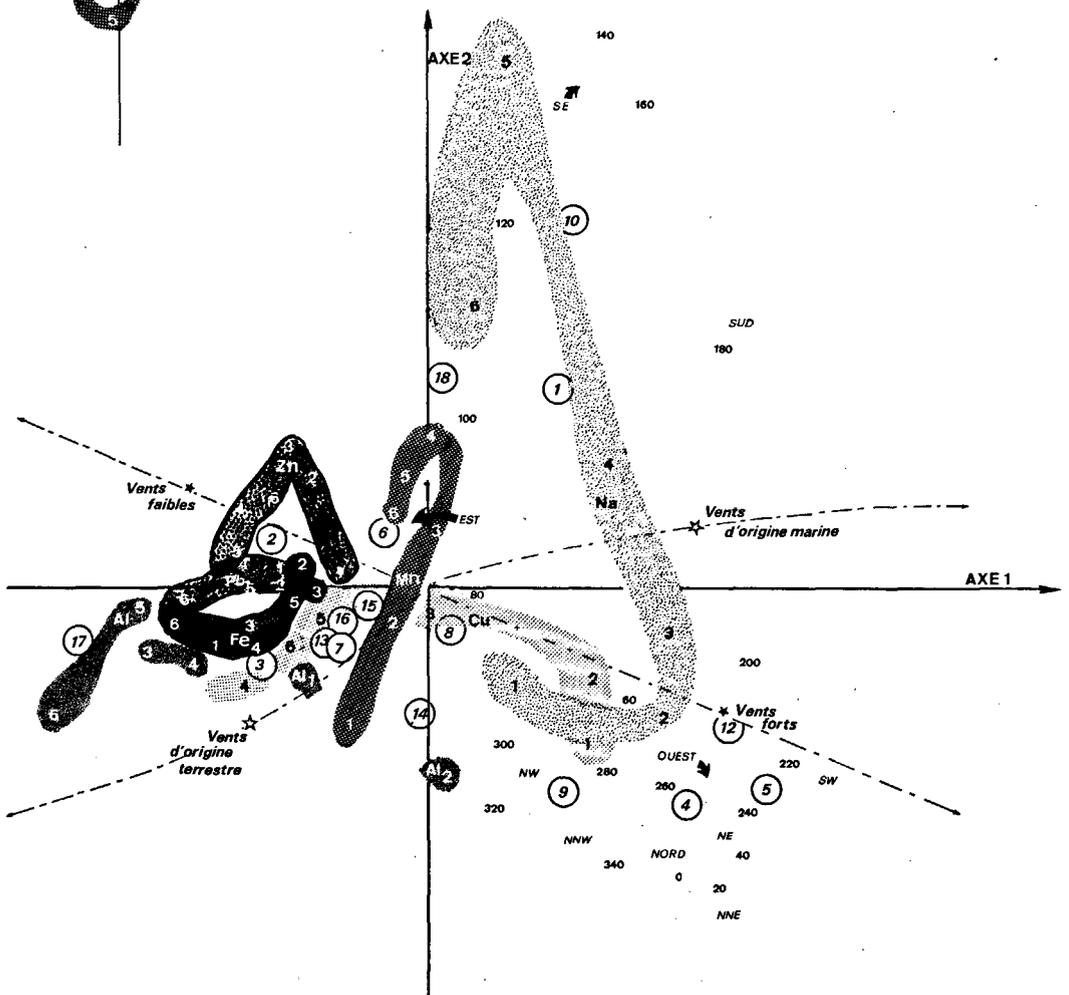


Figure 8

Projections dans le plan factoriel $F_1 \times F_2$ des 16 points-relevés et 42 points-variables (les relevés 11 et 18 sont en variables supplémentaires. Le cadmium n'est pas pris en compte dans l'AFC). Les 18 chiffres compris entre 0 et 360 représentent les variables « secteurs » selon la rose des vents.

Two-dimensional ordination ($F_1 \times F_2$) of the sample-plots (16) and of the variable-plots (42). Two sample-plots (11 and 18) are used in additional variables. Cadmium data have not been taken into account in the statistical treatment. Numbers included between 0 and 360 represent the wind sectors.



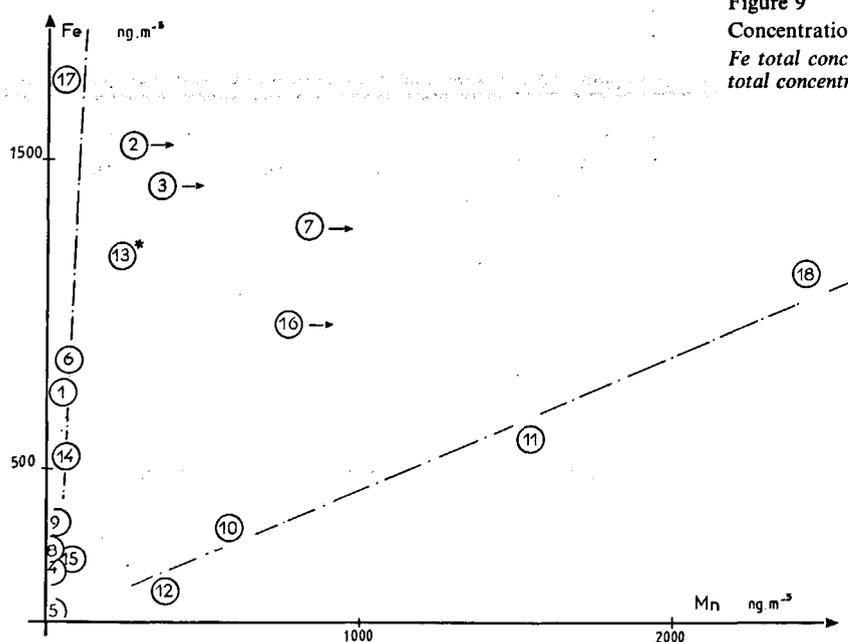


Figure 9
Concentrations en ng m^{-3} de fer et de manganèse suivant les relevés.
Fe total concentration in all size ranges (ng.m^{-3}) plotted against Mn total concentration (ng.m^{-3}) for each sampling.

nulométrique de la source primaire sans détruire la compacité du nuage de fer, le fer étant en concentration relativement faible dans l'alliage ferro-manganèse. En effet, si on étudie, toute granulométrie confondue, l'évolution de la concentration en fer en fonction de celle en manganèse (fig. 9), on observe deux zones nettement distinctes :

- un nuage de points caractérisés par des valeurs du rapport $|\text{Fe}|/|\text{Mn}|$ élevées, variables (entre 10 et 40) et par des concentrations très faibles en manganèse (inférieures à 70 ng/m^3). Ceci prouve que, pour cet ensemble de points, fer et manganèse ne sont pas dépendants. Les points concernés sont essentiellement les relevés 17, 6, 1, et 14, tous relatifs à des aérosols en provenance de la source primaire (région dunkerquoise) ;

- un ensemble de relevés (18, 11, 10, 12) caractérisés par un rapport $|\text{Fe}|/|\text{Mn}|$ beaucoup plus faible et sensiblement constant (compris entre 0,3 et 0,5), et pour lequel la dépendance entre les deux métaux est nette. A ces relevés correspondent toujours des aérosols en provenance de la source secondaire (Boulogne), échantillonnés sous des vents stables et forts (6, 7, 9 et 10 m/s), la concentration de ces 2 métaux décroissant rapidement lorsque la force du vent augmente.

Entre ces deux tendances, se placent des relevés (2, 3, 7, 16) nettement moins bien typés. La richesse relative en manganèse des 3 premiers (2, 3 et 7) pour des vents non liés à la source s'explique par la faiblesse de ces vents (vitesse nulle ou $\leq 1 \text{ m/s}$), qui rend possible la diffusion des particules jusque sur le site d'échantillonnage. Par ailleurs, le relevé 16, réalisé sous des directions de vent comparables à celles observées pour les relevés 11, 12 et 18, se distingue de ces derniers par un rapport $|\text{Fe}|/|\text{Mn}|$ plus élevé. Mais la vitesse du vent est ici beaucoup plus faible ($\leq 2 \text{ m/s}$, contre au moins 6 m/s pour les relevés 13, 11 et 18), et doit favoriser un classement granulométrique différent pour des particules riches en fer ou en manganèse. On observe en effet, sur le même site d'échantillonnage, des valeurs

différentes pour les diamètres moyens pondérés (DMP) des particules vecteurs de fer ou de manganèse, ces valeurs s'uniformisant par vents forts.

Cet ensemble de résultats établit donc bien l'existence de deux sources de particules riches en fer, et justifie que le nuage correspondant se détache dans le plan $F_1 \times F_2$ (fig. 8) de l'ensemble plomb zinc, en étant plus spécialement attiré dans la direction manganèse, confirmant ainsi l'importance relative de la source boulognoise. Si ce glissement du nuage fer s'effectue notamment par la classe granulométrique 2, il convient de noter qu'il n'est pas possible d'illustrer par des relevés individuels cette tendance extraite par l'AFC, puisque les sources sont d'une part d'inégale importance, d'autre part différemment éloignées du site d'échantillonnage.

3) L'ensemble plomb-zinc, attiré par le relevé 17, constitue l'autre extrémité du pôle anthropique. Cet ensemble se trouve associé (fig. 8) aux vents faibles, les relevés 6, 7, 2 et 3 particulièrement riches en plomb et en zinc ayant été réalisés lors d'une situation anticyclonique marquée.

Le plomb — notamment par sa classe granulométrique la plus fine — paraît plus lié au fer que le zinc. Cette association préférentielle plomb-fer s'explique par le fait que les deux sources principales de plomb — la première d'origine automobile (agglomération dunkerquoise), et la seconde d'origine sidérurgique, sont — ou paraissent — communes à la source essentielle du fer, toutes ces particules étant transportées vers le site d'échantillonnage par les mêmes vents. Les valeurs du rapport $|\text{Pb}|/|\text{Fe}|$ paraissent de plus maximales pour les relevés 2 et 3, l'absence de vent notable favorisant l'accumulation des particules les plus fines — donc celles de plomb — dans l'atmosphère.

Le nuage du zinc, plus éloigné du fer, paraît légèrement étiré par ses grosses modalités. Cette déformation est due principalement au relevé 6 (distribution monomodale centrée sur la classe 2 alors que le zinc est en

concentration prédominante généralement dans la classe 6 la plus fine). L'existence de zinc « gros » par vent faible laisse supposer la présence d'une source secondaire de zinc beaucoup plus proche (éventuellement la région calaisienne). L'étude des retombées humides sur le littoral avait déjà laissé entrevoir une telle hypothèse (Flament *et al.*, 1984).

4) En s'éloignant du centre d'inertie du nuage global, l'évolution de la granulométrie se fait, pour chaque métal, des modalités les plus grosses vers les plus fines. Ces dernières contribuent donc principalement à la formation des axes. Par ailleurs, l'axe F_1 oppose les variables descriptives « vent faible » et « vent fort », de même que les variables « vent terrestre » et « vent marin ». Cependant les deux directions correspondantes ne sont pas perpendiculaires puisqu'il existe, dans nos relevés, une corrélation entre origine et force du vent, les vents forts étant souvent, pour la zone littorale étudiée, d'origine marine.

Les variables « secteurs » se trouvent naturellement projetées dans la partie du plan associée aux vents forts, le système de codage donnant plus de poids à ce type de vent. Elles s'organisent dans le plan $F_1 \times F_2$ autour d'un tripôle de tendances Est, Sud-Est et Ouest.

Le pôle Est s'oriente vers l'ensemble des métaux, exception faite du manganèse et du sodium, confirmant l'importance des activités anthropiques régionales dans la concentration des métaux-traces dans les aérosols côtiers. Le second pôle (Sud-Est) est proche des modalités fines du manganèse et du sodium. Le dernier pôle (Ouest), plus diffus, présente deux tendances dans le plan $F_1 \times F_3$: la première autour de 220° , caractérisée par la présence des grosses modalités du manganèse, la seconde, plus large (d'Ouest à Nord-Est) associée aux classes granulométriques sodium gros et cuivre gros.

Une analyse précise des relevés met en évidence le lien entre tendance de vent et distribution granulométrique des métaux sodium et manganèse. Pour le manganèse, la direction du vent, vecteur de ces particules, est différente selon le site d'échantillonnage (Wimereux ou baie d'Ambleteuse), la source étant ponctuelle et peu éloignée. La présence dans le plan $F_1 \times F_2$ du relevé 10 à proximité du pôle Sud-Est (fines modalités) et celle du relevé 16 (plan $F_1 \times F_3$) près de la tendance Sud-Ouest (grosses modalités) illustre l'évolution d'une distribution granulométrique des fines vers les grosses modalités quand le point d'échantillonnage se rapproche de la source.

Pour le sodium, dont la source n'est plus précise, l'influence de l'un ou l'autre des sites d'échantillonnage sur la distribution granulométrique importe peu. Seule l'origine du vent est à prendre en compte. Les relevés 9, 5, 12, 1, et 10 qui accompagnent dans l'ordre le nuage du sodium du Sud-Ouest à l'Est traduisent une nette évolution des histogrammes granulométriques (fig. 10) : les 3 premiers relevés (modalités 1 et 2 dominantes) sont relatifs à des aérosols typiquement marins, contrairement aux deux derniers.

Remarquons enfin que les modalités 1 et 2 du cuivre sont les seules parmi celles des autres métaux-traces à

se trouver associées à des vents d'origine marine. Ceci est notamment imputable aux relevés 4 et 5, réalisés en mer (Ambleteuse) sous vents stables et forts (60° , 40° ; 6 et 7 m/s). L'absence, dans ces relevés, de tout autre métal-trace élimine de fait toute influence directe des activités anthropiques de la façade Nord du littoral (Calais, voire Dunkerque). Nous sommes donc conduits à admettre pour ces relevés l'existence d'une émission de cuivre d'origine marine. Ceci est d'ailleurs rendu vraisemblable pour deux raisons : d'une part, le cuivre possède un temps de résidence à l'interface air-mer relativement important (Armstrong *et al.*, 1982), par suite des propriétés complexantes de la matière organique vis-à-vis de ce métal (Fischer *et al.*, 1984; Van den Berg, 1984); d'autre part la force du vent a favorisé le pétilllement pendant ces relevés, ce qui justifie l'association cuivre-sodium par leurs grosses modalités. La présence de cuivre d'origine marine dans l'atmosphère a déjà été signalée (Catelli *et al.*, 1978; Piotrowicz *et al.*, 1979). Nous avons déjà (Flament *et al.*, 1985), dans une approche de la spéciation du cadmium, du plomb et du cuivre sur des échantillons de micro-couche prélevées dans la même zone, trouvé des pourcentages plus élevés de cuivre et de cadmium dans la phase dissoute (respectivement 70 et 90%) ainsi que des enrichissements $|x|_{\text{interface}}/|x|_{\text{mer}}$ importants (310 et 320 respectivement). Ces remarques, ajoutées au fait que dans cette zone d'étude, des échantillons de sédiment particulièrement riches en cuivre (jusqu'à 24.6 ppm, L'Hopitault *et al.*, 1983) comparativement à d'autres sites du littoral aient été prélevés, confortent l'idée que la formation d'aérosols marins peut être un des modes

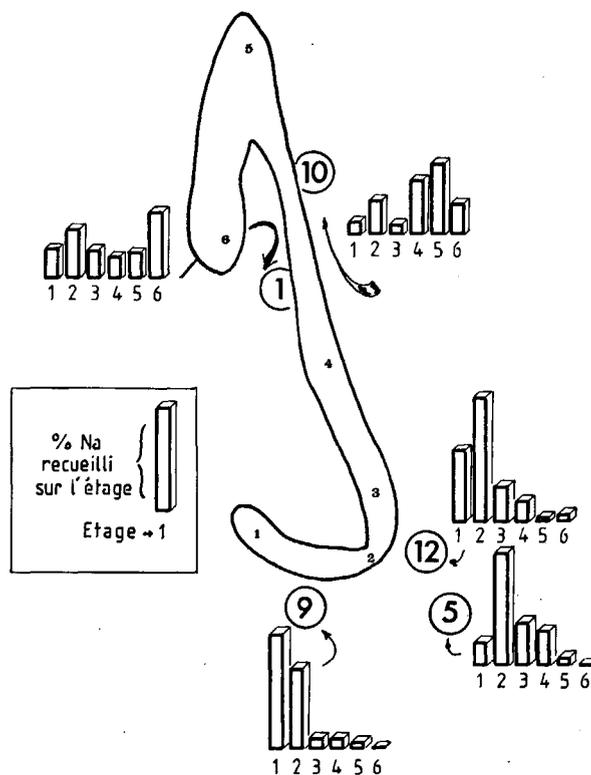


Figure 10
Illustration, à partir de différents relevés, de l'évolution du profil granulométrique dans le nuage sodium.
Evolution of size distribution with the five sampling-plots associated with the Na cloud.

Tableau 2

Valeurs moyennes des concentrations globales exprimées en ng m^{-3} . La valeur de R est obtenue par le rapport 3^e quartile sur 1^{er} quartile.
 Mean values of total concentrations in ng m^{-3} . R is the 3rd quartile/1st quartile ratio.

N = 18 relevés	Étendue de variation	Moyenne géométrique	Médiane	1 ^{er} quartile	3 ^e quartile	R
Al	97-2 575	547	504	273	1 222	4,5
Na	381-6 369	1 695	1 939	983	2 745	2,8
Fe	32-1 768	496	668	224	1 187	5,3
Mn	9-2 426	131	147	45	579	12,9
Zn	0- 863	100	143	68	423	6,2
Pb	1- 556	56	66	19	171	9,0
Cu	6,5-51,5	19,8	19,1	11,6	29,8	2,6
Cd	0,1-15,7	30	4,8	1,3	9,3	7,1

d'élimination de ces métaux du milieu marin [phénomène qui, dans le cas du cadmium, n'a pu être mis en évidence par suite des faibles concentrations analysées, mais qui est rendu plausible sur la base des données de Weisel (1981)].

Notons enfin que le dendrogramme (classification effectuée sur les 5 premiers axes de l'AFC, soit 81% de l'inertie totale du nuage), confirme les résultats de l'AFC. Il met clairement en évidence (fig. 11), exception faite des modalités fines de l'aluminium Al₅ et Al₆, trois groupes importants : le groupe manganèse partagé en classes grosses (1, 2 et 3) et fines (4, 5 et 6), le groupe sodium auquel sont rattachés les modalités grosses du cuivre et un ensemble fer, plomb, zinc avec les nuances déjà décrites et auquel se lie le cuivre fin. Enfin les classes granulométriques de l'aluminium se distribuent dans ces différents groupes conférant à ce métal un caractère peu typé déjà décelable dans l'AFC.

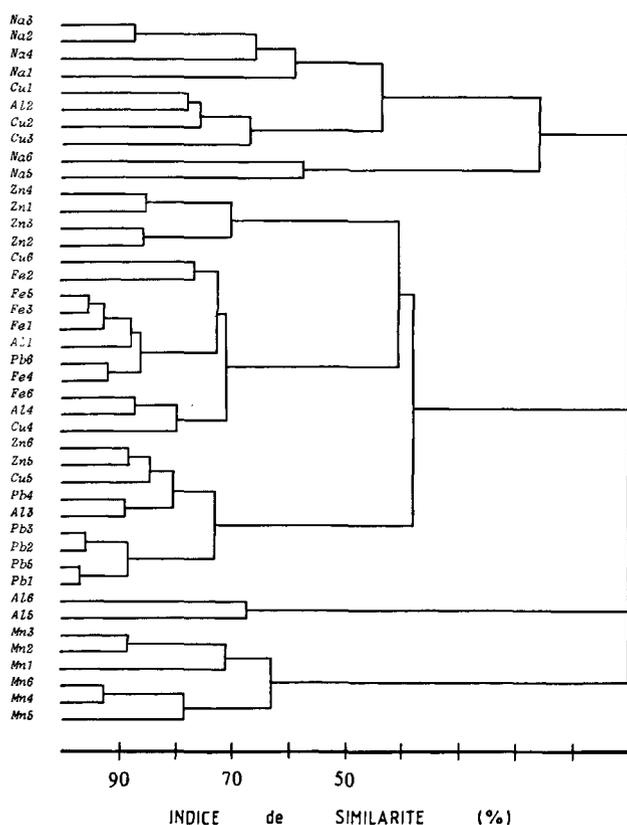


Figure 11

Dendrogramme de la matrice α .

Dendrogram obtained by hierarchical classification from the matrix (α).

Concentrations et distributions granulométriques

Afin de pouvoir comparer nos résultats aux données bibliographiques, nous avons calculé pour chaque échantillon la concentration globale d'un métal donné, en additionnant les teneurs trouvées après impaction sur les 5 étages et filtration sur le filtre d'arrêt. La moyenne géométrique et la médiane des concentrations des 18 échantillons sont reportées dans le tableau 2. Ces deux paramètres restent proches entre eux et nettement inférieurs à la moyenne arithmétique, exception faite pour le cuivre (moyenne arithmétique : $23,7 \text{ ng m}^{-3}$). L'écart entre ces moyennes est particulièrement sensible pour le manganèse, le cadmium, le plomb et le zinc (moyennes arithmétiques respectivement égales à 429, 5, 6, 130 et 237 ng m^{-3}), ce qui s'explique par des concentrations plus différenciées pour ces métaux suivant les relevés. En étudiant pour un métal le rapport R de la concentration au niveau du 3^e quartile sur la concentration au niveau du 1^{er} quartile (50% de l'ensemble des relevés autour de la médiane sont donc concernés), on constate effectivement que la dispersion des valeurs est importante pour le manganèse ($R = 13$), ce qui est en accord avec la proximité de la source, et dans un degré moindre pour le plomb ($R = 9$), le cadmium ($R = 7$) et le zinc ($R = 6$). Par contre ce rapport est minimum avec le cuivre ($R = 2,6$) ce qui est en accord avec la relative homogénéité de la distribution des concentrations de ce métal suivant les relevés. Enfin le comportement différent du fer ($R = 5$), notamment vis-à-vis du plomb et du zinc, se justifie par l'existence d'un flux naturel déjà important qui tempère mieux les perturbations liées aux émissions urbaines ou industrielles de ce métal.

Nous avons choisi de reporter en regard de plusieurs données bibliographiques (Kretzschmar *et al.*, 1979; Peirson *et al.*, 1974; Priest *et al.*, 1981; Dedeurwaerder *et al.*, 1983), dans le tableau 3, la moyenne géométrique, la distribution des concentrations d'une espèce obéissant généralement à une loi log-normale. Nous avons fait figurer également les enrichissements Ex normés à l'aluminium suivant la formule

$$Ex = \frac{|X|/|Al|}{|X|_{\text{roche}}/|Al|_{\text{roche}}} - 1,$$

les concentrations élémentaires de références $|X|_{\text{roche}}$ et $|Al|_{\text{roche}}$ étant celles proposées par Mason (1966).

Tableau 3

Concentration de métaux-traces en ng m^{-3} trouvées sur des sites voisins (fig. 1). Les chiffres figurant entre parenthèses dans le tableau concernent les enrichissements Ex normés à l'aluminium.

Trace metal concentrations found in neighbouring sampling sites (Fig. 1). Numbers in brackets are relevant to enrichments (E_x) calculated relative to aluminium as reference.

	Na	Al	Fe	Zn	Pb	Mn	Cu	Cd
(9) Influence marine (Shetland)		57	63 (0,3)	31 (630)	30 (3 290)	3 (3,5)	< 10 (< 260)	
Sites côtiers Mer du Nord	2170	246	385 (1,5)	137 (650)	154 (3 900)	23 (7)	< 14 (< 83)	
(10) Belgique	107	< 104	260		93	10,5	3,6	0,4
(11) West Hinder	2022	146	320 (2,6)	94 (750)	104 (4 500)	18,6 (10)	9,0 (90)	2,9 (8 100)
de Blankaert	1191	386	323 (0,4)	174 (520)	77 (1 250)	26,2 (5)	12,8 (48)	3,4 (3 600)
(12) Ostende			802	182	176	42,6	13,7	4,1
Nos résultats	1 695	547	496 (1,5)	100 (210)	56 (640)	131 (20)	19,8 (54)	3,0 (2 200)

Tableau 4

Comparaison des rapports $|X|/|Cu|$ obtenus avec ceux calculés à partir des émissions proposées par Pacyna (14).

Europe NW* = France, Belgique, Pays-Bas, Royaume-Uni, République Fédérale d'Allemagne.

Comparison between the X/Cu obtained ratios and those calculated from other data (14).

Europe NW* = France, Belgium, Netherlands, United Kingdom, German Federal Republic.

X	Émission Europe (14) T/an	X/Cu	Émission Europe NW* (14) T/an	X/Cu	Nos résultats X/Cu
Cu	15 500	1	3 320	1	1
Cd	2 700	0,17	860	0,26	0,15
Pb	123 000	7,9	36 660	11,0	2,8
Mn	17 700	1,1	5 340	1,6	6,6
Zn	80 000	5,2	29 260	8,8	5,0

Le choix de cette référence a été dicté par un souci de normalisation de différents résultats. Il en est de même du choix de l'aluminium comme élément traceur terrigène, qui peut prêter à discussion par suite de la présence d'alumino-silicate dans les cendres volantes (Jarrault, 1983).

Le tableau 3 appelle quelques remarques :

- Nos valeurs, exception faite du manganèse, sont proches de celles obtenues, à des époques différentes, sur des sites côtiers (ou proches des côtes) en Belgique (Ostende : Kretzschmar *et al.*, 1979 ; Blankart et West-Hinder : Dedeurwaerder *et al.*, 1983), en Angleterre et en Hollande (Gresham, Leiston, Petten : Peirson *et al.*, 1974). La composition moyenne des basses couches de l'atmosphère de la partie méridionale de la Mer du Nord peut donc être extrapolée à la zone étudiée (Manche Nord), et semble se caractériser par une relative stabilité spatio-temporelle. Les abondances trouvées sur le site pour le cadmium, le zinc, et dans un degré moindre pour le plomb, relativement au cuivre, reflètent d'ailleurs l'importance respective des émissions anthropiques de ces métaux calculées par Pacyna *et al.* (1984) en France et dans les pays les plus proches du site étudié (tab. 4).

A l'inverse, le manganèse, par sa teneur élevée, confère à la charge particulaire atmosphérique locale une certaine spécificité. Ces concentrations importantes (teneur

maximum trouvée = $2 400 \text{ ng m}^{-3}$) rendent plausible une influence à longue distance. Ainsi, à Ostende, seules parmi les métaux étudiés les roses de pollution du fer et du manganèse mettent en évidence l'existence de sources dans la direction Sud-Ouest (Kretzschmar *et al.*, 1979). La corrélation entre ces deux métaux pourrait s'expliquer, non pas par une identité des émissions, mais par l'existence d'une charge particulaire riche en fer issu du complexe dunkerquois et une autre riche en manganèse issu du site portuaire de Boulogne, toutes deux étant véhiculées par les mêmes vents (230°). Le manganèse pourrait ainsi, sur une distance voisine de 100 km, être utilisé comme traceur des aérosols locaux.

- Le cadmium et le plomb, qui possèdent, parmi les métaux étudiés, les propriétés toxicologiques les plus marquées, présentent des enrichissements importants. Une étude précédente sur les retombées sèches et humides en différents sites du littoral (Flament *et al.*, 1984) avait d'ailleurs déjà mis en évidence la même hiérarchie des enrichissements (mis à part une permutation entre Cu et Mn) soit $E_{Cd} > E_{Pb} > E_{Zn} > E_{Mn} > E_{Cu} > E_{Fe}$. Enfin, exception faite pour le manganèse, on ne relève aucune différence significative entre ces valeurs d'enrichissement et celles proposées par Rahn (1976), qui peuvent être considérées comme moyenne « représentative » de l'atmosphère de l'hémisphère Nord avant 1976.

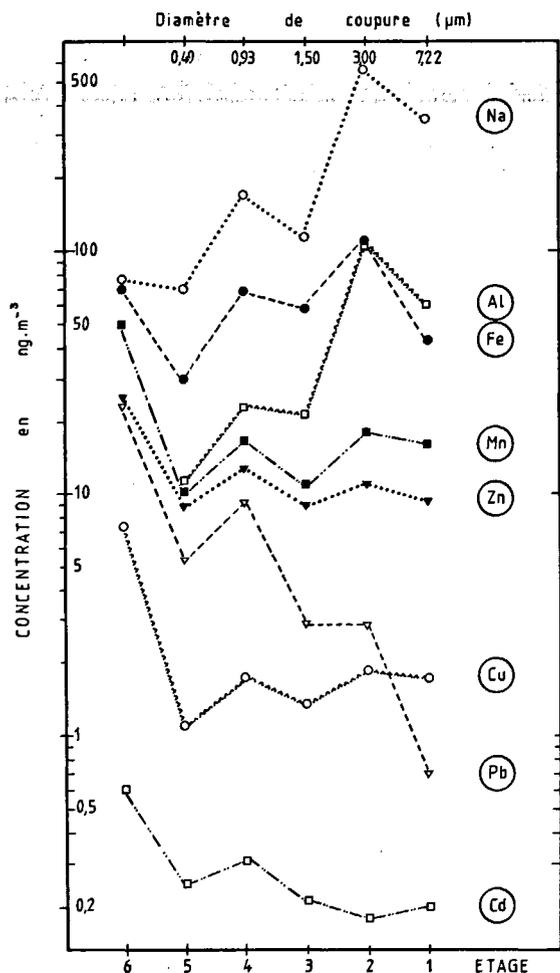


Figure 12
Moyennes géométriques en ng m^{-3} calculées pour chaque étage.
Geometric means concentrations (ng.m^{-3}) calculated for each impaction stage.

Une approche du profil granulométrique de chaque élément est obtenue à partir des moyennes géométriques des concentrations calculées étage par étage. L'allure des courbes obtenues (fig. 12) permet de dégager trois types de profils différents :

- celui du sodium et de l'aluminium, qui se traduit par des concentrations maximales sur les étages 1 et 2. A ces éléments on peut associer, dans un degré moindre, le fer ;
- celui du manganèse, du zinc, du cuivre et du cadmium : pour ces métaux, dont on retrouve une proportion importante sur le filtre d'arrêt (étage 6) — entre 35 et 50 % —, existe une répartition des concentrations relativement homogène sur les différents étages d'impaction ;
- celui du plomb, marqué non seulement par une proportion élevée de particules de taille submicronique, mais encore par une quasi absence de particules sur les étages 1 et 2 (moins de 8%).

Ces différents profils apparaissent clairement sur la figure 13, où sont portés les pourcentages cumulés de particules récupérées en fonction de l'étage d'impaction. Dans un tel diagramme, toute courbe située au-dessus de la première bissectrice traduit, pour l'élément concerné, une tendance à être porté plutôt par des

grosses particules. C'est le cas de l'aluminium et du sodium, ce qui corrobore l'idée selon laquelle l'aluminium généré par l'érosion des sols et le sodium produit par le pétillage de la mer sont généralement sous la forme de grosses ou de moyennes particules. Inversement, le plomb et en partie le cuivre, le cadmium et le zinc paraissent portés par les fractions plus fines des aérosols, ce qui est en accord avec l'hypothèse des mécanismes d'injection de ces métaux dans le réservoir atmosphérique, mettant en jeu des phénomènes de volatilisation et de condensation. Notons que, dans le cas du cuivre, les relevés ayant mis en évidence pour cet élément une origine marine (le cuivre est alors porté par de grosses particules) sont trop rares pour venir perturber la distribution granulométrique de cet élément, qui reste centrée sur les fines.

Nous avons précisé la taille moyenne des particules collectées en utilisant la notion de diamètre moyen pondéré (DMP). Cette notion nous est apparue plus adaptée que le diamètre médian massique (MMD) lorsque la distribution n'est pas monomodale, ce qui a été souvent le cas. Le DMP de l'élément X est donné par la formule :

$$(\text{D.M.P.})_X = \frac{\sum_{i=1}^n C_i D_{p,50}^i}{\sum_{i=1}^n C_i}$$

où C_i représente la concentration en ng m^{-3} sur l'étage correspondant au diamètre de coupure $D_{p,50}^i$ (les diamètres considérés sont des diamètres aérodynamiques équivalents). Pour l'étage de filtration finale, nous avons choisi arbitrairement $D_{p,50}^6 = 0.05 \mu\text{m}$. Les moyennes géométriques des différents DMP sont ras-

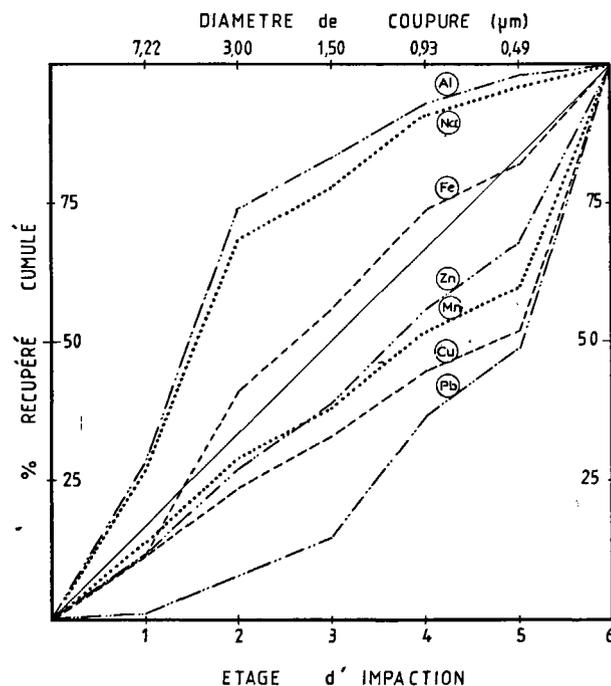


Figure 13
Pourcentage cumulé de particules récupérées suivant l'étage d'impaction.
Cumulative mass percentage of impacted particles according to the impaction stage.

semblées dans le tableau 5. Les valeurs trouvées corroborent celles du modèle de Whitby (1977). Ce modèle propose en effet :

- une taille supérieure à 2 µm pour le mode « grosses particules » des aérosols générés mécaniquement. Or, nous avons obtenu pour le sodium et l'aluminium, respectivement 2,88 et 2,72 µm (diamètre aérodynamique équivalent) ;
- une taille comprise entre 0,1 et 2 µm pour le mode « accumulation », les particules apparaissant comme des agglomérats des particules primaires issues des condensations. Nous avons notamment trouvé, pour les éléments atmosphériques 0,65 µm pour le plomb, 1,15, 1,48 et 1,74 µm respectivement pour le cadmium, le cuivre et le zinc.

Tableau 5

Diamètres moyens pondérés (DMP) exprimés en µm.

Mean particle sizes in µm.

Na	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb
2,88	2,72	2,00	1,74	1,48	1,60	1,15	0,65

CONCLUSION

La première étape du devenir des métaux-traces dans le milieu marin est liée aux processus biologiques et physico-chimiques qui se produisent dans la micro-couche lors du dépôt de la matière particulaire atmosphérique. Afin de bien appréhender celle-ci sur le littoral du nord de la France, nous avons effectué un ensemble de prélèvements d'aérosols. L'abondance élémentaire de certains métaux-traces et leur enrichissement ont été calculés. Les valeurs obtenues corroborent d'autres résultats obtenus en bordure de la Mer du Nord, et témoignent ainsi pour cette partie de l'Europe, de la stabilité des basses couches de l'atmosphère. Parallèlement, une exploitation statistique des données a permis de montrer :

— que le manganèse confère une certaine spécificité à la charge particulaire atmosphérique locale. La présence importante de cet élément est largement indépendante des autres métaux et attribuable à une source unique. Elle pourrait justifier les concentrations de cet élément dans le sédiment de la zone subtidale éloignée (jusqu'à 340 ppm) ;

— que la distribution granulométrique du fer est plus perturbée que celle du manganèse. Deux sources d'émission d'inégale importance influencent le site. A la source principale (région dunkerquoise) se trouvent associées des émissions de « cuivre fin », de plomb, et dans un degré moindre de zinc ;

— que les grosses modalités du cuivre sont les seules, parmi celles des autres métaux-traces, à se trouver liées à des vents d'origine marine. Cette observation doit être rapprochée des fortes propriétés complexantes du cuivre vis-à-vis de la matière organique et de l'enrichissement important en cuivre trouvé dans la micro-couche.

Cette analyse de la charge particulaire atmosphérique ne constitue qu'une première approche dans la contami-

nation du milieu marin par les aérosols. D'autres prélèvements devraient permettre de situer certaines zones d'émission (Zn, Cd), et concourir à préciser l'apport des métaux-traces à ce milieu côtier (calcul du flux de retombées sèches), avant d'étudier leur devenir dans la micro-couche et la colonne d'eau.

RÉFÉRENCES

- Armstrong D. E., Elzerman A. W., 1982. Trace metal accumulation in surface microlayers, *J. Great Lakes Res.*, **8**, 2, 282-287.
- Baron D., 1977. Le cuivre, le nickel, le plomb dans les aérosols marins et dans les particules en suspension de l'Atlantique Nord, *Thèse Doct., Univ. Paris VI*.
- Benzecri J. P., 1973. *L'analyse des données*, Dunod Éd., Paris.
- Buat-Ménard P., 1979. Influence de la retombée atmosphérique sur la chimie des métaux en trace dans la matière en suspension de l'Atlantique Nord, *Thèse Doct., Univ. Paris VII*.
- Buat-Ménard P., Chesselet R., 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **42**, 399.
- Cattelli F. C., Scott W. D., 1978. Copper in aerosol particles produced by the ocean, *Science*, **202**, 429-430.
- Dedeurwaerder H. L., Dehairs F. A., Decadt G. G., Baeyens W. F., 1983. Estimates of dry and wet deposition and resuspension fluxes of several trace-metals in the southern bight of the North Sea, in: *Precipitation scavenging, dry deposition, resuspension, Proc. Int. Conf. 4 th, Pruppacher, Semonin and Slinn Ed., Elsevier, New York*, 1219-1231.
- Fischer J. C., Nganou R., Wartel M., 1984. Étude de la capacité complexante des eaux de l'estuaire et de la baie de Seine, *Talanta*, **31**, 12, 1057-1061.
- Flament P., 1985. Les métaux-traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas-de-Calais, *Thèse Doct., Univ. Lille I*.
- Flament P., Noël S., Auger Y., Leman G., Puskaric E., Wartel M., 1984. Les retombées atmosphériques sur le littoral Nord Pas-de-Calais, *Pollut. Atmos.*, **104**, 262-270.
- Flament P., Puskaric E., Noël S., 1985. Approche de la spéciation du plomb, du cadmium et du cuivre à l'interface air-mer, *J. Rech. Océanogr.*, **10**, 3, 92.
- Jarrault P., 1983. *Comportement des éléments-trace au cours de la combustion du charbon dans les centrales thermiques*, édité par le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique, Paris, 58 p.
- Kretzschmar J. G., Cosemans G., 1979. A five year survey of some heavy metal levels in air at the Belgian North Sea coast, *Atmos. Environ.*, **13**, 267-277.
- Lance G. N., Williams W. T., 1967. A general theory of classification sorting strategies. I. Hierarchical systems, *Comp. J.*, **9**, 60-64.
- L'Hopital J. C., Delattre J. M., 1983. Pollution chimique des sédiments du littoral Nord de la France. Étude et rapport réalisés par l'Institut Pasteur de Lille.
- Mason B., 1966. *Principles of geochemistry*, 3rd éd., Wiley and Sons Ed., New York.
- Pacyna J. M., Semb A., Hanssen J. E., 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe, *Tellus*, **36B**, 163-178.
- Peirson D. M., Cawse P. A., Cambray R. S., 1974. Chemical uniformity of airborne particulate material and a maritime effect, *Nature*, **251**, 675-679.
- Piotrowicz S. R., Duce R. A., Fasching J. L., Weisel C. P., 1979. Bursting bubbles and their effect on the sea to air transport of Fe, Cu and Zn, *Mar. Chem.*, **7**, 307-324.
- Priest P., Navarre J. L., Ronneau C., 1981. Elemental background concentration in the atmosphere of an industrialized country, *Atmos. Environ.*, **15**, 1325-1330.
- Rahn K. A., 1976. The chemical composition of the atmospheric aerosol, Tech. Rep., Univ. Rhode Island.
- Van Den Berg C. M. G., 1984. Organic and inorganic speciation of copper in the Irish Sea, *Mar. Chem.*, **14**, 201-212.
- Weisel C. P., 1981. The atmospheric flux of elements from the ocean, *Ph. D. Thesis, Univ. Rhode Island*, 174 p.
- Whitby K. T., 1977. Physical characterization of aerosols, in: *Methods and standards for environmental measurements, Natl. Bur. Stans. Spec. Publ.*, **464**, 165-172.