

ETUDE GEOCHIMIQUE DU CUIVRE
ET DES AUTRES TRACES METALLIQUES DANS
LA PARTIE NORD-EST DE LA RADE DE BREST

Jean-Luc CHARLOU
Michèle CHARLOT

SOMMAIRE

1ère partie

Introduction : pollution par les métaux (cuivre) du site naturel :
Rade de Brest

1. Le sédiment, indicateur de pollution
2. Examen du site
 - 2.1. Campagne de prélèvements de sédiments
 - 2.2. Points de prélèvements d'eaux et de sédiments
3. Analyse chimique du sédiment
4. Analyse des carottages effectués
5. Considérations sur la dissémination superficielle des métaux dans la partie NE de la rade.
 - 5.1. Zone proche de la cale de Radoub n° 2
 - 5.2. Zone éloignée de la cale (radiales AA', BB', CC')
 - 5.2.1. Etude de la radiale AA'
 - 5.2.2. Etude de la radiale BB'
 - 5.2.3. Etude de la radiale CC'
6. Evolution des teneurs en traces métalliques en fonction de la profondeur
 - 6.1. Zone 1 : points proches de la cale de radoub n° 2
 - 6.2. Zone 2 : points C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₉, C₃₂
 - 6.3. Zone 3 : embouchure de l'Elorn. C₂₃, C₂₄, C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈
7. Courbe de distribution des mesures de cuivre sur le sédiment superficiel
8. Résultats des analyses d'eaux superficielles
9. Conclusions générales.

2ème partie

Etude en laboratoire de la sorption du cuivre sur un sédiment naturel

1. Nature du cuivre en eau de mer
2. Analyse bibliographique des divers facteurs influençant la sorption du cuivre.
 - 2.1. Facteur granulométrique
 - 2.2. Les autres facteurs
 - . Le facteur "matière organique"

3. Courbe de sédimentation. Courbe de concentration

3.1. Généralités

3.2. Lois de marquage

détermination de α

- cas de l'eau douce

- cas de l'eau de mer

3.3. Interprétation de la loi trouvée

4. Desorption et risque de resolubilisation

5. Conclusion

RESUME

L'aspect géochimique des incidences de la réparation navale par les apports en traces métalliques (cuivre en particulier) contenus dans les peintures antifouling est étudié dans la zone N.E. de la rade de Brest. Les campagnes d'analyses d'eaux et les carottages sédimentaires ont permis de définir plusieurs zones touchées directement ou indirectement par ces rejets. L'étude chimique de la fraction fine inférieure à 63 microns des sédiments prélevés a mis en évidence une dissémination régulière en Cu - Pb - Zn en surface. Les évolutions des concentrations de ces métaux en fonction de la profondeur sont aussi tracées : les métaux semblent suivre la même loi d'accumulation. En laboratoire il a été possible d'étudier certains facteurs intervenant lors de la "sorption" du cuivre sur un sédiment naturel. L'étude de la concentration en cuivre en fonction du diamètre de particule sédimentaire a permis de déterminer une loi de sorption pour ce métal.

INTRODUCTION

Dans les études de pollution, les investigations géochimiques permettent d'obtenir d'utiles renseignements sur le degré de concentration d'un milieu en polluants minéraux. Les recherches des influences des métaux lourds mis en circulation dans le milieu marin naturel sur le milieu lui-même sont de deux ordres :

...

- systématique : les évolutions des concentrations des traces métalliques connues pour leur toxicité, en un grand nombre de sites et en fonction du temps permettent de constater une dégradation de la qualité du milieu vis-à-vis de la faune et de la flore. Il est aisé ainsi d'évaluer l'accumulation en traces métalliques dans les sédiments - conséquence directe des activités urbaines et industrielles entourant le milieu.
- prédictif : il importe de rechercher les effets à court ou long terme de tels apports métalliques qui viennent perturber l'équilibre du milieu. L'utilisation des connaissances acquises en laboratoire permettra de prévoir les effets d'un accroissement de pollution : il sera alors peut-être possible d'agir efficacement sur le milieu naturel.

A la lumière de ces deux principes, il a semblé important d'opérer une analyse sédimentaire très poussée du N.E. de la rade de Brest suite aux premiers résultats intéressants transcrits dans le "rapport préliminaire CNEXO concernant les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade". Nous savons que la construction navale constitue une source de pollution métallique de première importance. A côté de ces activités portuaires, il ne faut pas non plus perdre de vue l'impact des rejets d'eaux usées urbaines et industrielles qui peuvent troubler à brève échéance l'équilibre du milieu naturel. Selon G.R. Helz (1976), les diverses activités humaines sont responsables de plus de 50 % des apports en Cr, Cu, Pb et Cd, 20 % pour Fe, Ni, Zn des teneurs relevées dans la baie de Chesapeake, milieu naturel semblable à la rade de Brest. Notre étude a porté plus particulièrement sur le nord-est de la rade où nous nous trouvons en présence des chantiers de réparation navale, des activités des ports de commerce et militaire et où les rejets industriels et urbains apportés par l'Elorn ne sont pas non plus négligeables.

...

Parallèlement à ce travail de terrain, nous avons étudié en laboratoire l'un des principaux paramètres influant sur la sorption du cuivre sur un sédiment : le facteur "granulométrique".

Notre étude géochimique comprend donc deux grands chapîtres :

- étude spatio-temporelle des métaux Cu - Pb, - Zn dans la phase sédimentaire du N.E. de la rade de Brest.
- recherche en laboratoire d'une loi de "sorption" liant la concentration en cuivre au diamètre de particule sédimentaire

I. ACCUMULATION SPATIO-TEMPORELLE DU CUIVRE AU NE DE LA RADE

1. Le sédiment : indicateur de pollution

Les traces métalliques dans le milieu marin peuvent être recherchées sur l'eau, la matière en suspension ou les sédiments pour être comparées aux teneurs dites "normales" des milieux considérés.

- . les mesures à court terme faites dans l'eau ne sont pas, dans la plupart des cas, concluantes. Des changements dans les eaux de rejets, des introductions irrégulières sont responsables des variations parfois erronées des teneurs observées.
- . il en est de même pour la matière en suspension qui a une grande capacité de sorption pour les ions métalliques et qui peut contenir des quantités considérables de matières particulaires minérales et organiques (par exemple, complexes métalliques-aminoacides, pesticides, détergents ...). Par des mesures continuelles à long terme sur l'eau et la matière en suspension, il est possible de définir des cycles annuels. Jusqu'à présent, en rade de Brest, ce type de mesures a été fait sur un nombre limité de stations ne permettant pas de connaître l'état exact du milieu.
- . aussi, l'examen des sédiments semble-t-il être la meilleure solution possible du problème. Les sédiments sont formés par l'accumulation de nombreuses couches successives de matière, chacune d'elles caractérisant une qualité propre de l'eau. Les couches de matériaux à forte granulométrie représentent un lit formé lors de courants très forts, les couches à très fine

granulométrie sont constituées de matière en suspension déposées dans des courants très faibles ou inexistantes. L'analyse des sédiments fins donnera une valeur moyenne pour certains polluants déposés sur une longue période. Ceci est spécialement vrai pour les métaux lourds qui sont fortement adsorbés par les argiles minérales et la fraction organique sédimentaire. L'analyse des sédiments de surface peut ainsi donner rapidement un état de la rade. De plus, en recherchant les concentrations en profondeur, il est possible aussi de rechercher la vitesse d'accumulation des métaux rejetés dans le milieu.

2. Examen du site

2.1. Campagne de prélèvement de sédiments

Tous les prélèvements ont été effectués à l'aide de la vedette Sainte-Anne-du-Portzic du CNEXO, durant les mois d'avril à juin 1976. Le matériel utilisé a été de deux sortes :

- Cône Berthois : il comprend 3 cônes reliés les uns aux autres par un câble lesté. Ce système, par simple "écrémage", permet des prélèvements de surface très bien localisés. Il est utilisé quand les fonds marins, ou la géographie du site ne permettent pas l'application de carottier. Ce système, d'un emploi facile, nous a été très utile pour des prélèvements importants dans les zones très proches des quais où l'accès de la vedette s'avérait délicat, et dans certaines zones caillouteuses à faible taux de sédimentation empêchant le piquage de tout carottier.
- Carottier Kullenberg : il nous a permis d'effectuer sans problème des carottes de 6 cm de diamètre et de 0,80 m à 1,20 m de longueur. La partie superficielle du sédiment présentant bien sûr le maximum d'intérêt dans l'accumulation des traces métalliques récentes.

...

Remarque : Tous les points notés "S" représentent des sédiments de surface prélevés au "cône Berthois". Les points notés "c" représentent des carottages "Kullenberg".

2.2. Points de prélèvements (voir figures 1 et 2)

La partie nord-est de la rade a avant tout été explorée. Des prélèvements d'eaux et de sédiments ont été réalisés essentiellement suivant trois radiales :

- AA' : radiale : cale de radoub n° 2 - Pointe d'Armorique.
Points : S₂, S₆, S₈, C₃₄, C₄, C₇, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₄, C₁₅, S₁₇, S₁₈.
- BB' : radiale; cale de radoub n° 2 - Pointe Marlow. Points : S₇, C₁₈, C₁₃, C₂₀, C₂₁.
- CC' : radiale : banc du Corbeau - chenal de l'Elorn. Points : C₁₂, C₂₀, C₂₃, C₂₈, C₂₇, C₂₆, C₂₅, C₂₄, S₂₄.

En dehors de ces radiales, d'autres prélèvements d'eaux et de sédiments superficiels ont été effectués pour permettre de mieux définir les zones de dissémination en rade :

- S₁ à S₁₁ : points proches de la cale de radoub n° 2.
- S₁₄ : port militaire
- S₁₅ - S₁₆ : points proches des postes de réparation à flot n° 2 et 3
- S₁₉ : Port de Tinduff
- S₂₀ : Pointe de Rostiviec.
- S₂₁ : Anse de Daoulas
- S₂₂ : bassin n° 2 du port de commerce
- S₂₃ : milieu de la rade de Brest
- S₂₄ : "la Grève", Forest-Landerneau

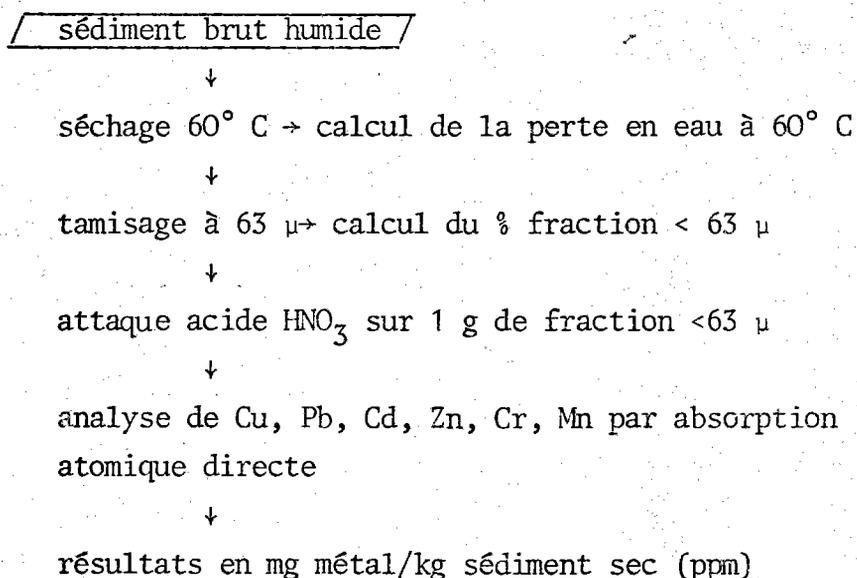
Tous ces sites sont représentés sur les cartes en annexe.

3. Analyse chimique du sédiment

Dans la phase sédimentaire, les éléments métalliques

peuvent faire partie intrinsèque des minéraux constitutifs ou être adsorbés à la surface des grains, soit par des phénomènes de sorption pure, soit par l'intermédiaire d'hydroxydes ou de matière organique. Dans le cas qui nous intéresse, l'action possible sur la faune et la flore, c'est la partie mobilisable de ces éléments qui doit être considérée, donc la fraction adsorbée.

Dans le but d'homogénéiser les résultats que l'on veut comparatifs, l'analyse chimique a été faite sur le sédiment tamisé à 63 μ après avoir évalué ce pourcentage de particules. Le traitement du sédiment a été le suivant :



On pèse 1 g de matériau sec que l'on attaque à chaud par 10 ml d'acide nitrique concentré suprapur pendant 5 heures. Après évaporation à sec, reprise par de l'acide nitrique normal, et filtration, les solutions de 50 ml obtenues sont analysées directement par spectrophotométrie d'absorption atomique classique.

...

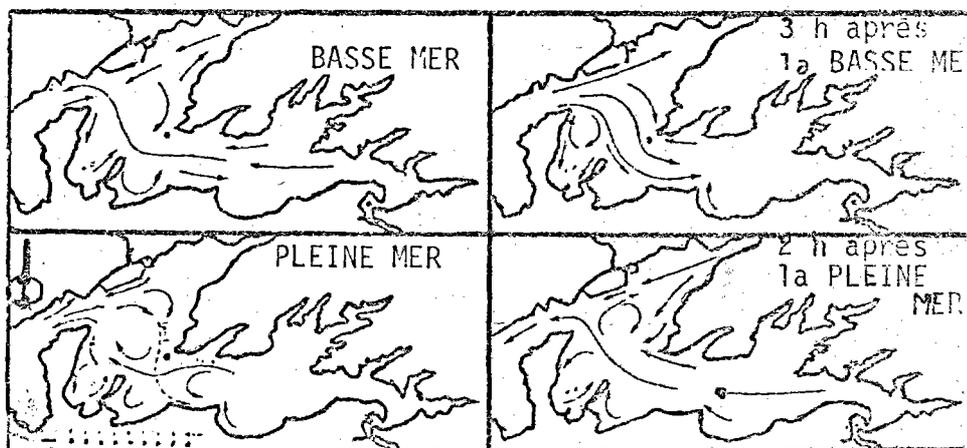
N.B. : La même préparation a été utilisée par tous les sédiments traités. On notera aussi que l'on n'a pas procédé à une destruction de la matière organique (par H₂O₂ par exemple : les résultats obtenus tiennent compte du sédiment tel qu'il se présente dans le milieu naturel.

4. Analyse des carottages

Le but de ce travail n'est pas de refaire une étude sédimentologique de la rade de Brest. De nombreuses publications sont parues sur ce sujet (Auffret, 1968). Néanmoins le dépouillement des carottes a permis de faire quelques observations intéressantes concernant l'aspect, la couleur, l'odeur et la granulométrie des matériaux récupérés. La rade de Brest est constituée de nombreuses anses qui sont des lieux de décantation privilégiés pour les masses d'eaux turbides qui subissent l'influence de la houle et des courants.

Direction des principaux courants :

Cette planche montre l'évolution de la direction et de la trajectoire des courants de surface au cours d'une marée. Il n'y a que peu de données concernant les courants de fonds. Il semble, d'après les quelques mesures effectuées, qu'ils sont souvent orientés en sens inverse des courants de surface. Dans les rias, à certains moments de la marée, les courants de fond sont nuls, ce qui provoque la formation d'une lentille d'eau immobile qui est le site de décantation des particules en suspension.



(d'après les expériences sur maquette du Laboratoire de Chatou et la carte de pilotage du port de Brest).

La zone vaseuse de l'Elorn devient sableuse dans le goulet. Cette sédimentation sableuse est intimement liée aux facteurs biologiques qui fournissent une partie, voire l'essentiel des matériaux grossiers sous forme de maerl. Dans le cas d'une sédimentation mixte (minérale et organogène), les courants remaniant de tels dépôts, enrichissent la surface en éléments grossiers par enlèvement de la fraction fine. Ces éléments grossiers constituent ainsi une couche protectrice

...

de la vase qui subsiste souvent sous un revêtement de sables coquilliers. Ainsi s'explique, malgré les courants, le caractère généralement vaseux de la sédimentation en rade.

La majorité des carottes prélevées mettent en évidence une couche de vase noirâtre d'épaisseur variable sur un support de sables fins ou de sables coquilliers ou encore d'argiles limoneuses jaunâtres associées à du maerl. Le pourcentage de fraction fine inférieure à 63μ est très variable et est fonction du site et de la profondeur. Les planches 1 à 12 mettent en relief les courbes γ -densité, les photographies et les observations visuelles des principales carottes. Nous avons étudié le pourcentage de fraction fine $< 63 \mu$ dans trois zones :

- Zone C_1, C_2, C_3, C_4 proche de la cale de radoub n° 2

La couche de vase de surface est importante, de 20 à 50 cm, très noirâtre, nauséabonde. Elle montre la présence de sulfures, témoins d'un milieu très réducteur. La matière organique se trouve en très grande quantité, associée à des particules sédimentaires très fines ; le pourcentage de particules $< 63 \mu$ est élevé (70 à 95 %) ; et reste à peu près constant ou tend même à s'élever dans les vases de surface prélevées dans cette zone où sont déversées les eaux de rejets usées contenant les fortes teneurs en cuivre provenant directement de la cale n° 2. Cette ceinture englobe les sites : $C_1, C_2, C_3, C_{31}, C_{32}, C_{33}, C_{34}, C_{36}, C_{37}$.

- zone couvrant la radiale BB', en dehors de la zone des quais. Dans cette zone, la couche de vase noirâtre superficielle observée près de la cale a presque disparu. Les carottes sont uniquement constituées d'éléments grossiers : sables coquilliers englobant des argiles jaunâtres mélangées à du maerl. Les courants sont très actifs dans cette zone : la fraction fine $< 63 \mu$ est très faible en surface : 10 à 25 %. De plus on observe sur les carottes $C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{19}$ prélevées dans cette zone, une diminution notable du pourcentage de particules fines dans les sédiments

de surface (10 %) par rapport aux sédiments du fond (30 %).

- Zone de l'embouchure de l'Elorn : C₂₄, C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈, C₂₉.
L'Elorn transporte de grandes quantités de matières vers la rade. L'eau contient des substances solides très variables par leur courbe de distribution. Le transport des particules les plus fines - la vase, - comprenant les grains de taille inférieure à 20 µ - se fait sur de grandes distances sous l'action des courants relativement faibles d'eaux douces et marines. Les dépôts se font bien sûr dans les endroits où les mouvements des masses d'eaux sont les plus faibles (anses de Kerhuon et de Camfrou). Dans cette zone, les vases épaisses sont associées à des apports considérables en matières organiques. Le pourcentage de particules fines < 63 µ reste important : 40 à 70 %.

5. Considérations sur la dissémination superficielle des métaux dans la partie nord-est de la rade

Les couches superficielles de sédiments déposés sont en général les plus contaminées et dans une certaine mesure, le profil de la teneur d'un sédiment en métaux lourds peut donner d'importantes indications sur l'enrichissement et la dissémination de ces traces métalliques dans le milieu. Ainsi Galloway (1972) a pu tracer une carte de la contamination en cuivre des sédiments superficiels au voisinage de Los Angeles : près des débouchés d'égoûts, il relève dans ces sédiments des teneurs en cuivre de l'ordre de 500 ppm (par rapport au poids sec) alors que l'eau ne contient guère que 5 à 10 ppb. Grâce aux nombreuses valeurs obtenues sur les sédiments de la rade de Brest, il nous a été possible de représenter sur les cartes les variations des concentrations en cuivre.- plomb - zinc - chrome - manganèse en partant de la zone de rejet constituée par la cale de radoub n° 2. Suivant ces valeurs obtenues, et transmises sur les figures 3 à 7 en annexe, plusieurs zones peuvent être définies :

...

5.1. Zone proche de la cale de radoub

Les schémas 8 et 9 précisent les valeurs obtenues près de la cale n° 2 et des postes de réparation à flot n° 1, 2 et 3. Les teneurs en cuivre restent supérieures à 800 ppm dans un rayon de 20 m, face à l'entrée de la cale. Ces teneurs s'abaissent assez rapidement à 200 ppm à 100 m. Notons que les teneurs en cuivre dans la ceinture bordant l'ensemble des quais du port de commerce varient de 50 à 200 ppm. Rapidement la concentration en cuivre s'abaisse, comme l'indiquent les figures 8 et 9.

Si les valeurs en cuivre sont très élevées dans cette zone, il faut remarquer que les teneurs en Zn, Pb, Cd, Mn, Cr sont aussi bien supérieures à la normale : 100 à 200 ppm pour Pb, 200 à 800 ppm pour Zn, 1 à 2 ppm pour Cd, 200 à 300 ppm pour Mn, 34 à 44 ppm pour Cr.

5.2. Zone éloignée de la rade (radiales AA', BB' et CC')

Nous avons représenté sous forme schématique les concentrations en cuivre relevées dans le sédiment superficiel suivant les trois radiales AA', BB', CC' définies précédemment.

5.2.1. Radiale AA' (figure 10) : met en évidence une brutale diminution des concentrations en cuivre. La concentration en Cu s'abaisse de 1 000 ppm près de la cale à 38 ppm au point C₄ situé à 200 m de la cale. La concentration en cuivre ne cesse ensuite de diminuer jusqu'au chenal de l'Elorn (points C₂₁ et C₁₃) où elle n'atteint plus que 20 ppm. Ensuite elle remonte légèrement à 30 ppm pour rester à peu près constante jusqu'à la pointe d'Armorique. Les valeurs du coefficient α varient pour Cu entre 20 à 50 aux abords de la cale pour ensuite osciller entre 1 et 2. Les concentrations en cuivre près de la cale sont de 20 à 50 fois plus fortes que la normale tandis qu'ensuite elles ne dépassent que de 1,5 à 2 fois la concentration de 20 ppm choisie comme teneur en cuivre d'un sédiment non pollué. Les autres métaux suivent les mêmes évolutions que le cuivre; Pb décroît de 200 ppm à 70 ppm, Zn de 900 ppm à 150 ppm.

...

5.2.2. Radiale BB' (figure 11)

Nous retrouvons pour cette radiale les mêmes conclusions que précédemment, les teneurs en cuivre très élevées près des quais (300 ppm) s'abaissent régulièrement vers une valeur minimale de 22 ppm dans le chenal. Les teneurs remontent légèrement du chenal vers la pointe Marloux sans dépasser toutefois 40 ppm. Ces constatations sont aussi valables pour les autres métaux.

Le tableau suivant peut résumer l'examen de ces deux radiales.

Evolution des concentrations en ppm des métaux lourds dans la rade de Brest

	Concentrations "normales" pour un sédiment marin	Abords des quais et cale de radoub	Zone 200 à 500 m	Chenal
Cu	20 - 80	800 à 1 000	40 à 60	20 à 25
Pb	20 - 80	180 à 250	70 à 80	65 à 70
Cd	0,5 - 1	1 à 2	< 1	< 1
Zn	70 - 150	900 à 1 000	150 à 200	120 à 150
Cr	-	34 à 44	30	25
Mn	-	200 à 300	150 à 160	120 à 140

5.2.3. Radiale CC' (figure 2)

Cette radiale met en évidence des teneurs croissantes en cuivre lorsqu'on remonte le chenal de l'Elorn. Ces teneurs passent de 25 ppm (point C₁₂) au banc du Corbeau à 37 - 40 ppm sur le banc de Keraliou (points : C₂₃, C₂₈, C₂₇). Les teneurs montent brutalement de 40 ppm (point C₂₅) à 70 ppm (S₂₄) lorsqu'on remonte l'Elorn. Ceci est aussi valable pour tous les autres métaux.

La figure 1.3 montre l'évolution des concentrations en métaux lorsqu'on remonte l'Elorn, en partant du Pont de Plougastel. Les teneurs en Cr, Mn restent à peu près constantes tandis que les valeurs en Cu, Pb, Zn montent progressivement. Ceci est surtout très net pour le cuivre (40 ppm au point C₂₈ - 70 ppm au point S₂₄). On rejoint ici certaines observations faites par G. Muller et U. Forstner (1974) concernant les métaux lourds de la fraction argileuse des sédiments de l'Elbe. Ils observent une décroissance régulière des métaux Cd - Pb - Cu - Cr - Zn sur les sédiments se trouvant dans la zone de mixage des matières en suspension de la rivière Elbe fortement polluée en métaux lourds, et des matières faiblement chargées en métaux de la mer du Nord, cette décroissance étant minimale en milieu marin.

De même, d'après De Groot et De Goeij (1971), les sédiments prélevés sur la côte de la mer du Nord au nord de l'embouchure du Rhin sont beaucoup moins contaminés bien qu'ils proviennent en partie du delta.

6. Evolution des teneurs en traces métalliques en fonction de la profondeur

Le tracé des courbes liant les concentrations en métaux à la profondeur du sédiment met en évidence une certaine continuité ou discontinuité des valeurs suivant les sites examinés. Il est notoire de remarquer en premier lieu que dans chaque site étudié, les métaux (et surtout Cu, Pb, Zn) semblent suivre la même loi d'accumulation, expliquant la même allure de courbes. Il est possible d'interpréter ces évolutions qui sont bien sûr directement liées aux positions des sites eux-mêmes et surtout aux modifications physico-chimiques intervenant dans les milieux.

Nous avons ainsi défini trois zones essentielles d'accumulation :

...

TENEUR EN CUIVRE DANS LE SEDIMENT SUPERFICIEL PRES DE LA CALE DE RADOUB N°2 (EN ppm)

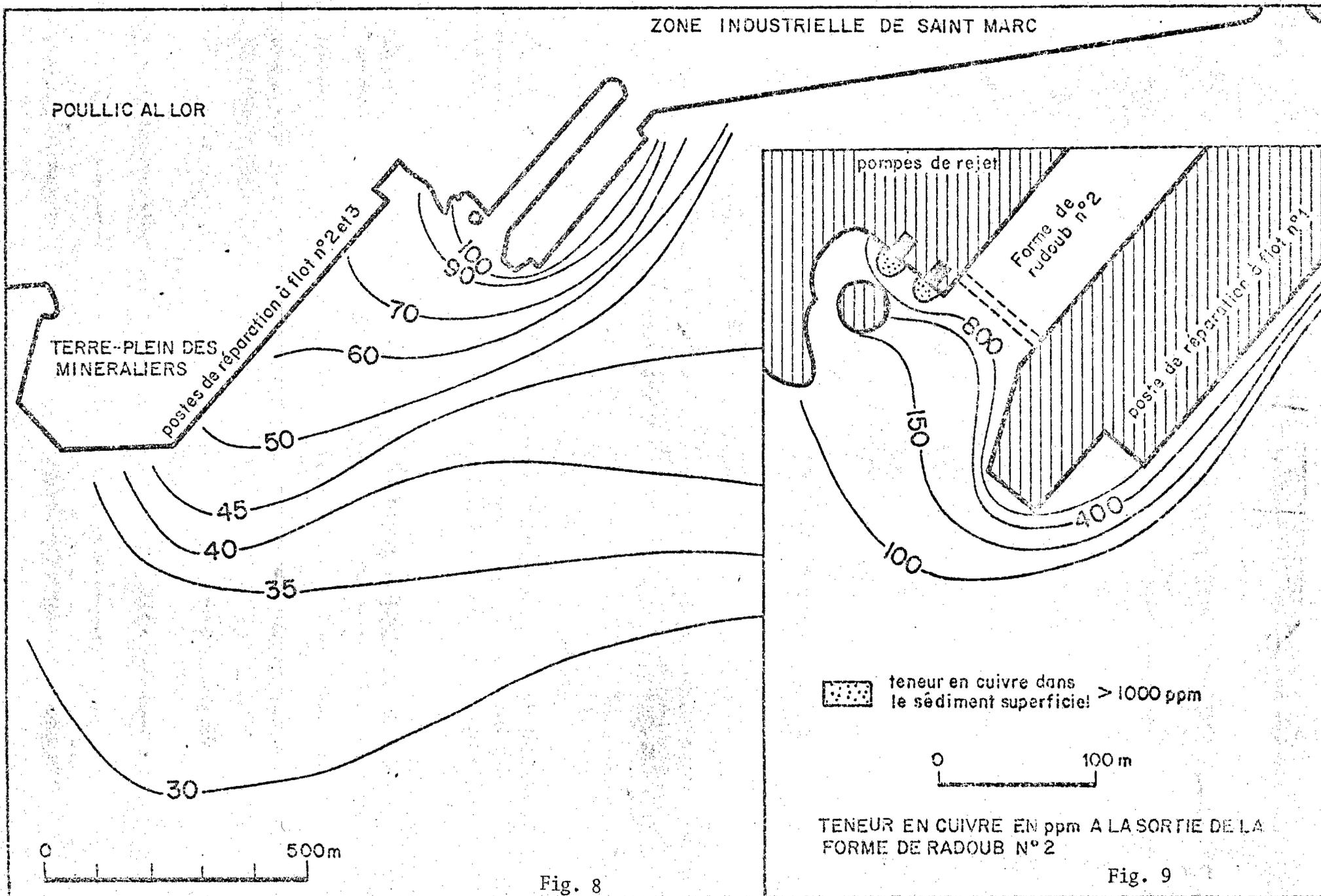


Fig. 10

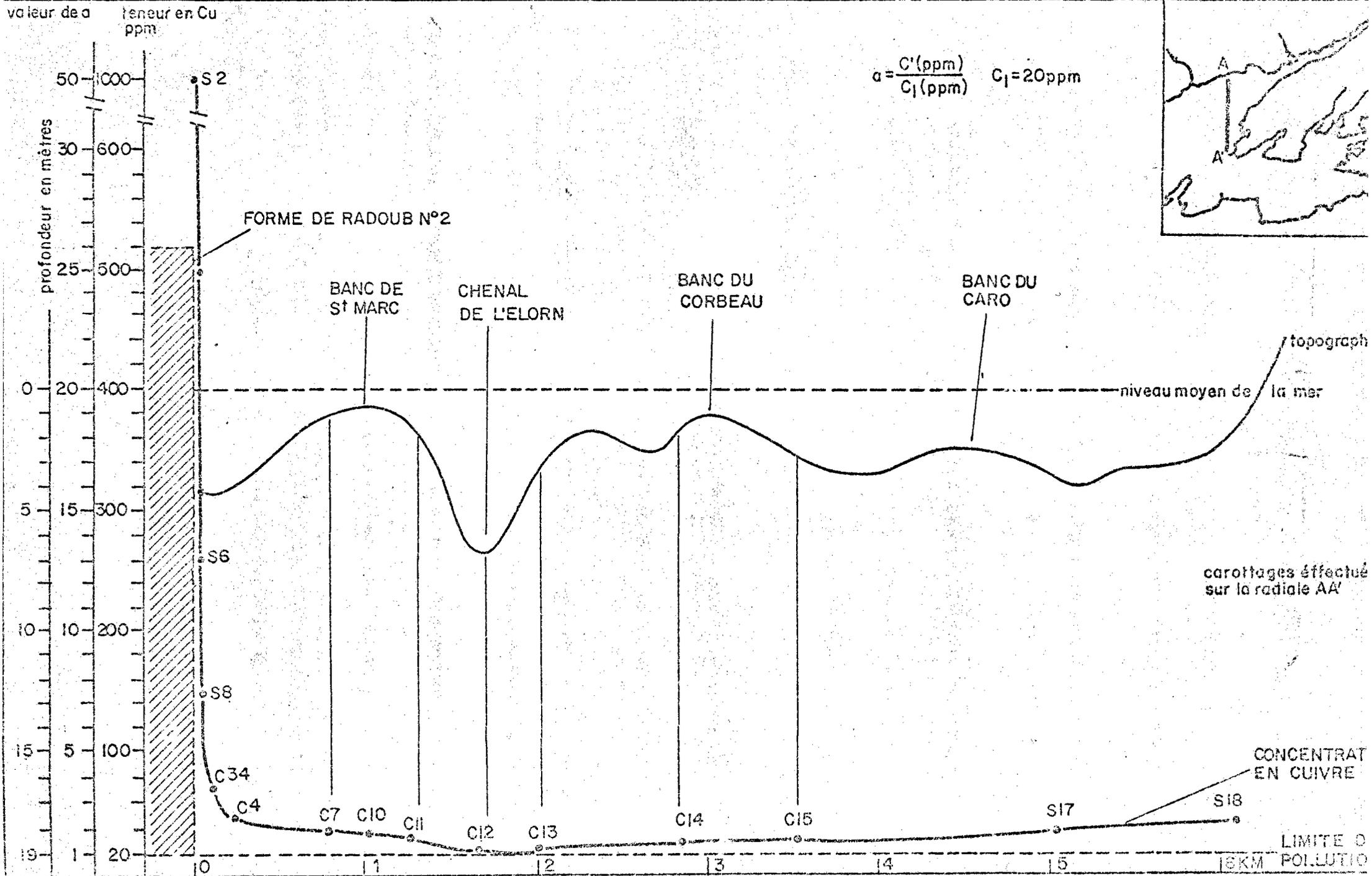


Fig. 10. TENEURS EN CUIVRE DU SEDIMENT SUPERFICIEL SUR LA RADIALE AA'

Fig. 11

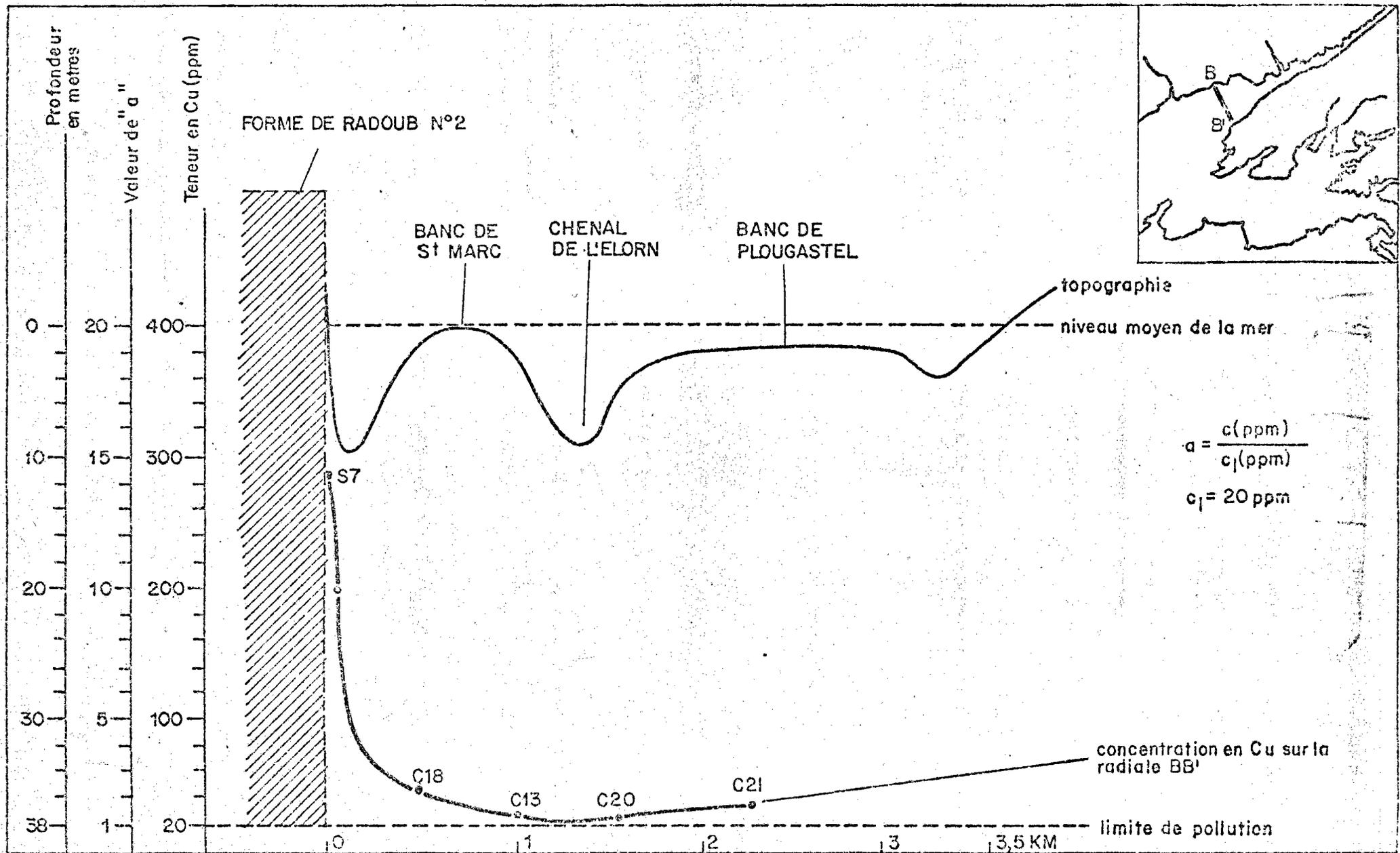


Fig. 11. TENEURS EN CUIVRE DU SEDIMENT SUPERFICIEL SUR LA RADIALE BB'

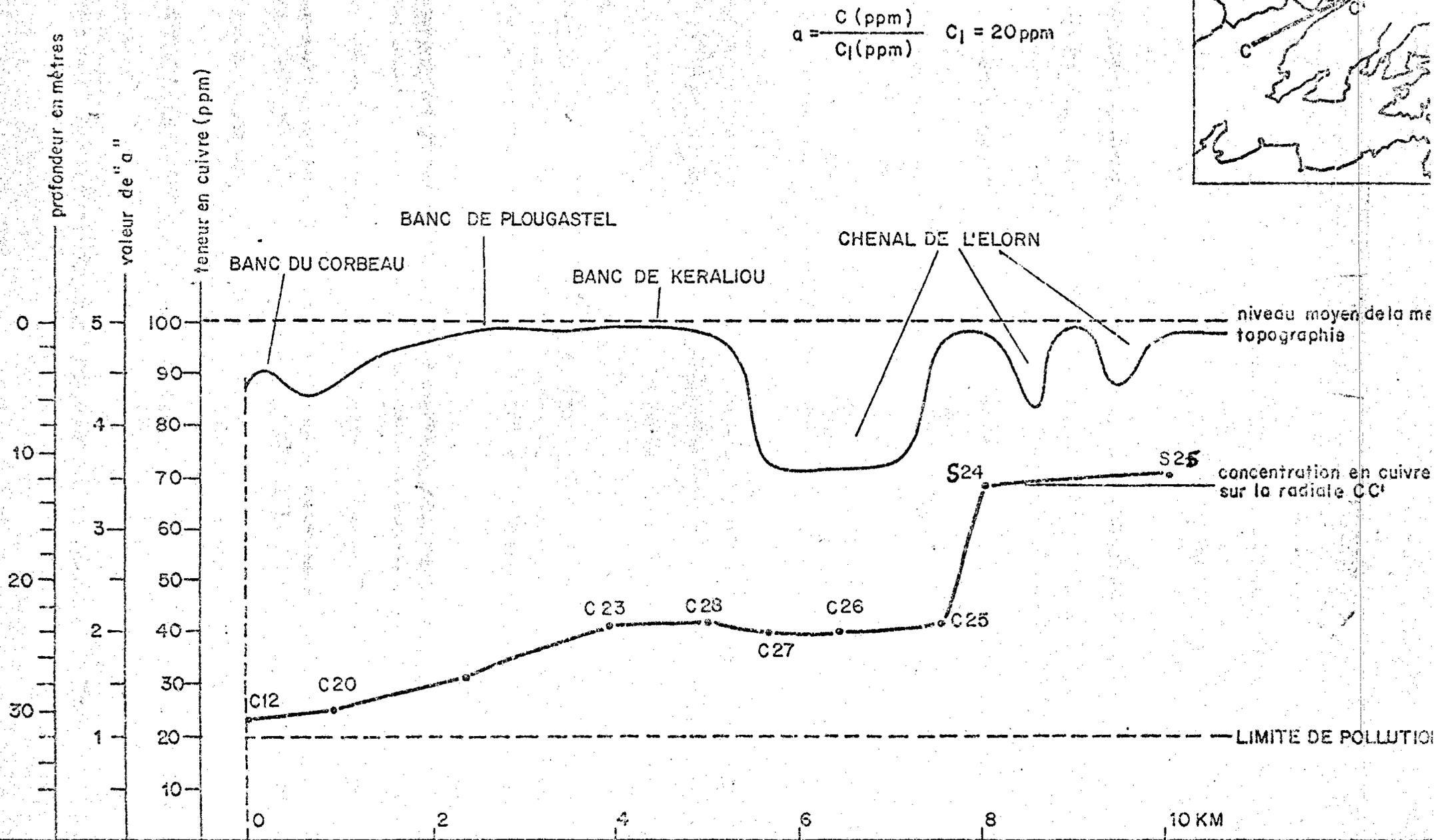
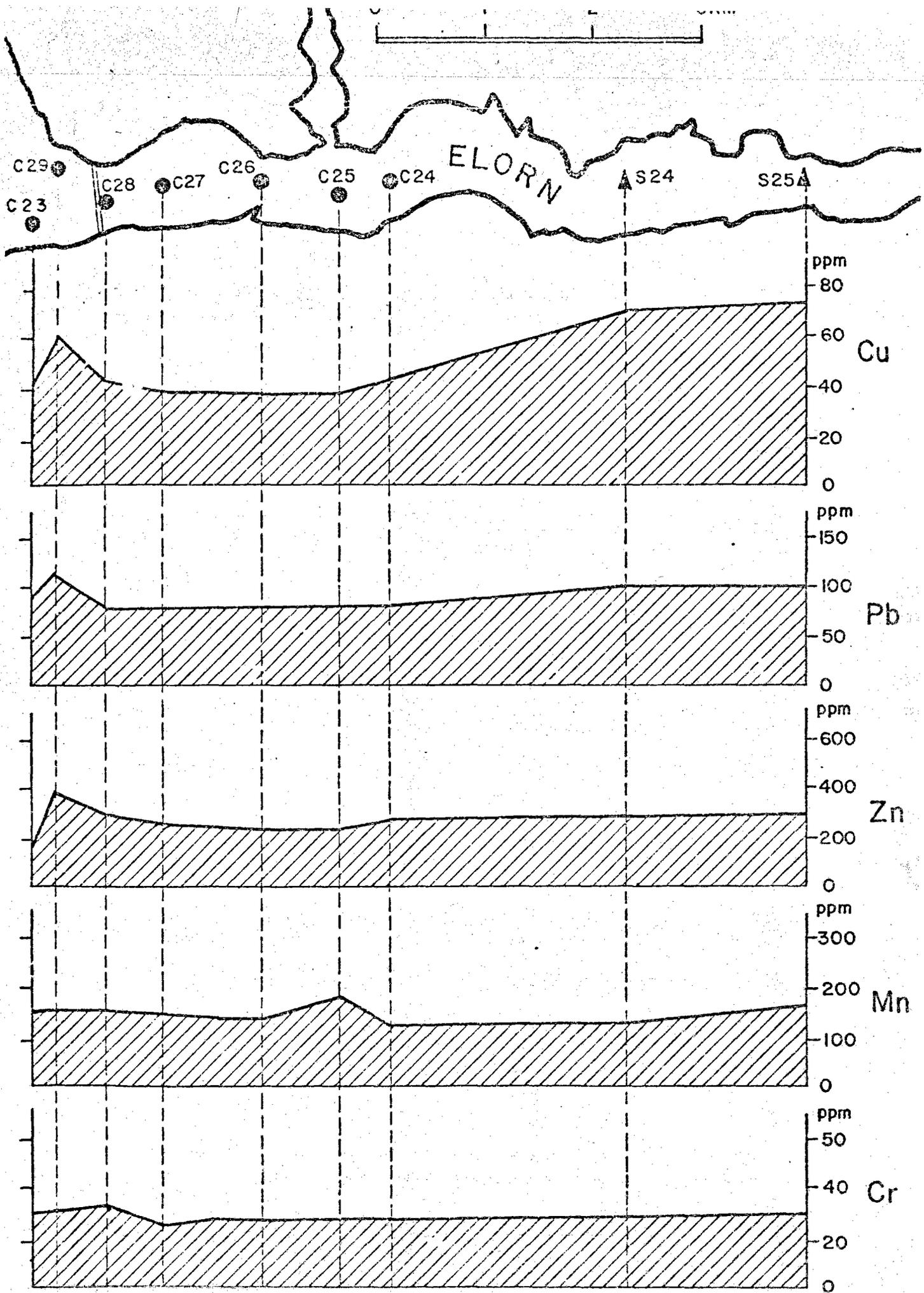


Fig. 12. TENEUR EN CUIVRE DU SEDIMENT SUPERFICIEL SUR LA RADIALE CC'



CONCENTRATIONS EN METAUX LOURDS DANS LA FRACTION $< 63 \mu</math> DES SEDIMENTS DE L'ELORN.$

- Zone 1 : - Zone à forte accumulation en traces métalliques qui peut être traduite par une progression soit régulière, soit irrégulière des concentrations au fur et à mesure qu'on remonte du fond vers le sédiment superficiel. Cette région recouvre les abords des quais du port et les environs proches de la cale de radoub.
- Zone 2 : - Zone à accumulation modérée et régulière au-delà de la ceinture de vases chargées, précédemment décrite.
- Zone 3 : - Zone d'accumulation relativement élevée, cependant assez irrégulière constituée par les sédiments de l'Elorn. Les concentrations métalliques sont ici étroitement liées aux teneurs fluctuantes en matière en suspensions et matières organiques contenues dans les eaux douces de ce cours d'eau ; ces matières proviennent de l'érosion des sols grossie par les apports importants des bourgades environnantes (toitures, rejets d'eaux usées ...).

Nous pouvons expliciter chacune de ces trois zones en observant les tableaux et courbes transcrites en annexe relatives aux nombreux sites examinés.

6.1. Zone 1

- Points proches de la cale de radoub : C₁, C₂, C₃, C₄, C₃₇, C₃₈

En ces points, l'accumulation sédimentaire est importante. L'élévation des concentrations en cuivre et à un degré moindre en plomb et zinc est très régulière. Les teneurs en surface sont en moyenne de 120 ppm pour Cu, 180 ppm pour Pb et 410 ppm pour Zn. A 20 cm de profondeur, les teneurs en Cu, Pb, Zn sont respectivement de l'ordre de 40 ppm, 100 ppm, 180 ppm. Les concentrations en Cu et Pb sont deux fois plus élevées que celles observées à 5 cm de profondeur dans les sites précédents. Le tableau suivant rassemble les données chiffrées relevées dans cette zone :

sites	CUIVRE				PLOMB				ZINC			
	60-80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm
C ₁	18	43	76	113	35	100	113	180	80	170	315	410
C ₂	12	35	34	60	35	80	85	85	80	180	200	210
C ₃	-	23	65	66	-	63	83	88	-	110	210	230
C ₄	-	12	31	38	-	30	73	75	-	70	154	190
C ₃₇	20	66	70	72	35	167	137	125	95	228	240	240
C ₃₈	10	47	57	57	25	130	157	105	70	182	270	200

Evolution des concentrations en Cu, Pb, Zn en ppm en fonction de la profondeur.

Dans certains sites, tels C₃₄, C₃₅, C₃₆, C₃₇, C₃₈ les concentrations en Cu, Pb, Zn relevées varient très irrégulièrement avec la profondeur. Cette discontinuité dans l'accumulation peut s'expliquer par les fréquents mixages de vases en ces endroits lors de l'accostage des pétroliers aux quais de réparations à flot n° 1 et 2, et des entrées et sorties des bateaux dans le port de Commerce. Les teneurs en traces métalliques en ces points restent très élevées par rapport à la normale. Cette évolution irrégulière des concentrations en fonction de la profondeur est particulièrement nette dans les carottes C₃₄ et C₃₆.

6.2. Zone 2 : Points C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₉, C₃₂. Dans cette zone, les concentrations en Cu, Pb, Zn restent inférieures respectivement à 20 ppm, 50 ppm et 80 ppm au-dessous de 20 cm de profondeur. L'élévation de concentration est modérée et régulière dans les 20 centimètres de sédiment superficiel. Elle devient brutale dans les 5 centimètres de surface. Le tableau suivant chiffre parfaitement ces évolutions :

Sites	CUIVRE				PLOMB				ZINC			
	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm
C ₇	-	12	31	38	-	30	73	75	-	60	154	190
C ₈	-	16	29	30	-	38	63	63	-	72	150	151
C ₁₀	12	14	18	29	38	45	60	76	54	80	125	160
C ₁₂	-	11	13	24	-	35	45	85	-	82	92	140
C ₁₇	11	21	50	43	25	48	83	80	45	72	140	182
C ₁₈	11	14	20	41	35	28	50	68	52	66	75	170
C ₁₉	13	15	15	27	35	53	60	69	52	45	50	145
C ₂₉	11	10	43	60	25	25	90	108	75	84	117	380
C ₃₂	12	11	11	55	37	30	42	75	42	75	75	180

Evolution des concentrations en Cu, Pb, Zn en ppm, en fonction de la profondeur.

Notons que les carottes C₂₀, C₂₁, C₂₂, C₂₃, C₂₄ montrent une diminution de concentration des traces métalliques dans le sédiment superficiel alors que la contamination semblait progressive et régulière de - 20 cm à - 1 cm.

6.3. Zone 3 : Points situés à l'embouchure de l'Elorn : C₂₃, C₂₄, C₂₅, C₂₆. Cette zone très vaseuse, à fort degré de sédimentation, caractérisée par des mélanges incessants d'eaux douces et marines, présentent des teneurs en traces métalliques élevées (du fait des apports importants d'eaux douces turbides chargées en métaux). Les concentrations varient en moyenne de 15 à 70 ppm pour Cu, 40 à 130 ppm pour Pb, 70 à 300 ppm pour le zinc. Ces valeurs sont donc bien plus élevées que les valeurs normales adoptées après recherches bibliographiques.

...

7. Courbe de distribution des mesures (figure 14)

L'examen des divers tableaux et schémas précédents montre des valeurs s'éloignant très peu de la normale.

La courbe de distribution des mesures faites pour le cuivre représentée par la figure 14 met en évidence 70 % des valeurs comprises dans la fourchette 20-80 ppm, zone où le sédiment peut encore être considéré comme peu pollué. Cependant les valeurs supérieures à 20 ppm dénotent l'influence de l'activité humaine. De plus, cette courbe de distribution présente des valeurs très élevées = ceci est la trace d'une pollution importante. Cette accumulation en métaux lourds (surtout cuivre) est très importante aux abords de la cale, mais demeure pour l'instant très localisée comme l'indiquent les schémas 8 et 9. Elle influence très peu les sédiments éloignés de la cale.

8. Résultats des analyses d'eaux superficielles

Bien que nous ayons souligné l'importance du sédiment en tant qu'indicateur de pollution, il nous a semblé intéressant de réaliser des prélèvements d'eaux de surface tout au long des campagnes de carottages. En effet, une variation élevée de la composition de l'eau de surface serait la preuve d'une pollution très importante : ni la dilution énorme résultant du volume d'eau concerné, ni les mouvements de marées n'auraient alors fait disparaître cette pollution ponctuelle. Rappelons que la rade de Brest représente un volume moyen de $2,275 \cdot 10^9$ m³; le rapport de variation de ce volume peut atteindre 1,6 en vives eaux.

Les échantillons d'eaux ont été analysés directement par polarographie impulsométrique à redissolution anodique. Cette méthode électrochimique a l'avantage de doser les métaux sous leur forme ionique, c'est à dire la plus toxique.

...

▨ Mesures qui révèlent une pollution par Le Cuivre

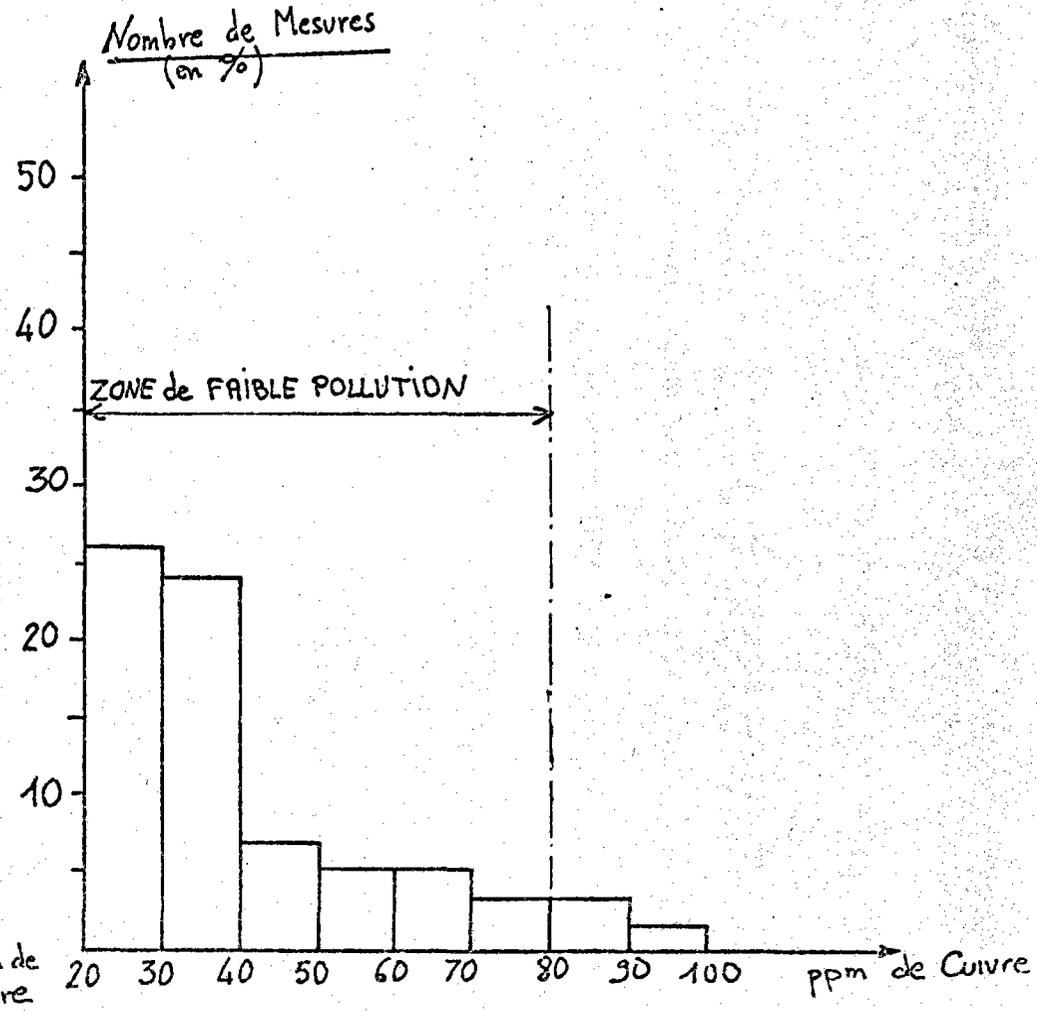
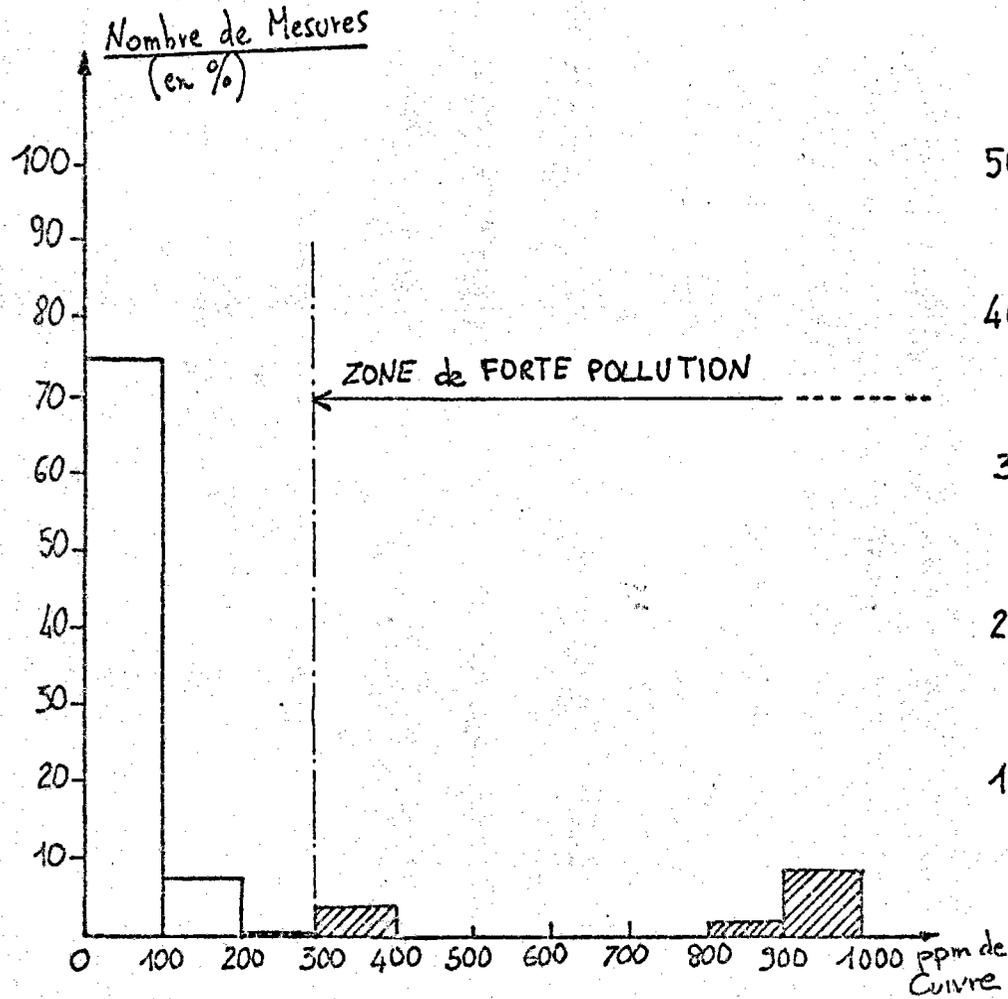


FIG 14: Courbes de Distribution des mesures effectuées

Echantillons d'eau de mer de surface	Echantillons bruts - métal sous forme ionique en µg/l			Echantillons acidifiés - métal total en µg/l			% de métal sous forme non ionique		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
La Grève, Forêt-Landerneau	1	0,42	0,1	2,6	1,2	0,31	62	65	68
Pointe Armorique	2,4	0,34	0,009	7,5	1,1	0,36	68	70	75
Ste-Anne-du-Portzic	2,8	0,32	0,12	6,5	1,2	0,42	57	73	72
Port du Tinduff	0,7	0,25	0,07	2,3	0,61	0,20	70	59	65
1 Ecluse forme de radoub n° 2	120	4,2	0,45	174	8,1	1,1	31	48	59
2 Ecluse " "	99	3,5	0,32	173,5	11,6	0,96	43	70	67
C ₃₄ (surface)	32	1,8	0,21	65,2	4,7	0,70	51	62	70
C ₁ (surface)	19	0,98	0,11	40,4	2,8	0,37	53	65	70
C ₃ (surface)	6	0,54	0,1	15	1,3	0,23	60	59	56
C ₂₈ (Elorn, Pont de Plougastel)	3,8	0,36	0,08	10	1,4	0,30	62	74	71
C ₄ (surface)	3,1	0,45	0,2	7,5	1,0	0,64	59	55	69
C ₁₁ (surface)	1,9	0,15	0,07	5,9	0,39	0,16	68	62	56
C ₃₃ (surface)	2,3	0,21	0,1	7,2	0,51	0,22	68	59	54
C ₃₈ (surface)	3,8	0,19	0,13	9,1	0,47	0,36	58	60	63
S ₂ (surface)	0,95	0,12	0,05	2,9	0,26	0,08	67	54	60
S ₂₂ (port de Commerce, eau de surface)	4,5	0,38	0,19	10	1,2	0,38	55	70	50
C ₂₂ (surface)	2,0	0,15	0,08	5,2	0,48	0,16	62	69	50
S ₈ (surface)	5,4	0,63	0,23	13,2	1,7	0,88	59	63	75

Résultats

Le tableau (p. 25) montre une moyenne de concentrations obtenues en divers points de la rade. Les plus fortes concentrations en cuivre (100 ppb) dans les eaux de surface sont relevées près de l'Ecluse, au niveau des pompes de rejet. Les teneurs sont très fluctuantes dans cette zone et liées étroitement aux heures de rejet des eaux usées. Partout ailleurs, les concentrations de surface sont homogènes et normales. Les métaux rejetés dans le milieu sont vite adsorbés (50 à 70 % des métaux Cu - Pb - Ca sont sous forme ionique) et arrivent rapidement par les processus de sédimentation sur le fond. Notons que partout les valeurs en cadmium restent faibles (inférieures à 0,4 µg/l).

9. Conclusions

Cette étude des concentrations métalliques sur le sédiment de la rade de Brest a permis de tirer quelques conclusions intéressantes :

- Elle a permis de mettre en évidence une zone aux concentrations en Cu - Pb - Zn très élevées (20 à 50 fois supérieures aux concentrations généralement trouvées dans les sédiments marins). Cette zone reste toutefois très bien localisée autour de la cale n° 2. La dissémination des traces dans la partie N.E. de la rade est très régulière. Les teneurs superficielles minimales en cuivre (20 ppm) sont observées dans le chenal sur la radiale BB'.
- La partie N.E. de la rade présente donc un aspect normal avec toutefois des teneurs plus élevées sur les bancs vaseux où la sédimentation des particules fines est favorisée.
- L'embouchure de l'Elorn reste une zone assez complexe. Du mixage des eaux douces turbides apportées par l'Elorn et des eaux marines à forte salinité peuvent naître divers processus physicochimiques d'adsorption et de désorption des traces métalliques, directement

liés aux facteurs climatiques agissant sur le milieu. Dans des travaux futurs, il semble intéressant de clarifier le comportement des éléments traces apportés par l'Elorn à leur arrivée dans le milieu marin. D'autre part, les interactions métal-matière organique-sédiment restent un problème très intéressant à étudier : elles gèrent directement les équilibres physico-chimiques, un déséquilibre poussé de ces apports pourrait être très néfaste pour la faune et la flore du milieu. I. Thornton (1975) a bien mis en évidence la corrélation existant entre l'accumulation en métaux lourds par les huîtres et la composition des vases estuariennes d'Angleterre.

- Considérant le pourcentage de particules fines des fractions sédimentaires on peut constater l'étroite liaison existant entre la taille des particules et les concentrations métalliques adsorbées. Le chenal de l'Elorn en milieu marin est une zone à faible pourcentage de particules fines lié à des teneurs en métaux les plus faibles. Ceci s'explique par la présence d'un fort pourcentage en éléments grossiers sur le fond ; les particules fines présentant la capacité maximale d'accumulation étant transportées par les courants sur les bancs vaseux qui eux sont très propices à la "sorption" de grandes quantités de métaux.
 - Tous les métaux analysés semblent suivre une loi d'accumulation identique dans toutes les carottes étudiées, quels que soient le site et la profondeur.
 - Les zones à forte accumulation en matière organique sont aussi les zones où les teneurs en traces métalliques sont les plus élevées. La matière organique, de par ses propriétés, est un agent favorisant la sorption des métaux sur le sédiment du fond. L'étude bibliographique faite dans la deuxième partie de ce rapport le montrera.
- ...

- Quant aux teneurs en cuivre relevées dans les eaux marines superficielles, elles restent en général normales (1 à 4 ppb) à l'exception de quelques points très fluctuants, dans la zone de réparation navale (4 à 60 ppb). Les concentrations en métaux traces dans l'eau sont très irrégulières et très difficiles à contrôler du fait de la rapide sédimentation en milieu marin. Il en résulte un transport rapide des traces dans la phase sédimentaire. Ceci fait l'objet de la deuxième partie du travail, réalisé en laboratoire.

D'autre part, le pourcentage en cuivre sous forme non ionique dans le milieu reste élevé (60 à 80 %). Il en est de même pour le cadmium et le plomb.

- Les recherches au niveau sédimentaire ont ainsi permis rapidement de donner un état de pollution en traces métalliques de la rade de Brest.

II. ETUDE EN LABORATOIRE DE LA SORPTION DU CUIVRE SUR UN SEDIMENT NATUREL

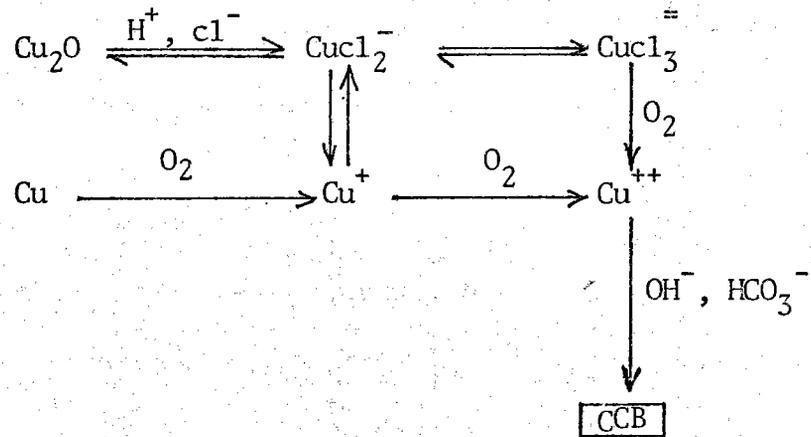
La première partie a mis en évidence la faible dissémination du cuivre dans les sédiments du fond, même si les teneurs sont très élevées au point de rejet. On peut donc penser que le sédiment sorbe la grande majorité du cuivre mis en solution. C'est dans ce but de prospective qu'il a paru intéressant d'étudier en laboratoire la fixation du cuivre sur les sédiments marins.

L'étude de la sorption du cuivre par une vase naturelle est un problème complexe. En effet, le matériau considéré - la vase - n'est pas un corps chimique parfaitement déterminé, de composition constante. De plus, l'état du cuivre dans l'eau de mer et les sédiments n'est pas non plus parfaitement défini. Il est donc nécessaire de connaître sa nature avant de suivre son

mode de sorption sur le sédiment naturel.

1. Nature du cuivre en eau de mer

Le mécanisme de dissolution de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et du cuivre métal dans l'eau de mer est connu :



Le carbonate cuivrique basique (CCB) est un mélange complexe de carbonate de cuivre CuCO_3 , d'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de chlorure cuivrique CuCl_2 . Tous les auteurs sont d'accord pour penser que l'état d'oxydation du cuivre dans le milieu marin est + 2. Il est intéressant de connaître l'entité chimique exacte qui possède ce degré d'oxydation et qui va intervenir comme espèce sorbée par le sédiment pélagique.

- . M. Odier et V. Plichon, dans leur étude polarographique, ont déterminé les formes exactes du cuivre dans l'eau de mer. Par études des variations de pH , des équilibres entre différentes espèces et des complexations possibles, ils affirment que les espèces chimiques présentes sont : Cu^{2+} , CuCl^+ , et $[\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2\text{OH}]^-$ (l'état d'oxydation reste + 2 dans toutes ces espèces).
- . B.I. Collins suppose dans certains cas l'existence des espèces $\text{Cu}(\text{OH})^+$, CuO et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

On peut conclure qu'en milieu marin, le cuivre est présent à l'état d'oxydation + 2. Il s'y trouve associé à des ions chlorures, carbonates et hydroxydes. L'espèce qui réagira lors de la sorption sur le sédiment sera une combinaison de ces différentes entités:

...

Il est de plus probable que la sorption du cuivre à l'état d'oxydation + 2 passera par un stade de formation de complexes "argile-espèce chimique" difficiles à appréhender de par leur "non-stoechiométrie probable" et leurs compositions variables.

2. Analyse bibliographique des divers facteurs agissant sur la sorption du cuivre sur le sédiment marin

De nombreux facteurs peuvent intervenir lors de la sorption des métaux lourds sur un sédiment : ils doivent être recherchés à trois niveaux :

- sédiment : Les propriétés physico-chimiques du matériau lui-même et du milieu aqueux
 - . nature du sédiment : granulométrie
 - . turbidité du milieu, pH, salinité.
- métal : Les propriétés des métaux lourds
 - . forme chimique (cation - oxyde - sulfure - chlorure ...)
 - . concentration des métaux.
- composés chimiques étrangers : Les composés organiques étrangers peuvent aussi influencer de par leur matière, leur composition, leur concentration (ex. : détergents).

Nous avons fait une analyse bibliographique de ces divers paramètres en étudiant d'abord plus particulièrement le facteur "granulométrie".

2.1. Facteur granulométrique

- A.J. De Groot (1971), en étudiant la nature et le déplacement des sédiments du Rhin et de l'Ems, a trouvé une relation linéaire entre la teneur en métaux lourds (Mn, Cu, Co, Fe, Mg) et le pourcentage de la fraction inférieure à 16 microns dans le sédiment (% exprimé par rapport à la teneur en CaCO_3 dans le sédiment sec).

...

- Dans des travaux moins récents il a montré une association préférentielle du mercure avec les sédiments fins.
- N.V.N. Durgaprasada Rao et M. Poornachandra Rao (1973) observent une teneur en métaux lourds élevée dans la fraction inférieure à 4 microns des sédiments prélevés sur la côte est de l'Inde.
- D'après C.H. Nelson et ses collaborateurs (1975), la concentration en mercure des sédiments du N.E. de la mer de Behring augmente avec la diminution de la taille des particules. En passant progressivement d'un diamètre de 2 mm à 0,44 mm, la concentration en mercure est multipliée par 120 !
- Selon D.N. Riemer et S.J. Tooth (1970), la fraction colloïdale - particules inférieures à 2 μ - est responsable de l'adsorption du cuivre. Elle reste de 100 % pour des teneurs inférieures à 3 ppm et décroît lentement ensuite, de manière différente selon qu'il s'agit de kaolinite, illite et montmorillonite.
- Pour G.E. Reinson (1975), travaillant sur des sédiments australiens, les concentrations élevées en Fer, Vanadium, Ti, Cr, sont le reflet de la forte proportion de la fraction fine présente dans les sédiments étudiés.
- A. Horowitz (1974) sur des sédiments provenant des îles Faroes et de l'Islande, montre que l'augmentation de la concentration des métaux lourds avec la diminution de la taille des particules est assez faible, même si celle-ci semble être une tendance générale pour le Li, Cu, Pb, Zn, Mn.
- A. Renzoni, E. Bacci et L. Falciai (1973) mettent en évidence une relation quantitative entre la concentration en mercure et le diamètre des particules. Si y est la concentration en milligrammes par kilo (ppm) de mercure et si $x = \text{Log} \frac{1}{\bar{d}}$ avec \bar{d} = diamètre moyen des particules, on trouve :

$y = bx + a$ avec a compris entre 0,04 et 0,17 et b compris entre 0,1 et 0,74, en fonction du lieu de prélèvement.

En accord avec H.V. Leyland et ses collaborateurs, ils admettent que la concentration naturelle du mercure ne dépend pas de la taille des particules. En conséquence, les écarts observés résultent de l'activité humaine. On peut donc choisir b comme indicateur de pollution. Pour $b = 0$, on a $y = \text{constant}$, ce qui représente bien un sédiment naturel chez Leyland et Renzoni. Les valeurs de b trouvées ici (0,1 ; 0,75 ; 0,74) sont le reflet d'une pollution, différente suivant les sites examinés. Notons que le domaine de validité de cette loi est assez restreint. La taille des particules est comprise entre 0,1 mm et 1,5 mm. C'est la seule loi quantitative que nous ayons trouvée dans les articles récents ; elle concerne des particules de diamètre supérieur à 100 μ .

- A.S. Jones (1972 - 1973) trouve une corrélation entre la concentration en Cu, Pb, Zn et Cd, avec la taille moyenne des particules sédimentaires. La concentration en métaux augmente quand on passe du sable fin aux sédiments grossiers puis fins.

2.2. Les autres facteurs

Il paraît difficile d'étudier tous les facteurs intervenant dans la sorption des métaux lourds sur le sédiment naturel. Cependant, il a paru important de résumer les principaux paramètres influant cette "sorption" et leurs actions spécifiques à partir des travaux déjà réalisés.

- M. Robin et F. Ottmann (1973) ont étudié très complètement la fixation du mercure sur les sédiments estuariens (30) et arrivent aux conclusions suivantes :
 - . L'équilibre d'adsorption est déplacé vers une fixation plus forte quand la concentration initiale de mercure augmente.
 - . La fixation de mercure est forte pour les faibles turbidités et un palier se dessine pour une turbidité de 1 g/l.

- . La fixation du mercure est rapide (elle nécessite environ 2 heures)
- . La fixation diminue légèrement quand le pH augmente.
- . L'augmentation de la salinité diminue la fixation et provoque même la désorption du mercure fixé sur les sédiments.

Dans cette étude, sont mis en évidence les paramètres suivants :

- x La concentration initiale de métal lourd,
- x Le pH du milieu
- x la salinité du milieu
- x la turbidité du milieu

Un grand nombre de publications montre aussi le rôle important tenu par le facteur "organique" dans la fixation du métal lourd :

- Selon C.D. Gregor (1972), la présence de composés à action complexante dans le limon, en particulier la présence de composés possédant des groupements carboxyliques et thiols (fréquents dans les limons anoxiques et dans les zones où les fermentations sont actives) tend à augmenter la fixation, cependant la présence de ces mêmes composés dans la phase aqueuse agit en sens opposé.
- En vue de connaître le mécanisme de la contamination des sédiments, on a essayé de déterminer en quelle mesure tel élément était lié de préférence à la fraction minérale argilo-lumineuse ou à la fraction organique. Des études réalisées par MacKay, Halcrow et Horton (1972) dans l'embouchure de la Clyde, tendent à montrer que le plomb, le cuivre, l'étain, le chrome et le zinc sont associés surtout à la matière organique, alors que le cobalt et le fer le sont beaucoup moins, et que le nickel et le manganèse sont associés à la fraction minérale du sédiment.

- D.N. Rieter et S.J. Toth (1970) prouvent que l'acide humique fixe plus de Ca que les argiles courantes (montmorillonite, illite et kaolinite).
- J. Ferguson et B. Bubela (1974) peuvent affirmer que le phénomène le plus quantitatif de "sorption" des métaux lourds est la fixation du métal par la matière organique. Utilisée par les organismes vivants, cette matière organique est responsable de la concentration en métaux lourds dans ceux-ci. Le procédé de "sorption" passe par la formation de différents complexes métalliques dont la nature dépend du rapport : taux de métal/taux de carbone organique.
- Les interactions métal-matières organiques ont été étudiées par A. Nissenbaum et D.J. Swaine (1976) dans une publication récente. Le tableau suivant résume les intervalles de concentration en traces métalliques trouvés dans les substances humiques des sédiments marins:

...

* La fraction organique se compose essentiellement de substances humiques. Par oxydation de ces substances, on obtient surtout des acides phénoliques, aliphatiques. Ceci tend à prouver que les substances humiques sont en grande partie des structures aromatiques (Schnitzer, 1969, 1971, 1972) reliées entre elles par liaison hydrogène. Les substances marines contiennent cependant des composés aliphatiques et hétérocycliques. Nissenbaum (1972) indique que les substances humiques marines contiennent 50 % seulement de groupement carboxyl et phénol, mais contiennent beaucoup plus d'azote et de soufre (composé hétérocyclique) que les substances humiques terrestres. Nissenbaum (1973) estime que les acides humiques marins proviennent de la condensation de type Maillard à partir d'acides-amino, d'hydrates de carbones, peut-être de phénols, et de groupes alcools en quantités non négligeables (M.A. Rashid, L.M. King, 1970).

	Valeurs en ppm ^{**}
Co	60 - 1 000
C ₂	60 - 200
Cu	600 - 3 500
Mn	8 - 100
Mo	20 - 3 000
Ni	100 - 1 000
Pb	30 - 600
Zn	0 - 3 000

Concentrations des traces métalliques sur les substances humiques de sédiments marins.

** Ces valeurs sont des valeurs minimales car l'extraction n'a pu être totale, certaines liaisons métal-substances organiques étant très fortes.

Ainsi, les substances humiques apparaissent comme un "porteur" de sédiments non négligeables. Cependant, on peut différencier le rôle de l'acide humique et des sulfures dans le filtrat de peroxyde comme le montre le tableau suivant :

Rôle des acides humiques et des sulfures dans la fixation des métaux sur les sédiments :

Métal	% métal fixé sur les acides humiques		% métal fixé sur les sulfures	
	Moyenne des mesures	Fourchette des valeurs mesurées	Moyenne des mesures	Fourchette des valeurs mesurées
Cu	100	-	0	-
Zn	81	(50-100)	19	(0-50)
Mo	70	(40-100)	30	(0-60)
Co	0	-	100	-
Ni	13	(0-30)	87	(70-100)
Fe	1	(0-2)	99	(98-100)

On peut donc en déduire que par la matière organique se fixe une partie du cuivre sur les sédiments marins. Ainsi, Foster et Hunt (1975) trouvent une relation entre la concentration en cuivre et le % de matière organique contenue dans le sédiment. Cependant, étant donnée la faible quantité de matière organique décelée dans les sédiments étudiés, ils expliquent la forte teneur en cuivre par l'adsorption de celui-ci sur les sédiments par l'intermédiaire de l'oxyde de Fer hydraté. Ainsi, existe-t-il une corrélation entre la concentration en cuivre adsorbé et la teneur en Fe. Le "facteur organique" n'est donc pas le seul paramètre chimique à intervenir.

L'étude réalisée par H.V.Leyland, transcrite dans "Trace metals and metal organic interactions" concernant les sédiments du lac Michigan, résume les principaux paramètres intervenant dans la sorption des métaux sur un sédiment : on peut avoir adsorption directe par le sédiment d'espèces complexées présentes dans l'eau de mer. Pour le plomb par exemple, on a $Pb(OH)_2$ et $PbCO_3$. Pour le cuivre on a Cu^{2+} , $CuCl^+$ et $[Cu(HCO_3)_2OH]^-$

- Le "facteur organique" est important dans la complexation des métaux lourds. Il intervient surtout par les acides humiques et fulviques qui sont capables de fixer fortement les métaux lourds. Cependant, il faut tenir compte de la composition de ces substances humiques et différencier les propriétés de celles-ci dans un environnement terrestre ou marin.
- Les oxydes hydratés sont aussi responsables de la "sorption" des métaux lourds. En particulier les oxydes hydratés de fer, manganèse et aluminium sont capables de fixer les cations métalliques. Ainsi MnO_2 fixe irréversiblement les cations suivant Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

...

- Les organismes aquatiques concentrent fortement les métaux lourds. Le mécanisme de cette concentration est essentiellement un échange d'ions ou une sorption par complexation. On remarquera ici que l'affinité des organismes vivants pour les métaux lourds est étroitement liée à celle de la matière organique pour ces mêmes éléments.

3. Courbe de "sédimentation" - courbe de "concentration"

3.1. Généralités

Nous avons vu que le métal rejeté dans le milieu marin arrive rapidement au niveau sédimentaire par des processus de précipitation et d'adsorption.

Pour étudier quantitativement le phénomène de sorption du cuivre sur les particules sédimentaires, il est nécessaire de connaître la loi de répartition du métal sur les différentes classes granulométriques du sédiment. L'utilisation des courbes de masse et de concentration pour l'étude de la sorption du cuivre sur le sédiment naturel peut être envisagé. La recherche de la courbe de sédimentation repose sur la notion de "vitesse limite" acquise au bout d'un certain temps dans un milieu fluide par une particule soumise à une force constante. La courbe de sédimentation est la courbe qui donne la répartition de la masse du sédiment en fonction de la vitesse de chute v . La loi de Stokes permet de relier la vitesse au diamètre de particule à condition que la géométrie de ces particules soit sphérique et que les particules soient indépendantes. Dans un premier temps, nous avons supposé les particules sphériques. Dans ce cas, nous pouvons appliquer la relation :

$$v = \frac{(\mu - \mu_0) g}{18 \eta} D^2 \dots$$

D : diamètre de particules (mm)
 μ : masse volumique du sédiment
 μ_0 : masse volumique du liquide
 g : accélération de la pesanteur
 η : coefficient de viscosité
 v : vitesse de chute (mm/s)

Nous ne décrivons pas ici les diverses méthodologies applicables pour ce travail. Nous avons utilisé la technique de la "Pipette d'Andreasen" reprise par Berthois et Auffret, qui consiste à prélever au temps t et à un certain niveau h de la suspension, un certain volume de particules. Il est aisé d'obtenir par pesées successives la courbe cumulée de masse en fonction de la vitesse de sédimentation. De même l'analyse du cuivre sur les diverses fractions prélevées permet d'obtenir une courbe cumulée de masse de cuivre adsorbée en fonction de la vitesse de sédimentation. Nous pouvons alors composer et étudier les deux courbes de sédimentation et de concentration en fonction de la vitesse de chute des particules ou de leur diamètre. Ces essais ont été réalisés en milieu statique en laboratoire en utilisant une vase prélevée dans le chenal de l'Elorn. Lors de la sédimentation, les interactions entre particules sont importantes. Pour éviter la formation ou la destruction d'agrégats, phénomènes qui entravent la vitesse de chute, nous avons choisi des concentrations en vase (0-40 μ) de 2 g/l et 5 g/l, en prenant soin de défloculer le système par un ajout d'hexamétaphosphate de sodium à 1,5 g/l. Notons que le système est alors idéal pour l'étude de la relation concentration en cuivre adsorbée en fonction du diamètre de particule.

3.2. Lois de marquage (voir thèse H. Bougault, 1970).

Il est possible de définir une classe granulométrique du matériau par un intervalle de vitesse ($v, v + dv$) de masse dm et de concentration dc .

- Un marquage sera massique si la quantité de cuivre adsorbée ne dépend pas de la classe granulométrique :

On aura donc :

$$\frac{dc}{dm} = \frac{C}{m} = \text{cte} \quad (1)$$

$$\text{avec : } dm = \beta \mu D^3 dN \quad (2)$$

β : coefficient de forme

μ : masse volumique

dN : nombre de particules de la classe

En partant de (1), on a :

$$\frac{dc}{c} = \frac{\beta \mu D^3}{m} dN$$

$$\text{soit : } \frac{dc}{dN} = \beta \mu \frac{c}{m} D^3$$

pour un marquage massique, on utilisera donc la relation

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^3} \quad \text{avec } K = \beta \mu \frac{c}{m}$$

- Une sorption sera surfactive si la quantité de cuivre adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique du sédiment.

On montre facilement qu'à volume global constant, la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules.

$$\frac{c}{m} = k \frac{1}{D}$$

par le même raisonnement que précédemment on arrive à :

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^2}$$

De façon plus générale, une sorption donnée pourra répondre à une loi du type :

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^\alpha} \quad (3)$$

Le coefficient α déterminera la nature de la sorption du cuivre
 si $\alpha = 3$ la sorption sera "massique"
 si $\alpha = 2$ la sorption sera "surfacique"

Détermination de α

Il est possible de déterminer graphiquement la valeur de α . D'après la courbe de concentration F, pour un volume donné dV, on a :

$$dc = c \frac{dF}{dV} dV \quad (4)$$

La courbe de sédimentation F donne :

$$dm = m \frac{d\Gamma}{dV} dV \quad (5)$$

avec (2) on peut écrire :

$$dm = m \frac{d\Gamma}{dV} dV = \beta \mu D^3 dN$$

$$d'où : dN = m \frac{d\Gamma}{dV} \cdot \frac{1}{\beta \mu D^3} \cdot dV \quad (6)$$

(4) et (6) donnent :

$$\frac{dc}{dN} = \frac{C}{m} \frac{dF}{d\Gamma} \beta \mu D^3 \quad (6 \text{ bis})$$

en composant (3) et (6 bis) on a :

$$KD^\alpha = \frac{C}{m} \frac{dF}{d\Gamma} \beta \mu D^3$$

$$\text{soit : } \frac{dF}{d\Gamma} = \frac{m}{c} \frac{1}{\beta \mu} K D^{\alpha - 3} \quad (7)$$

avec la loi de Stokes : $v = \frac{1}{18} \frac{\mu - \mu_0}{\eta} g D^2$, l'expression (7) devient :

$$\frac{dF}{d\Gamma} = \frac{m}{c} \frac{1}{\beta \mu} K \left[\frac{18 \eta}{(\mu - \mu_0) g} v \right]^{1/2} \frac{1}{v} \alpha - 3$$

$$\text{soit : } \frac{dF}{d\Gamma} = Z v^{\frac{\alpha-3}{2}}$$

$$\text{ou : } \log \frac{dF}{d\Gamma} = \frac{\alpha - 3}{2} \log v + \log C$$

A condition que μ , β , η , K puissent être considérés indépendants de la vitesse de chute, la courbe traduisant $\log \frac{dF}{d\Gamma}$ en fonction de $\log v$ est une droite de pente $\frac{\alpha - 3}{2}$.

Les courbes F et Γ sont obtenues expérimentalement.

On porte alors pour une valeur de la vitesse de chute, la valeur de F en fonction de la valeur de Γ correspondante. Graphiquement, on obtient $\frac{dF}{d\Gamma}$ en calculant pour différentes valeurs de v , la pente de la courbe $F = f(\Gamma)$. Il suffit ensuite de porter $\log \frac{dF}{d\Gamma}$ en fonction de $\log v$ pour obtenir une droite de pente $p = \frac{\alpha - 3}{2}$ d'où on tire : $\alpha = 2p + 3$.

Rappelons que les courbes de sédimentation Γ et de concentration ont été tracées en milieu eau douce (A) et marine (B) pour un sédiment naturel prélevé dans l'Elorn tamisé à 40μ (figure 15). On peut donc attribuer une concentration en cuivre pour chaque taille de particules comprise entre 40μ et 2μ (voir figures 16 et 17).

...

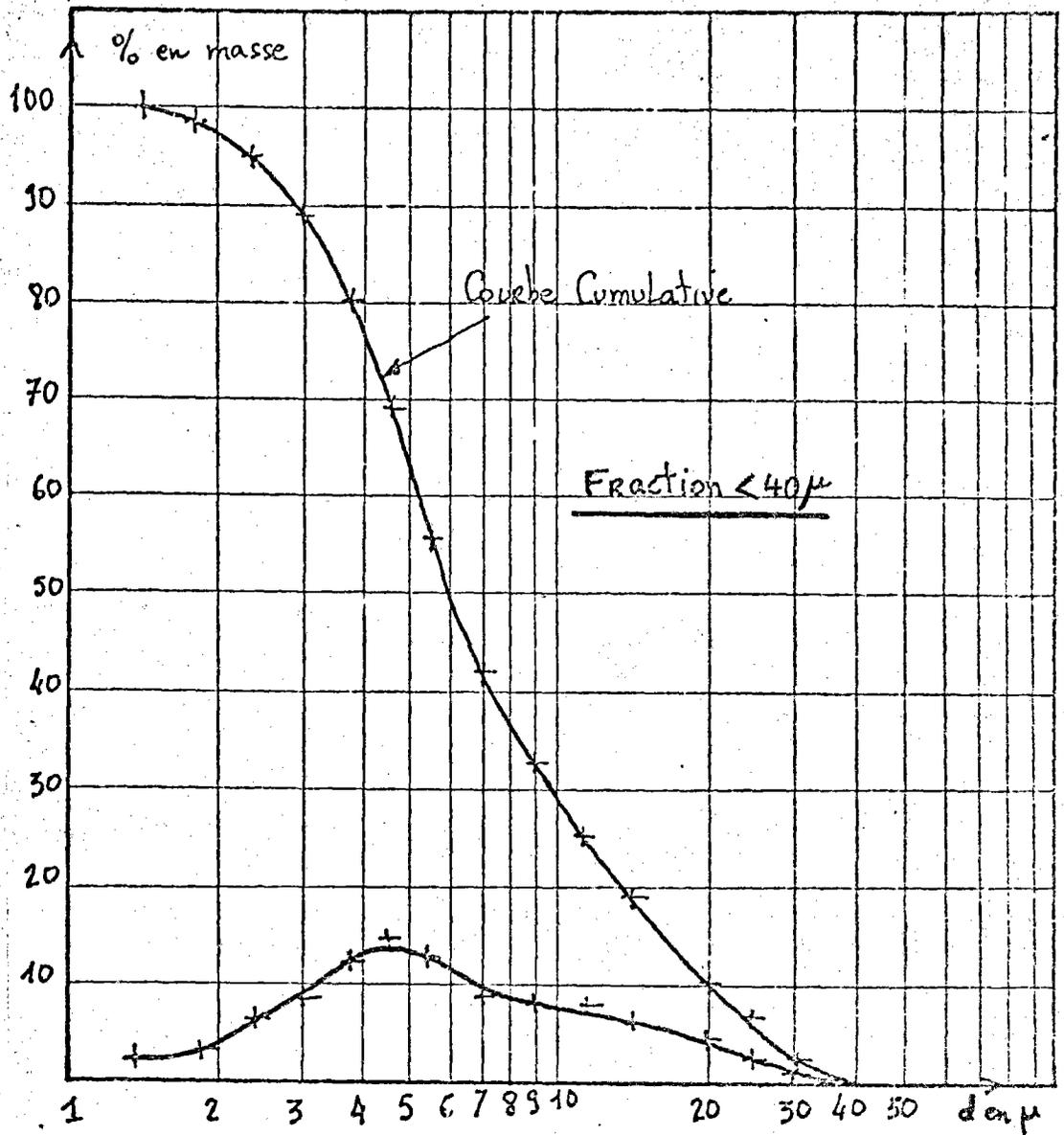


Fig. 15

Répartition granulométrique du sédiment (< 40 μ) de l'Elorn étudié (compteur Coulter).

Fig. 16 : Essai en milieu eau douce.

Sédiment naturel de l'Elorn ($< 40 \mu$)

A1 : courbe de répartition en concentration de Cu dans le sédiment (sans ajout)

A2 : courbe de répartition en concentration de Cu dans le sédiment après ajout de 1 ppm Cu.

A3 : courbe de répartition due au Cu ajouté seul.

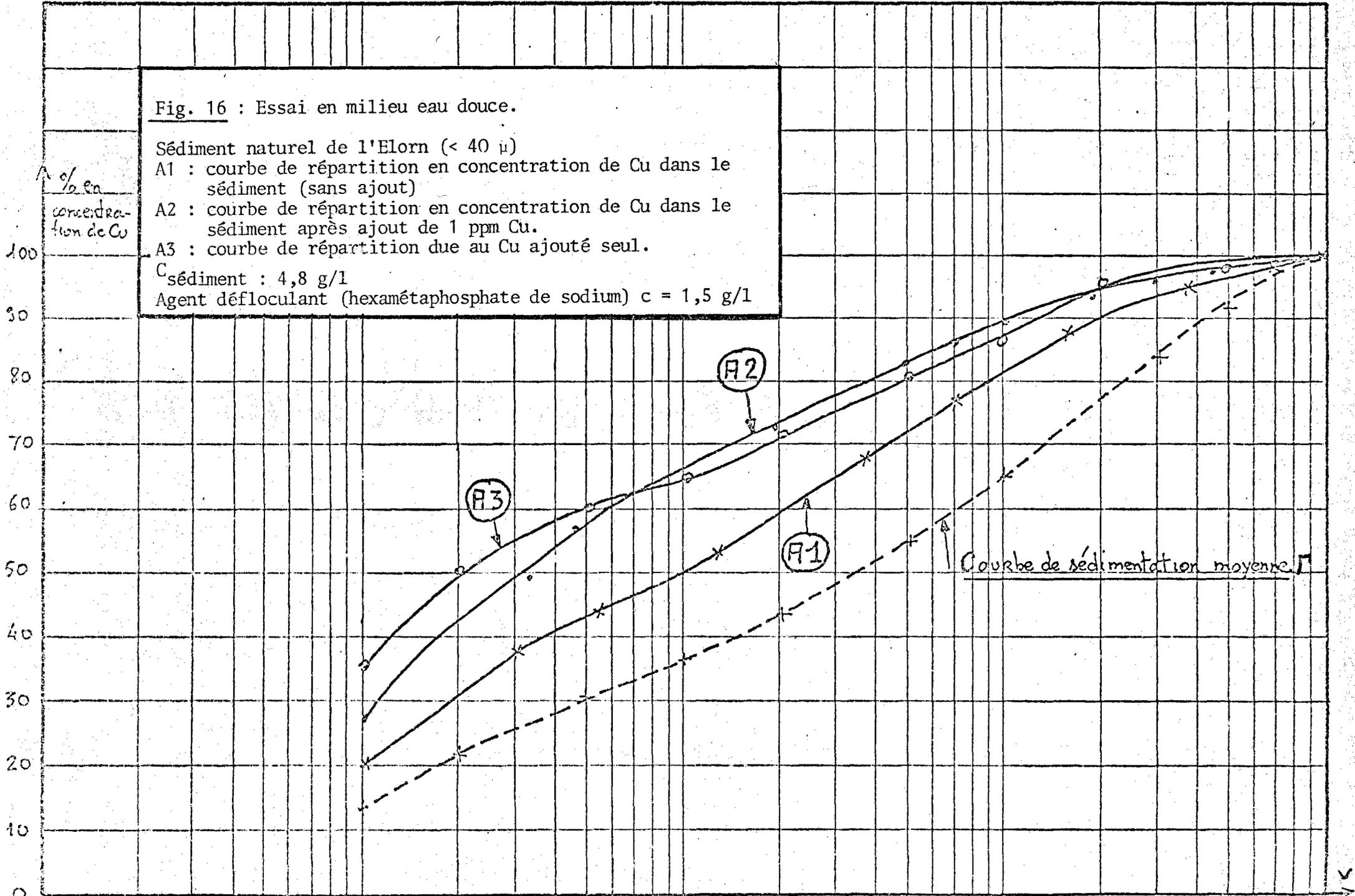
$C_{\text{sédiment}} : 4,8 \text{ g/l}$

Agent défloculant (hexamétaphosphate de sodium) $c = 1,5 \text{ g/l}$

$\frac{A}{\% \text{ eau}}$
concentration de Cu

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

0,0005 0,001 0,005 0,01 0,05 0,1 0,5 1 mm



Courbe de sédimentation moyenne

Fig. 17 : Essai en milieu eau de mer.

Sédiment naturel de l'Elorn ($< 40 \mu$)

B1 : courbe de répartition de concentration de Cu dans le sédiment (sans ajout)

B2 : courbe de répartition de concentration de Cu dans le sédiment (après ajout de Cu) : 1 ppm.

B3 : courbe de répartition due au Cu ajouté seul

$C_{\text{sédiment}}$: 4,8 g/l

$C_{\text{m ajouté}}$: 1 mg/l

agent défloculant (hémamétophosphate de Na) : 1,5 g/l

% en
concentration
de Cu.

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

0,005

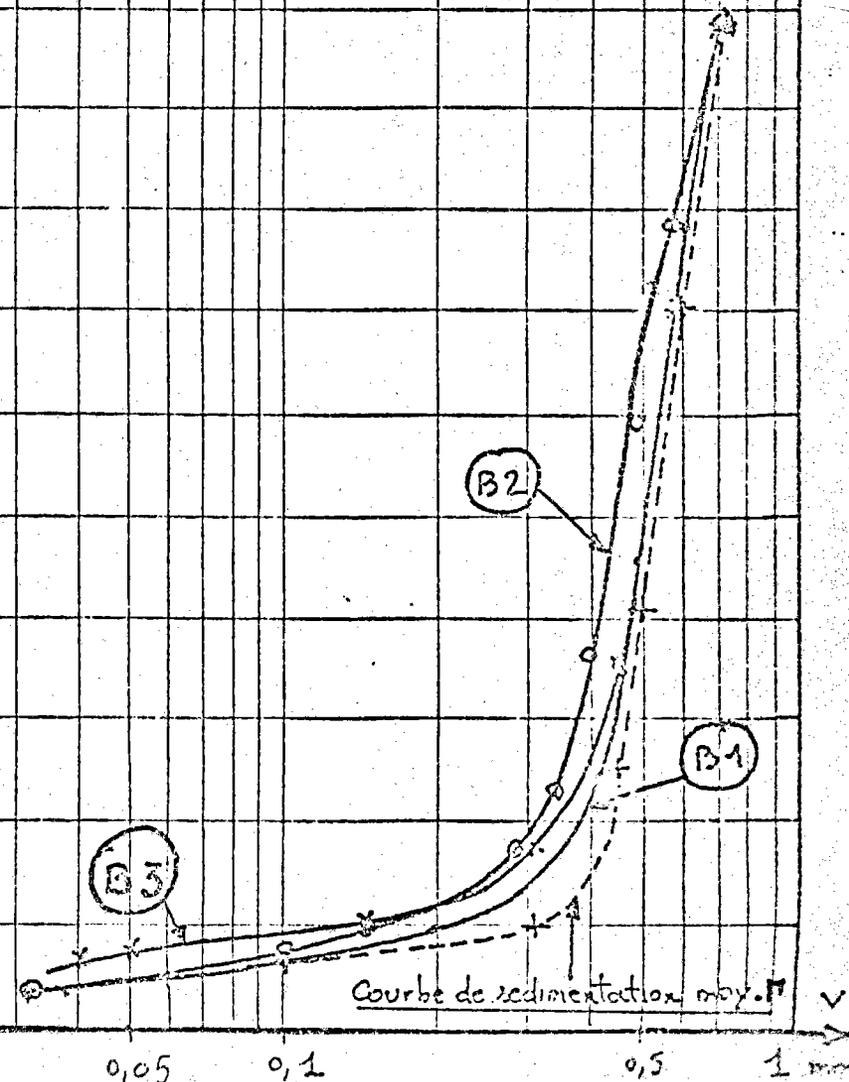
0,01

0,05

0,1

0,5

1 mm



Courbe de sédimentation moy.

Concentration du sédiment naturel : 4,8 g/l
 Concentration en Cu ajouté : 1 ppm
 Concentration en Cu dans le sédiment
 naturel avant introduction de 1 mg/l
 de Cu^{++} 92 ppm

On conclut qu'on arrive à : $\frac{dc}{dN} = KD^{2,5}$

ou $\frac{dc}{dm} = K' D^{-0,5}$

Cas de l'eau douce

Dans le cas de l'eau douce (salinité ~ 0), nous obtenons :

$$\frac{dF}{dR} = 0,34 v^{-0,25} \text{ avec un écart type} = 0,03$$

Le domaine d'application moyen de cette loi correspond à des particules dont la vitesse de chute varie de 0,5 à 0,001 mm/s. donc de taille variant de 25 à 1 microns.

Dans ce domaine, la loi est très bien définie. Pour les particules de taille 25 à 40 microns, il semble que α devienne plus petit.

Cas de l'eau de mer

Dans le cas de l'eau de mer (salinité 35 g/l), les variations des résultats sont plus importantes. Cependant, le phénomène reste identique. Nous trouvons encore une valeur moyenne $\alpha = 2,5$. La loi obtenue est la suivante :

$$\frac{dF}{dR} = 1,15 v^{-0,25}$$

...

Il est donc possible de calculer le rapport des vitesses associées à la même valeur de $\frac{dF}{dr}$, c'est à dire à un même rapport des taux de sédimentation et de concentration en cuivre. On trouve un rapport de 50 : la sédimentation en eau de mer est donc 50 fois plus rapide que la sédimentation en eau douce sur les essais réalisés.

Interprétation de la loi trouvée

On a donc trouvé une loi intermédiaire entre l'adsorption "massique" et l'adsorption "surfactive".

On imagine mal un phénomène d'adsorption massique partielle qui pourrait amener ce résultat. Il n'y a pas de raison pour que l'adsorption s'arrête à ce niveau. D'autres phénomènes interviennent. Il est admis qu'une quelconque suspension de vase est soumise à des phénomènes de "floculation - défloculation" qui peuvent modifier considérablement les propriétés des particules élémentaires lors de la sorption du cuivre. Ces phénomènes de floculation tendent à disparaître lorsque le diamètre des particules augmente. En particulier, ils ne sont plus sensibles pour des particules d'un diamètre supérieur à 30 microns. On explique alors que l'adsorption massique par floculation perd de son importance pour les grosses particules, le coefficient α diminue et tend vers 2 (sorption de surface).

La floculation, très nette en eau de mer, tend à la superposition de la courbe de concentration et de la courbe de masse (sorption massique). Le coefficient α tend alors vers 3. Le milieu naturel marin est en général beaucoup plus flocculant du fait de la salinité importante de telle sorte que les courbes tendent vraisemblablement à se rapprocher et ceci d'autant plus que les particules seront petites ($v < 10^{-4}$ cm/s).

De nombreux essais de laboratoire ont montré qu'un sédiment pélagique fin agit comme "agent nettoyeur" d'une eau polluée par des traces de cuivre. Il concentre fortement le cuivre (> 98 %) dans un rapport de 300 pour des concentrations dans l'eau variant de 0 à 1 ppm. La vitesse de sorption est de

plus très rapide. 2 heures après la mise en contact du sédiment et de l'eau de mer polluée, 98 % du cuivre se trouve déposé. Ces constatations semblent tout à fait vérifiées au niveau de la cale de radoub. Lors des rejets d'eaux usées contenant Cu, on observe une brutale sédimentation expliquant les fortes teneurs dans les sédiments et des teneurs relativement faibles dans les eaux de surface. (sédiment : 1 000 ppm ; eau : valeur moyenne 0,050 ppm) Dans cette zone, le rapport de concentration sédiment/eau, en ce qui concerne le cuivre, est de l'ordre de 20 000. Les vases peuvent ensuite bien sûr être transportées dans la rade par le jeu des courants et des marées et suivre des passages préférentiels. Les analyses dans les diverses carottes étudiées mettent en évidence une dissémination très régulière à partir de la zone considérée "très polluée" et une accumulation évidente sur les bancs vaseux qui sont peu remués.

Notons que les entrées-sorties des pétroliers remettent sans nul doute certaines vases en suspension, mais ces vases se resédimentent localement très rapidement. Les concentrations en cuivre dans l'eau de mer tendent très rapidement à redevenir normales. Nous avons vu que l'adsorption du cuivre sur le sédiment était supérieure à 95 % pour des concentrations en Cu^{++} variant de 0 à 1 ppm dans l'eau.

Désorption et risque de resolubilisation

Le métal adsorbé, non toxique, peut sous l'action de certains processus physicochimiques être remis en solution et donc redevenir toxique pour la flore et faune marine.

- Un sédiment transporté dans un milieu où la salinité augmente rapidement peut être sujet à des réactions d'échange de cations, les ions Ca^{++} et Na^+ se fixant aux dépens des ions métalliques Cu^{++} , Zn^{++} qui sont ainsi libérés. Ceci peut arriver dans des zones où les sédiments par des phénomènes hydrologiques brutaux, sont

charriés dans un milieu très salin. Toutefois ceci est peu probable. Le phénomène n'a pas été observé dans la rade de Brest.

- Sous l'action de certains produits organiques complexants (NTA par exemple) (Grégor, 1972) le sédiment peut libérer certains cations métalliques. Ceci peut se produire lors d'une arrivée brutale et abondante de détergents. Notons que les teneurs moyennes en détergents anioniques de la rade varient de 5 à 10 µg/l. Les concentrations maximales rencontrées sont de l'ordre de 35 à 40 µg/l aux embouchures de l'Elorn et de l'Aulne.

Conclusion

Jusqu'à présent, les métaux lourds analysés sur les sédiments de la rade ne présentent aucun danger direct aussi longtemps qu'ils y resteront adsorbés. Nous savons qu'un sédiment a une capacité d'accumulation en cations métalliques très importante. Les sédiments de la rade de Brest sont encore bien loin de leur saturation. Le risque peut cependant demeurer. Qu'arriverait-il si, brutalement, tous ces métaux précipités ou sorbés sur le fond, se remettaient en solution, sous l'action en particulier d'agents organiques synthétiques ? Le milieu sans doute en pâtirait. Il convient donc de poursuivre cette surveillance qui peut être facilement contrôlée au niveau sédimentaire. Il semble aussi souhaitable d'élargir les contrôles et études aux composés organiques et organo-métalliques entrant dans le milieu. Ce travail est évidemment très complexe, mais il permettrait de faire un bilan global des apports en polluants minéraux et organiques et d'étudier de plus près les phénomènes régissant les équilibres physico-chimiques du milieu.

FIGURES ET CARTES

- Figure 1 : Emplacement des sites de prélèvements situés à proximité de la forme n° 2 de radoub.
- Figure 2 : Emplacement des sites de prélèvements éloignés de la cale de radoub.
- Figures 3 à 7 : Cartes représentant les teneurs en Cu, Pb, Zn, Cr, Mn dans la couche sédimentaire superficielle du NE de la rade.
- Figures 8 et 9 : Teneurs en cuivre dans la vase superficielle aux abords de la cale n° 2.
- Figure 10 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel suivant la radiale AA'.
- Figure 11 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel suivant la radiale BB'.
- Figure 12 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel du chenal (radiale CC').
- Figure 13 : Evolution des teneurs métalliques dans le chenal de l'Elorn en amont du Pont de Plougastel.
- Figure 14 : Courbe de distribution des mesures.
- Figure 15 : Répartition granulométrique de la fraction < 40 μ du sédiment de l'Elorn étudié.
- Figure 16 : Courbe de sédimentation et concentration : eau douce
- Figure 17 : " " " : eau de mer.
- Planches 1 à 12 : courbes γ densité. Photographies. Observations visuelles.
- Tableaux X et spectres représentant les évolutions des concentrations métalliques en fonction de la profondeur des carottes C₁ à C₇₀.

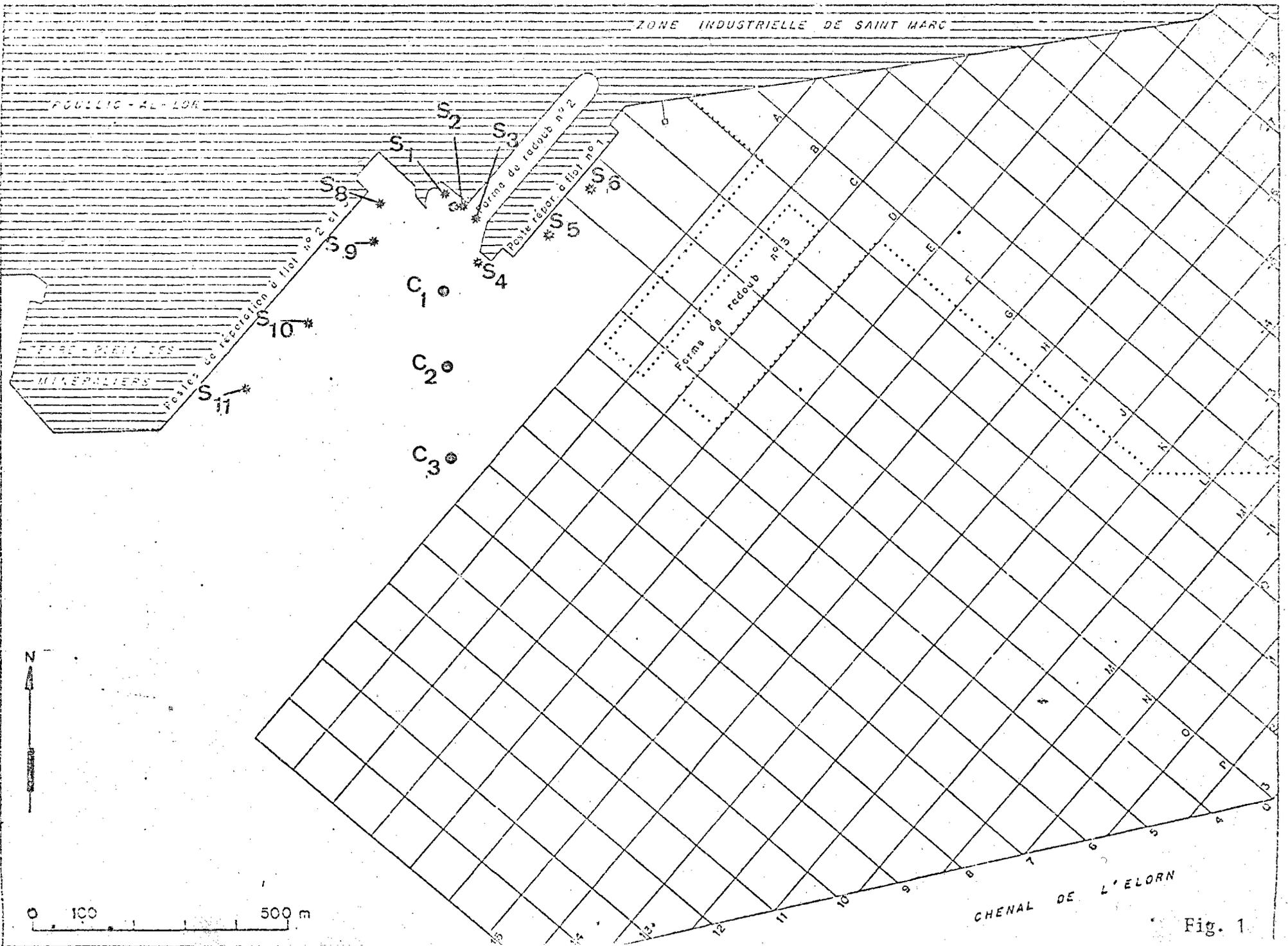


Fig. 1

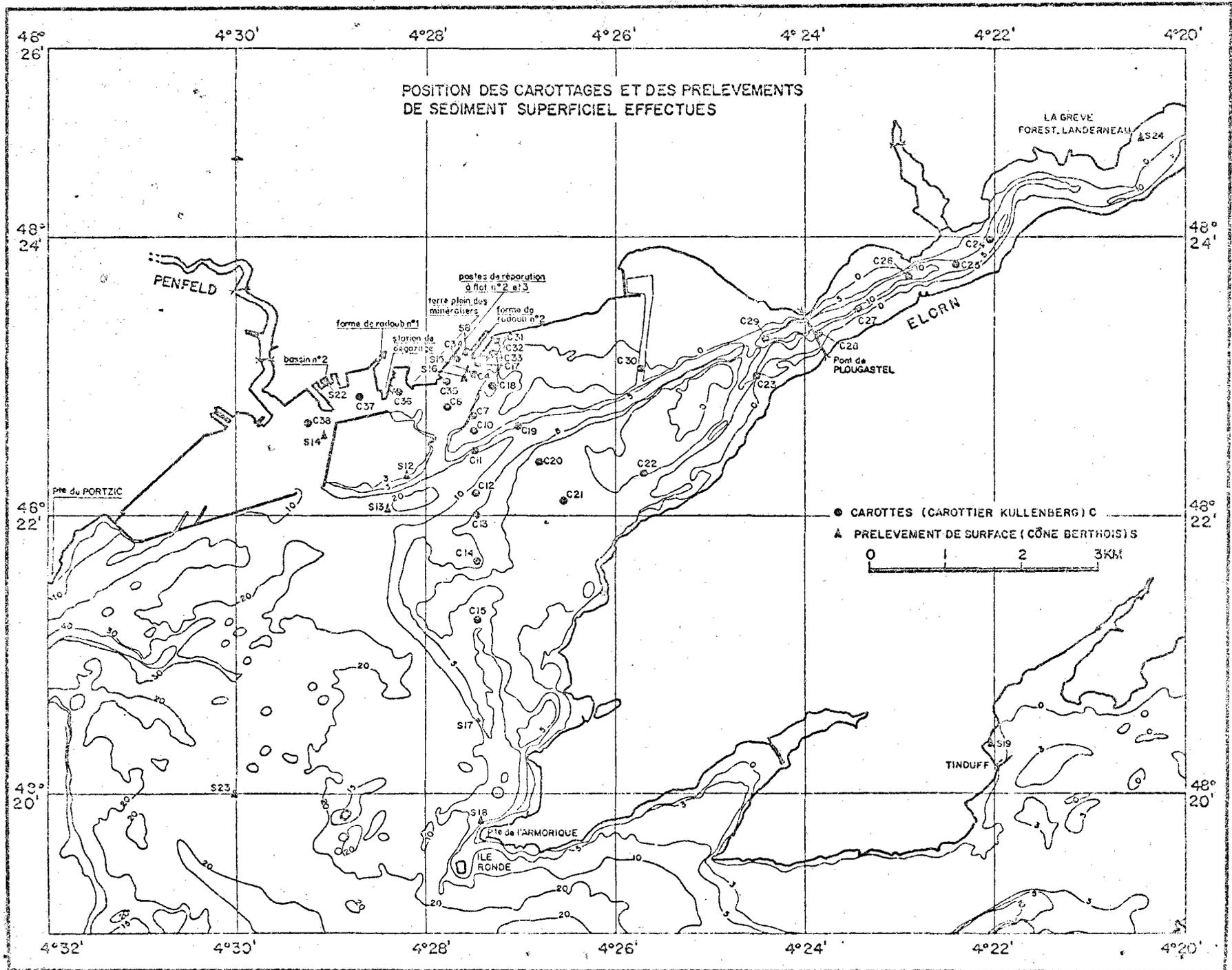


Fig. 2

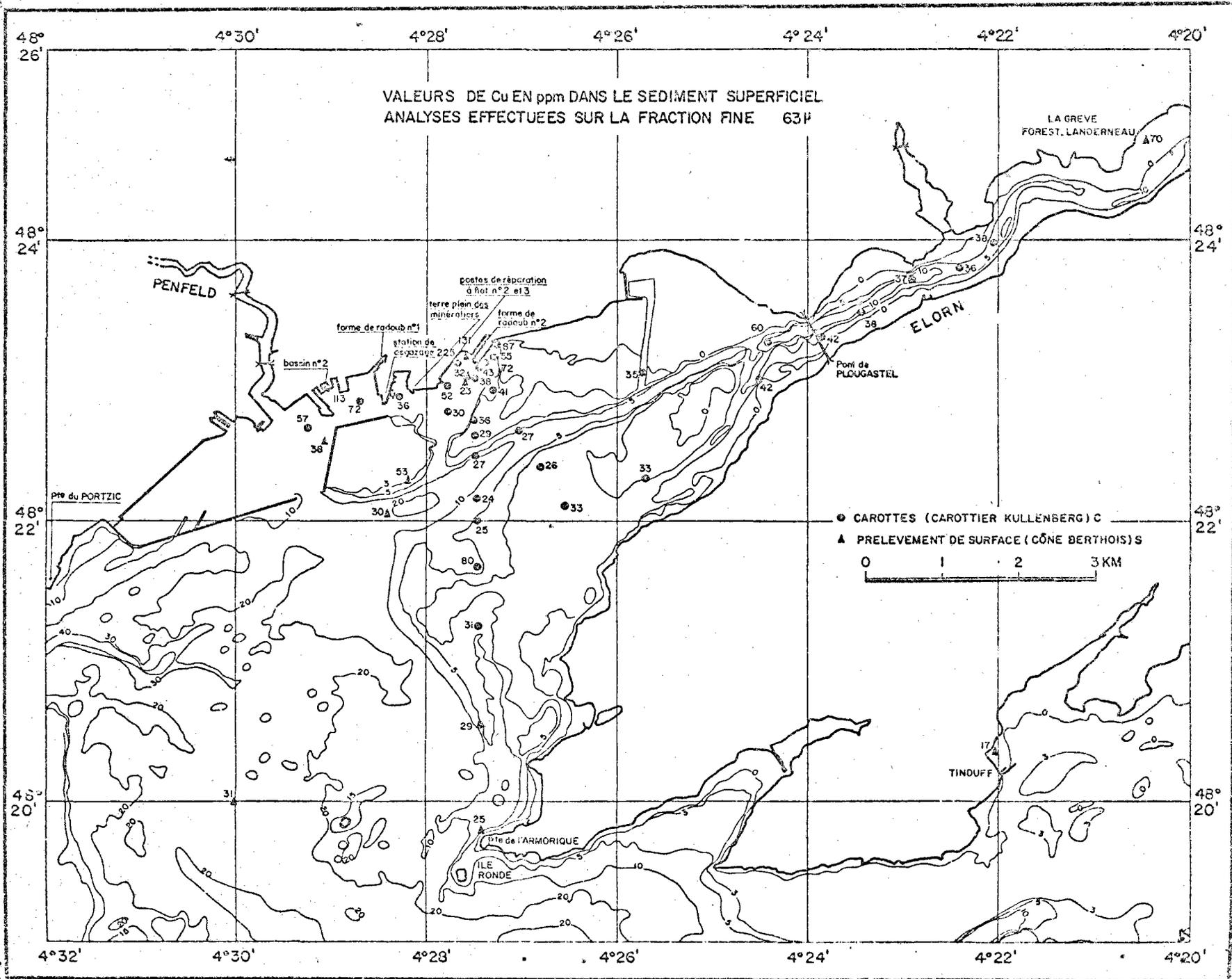


Fig. 3

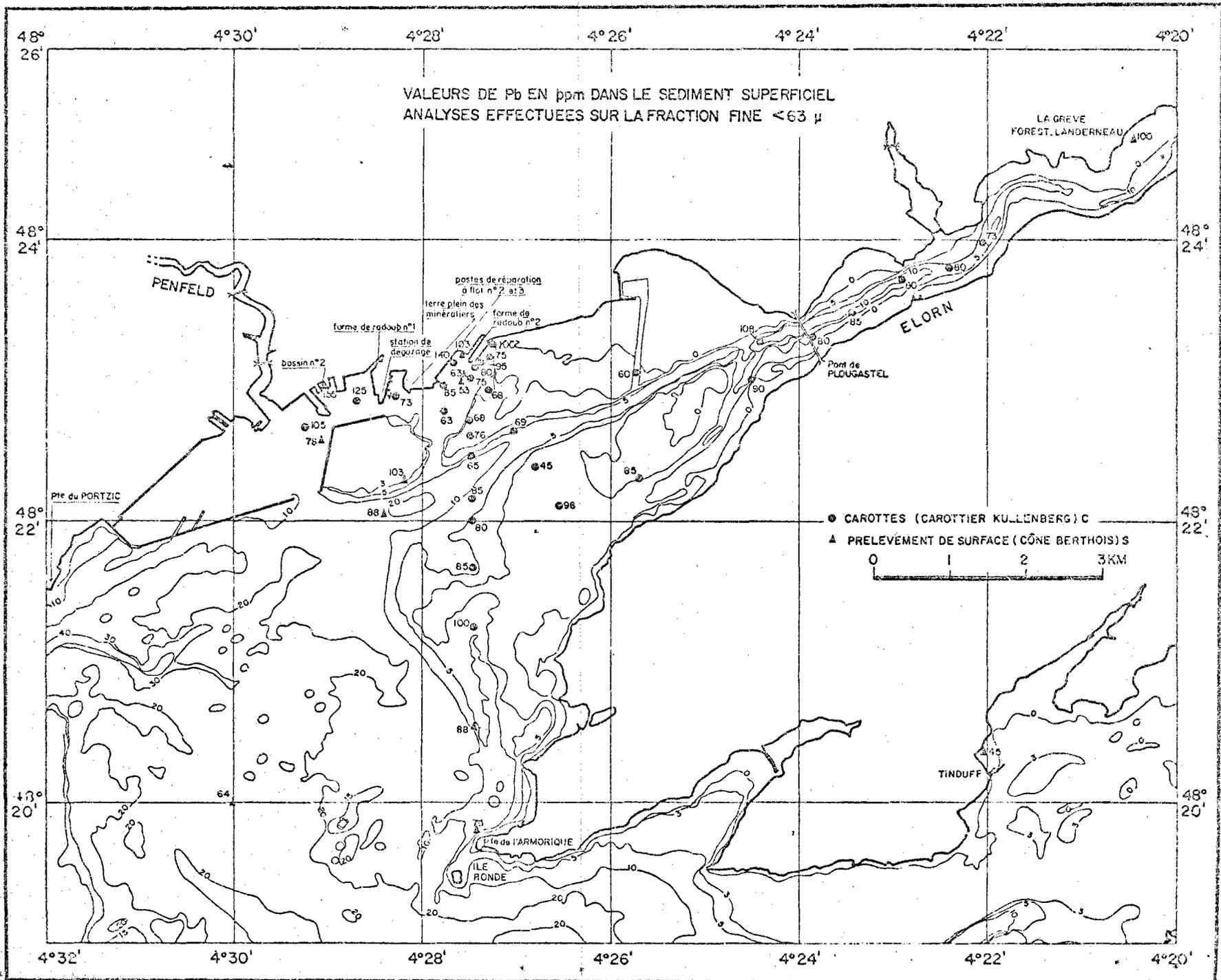


Fig: 4

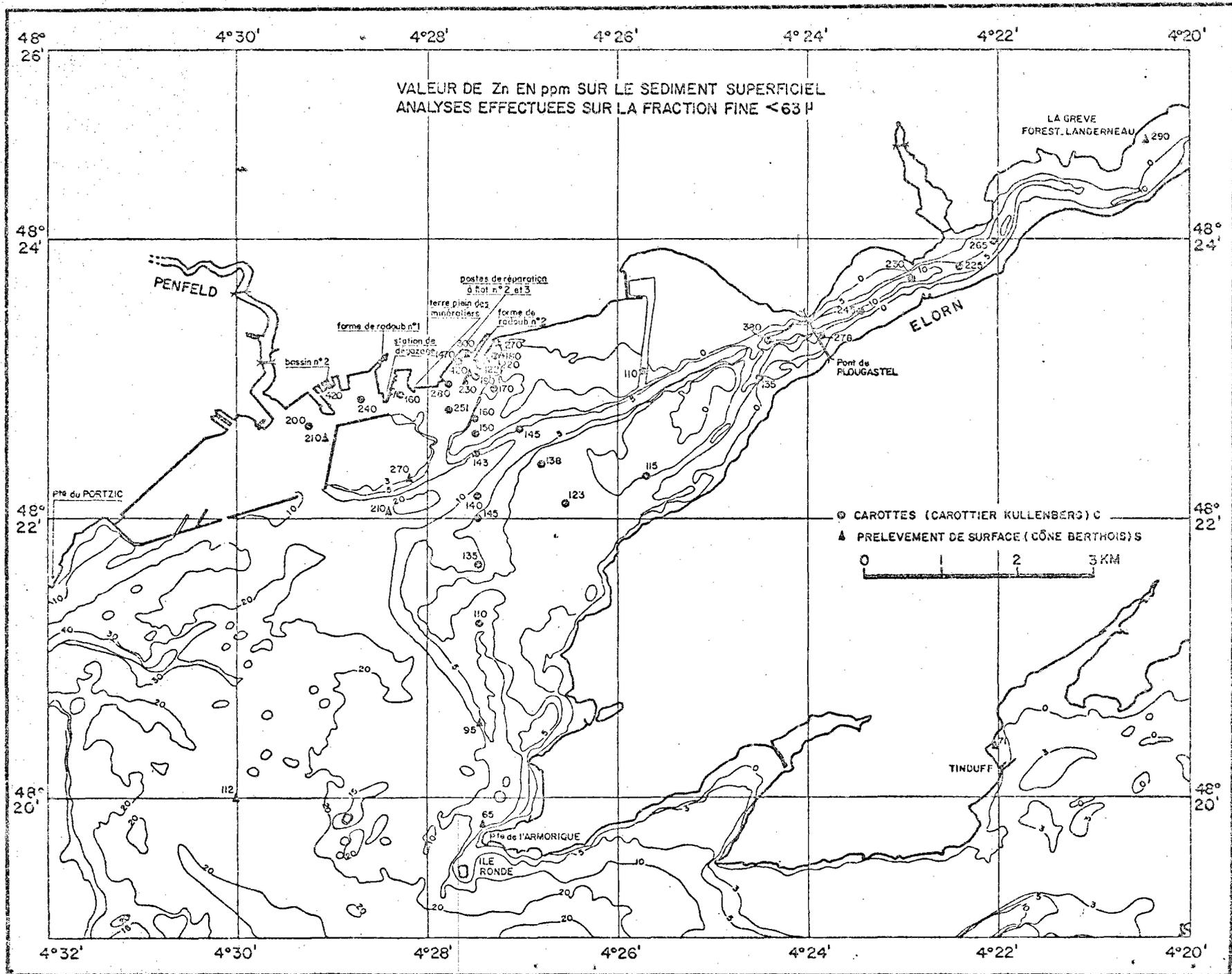


Fig. 5.

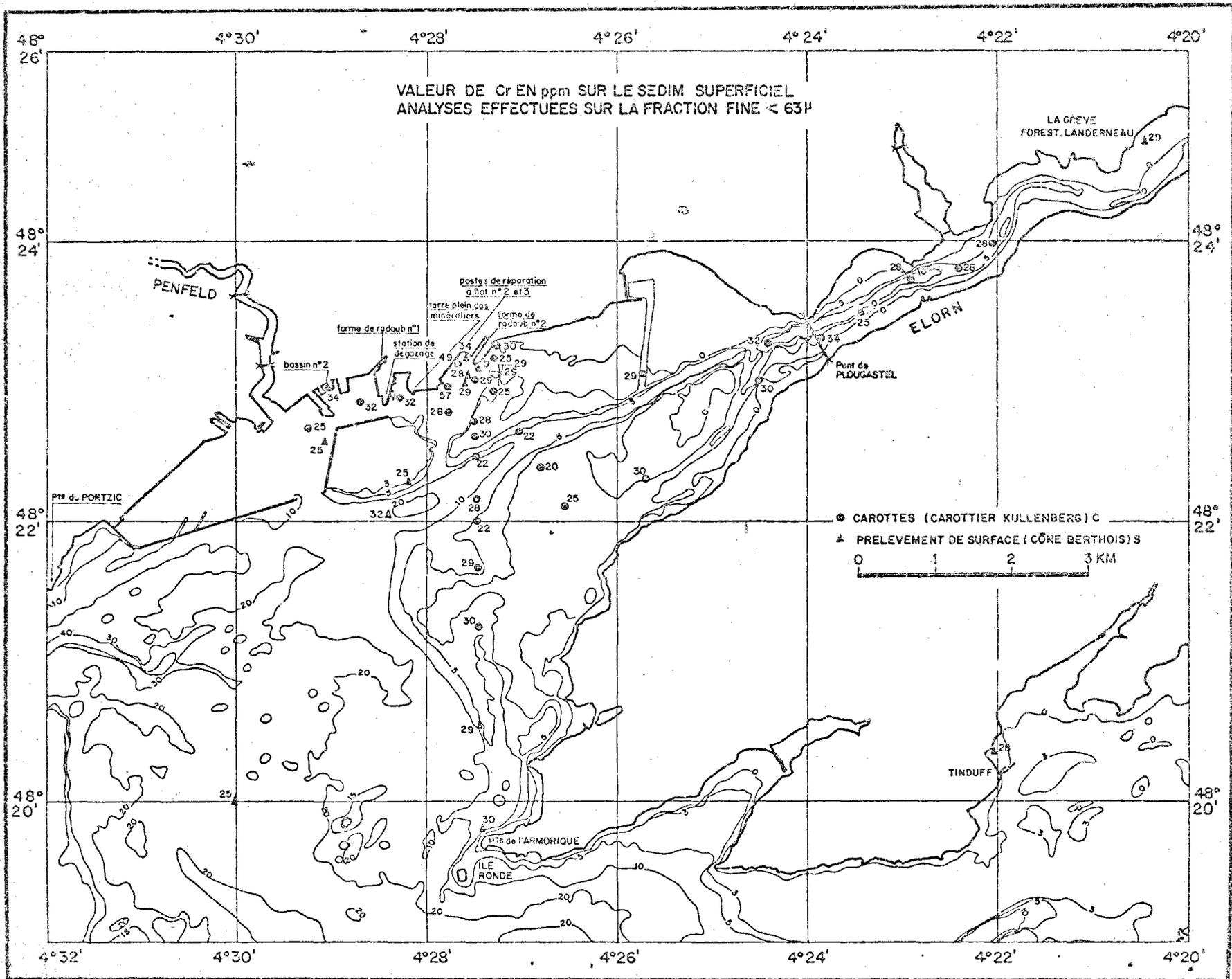


Fig. 6

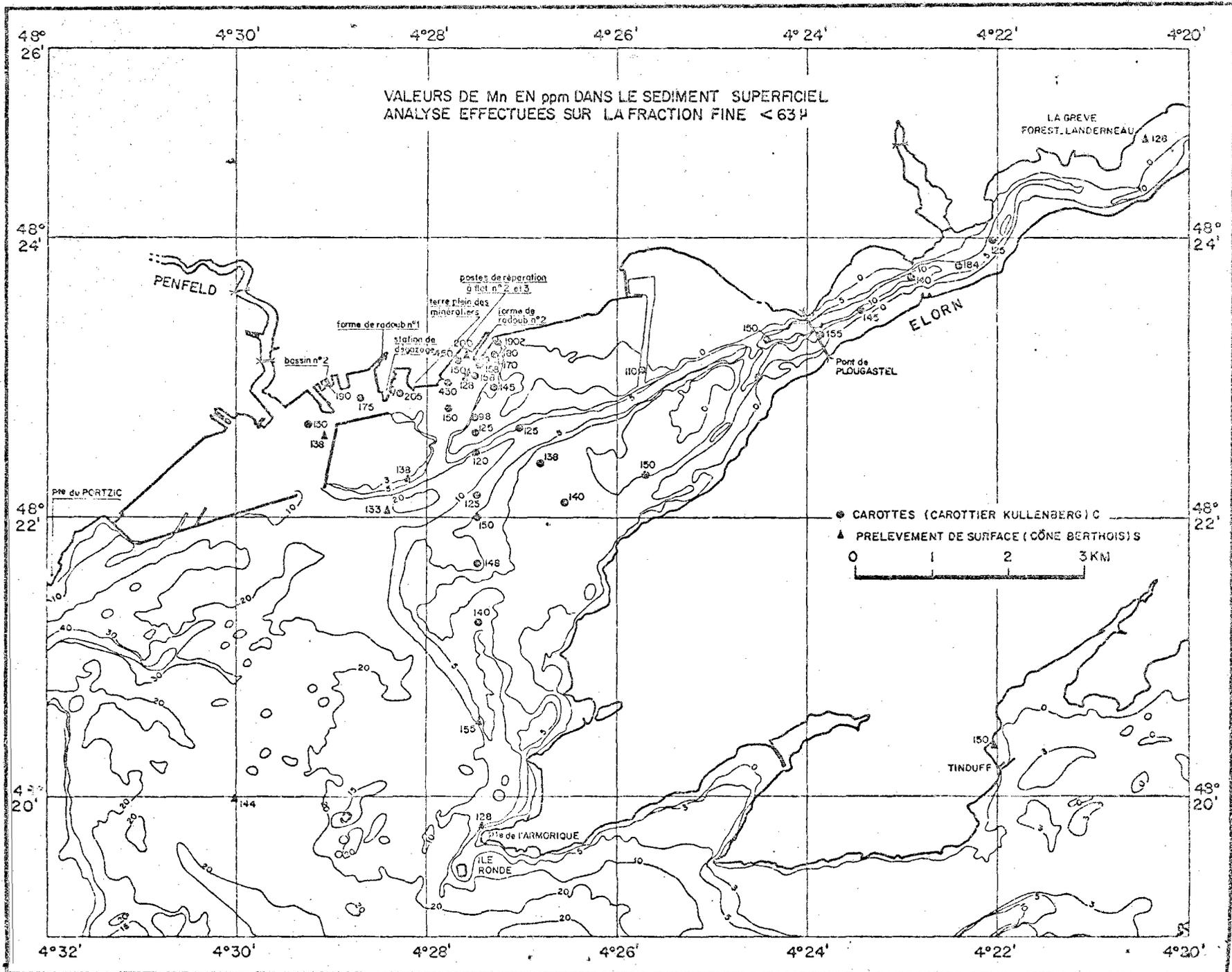
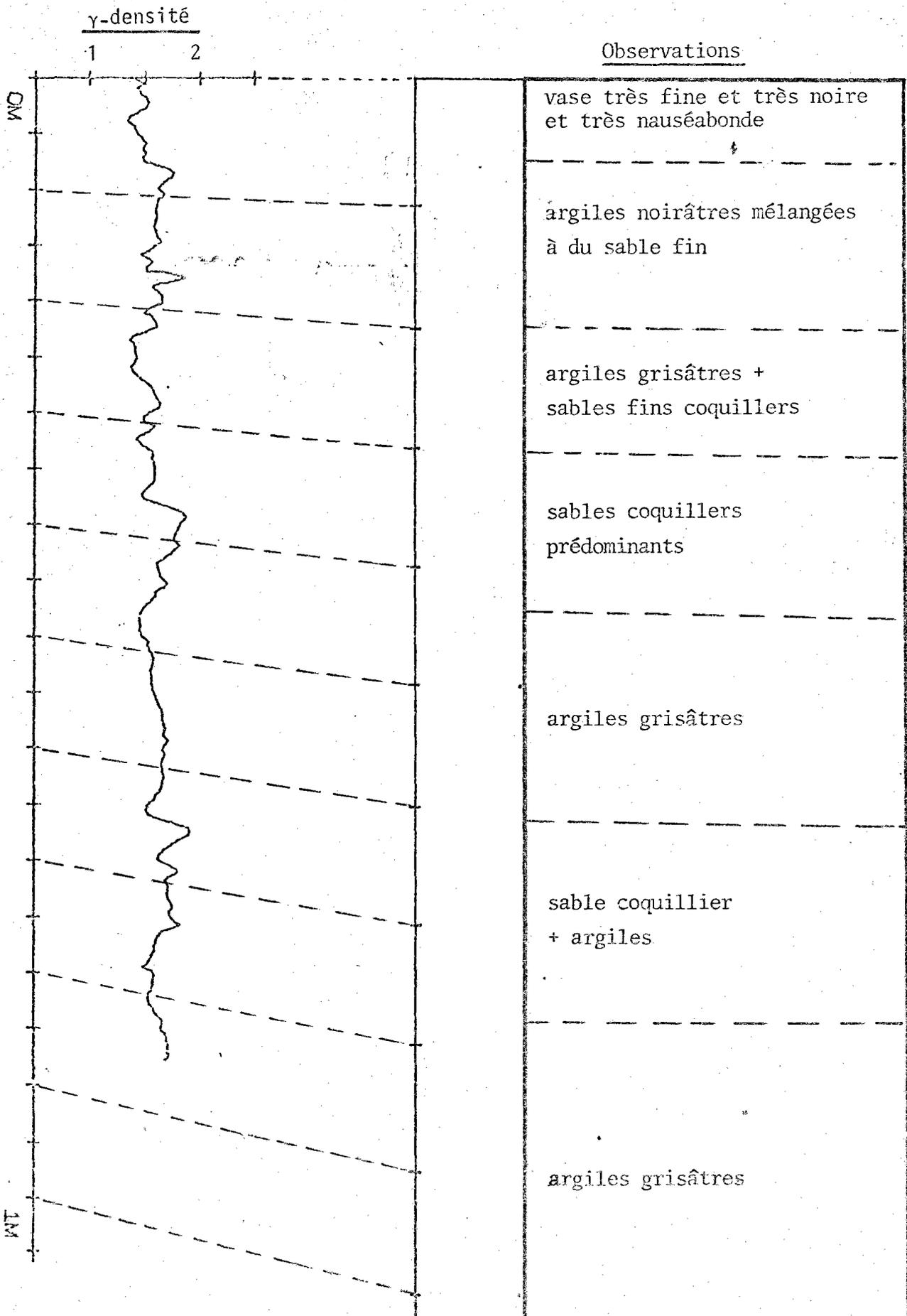
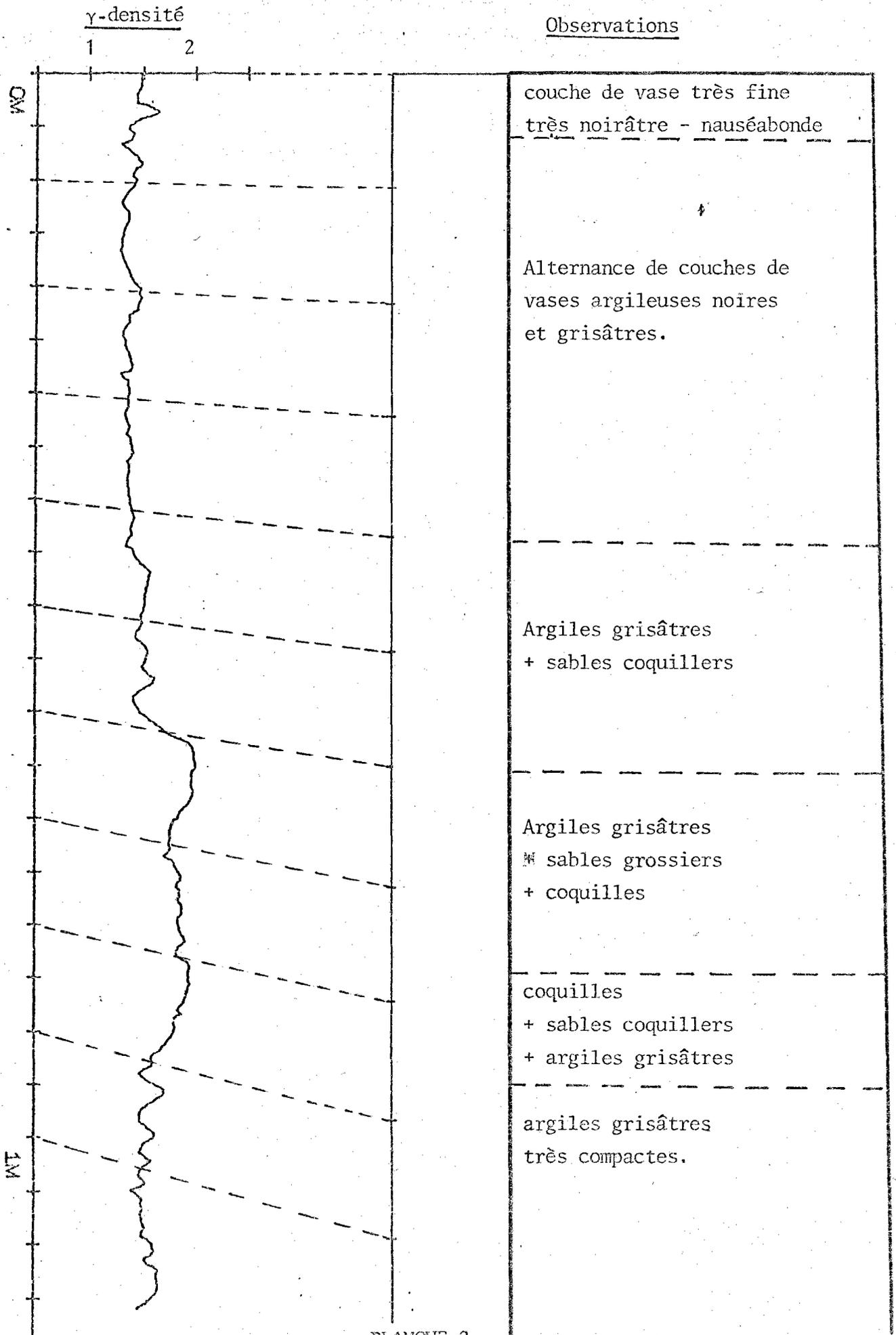
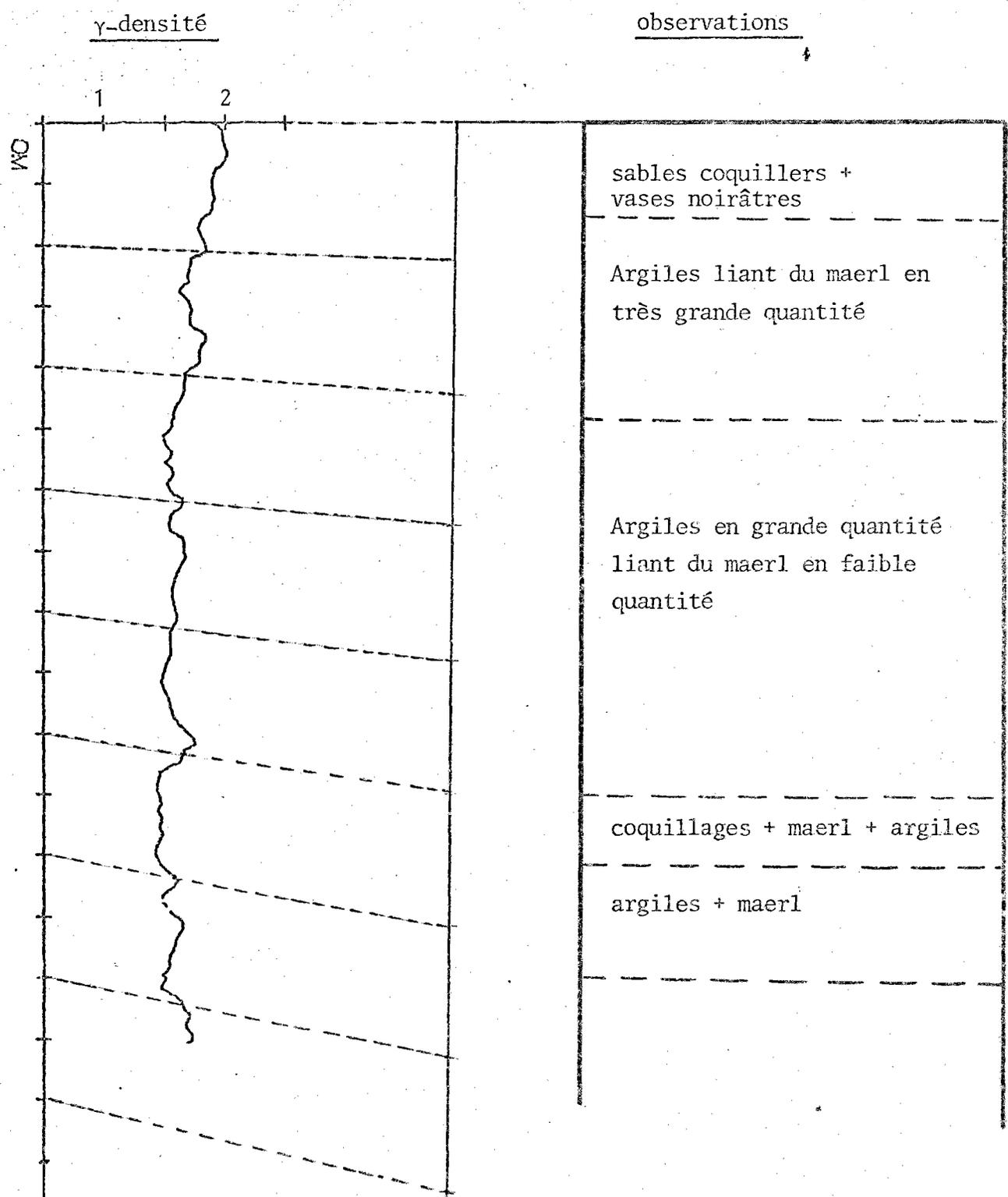


Fig. 7

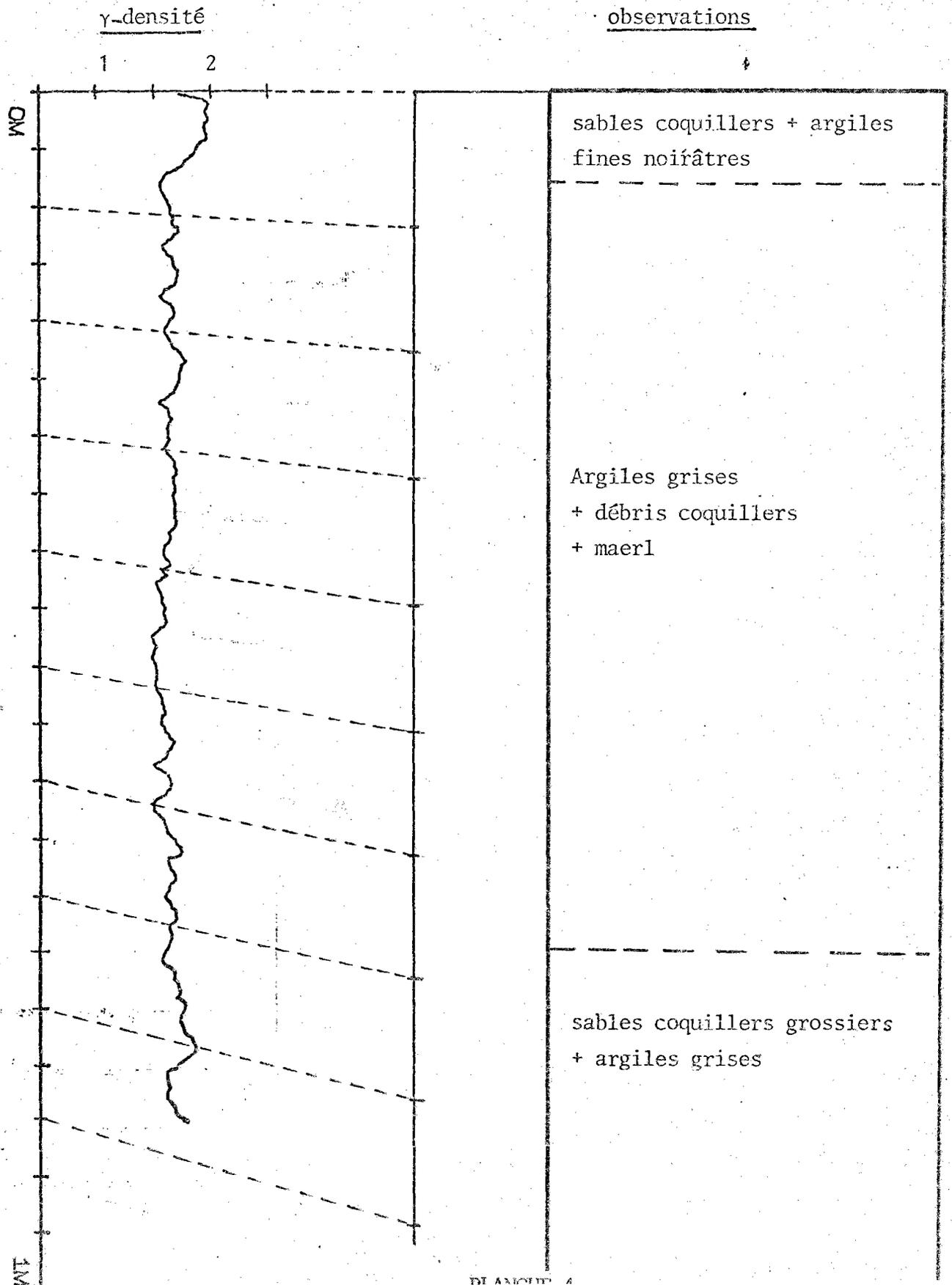




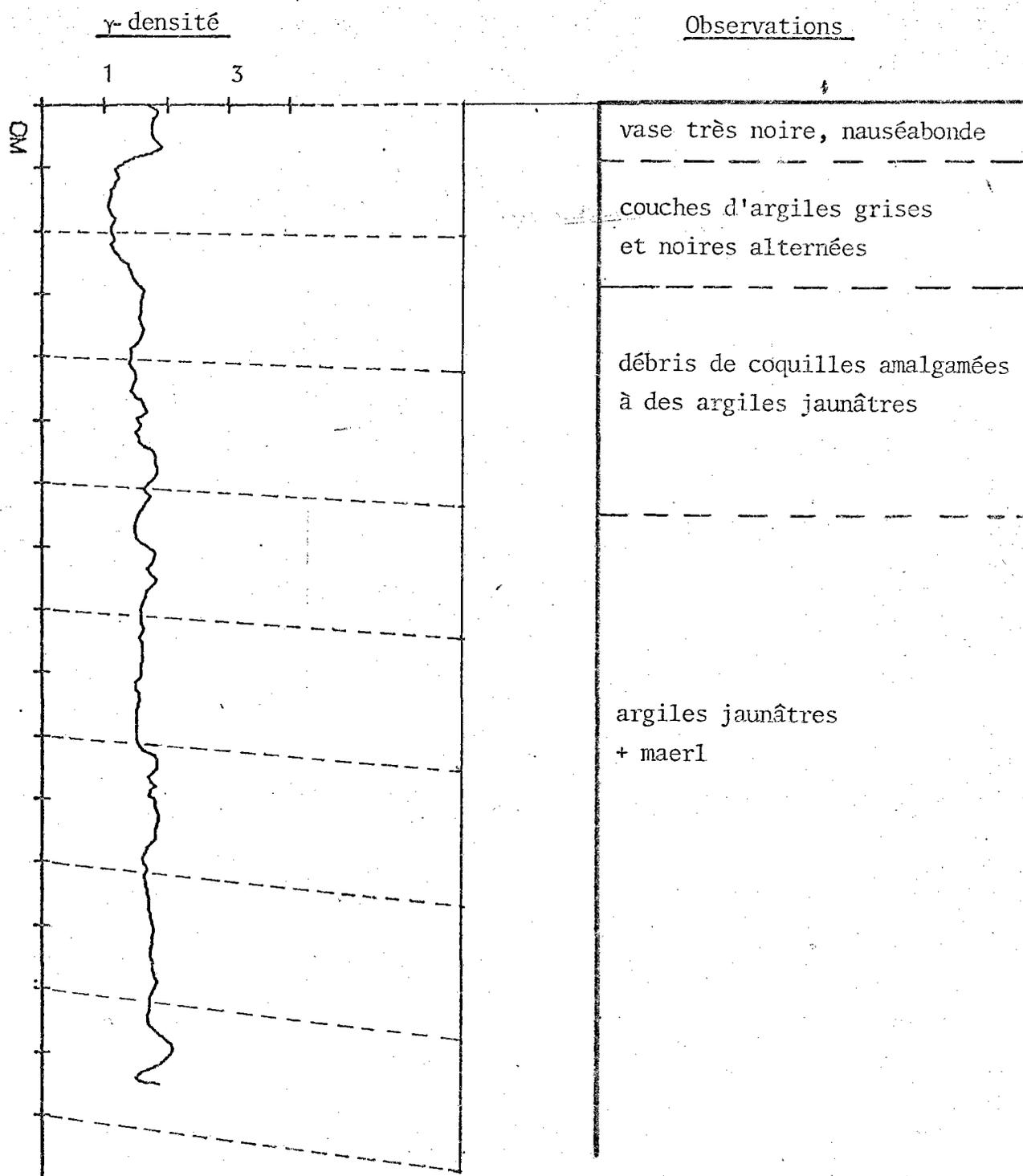
CARTE RADE DE BREST C07

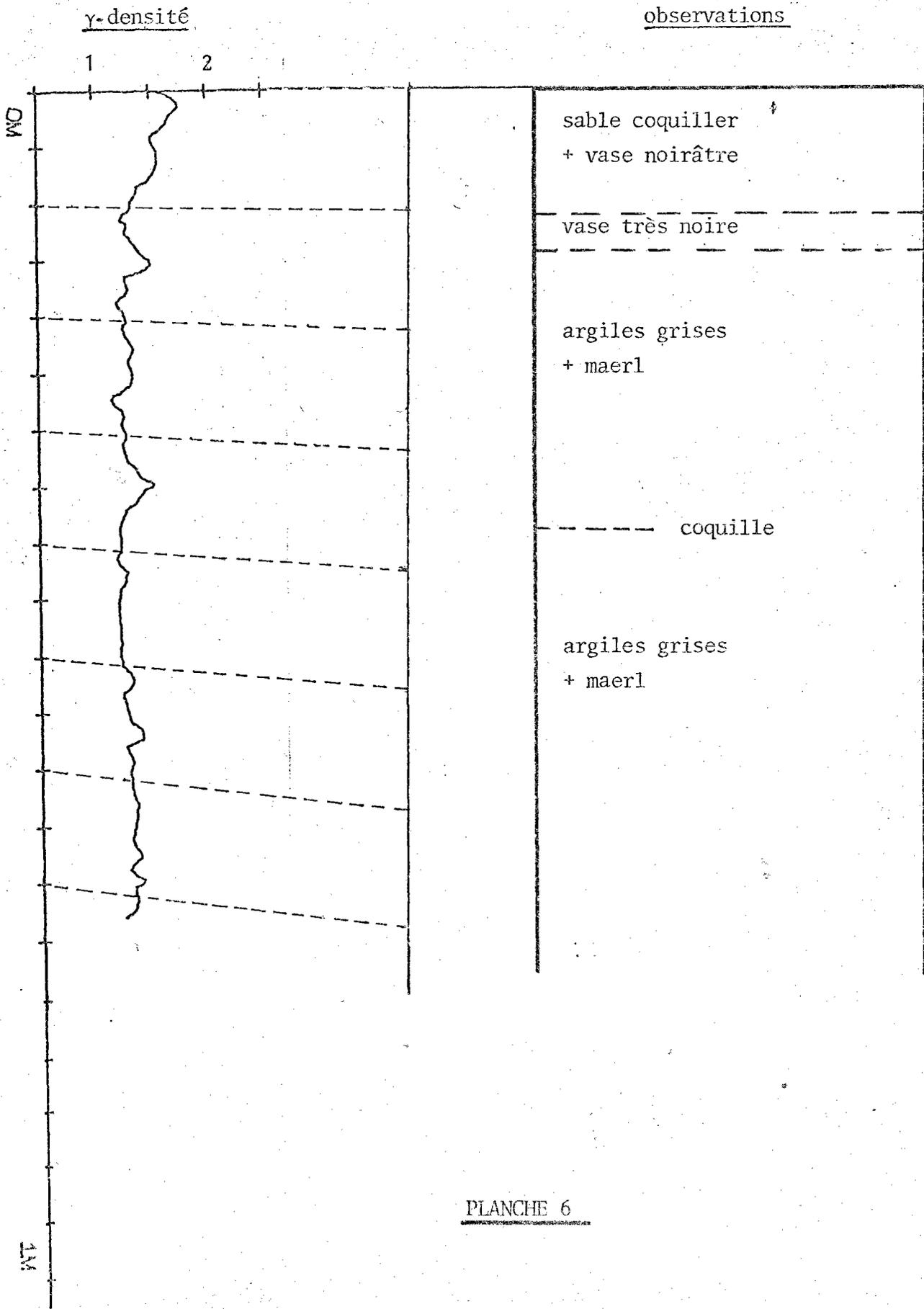


CARTE RAUE DE BREST C10

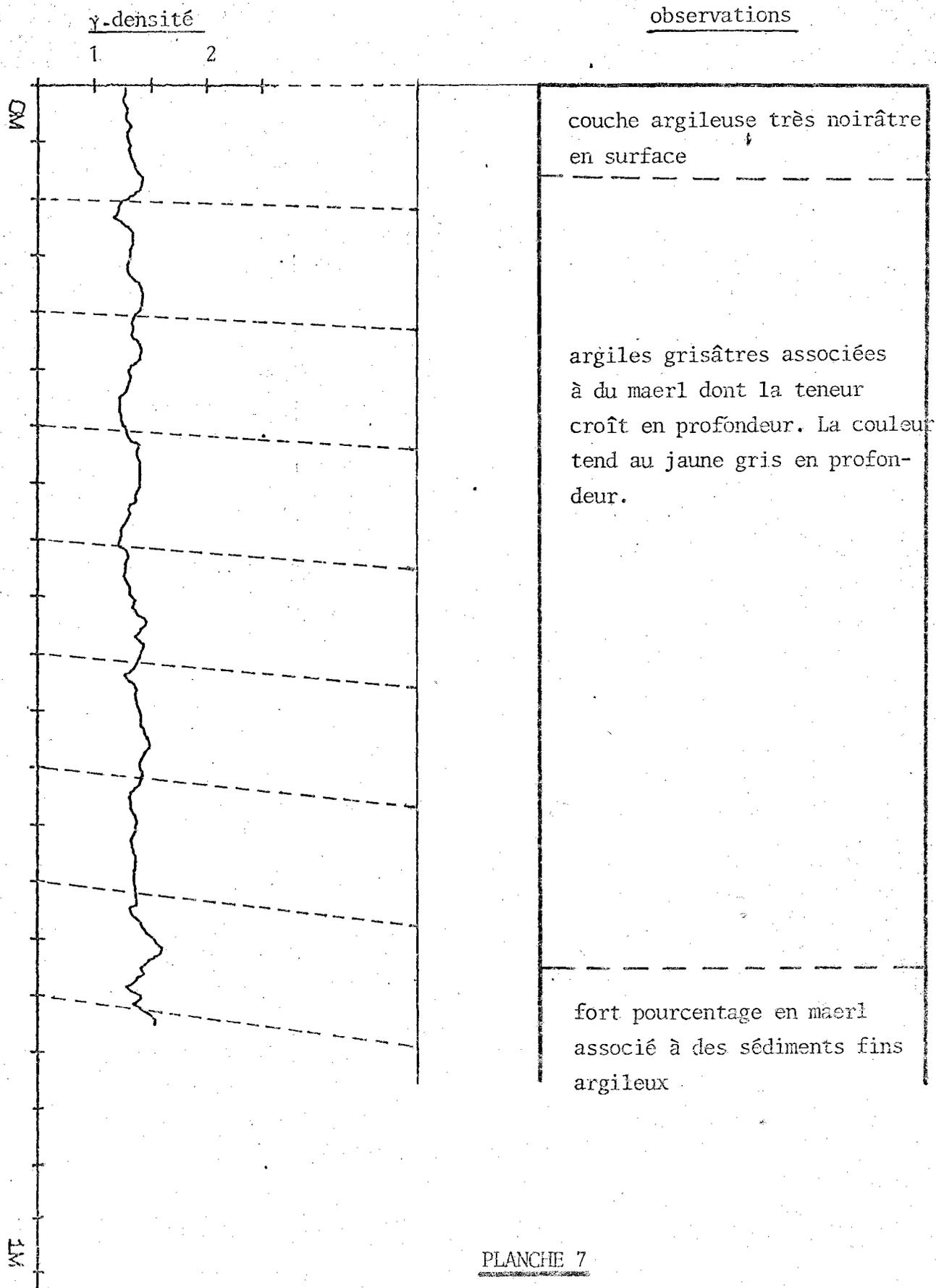


CAROTTE RADE DE BREST C18

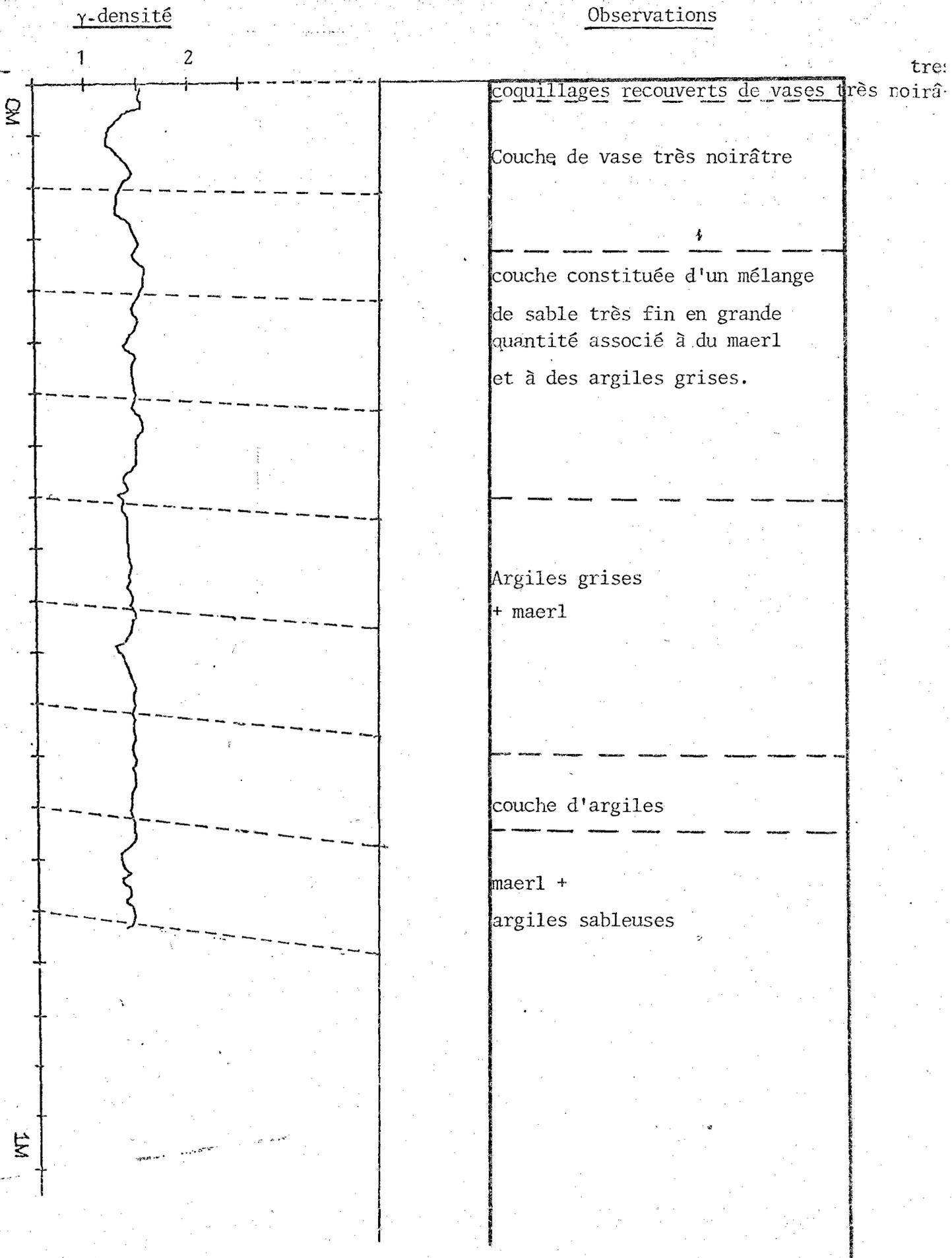




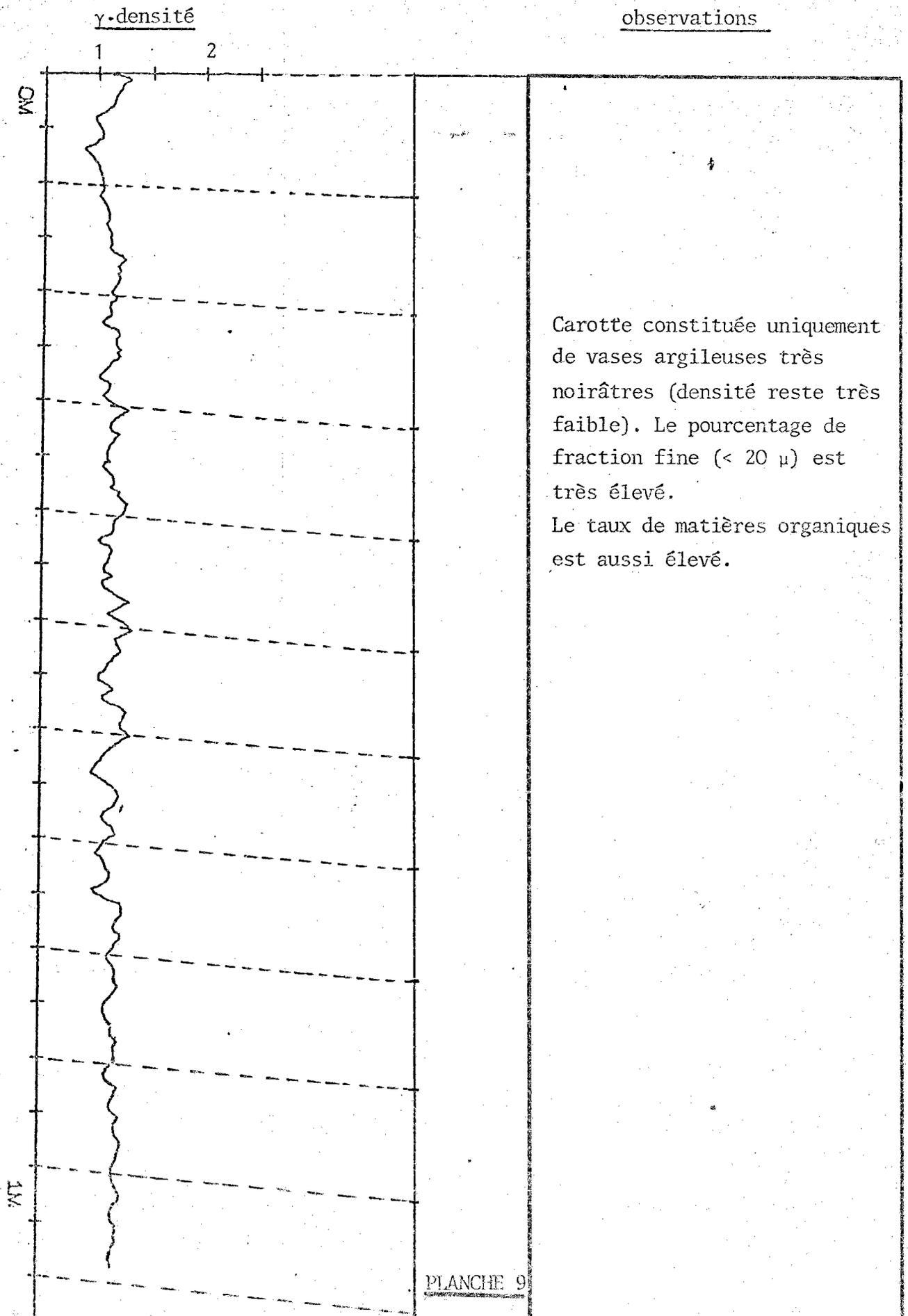
CAROTTE RADE DE BREST L22



CAROTTE RADE DE BREST LES

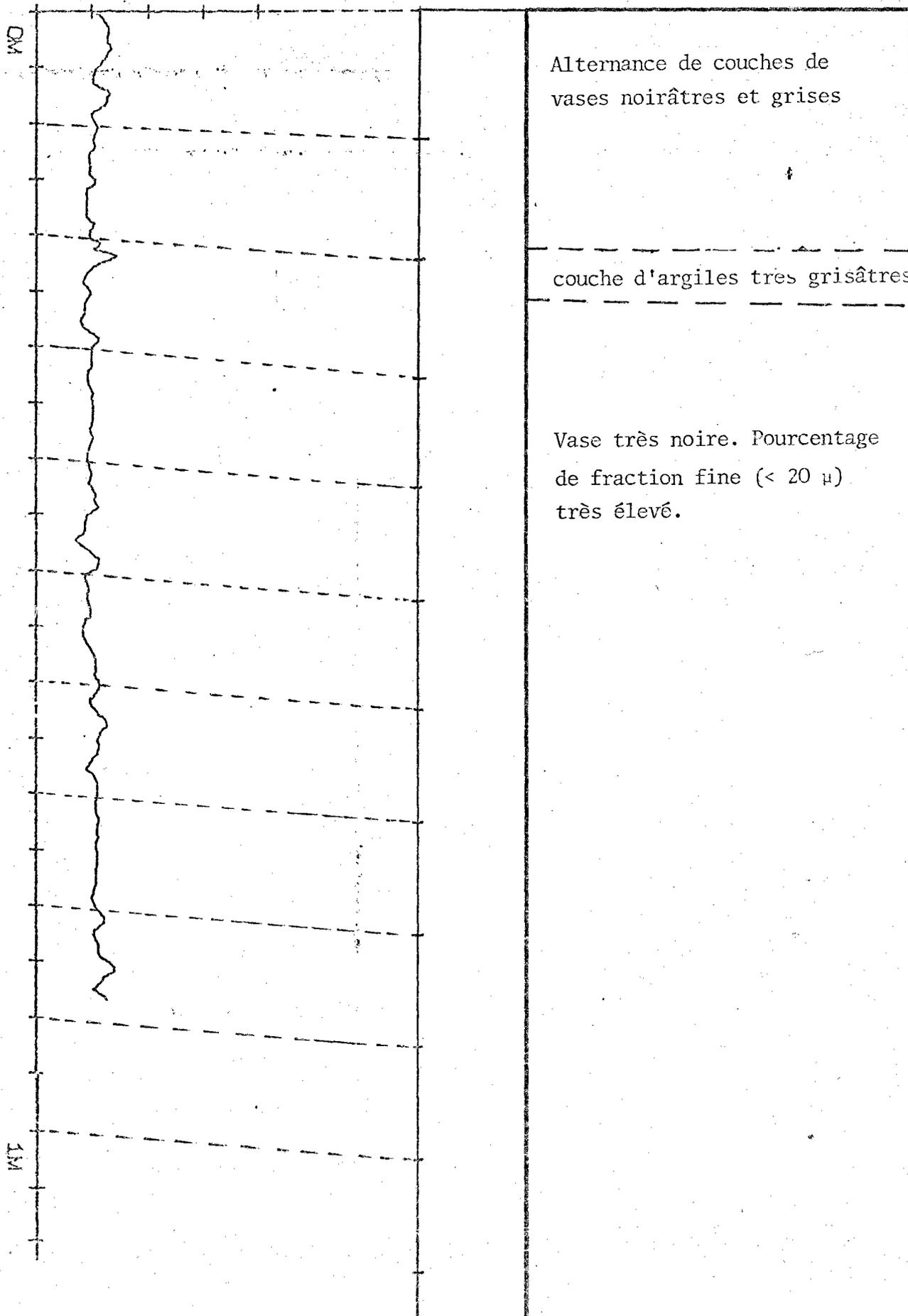


CAROTTE RADE DE BREST C24

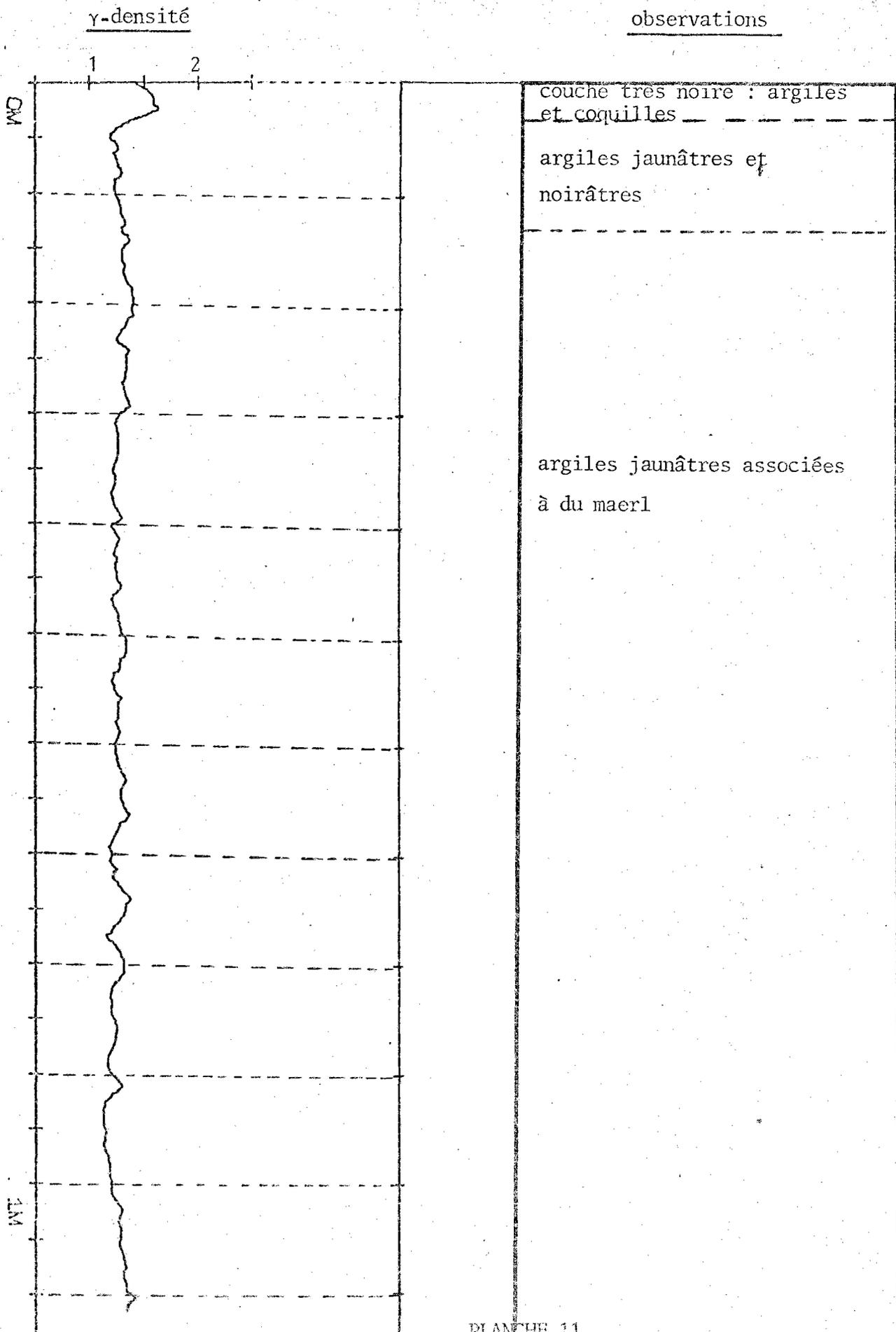


γ -densité
1 2

observations



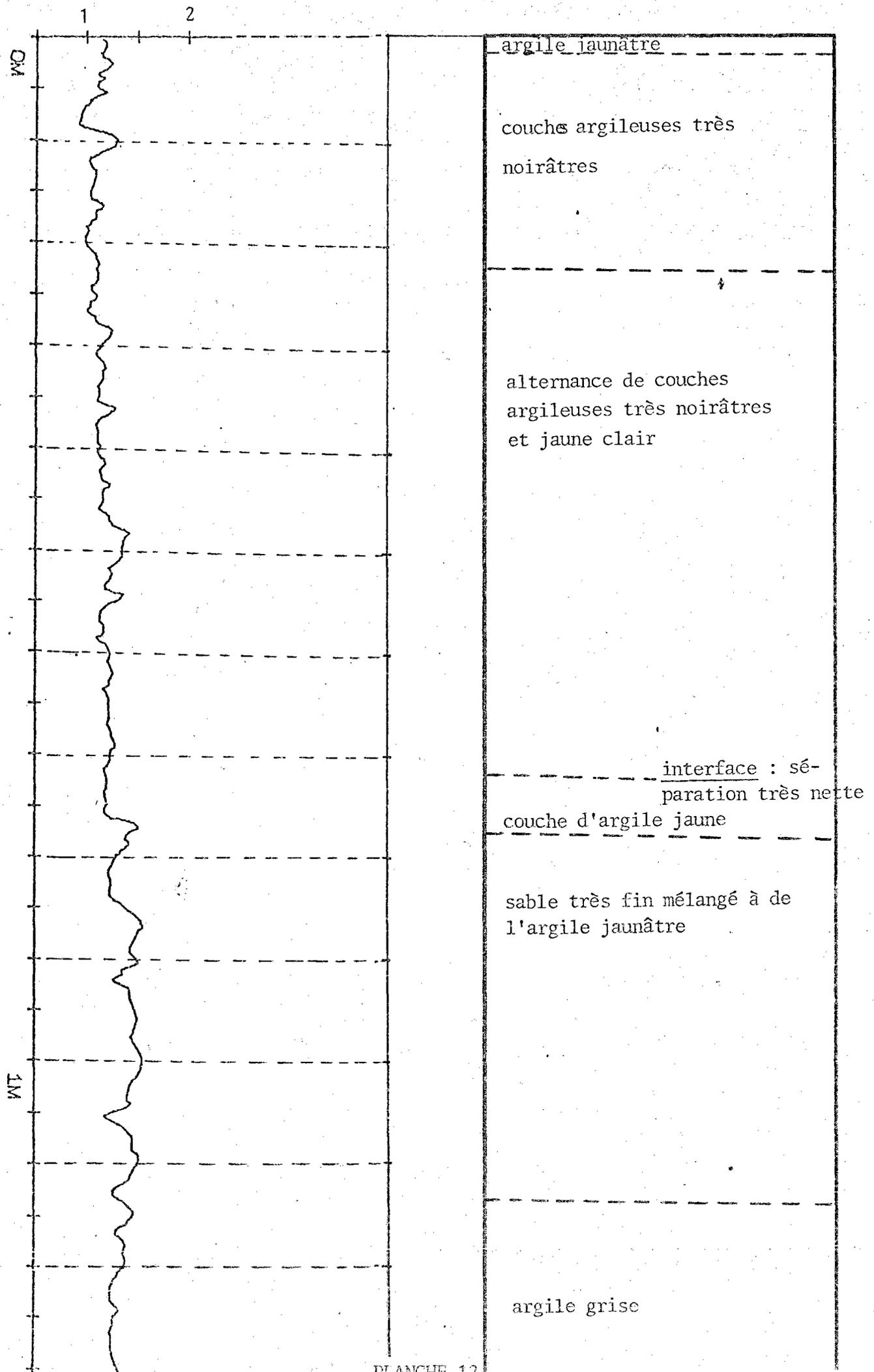
CAROTTE RADE DE BREST C29



CAROTTE RADE DE BREST L31

γ-densité

observations



CAROTTES C₁, C₂, C₃

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm						
		cu	pb	zn	cd	Mn	Cr	
C ₁ —	0 - 1	76	113	180	410	<1	275	37
	3 - 5	89	76	113	315	"	225	29
	7 - 9	73	38	93	170	"	263	32
	11 - 13	94	38	103	165	"	337	34
	15 - 17	86	38	103	180	"	328	34
	20 - 22	90	43	100	170	"	295	32
	28 - 30	75	28	75	140	"	193	28
	36 - 38	59	27	68	125	"	225	30
	58 - 60	75	14	40	85	"	140	30
	85 - 87	71	18	35	80	"	165	35
C ₂ —	0 - 1	80	60	85	210	1	175	30
	3 - 5	71	34	85	200	<1	183	28
	7 - 9	72	35	80	190	1	170	29
	15 - 17	77	35	80	180	1,2	168	30
	28 - 30	69	44	100	195	1	175	29
	48 - 50	31	18	45	95	1,6	135	30
	78 - 80	34	12	35	80	<1	128	24
	108 - 110	59	12	28	75	<1	188	22
C ₃ —	0 - 1	50	66	88	230	<1	170	34
	3 - 5	62	65	83	210	<1	160	30
	7 - 9	72	35	80	130	<1	163	29
	15 - 17	48	23	63	110	1	163	29
	38 - 40	41	11	35	75	<1	113	24

CAROTTES C₄, C₇, C₈, C₁₀

	Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 µ	Concentrations en ppm					
			Cu	Pb	Zn	cd	Mn	Cr
C ₄ —	0 - 1	62	38	75	190	<1	158	29
	3 - 5	71	31	73	154	1,2	150	29
	7 - 9	66	22	50	112	1,6	140	29
	15 - 17	58	12	30	70	<1	135	22
	28 - 30	64	10	28	64	<1	95	18
C ₇ —	0 - 1	16	36	68	160	1,2	98	28
	7 - 9	15	18	50	122	1,8	78	24
	15 - 17	19	14	43	95	4,3	138	30
	38 - 40	32	14	40	82	4,3	140	29
	68 - 70	35	11	35	75	1,6	113	25
C ₈ —	0 - 1	51	30	63	151	<1	150	28
	3 - 5	38	29	63	150	1	115	24
	7 - 9	45	22	50	128	<1	120	24
	20 - 22	16	16	38	72	<1	125	25
C ₁₀ —	0 - 1	10	29	70	160	2,6	125	30
	3 - 5	14	18	60	125	1,2	113	29
	7 - 9	31	14	45	85	1,6	145	32
	28 - 30	27	14	45	80	1,6	48	24
	65 - 66	30	12	38	54	1	163	30

CAROTTES C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄

	Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
			Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₁₁</u>	0 - 1	29	27	65	143	<1	120	22
	3 - 5	25	18	40	112	"	115	20
	7 - 9	23	11	25	62	"	100	18
	20 - 22	25	37	102	165	"	150	24
	48 - 50	32	15	35	77	"	113	24
<u>C₁₂</u>	0 - 1	10	24	85	140	2,4	125	28
	3 - 5	11	13	45	92	<1	65	18
	7 - 9	18	11	35	84	1	138	28
	22 - 24	47	11	35	82	<1	140	28
	48 - 50	55	13	35	78	1,2	135	29
<u>C₁₃</u>	0 - 1	22	25	80	145	<1	150	22
	3 - 5	30	22	75	138	"	158	28
	7 - 9	47	18	47	103	"	165	28
	18 - 20	37	13	35	84	"	145	29
	38 - 40	16	28	82	108	"	125	25
<u>C₁₄</u>	0 - 1	23	30	85	185	<1	148	29
	3 - 4	22	50	183	175	"	180	32
	5 - 6	30	23	97	145	"	128	28
	34 - 35	23	15	35	81	2,4	143	30
	59 - 60	24	14	37	75	2,2	155	32

CAROTTES C₁₅, C₁₇, C₁₈

C₁₅

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
0 - 1	23	31	100	110	<1	140	30
3 - 4	21	34	95	115	<1	135	25
6 - 7	42	11	30	45	1	135	28
11 - 12	31	17	55	52	<1	140	28
49 - 50	55	11	32	43	1,6	130	28
surface	64	43	80	182	<1	158	29
0,5 - 1	77	55	83	144	<1	155	28
4 - 4,5	76	50	83	140	1	143	28
14 - 15	82	40	88	137	<1	160	33
20 - 21	79	21	48	72	1,2	153	31
40 - 41	48	16	43	63	1,6	135	28
81 - 82	72	11	25	45	<1	135	21
surface	49	41	68	170	<1	145	25
0,5 - 1	55	34	63	125	<1	115	28
5 - 6	64	20	50	75	<1	120	30
13 - 14	59	18	45	68	<1	115	30
25 - 26	51	14	28	66	1,6	110	28
46 - 47	51	11	30	54	<1	133	28
74 - 75	73	11	35	52	1,6	113	30

C₁₇

C₁₈

CAROTTES C₁₉, C₂₀, C₂₁

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm						
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr	
<u>C₁₉</u>	surface	15	27	69	145	<1	125	22
	0,5 - 1	24	24	63	123	1,2	110	20
	5 - 6	26	15	50	50	1,2	120	30
	16 - 17	33	20	53	65	2,6	138	28
	33 - 34	46	9	30	40	1,8	113	28
	45 - 46	60	10	35	45	2,1	125	28
	72 - 73	66	13	35	52	1,6	123	25
<u>C₂₀</u>	surface	15	26	75	138	<1	138	20
	0,5 - 1	21	30	95	152	"	135	24
	4 - 5	22	18	58	84	"	140	25
	10 - 11	25	16	44	76	"	130	28
	24 - 25	25	16	38	71	1,2	165	28
	35 - 36	28	13	38	65	1,2	163	30
	54 - 55	71	13	35	54	<1	140	29
<u>C₂₁</u>	surface	12	33	98	123	<1	140	25
	1 - 2	56	53	135	164	"	158	15
	4 - 5	38	40	130	146	"	135	28
	14 - 15	42	23	38	85	"	158	29
	29 - 30	40	19	38	74	"	175	30
	55 - 56	33	19	38	74	1,8	158	29

CAROTTES C₂₂, C₂₃, C₂₄

C₂₂

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	28	33	85	115	<1	150	30
0,5 - 1	70	45	100	128	"	158	35
4 - 5	27	45	123	132	"	155	30
7 - 8	43	45	123	128	"	200	24
9 - 10	25	26	68	69	"	145	24
37 - 38	32	16	35	54	1	155	30
70 - 72	35	13	35	52	<1	150	29
surface	15	42	90	135	<1	153	30
0,5 - 1	24	50	100	144	"	155	30
6 - 7	68	65	135	172	"	158	25
12 - 13	41	60	150	170	"	155	30
15 - 17	16	37	90	112	"	145	28
55 - 56	37	12	36	64	"	133	28
surface	55	38	73	265	<1	125	28
1 - 1,5	>95	49	93	280	"	138	34
5 - 6	"	53	100	290	"	153	24
14 - 15	"	47	88	250	1	153	32
20 - 21	"	38	80	240	"	150	28
40 - 41	"	58	105	280	<1	118	22
68 - 70	"	67	123	286	"	140	29
107 - 109	"	30	123	190	"	155	30

C₂₄

CAROTTES C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈

C₂₅

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	58	36	80	225	1	184	28
0,5 - 1	>95	38	123	220	<1	170	30
5 - 6	"	69	123	260	"	145	29
23 - 24	"	63	113	310	"	145	28
40 - 41	"	62	123	280	"	168	33
80 - 81	"	74	145	250	"	145	31

C₂₆

surface	25	37	80	230	<1	140	28
0,5 - 1	36	50	85	270	"	143	30
5 - 6	51	63	135	275	"	173	28
8 - 9	40	25	80	180	"	143	27
19 - 20	28	15	35	115	"	150	28
27 - 28	29	15	30	106	"	150	28

C₂₇

surface	29	38	85	245	<1	145	25
0,5 - 1	22	25	25	112	"	110	25
11 - 12	20	12	20	84	"	100	25
31 - 32	66	10	20	76	"	90	20
53 - 54	39	26	75	124	"	115	22
58 - 59	45	44	85	266	"	133	30

C₂₈

surface	22	42	80	278	<1	155	34
0,5 - 1	33	46	75	234	"	150	30
6 - 7	31	49	105	350	"	145	61
13 - 14	39	31	110	295	"	150	27
26 - 27	14	10	20	95	"	43	11

CAROTTES C₂₉, C₃₀

C₂₉

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	-	60	108	380	-	150	-
0,5 - 1	37	45	100	312	<1	153	34
3 - 4	39	43	90	295	"	155	30
4 - 5	89	13	30	117	"	122	23
9 - 10	69	11	25	98	"	113	25
29 - 30	64	10	25	84	"	100	21
49 - 50	70	10	25	84	"	120	26
69 - 70	75	12	25	88	"	125	25
89 - 90	39	11	25	75	"	118	23
110 - 112	62	16	25	64	"	125	26
surface	-	35	60	110	<1	125	29
0,5 - 1	11	93	75	180	"	138	34
3 - 4	18	47	50	130	1,2	133	25
7 - 8	19	35	40	115	<1	128	25
10 - 11	17	22	50	90	<1	110	25
19 - 20	18	19	50	85	3,2	145	34
39 - 40	25	10	37	78	<1	118	30
58 - 60	36	10	35	75	2,2	131	34

C₃₀

CAROTTES C₃₁, C₃₂

C₃₁

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	-	87	100	270	<1	190	33
0,5 - 1	88	50	90	260	2,1	280	36
3 - 4	75	55	60	224	<1	159	25
9 - 10	89	71	105	286	2,2	182	29
19 - 20	89	85	85	264	<1	155	25
39 - 40	93	30	75	144	"	171	29
75 - 76	95	95	50	82	"	181	28
78 - 79	55	55	30	68	"	146	25
108 - 110	47	47	27	64	"	126	25
129 - 130	88	88	50	64	"	168	30
<hr/>							
<u>C₃₂</u>							
surface	-	55	75	180	<1	180	25
0,5 - 1	39	54	75	130	"	172	27
2 - 3	19	19	60	124	1	150	25
5 - 6	11	11	42	75	3,2	142	28
6 - 7	38	14	30	72	1,7	142	25
15 - 16	27	11	30	75	<1	65	12
30 - 32	27	10	30	70	<1	131	23
48 - 50	27	12	37	72	4	142	27

CAROTTES C₃₃, C₃₄, C₃₅

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₃₃</u> surface	-	72	95	220	<1	170	29
0,5 - 1	88	63	90	202	"	164	27
4 - 5	85	55	85	184	"	155	27
9 - 10	93	35	92	110	"	171	25
19 - 20	93	41	82	123	"	188	28
24 - 25	96	54	95	148	"	198	26
29 - 30	91	19	45	83	"	159	26
44 - 45	80	16	42	78	"	159	26
65 - 66	92	14	32	71	"	159	29
<u>C₃₄</u> surface	-	225	140	1470	<1	460	49
0,5 - 1	87	65	70	625	"	312	42
4 - 5	83	63	87	438	"	367	33
8 - 9	81	58	100	375	"	500	30
9 - 10	75	50	100	180	"	505	49
16 - 17	88	26	55	114	"	445	15
22 - 24	97	33	93	177	"	487	18
25 - 26	92	43	122	184	"	675	33
49 - 50	38	34	55	105	"	168	25
<u>C₃₅</u> surface	-	52	85	280	<1	430	57
0,5 - 1	23	50	63	268	"	515	36
7 - 8	32	44	112	207	"	512	42
11 - 12	42	15	30	98	"	230	28
30 - 31	82	11	32	85	"	215	27
40 - 41	36	9	30	68	"	111	22
44 - 45	82	27	45	96	"	250	30

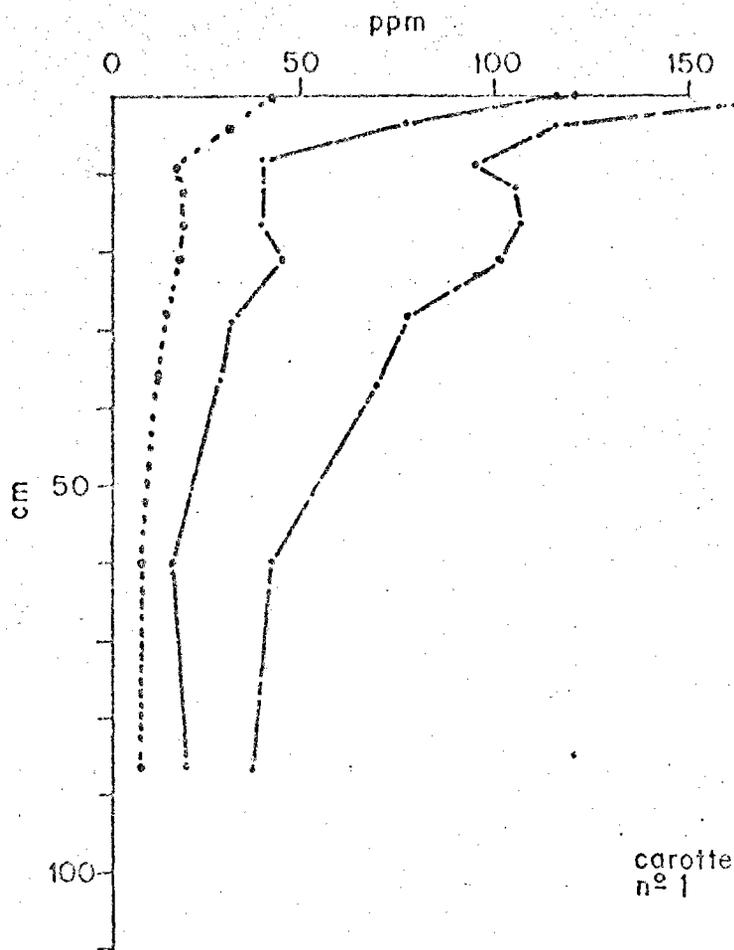
CAROTTES C₃₆, C₃₇, C₃₈

	Profondeur (cm)	% fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
			Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₃₆</u>	surface	-	36	73	160	<1	205	32
	0,5 - 1	84	50	105	210	"	205	29
	9 - 10	89	30	70	145	"	194	22
	19 - 20	85	46	82	186	"	163	25
	38 - 39	92	23	72	118	"	163	30
	52 - 53	84	43	152	162	"	218	25
<u>C₃₇</u>	surface	-	72	125	240	<1	175	32
	0,5 - 1	92	60	95	232	1	185	34
	8 - 9	79	76	137	245	<1	164	31
	24 - 25	66	66	167	228	"	168	32
	39 - 40	64	55	167	212	"	168	32
	41 - 43	74	13	37	88	"	155	28
	52 - 53	73	49	127	206	"	164	30
	69 - 70	77	20	35	95	"	135	24
<u>C₃₈</u>	surface	-	57	105	200	<1	150	25
	0,5 - 1	55	57	100	195	"	155	30
	7 - 8	41	57	157	270	"	163	30
	19 - 20	35	47	130	182	"	168	30
	31 - 32	47	13	45	85	"	146	26
	49 - 51	82	12	27	72	"	145	27

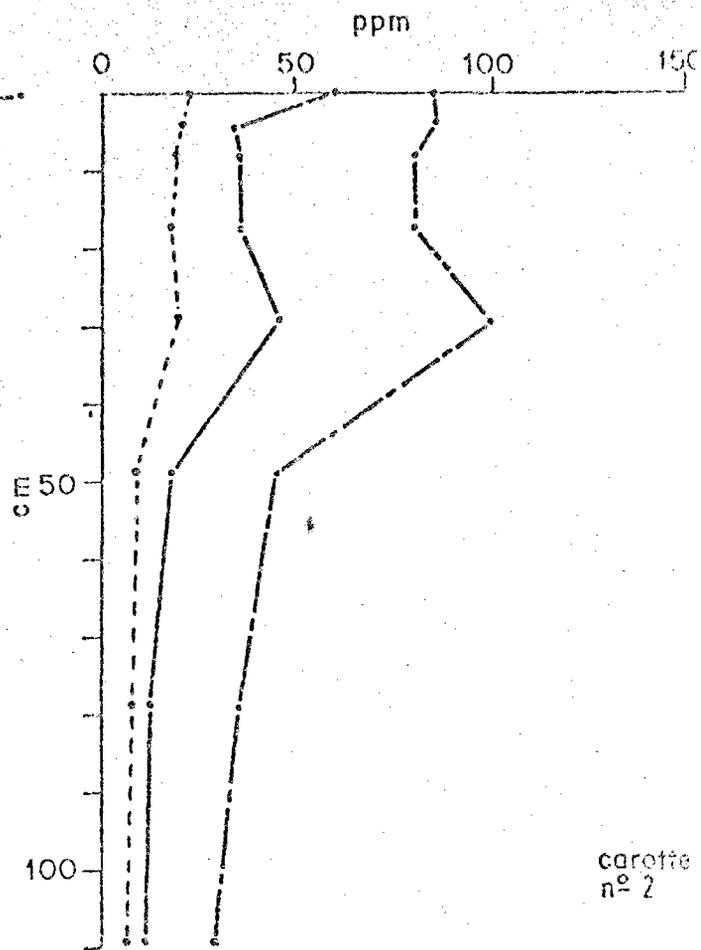
Sédiments superficiels prélevés au cône Berthois

Echantillons	% fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
S ₁	-	900	183	800	<1	270	42
S ₂	-	985	213	775	1,6	230	44
S ₃	-	1125	213	775	1	215	44
S ₄	-	270	215	800	1,8	245	30
S ₅	-	250	210	925	1	230	39
S ₆	-	260	128	750	1,2	150	34
S ₇	-	141	100	290	<1	280	35
S ₈	-	131	103	300	"	200	34
S ₉	-	138	103	280	"	223	39
S ₁₀	-	65	80	170	"	218	30
S ₁₁	-	58	88	270	"	300	34
S ₁₂	-	53	103	270	2,4	138	25
S ₁₃	-	30	88	210	1,2	133	32
S ₁₄	-	38	78	210	<1	138	25
S ₁₅	49	32	63	420	"	150	28
S ₁₆	56	23	53	230	"	128	29
S ₁₇	37	29	88	95	"	155	29
S ₁₈	-	25	75	65	"	128	30
S ₁₉	-	17	45	171	1,5	150	28
S ₂₀	-	17	45	106	2,5	144	25
S ₂₁	-	19	92	115	2,2	162	32
S ₂₂	71	113	155	420	<1	190	34
S ₂₃	-	31	64	112	<1	144	25
S ₂₄	-	70	100	290	<1	128	29

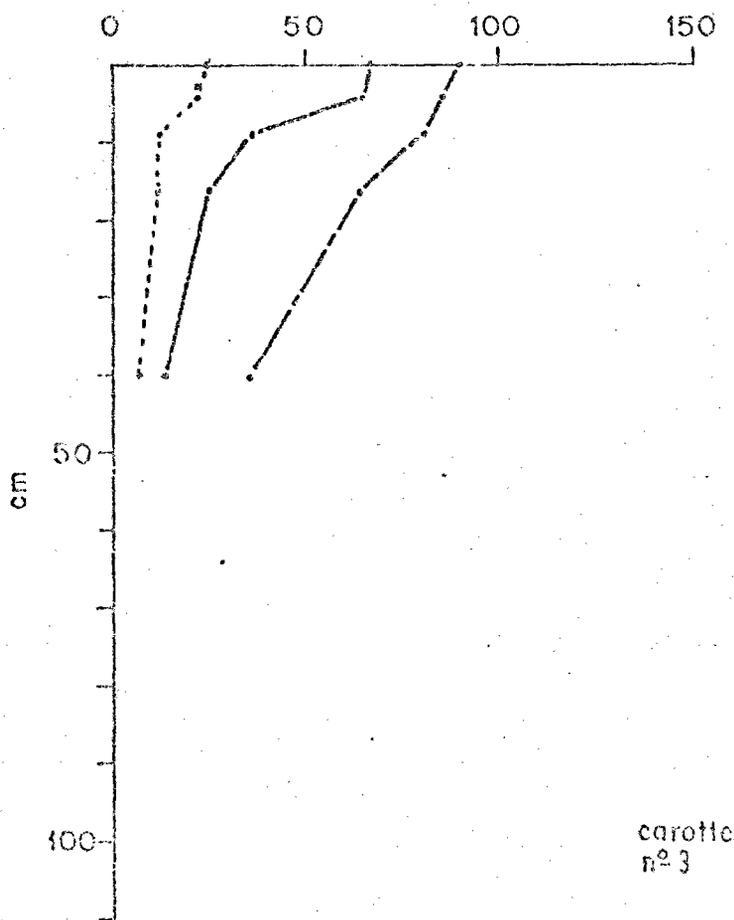
N.B. Les points S₂₀ (Pointe de Rostiviec) et S₂₁ (Anse de Daoulas) ne sont pas représentés sur les cartes.



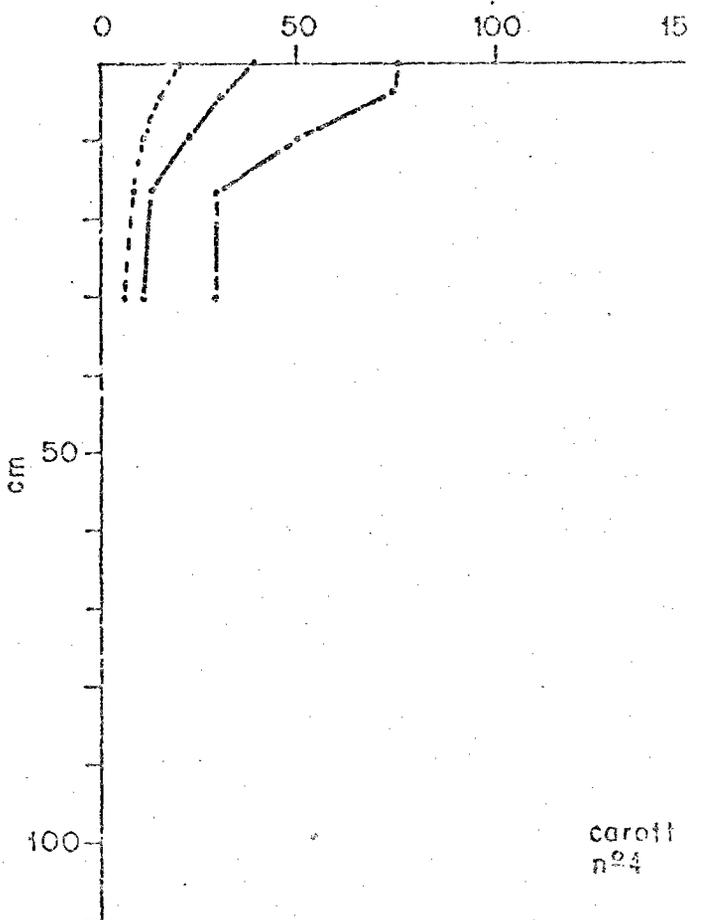
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

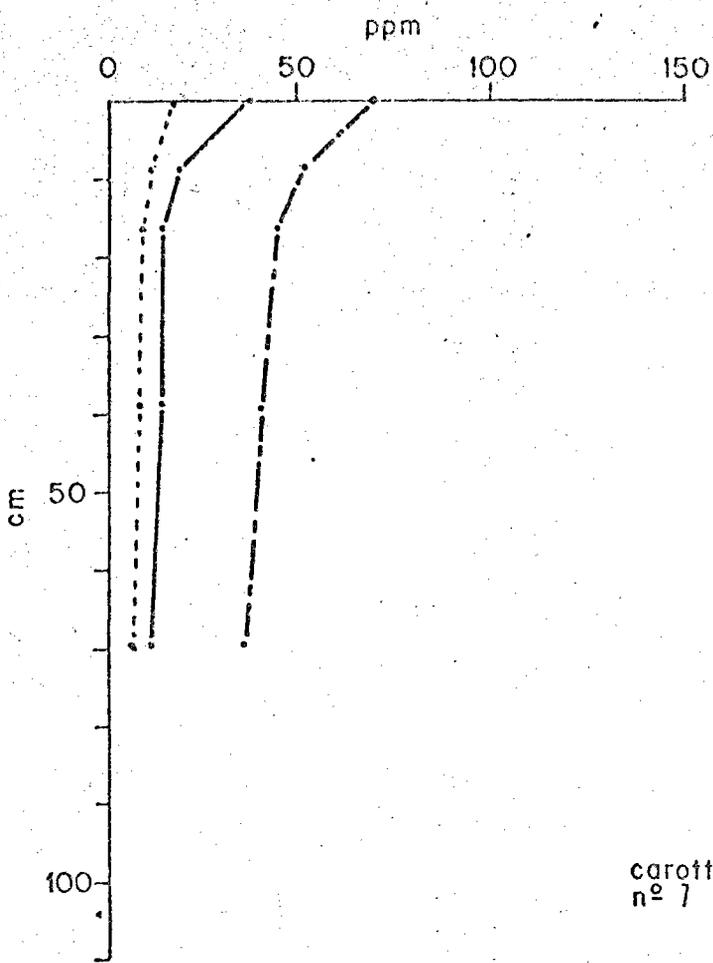


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

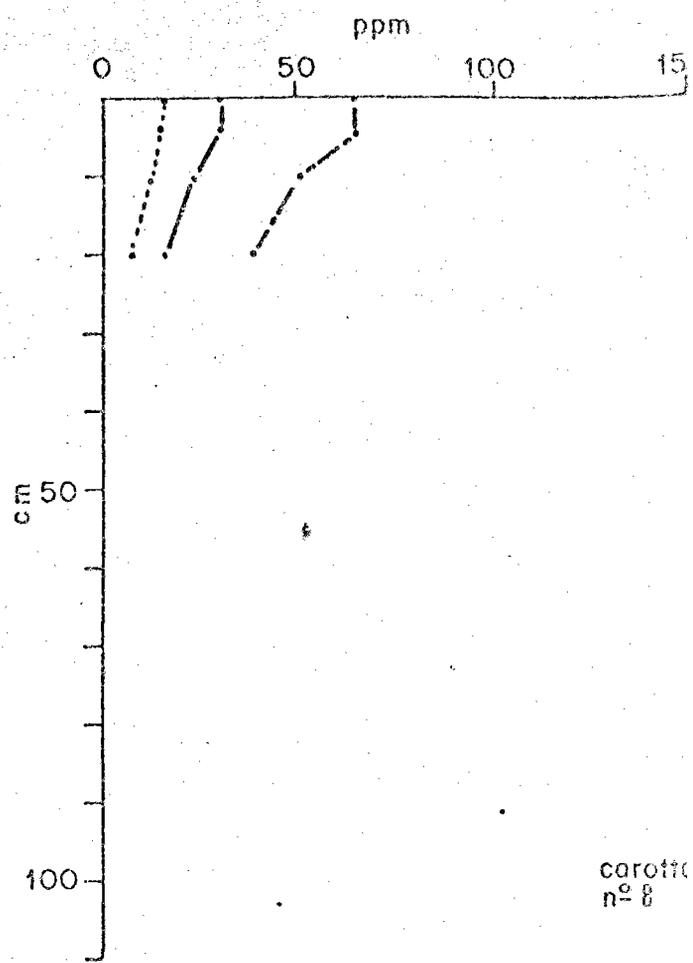


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

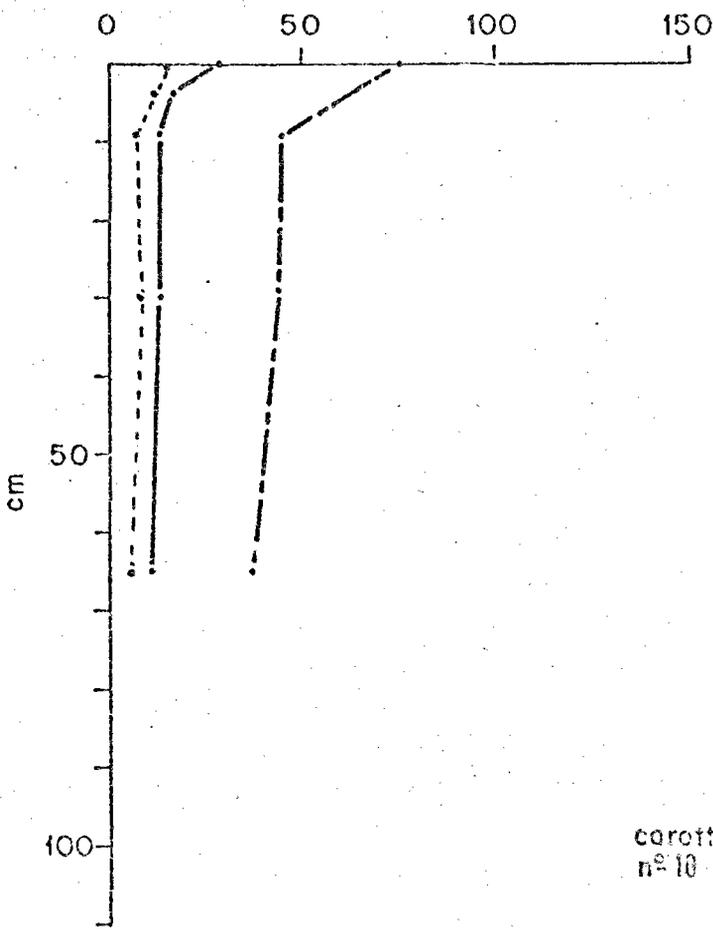
Cu ———
Pb - - - -
Zn ·····



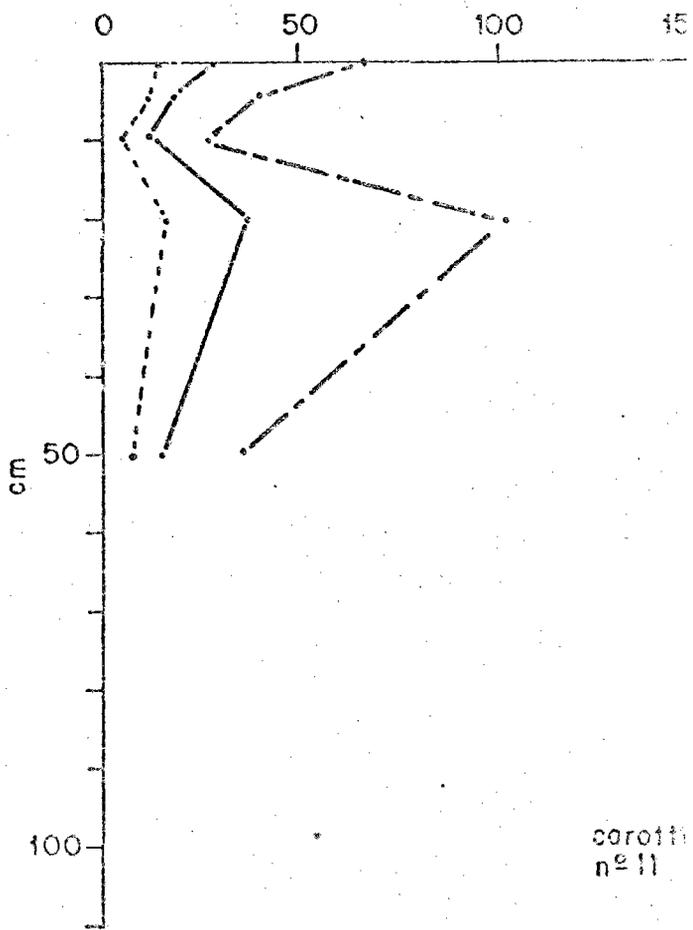
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 20



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

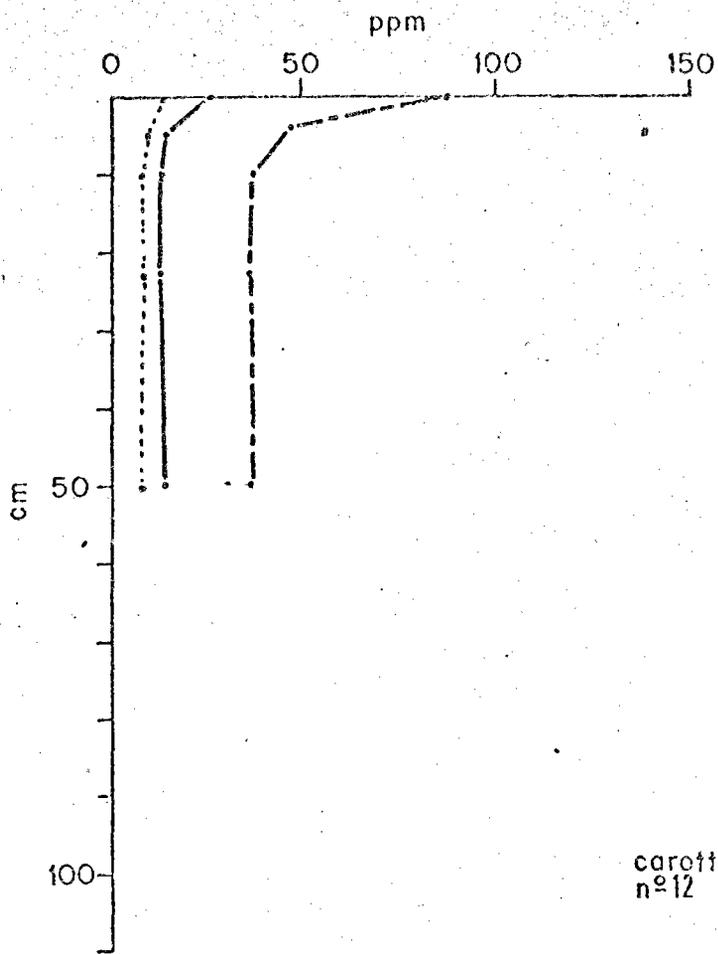


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

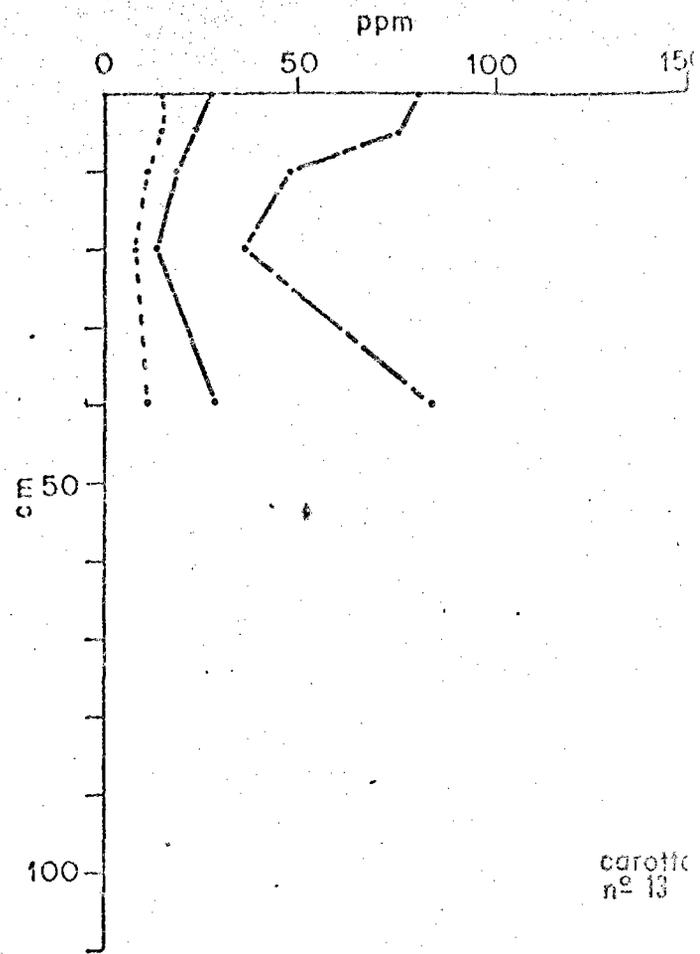


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

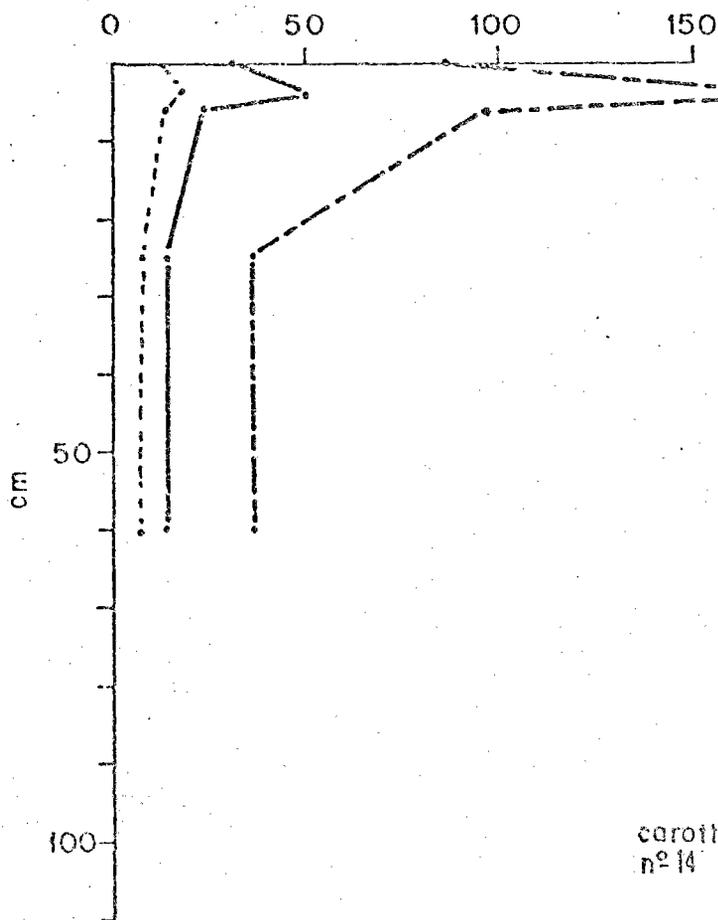
Cu ———
Pb - - - -
Zn - · - · -



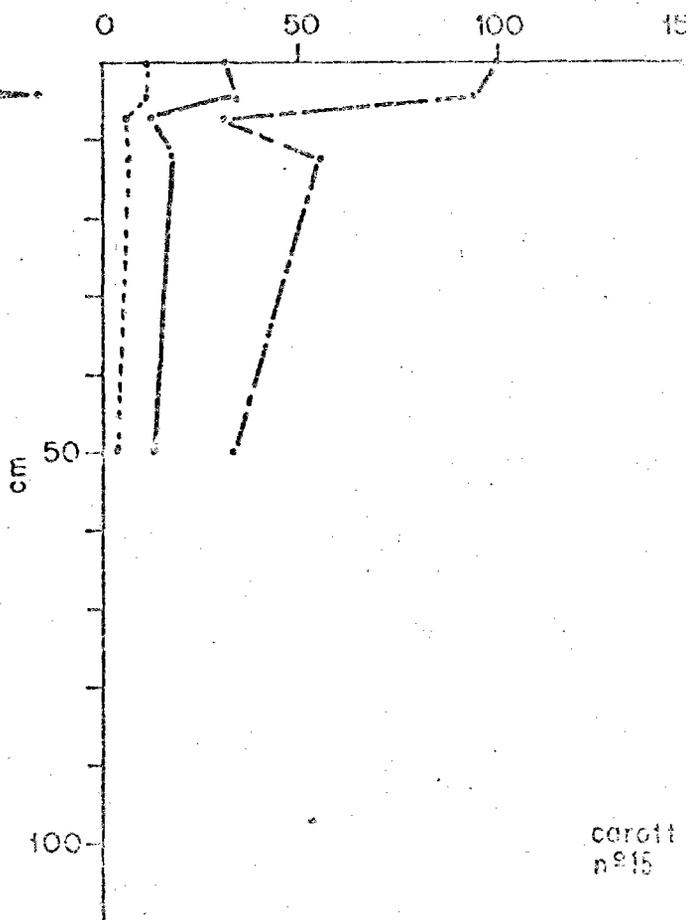
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

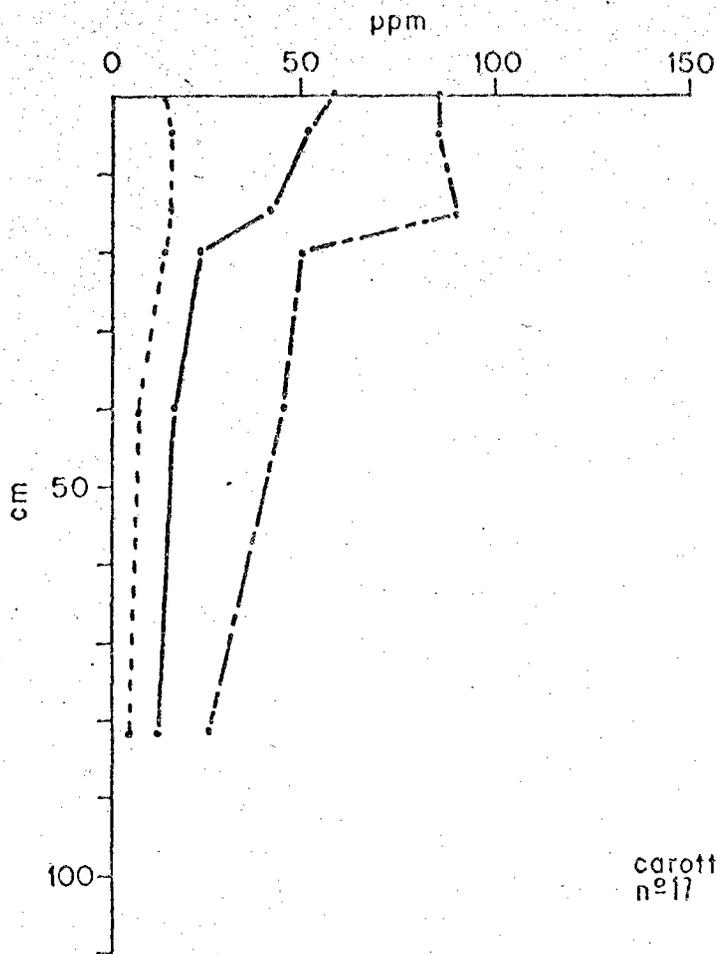


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

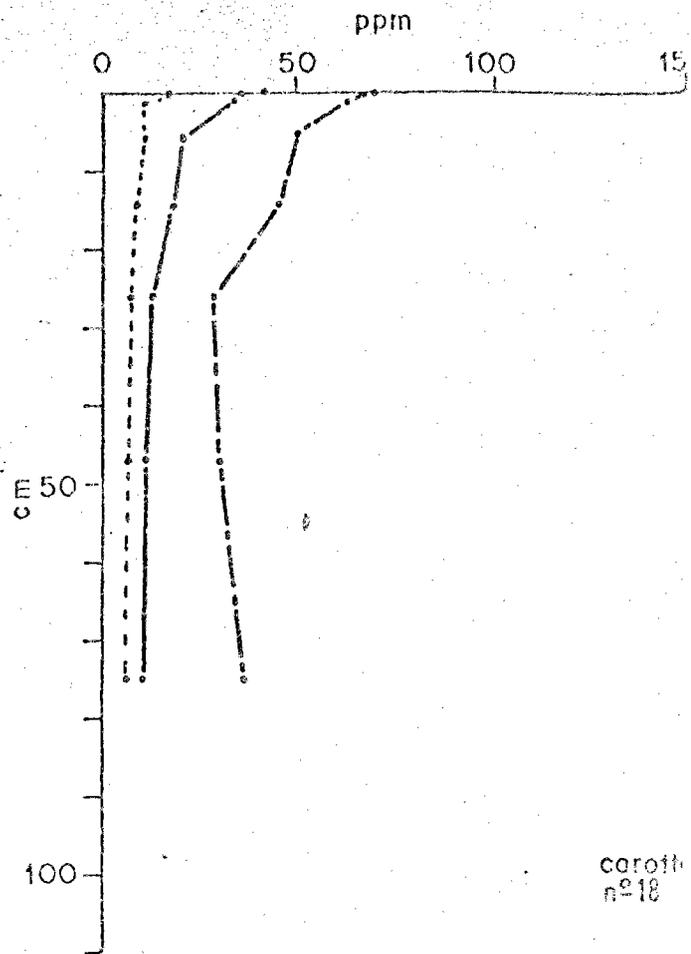


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

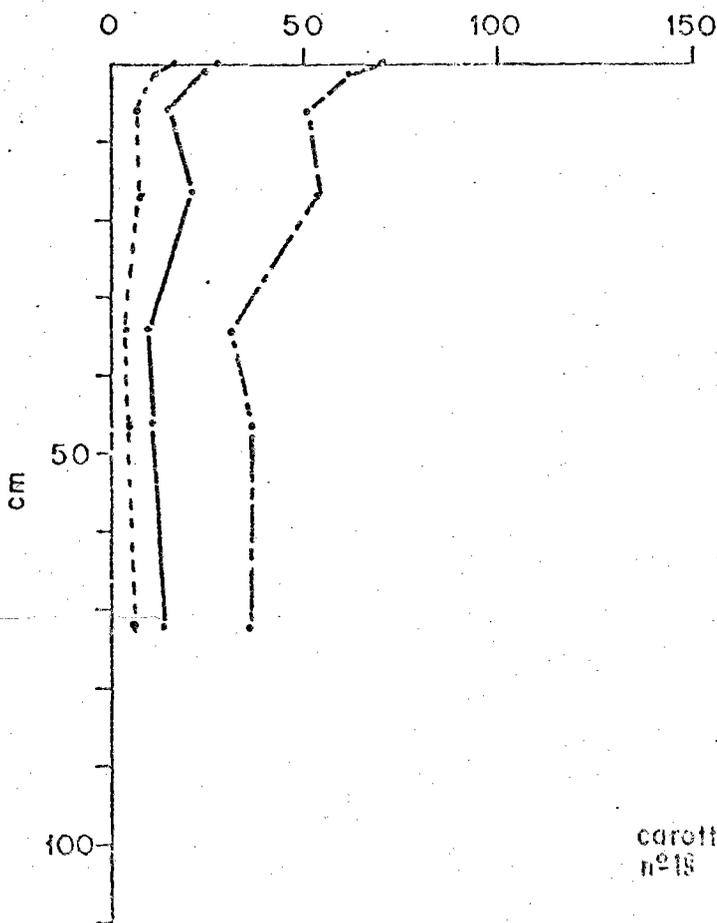
Cu —————
Pb - - - - -
Zn



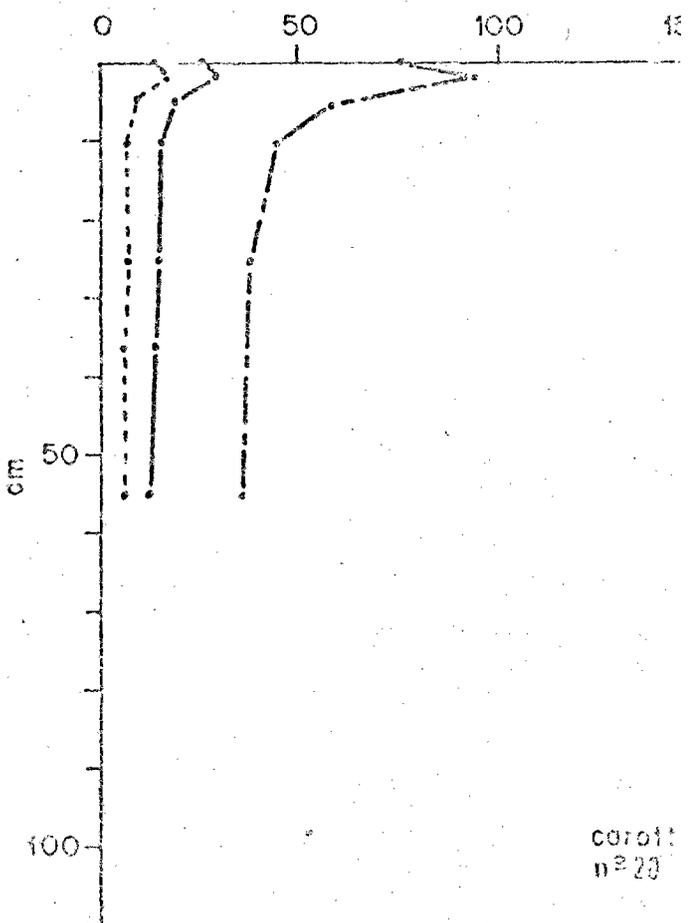
pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

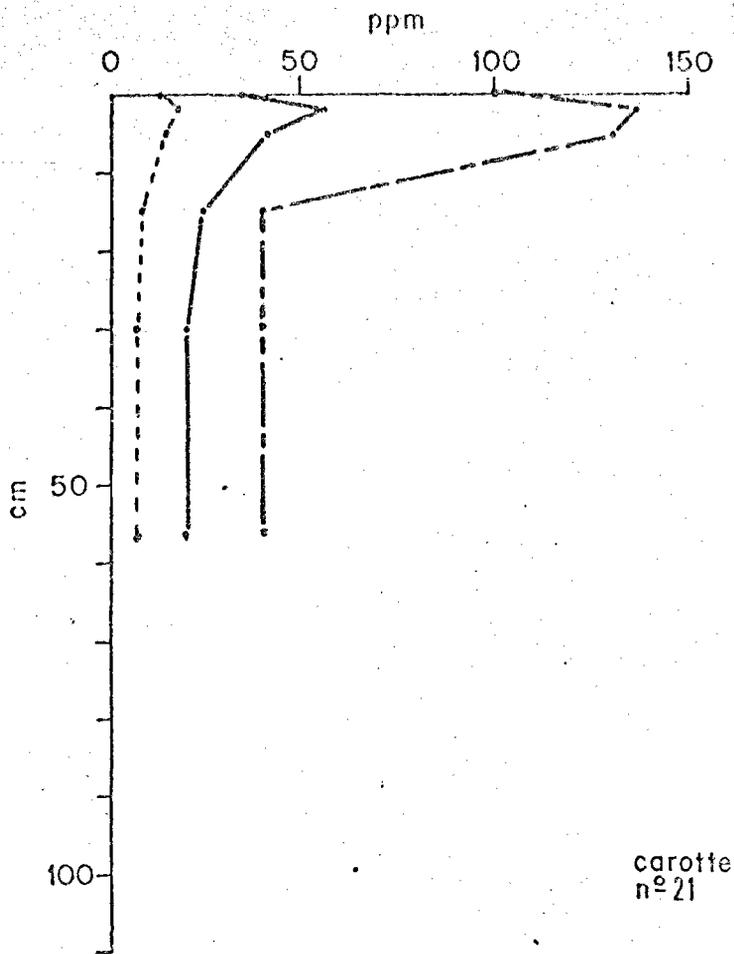


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

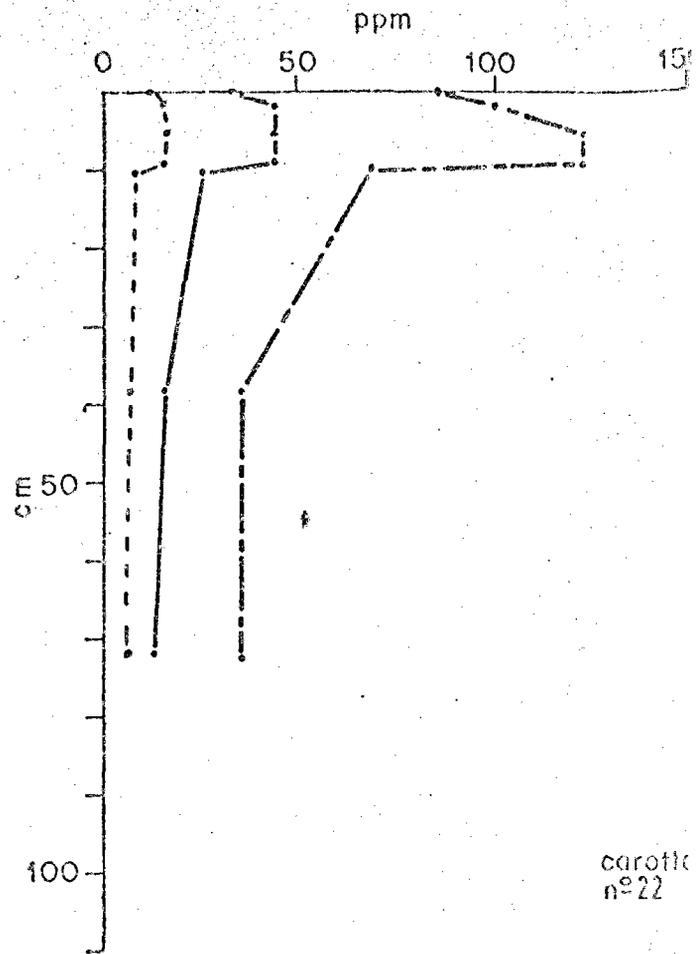


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

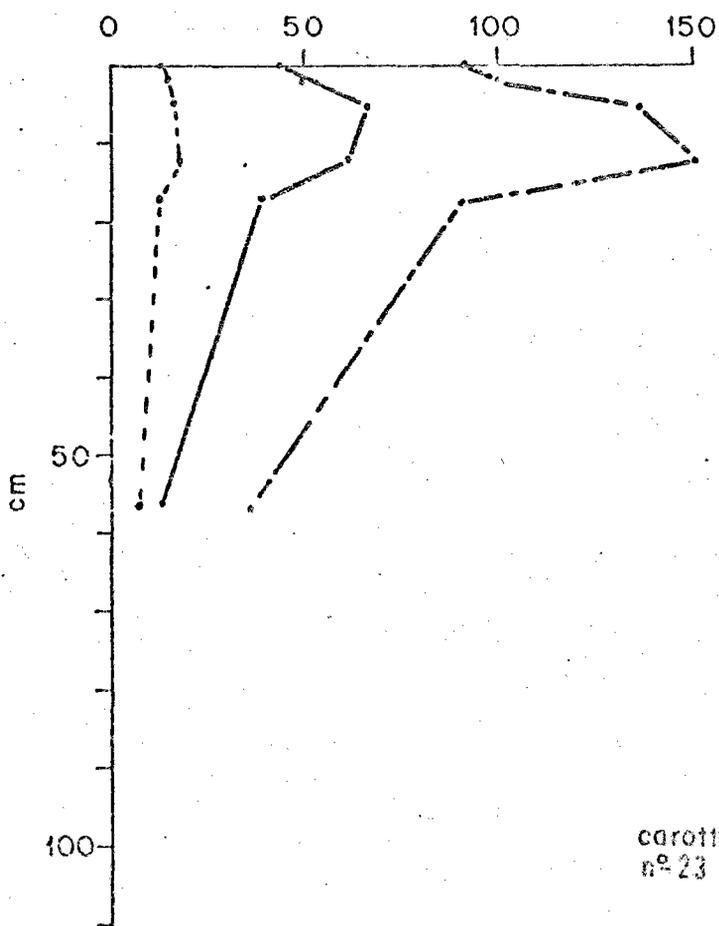
Cu ———
 Pb - - - -
 Zn - · - · -



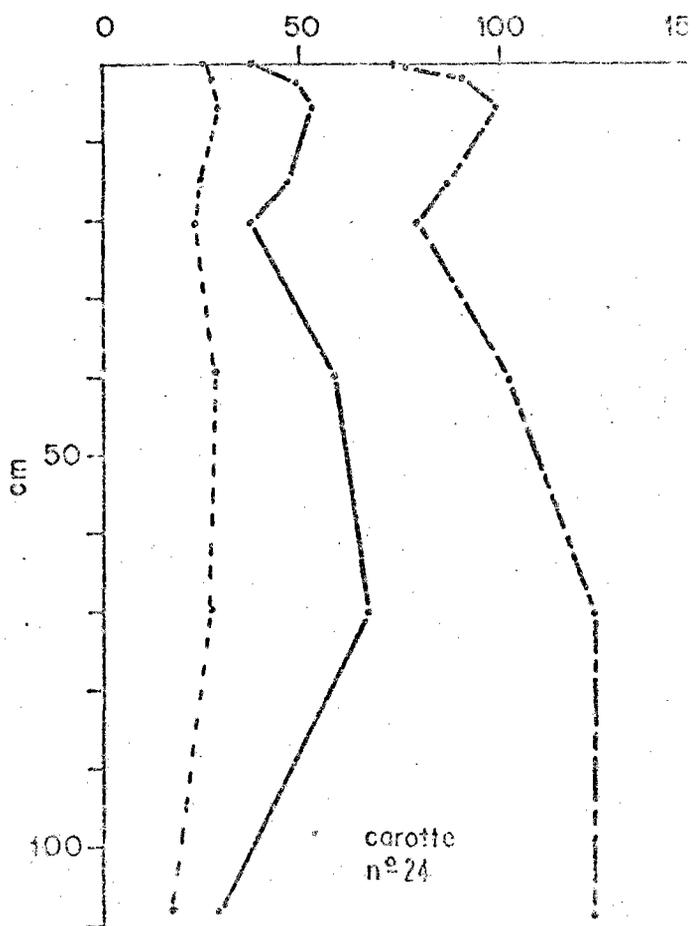
pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

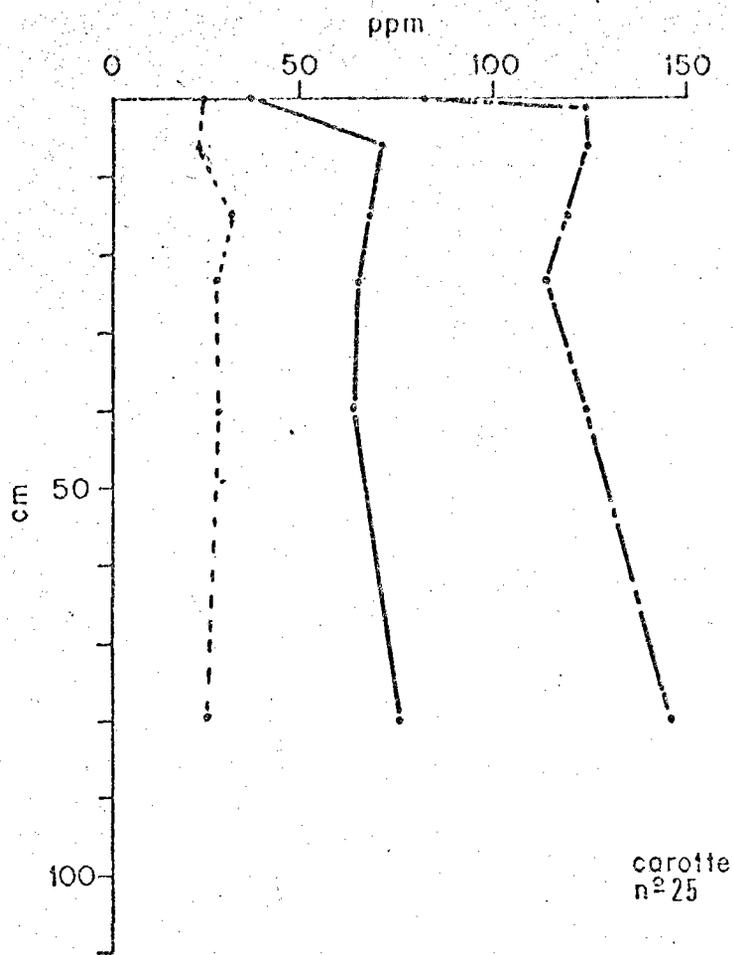


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

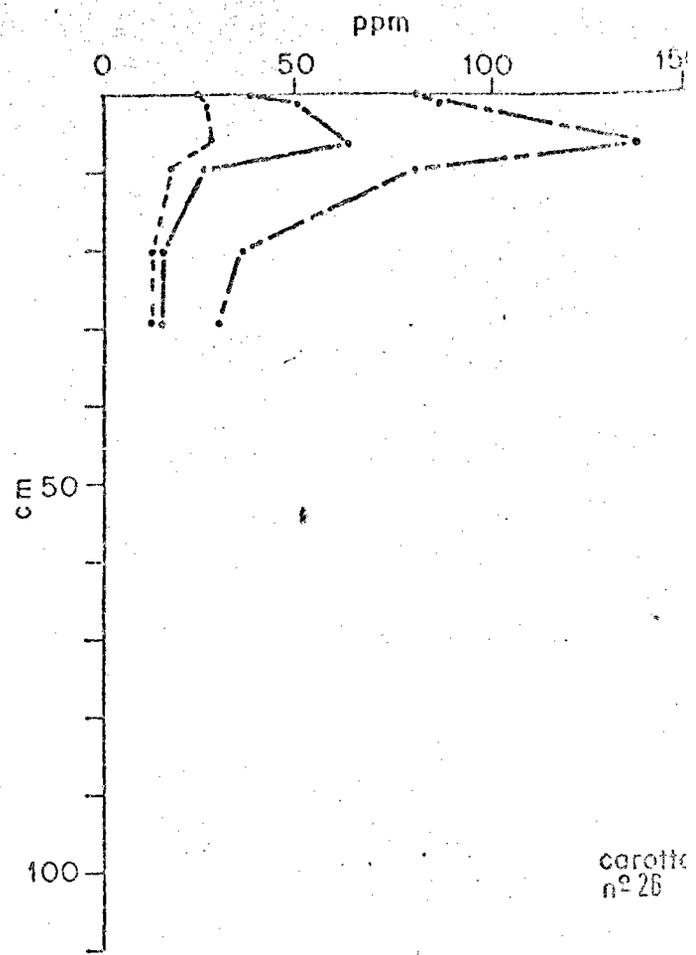


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

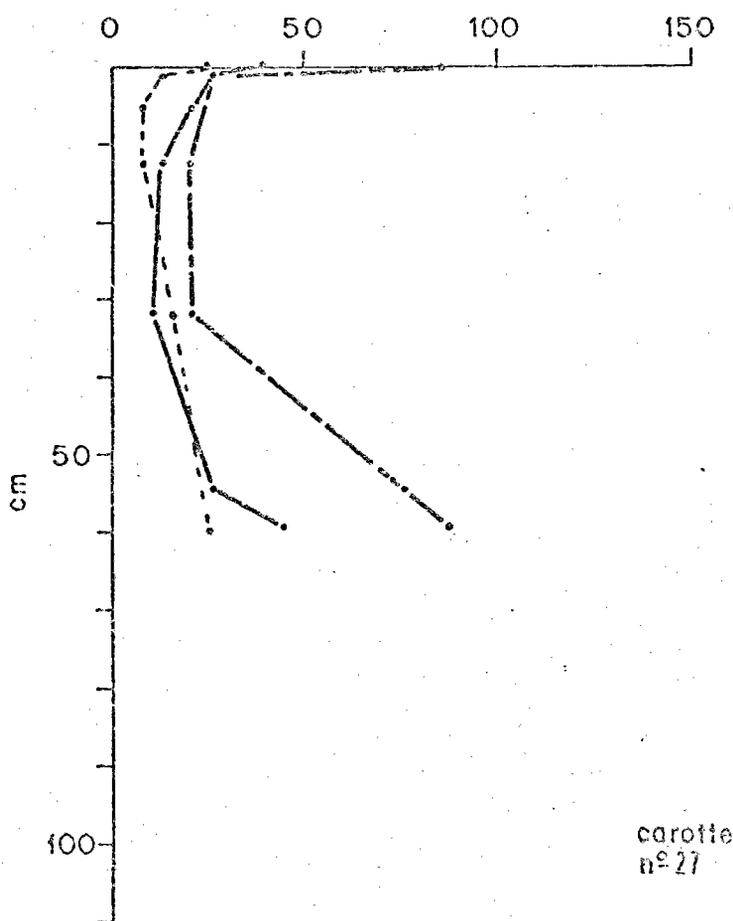
Cu ———
 Pb - - - -
 Zn - · - · -



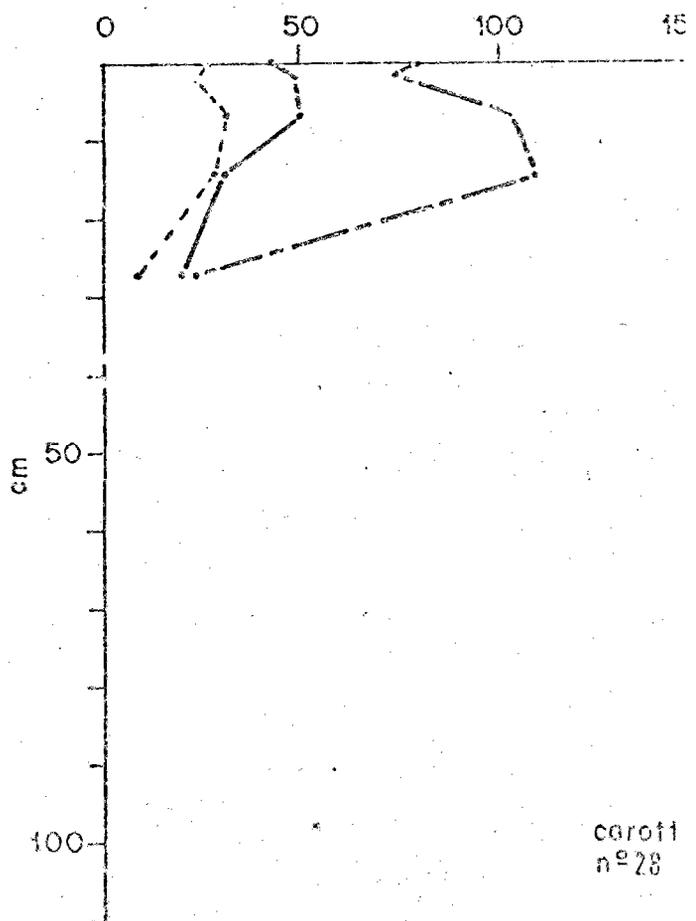
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

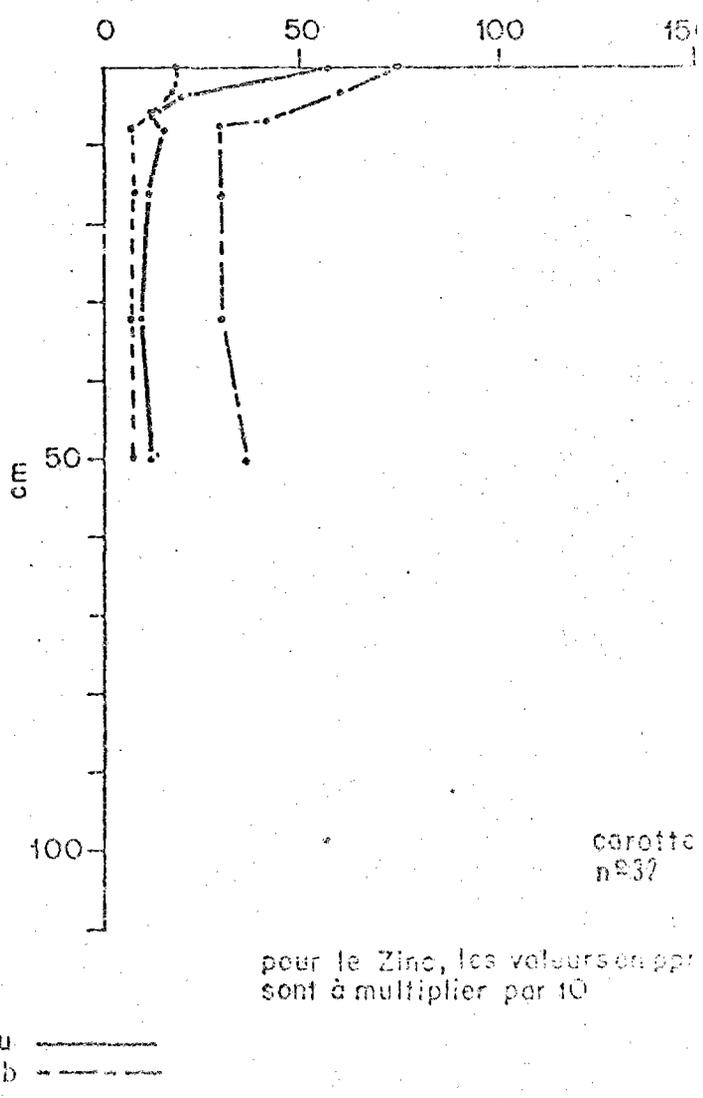
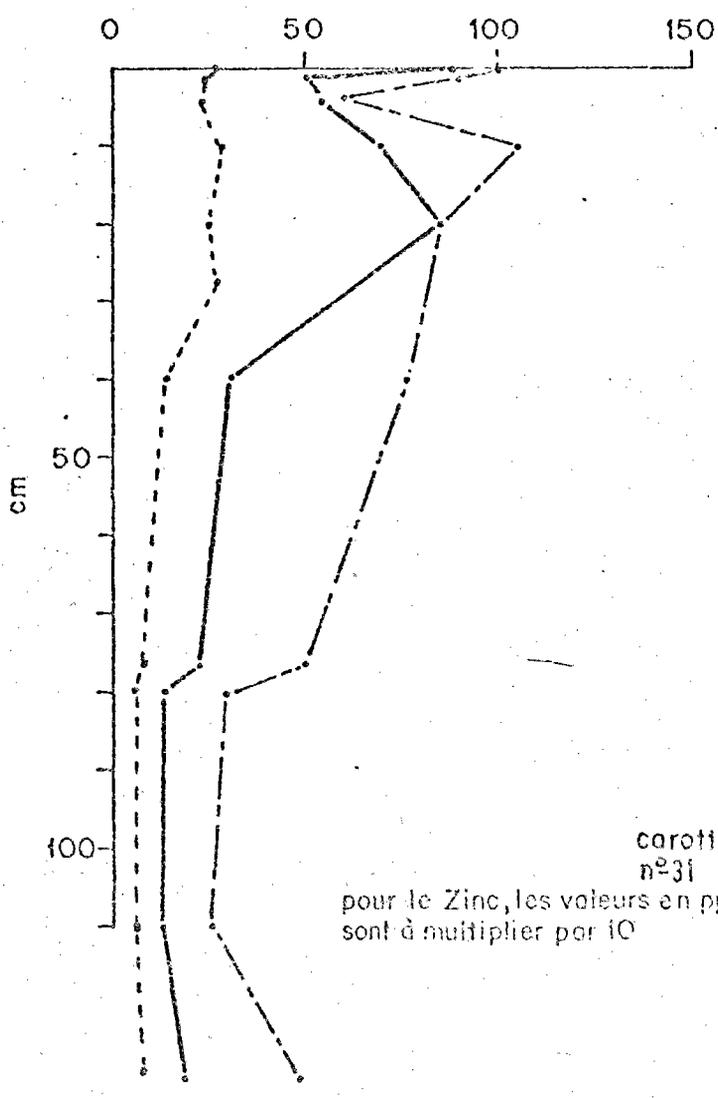
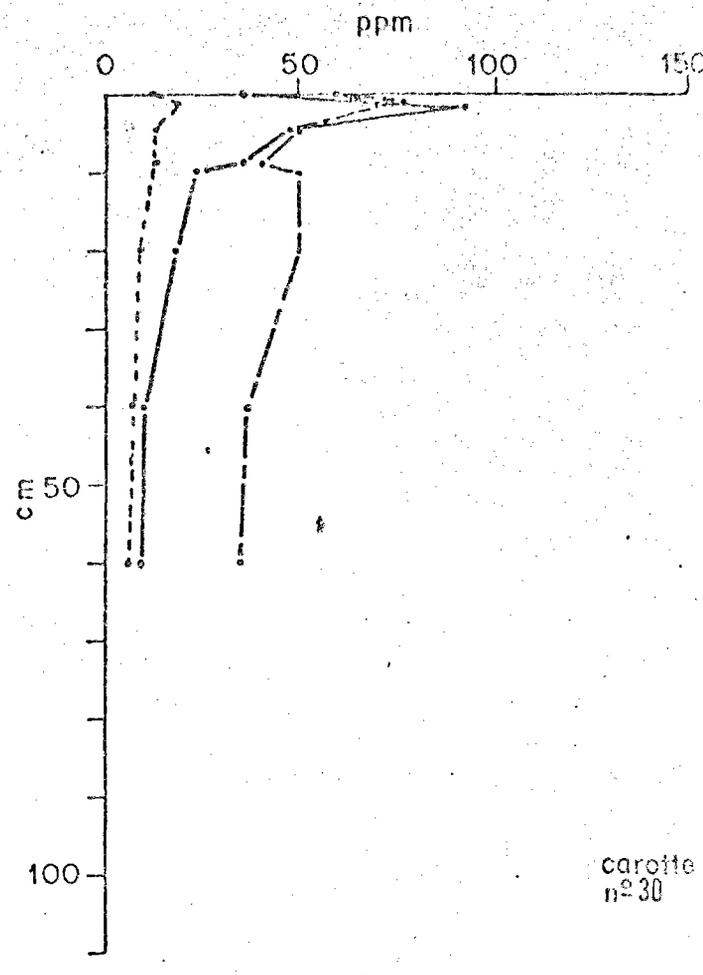
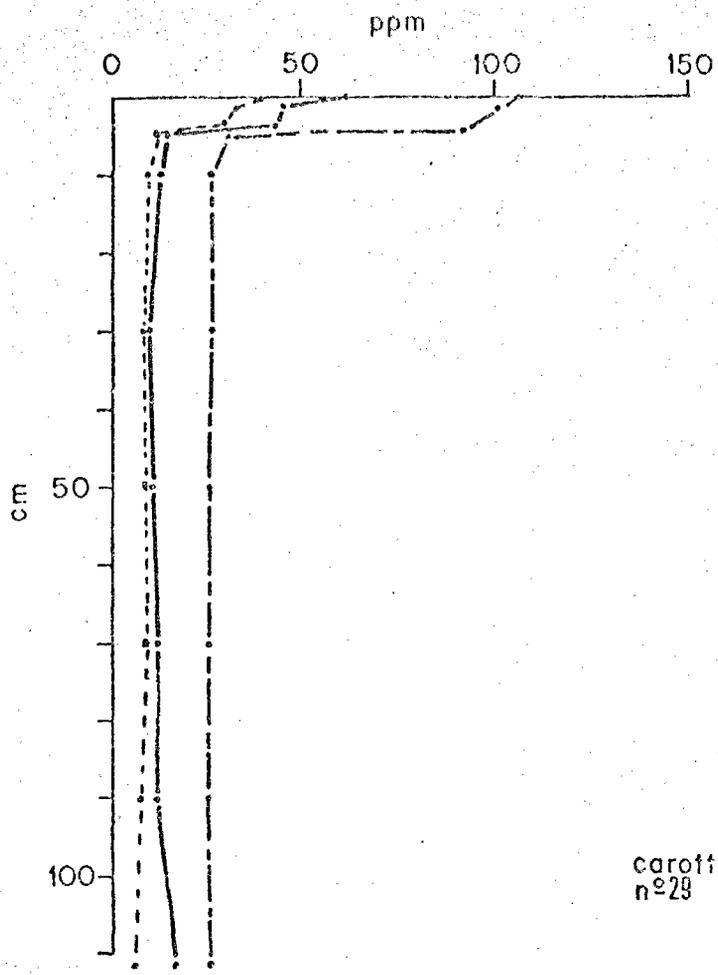


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

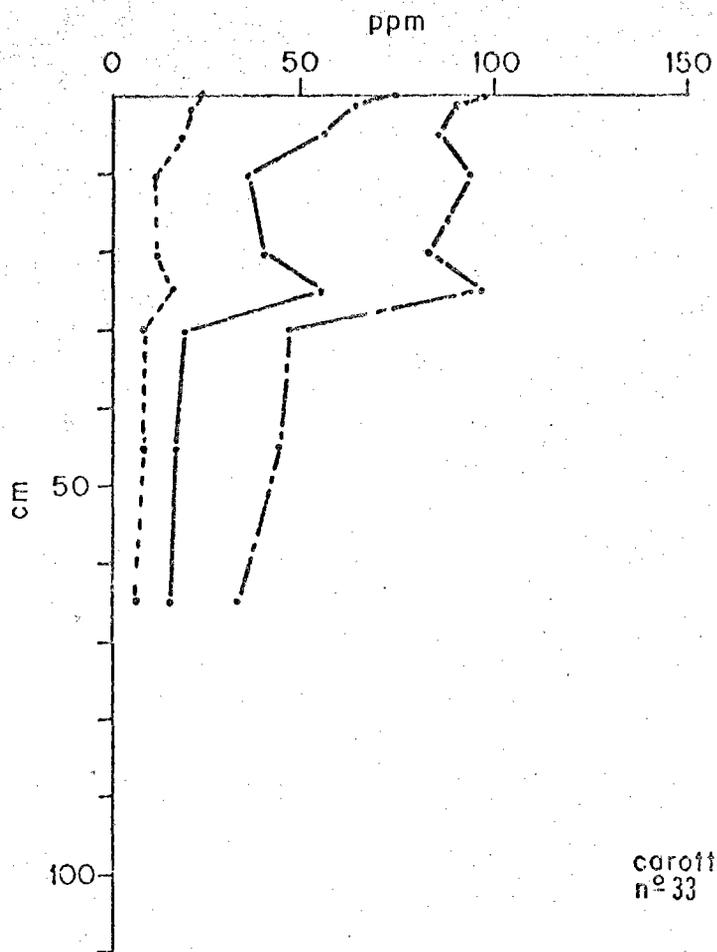


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

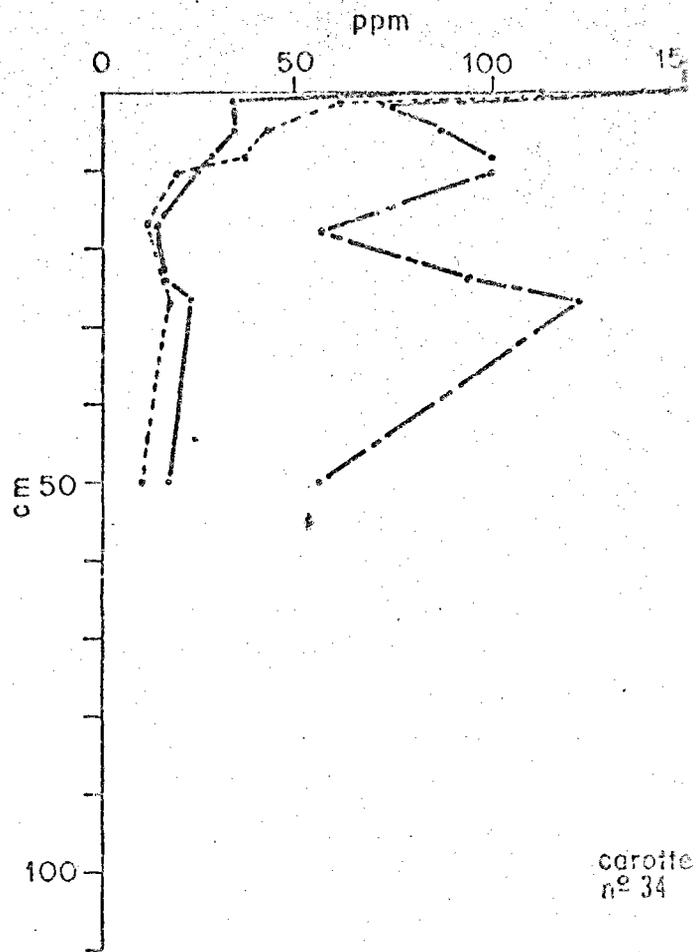
Cu —————
Pb - - - - -
Zn - · - · - ·



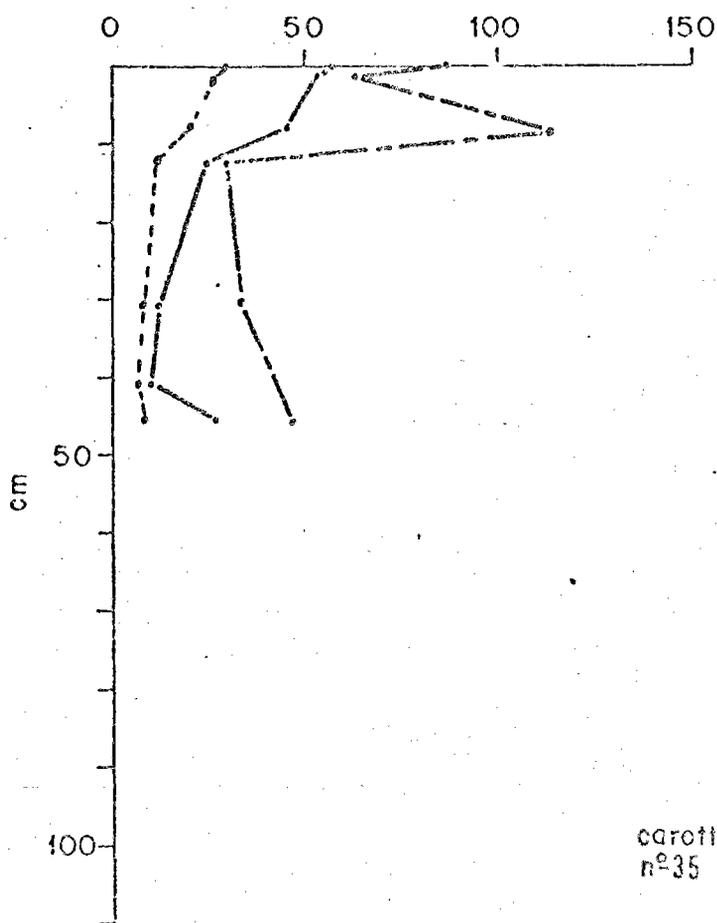
Cu —————
 Pb - - - - -
 Zn ········



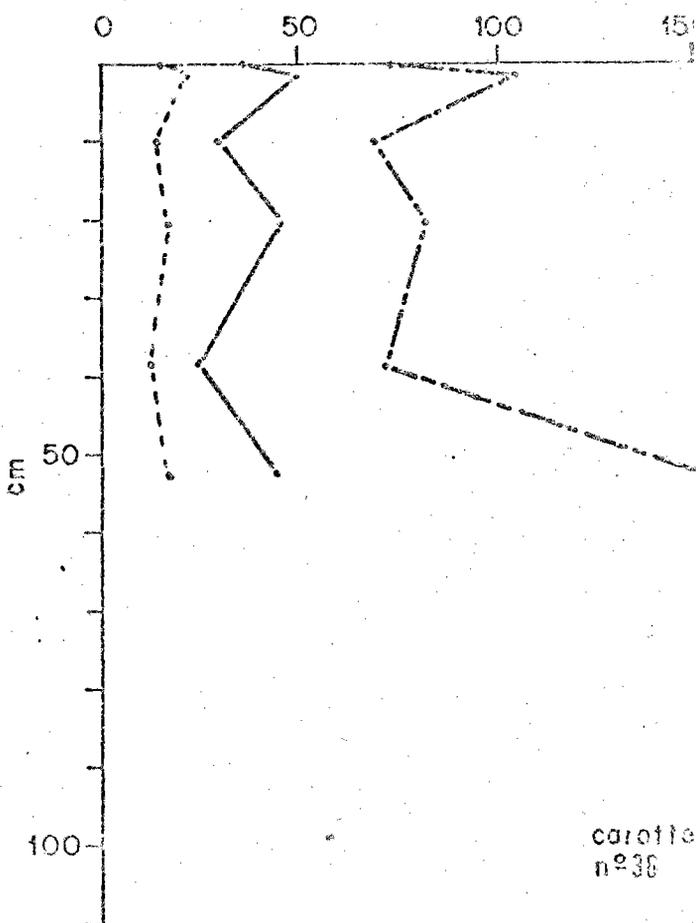
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

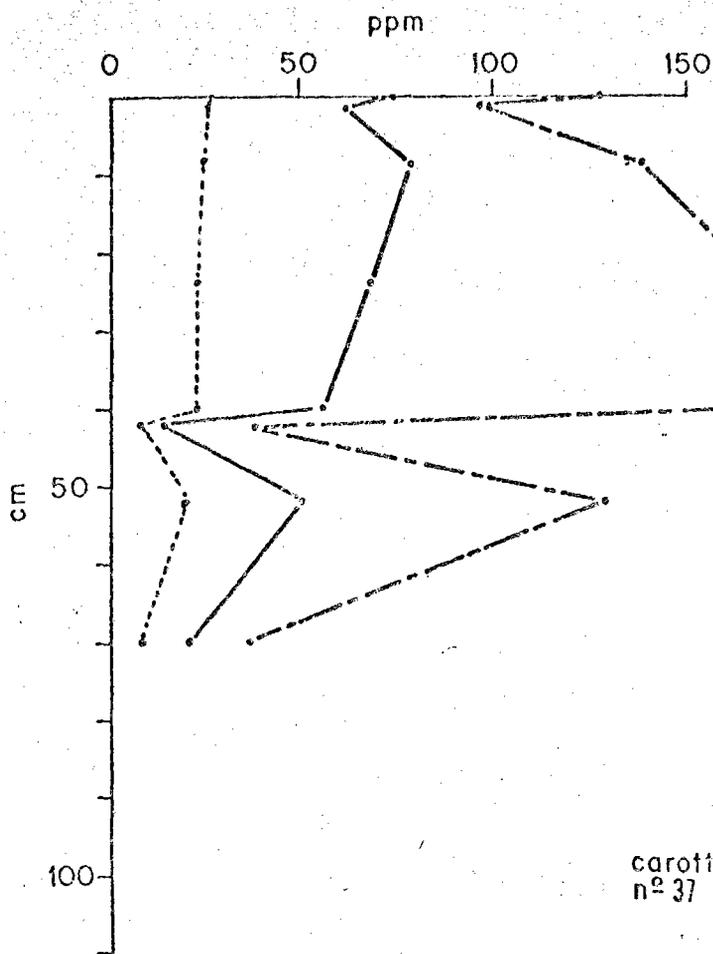


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

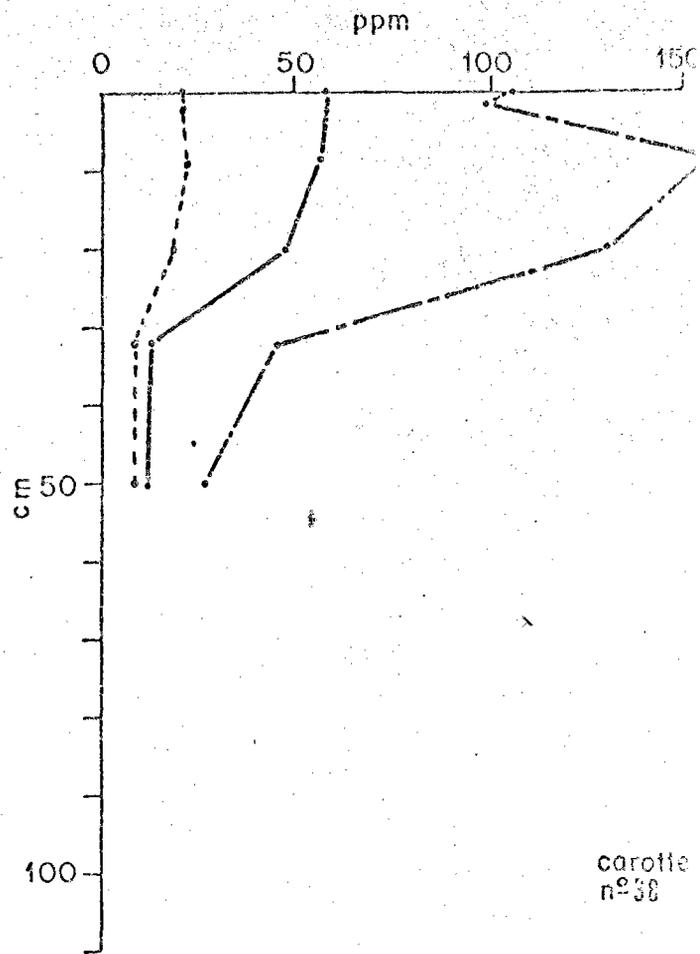


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

Cu ———
Pb - - - -
Zn - · - · -



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

ANNEXE BIBLIOGRAPHIQUE

A.M.M. Andreasen (1929). Koll, Z.T., 48 p. 175.

G.A. Auffret, L. Berthois (1968). Contribution à l'étude des conditions de sédimentation dans la rade de Brest. Extrait des Cahiers Océanographiques XX, 10 décembre 1968.

L. Berthois (1974). Cours de sédimentologie dynamique. Tome I.

L. Berthois (1968). Analyse microgranulométrique des sédiments. Ed. C.D.V. 1968.

H. Bougault (1970). Thèse. Etude de la sorption de quelques radio-éléments artificiels par les sédiments pélagiques en vue de son application au marquage radioactif de ces matériaux. Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

B.I. Collins (1973). The concentration control of soluble copper marine tailings stream. Geoch. et Cosmoch. Acta 37, pp. 69-75.

N.V.N. Durgaprasada Rao et M. Poornachandra Rao, Geology Department, Andhra University, Waltair, Andhra Pradesh (India). Mar. Geol. 15 (1973) M 43-M 48.

A.J. De Groot. (1971). Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas with special reference to the Rhine and Ems Rivers, in "North Sea Science", p. 309-325, Nato Aviemour, Scotland (15-20 nov. 1971), Edward D. Goldberg, editor. M.I.T. Press, Cambridge.

...

- A.J. De Groot, J.J.M. De Goeij et G. Zegers (1971). Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the Rhine and Ems Rivers. *Geologie en Mijnbouw*, 50, pp. 393-398.
- J. Ferguson et B. Bubela (1974). The concentration of Cu (II), Pb (II) from aqueous solutions by particulate algae matter. *Chem. Geol.* 13, pp. 163-186.
- P. Foster et D.T.E. Hunt (1975). Geochemistry of surface sediments in an acid stream estuary. *Mar. Geol.* 18, M 13-M 21.
- J.N. Galloway (1972). Global concepts of environmental contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 3, 5 - 78-79.
- C.D. Gregor (1972). Solubilisation of lead in lake and reservoirs sediments by NFA. *Envir. Sci. Techn.* 6 (3) 278-79.
- G.R. Helz (1976). Trace element inventory for the northern Chesapeake bay with emphasis on the influence of man. *Geochem. et Cosmochem. acta* 40, pp. 573-580.
- A. Horowitz (1974). The geochemistry of sediments from the northern Reykjanes Ridge and the Iceland-Faroes Ridge. *Mar. Geol.* 17, pp. 103-122.
- A.S.G. Jones. (1973). The concentration of copper, lead, zinc, and cadmium in shallow marine sediments, Cardigan bay, Wales. *Mar. Geol.* 14, M1-M9.
- A.S.G. Jones (1972). A partial geochemical study of shallow marine sediments. Cardigan Bay, Wales. *Mar. Geol.* 12 (1972), pp. 313-333.
- H.V. Leyland et S.S. Shukla, N.F. Shimp. Factors affection distribution of lead and other trace elements in sediments of southern Lake Michigan. Dans "Trace metals and metal-organic interactions in natural waters" par P.C. Singer, pp. 90-129. Université de Notre-Dame, Indiana. Ann. Arbor Science Publishers Inc.

D.W. MacKay, W. Halcrow, I. Thornton (1972). Sludge dumping in the Firth of Clyde. Marine Pollution bulletin 3, (1), 7-10.

J.L. Martin et J.L. Charlou (1976). Rapport préliminaire concernant les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade de Brest. Rapport interne au COB (CNEXO).

G. Muller, U. Forsnter (1974). Heavy metals in sediments of the Rhine and Elbe estuaries : mobilization or mixing effect ? Environmental geology, vol. 1, pp. 33-39.

C.H. Nelson, D.E. Pierce, K.W. Leon et F.F.H. Wang (1975). Mercury distribution in ancient and modern sediment of northeastern Berring sea. Mar. Geol. 18 (1975), pp. 91-104.

A. Nissenbaum et D.J. Swaine (1976). Organic matter-metal interactions in recent sediments. The role of the humic substances. Geoch. et Cosmoch. Acta, 40 , pp. 809-816.

A. Nissenbaum et I.R. Kaplan (1972). Chemical and isotopic evidence for the "in situ" origin of marine humic substances. Limnol. Oceanogr. 17 (4), pp. 570-582.

A. Nissenbaum (1973). The organic geochemistry of marine and terrestrial humic substances : implications of carbon and hydrogen isotope studies. Advances in organic geochemistry, p. 39-52.

M. Odier, V. Plichon (1971). Le cuivre en solution dans l'eau de mer. forme chimique et dosage. Anal. Chim. Acta 55, pp. 209-220.

M.A. Rashid et L.H. King (1970). Major oxygen-containing functional groups present in humic and fulvic acid fractions isolated from contrasting marine environments. Geochem. et Cosmochem. Acta 34 pp. 193-201.

G.E. Reinson (1975). Geochemistry of muds from a shallow restricted estuary, Australia. *Mar. Geol.* 19, pp. 297-314.

A. Renzoni, E. Bacci et L. Falciai (1973). Mercury concentration in the water, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast. *Rev. Intern. Oceanogr. Med.* Tome XXXI, XXXII.

D.N. Riemer et S.J. Toth (1970). Adsorption of copper by clay minerals, humic acid and bottom muds. *Journal American Water Works association (AWWA)* (1970).

M. Robin et F. Ottmann (1976). Etude comparative de la fixation du mercure sur les sédiments estuariens et sur la kaolinite. *Rev. Intern. Oceanogr. Med.*, tomes XII-XIII.

M. Schnitzer (1971). Metal-organic matter interactions in soils and water, dans "Organic compounds in aquatic environment". Editors S. Faust et J.V. Hunter, pp. 297-315.

M. Schnitzer (1972). Chemical, spectroscopic and thermal methods for the classification and characterization of humic substances. *Proc. Int. Meet. "humic substances"*. Nieuwerseuis, pp. 293-310.

M. Schnitzer et J.G. Desjardins (1969). Chemical characteristics of a natural soil leachate from a humic podzol. *Can. Jour. Soil. Sci.* 49, pp. 151-158.