

Variations spatiales des concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb) des eaux de la mer d'Iroise

Cadmium
Cuivre
Plomb
Zone frontale
Hydrologie

Cadmium
Copper
Lead
Frontal zone
Hydrology

Jean-Claude AMIARD ^a, François QUEGUINER ^b, Yves CAMUS ^b

^a Service d'Écotoxicologie, URA 1356 du CNRS, 1, rue Gaston-Veil, 44035 Nantes Cedex

^b Établissement Public du Service Hydrolique et Océanographique de la Marine (EPSHOM), Marine Nationale, BP 426, 29275 Brest Cedex.

Reçu le 9/4/90, révisé le 12/10/90, accepté le 19/11/90.

RÉSUMÉ

Les concentrations métalliques de Cd, Cu et Pb dans les eaux superficielles du plateau continental de la mer d'Iroise sont en moyenne respectivement de 12,4; 55,8 et 36,6 ng.l⁻¹. Les moyennes sont du même ordre de grandeur pour les eaux prélevées de 10 à 4400 m. Les écarts entre minimum et maximum sont élevés, en particulier en surface.

La combinaison des données des concentrations métalliques avec celles des paramètres physiques (température, salinité), chimiques (concentrations en phosphate, nitrate, nitrite, silicate, ammonium et teneur en oxygène) et biologiques (concentrations en chlorophylle *a* et en phéophytine) permet de distinguer quatre masses d'eau superficielles : les eaux dites de « mer d'Iroise », les eaux dites de « Sud Bretagne » et de « Nord Bretagne » et les eaux situées à l'intérieur du front d'Ouessant.

En fonction de la profondeur, les concentrations métalliques permettent de distinguer trois masses d'eau : les eaux proches du fond du plateau continental, les eaux de mi-profondeur et les eaux superficielles où des concentrations élevées en cuivre et en plomb s'observent au-dessus de l'isobathe 200 m.

Oceanologica Acta, 1991. **14**, 2, 141-150.

ABSTRACT

Spatial variations of metal concentrations (Cd, Cu, Pb) in waters of the Celtic Sea

Mean Cd, Cu and Pb concentrations in waters of the Celtic Sea surface layer were found to be 12.4, 55.8 and 36.6 ng.l⁻¹ respectively. From 10 metres below the surface to a depth of 4,400 m, the values are of the same order of magnitude, even in oceanic waters close to the continental slope. Nevertheless, we noticed a wide spread from maxima to minima especially near the surface.

On the basis of metal concentration data together with physical (temperature, salinity), chemical (phosphates, nitrites, nitrates, silicates, ammonium and oxygen) and biological (chlorophyll *a* and phaeophytin rates) parameters, the surface waters of the Celtic Sea can be subdivided into four zones: one inside the Ushant front; a second, called "mer d'Iroise", and finally, south and north Brittany waters.

Plotted against depth, metal concentration data can be used to identify three water masses: the first at or near the bottom; the second at mid-depth, close to the thermocline; and the first at the surface, where high concentrations of Cu and Pb may be observed above the 200 m isobath.

Oceanologica Acta, 1991. **14**, 2, 141-150.

INTRODUCTION

Les données récentes de concentration métallique en milieu océanique sont relativement peu nombreuses dès lors que l'on ne retient que les observations faites dans des conditions de prélèvement et d'analyse rigoureuses (Bruland, 1983).

En dehors des observations effectuées par Riso *et al.* (1988) sur une radiale est-ouest réalisée en 1984 depuis le centre de la baie de Douarnenez jusqu'au-delà du front d'Ouessant, il n'existe pas de données de concentration métallique sur le plateau continental armoricain à l'ouest de Brest, ni sur le talus continental qui le borde. Le présent travail a pour but premier de combler cette lacune.

Les campagnes effectuées ces deux dernières décades en mer Celtique, aussi bien par les laboratoires de l'Université de Bretagne Occidentale (UBO) que par l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER) ou par le Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM) ont permis d'accumuler des observations dans de nombreux domaines de l'Océanographie (Hénaff, 1973; Le Magueresse, 1974; Morin, 1984; Mazé, 1987; Le Fèvre et Frontier, 1988; Serpette et Mazé, 1989). Nous avons voulu vérifier si les observations de concentration métallique pouvaient amener des renseignements complémentaires dans la connaissance des masses d'eau dans ce secteur par rapport aux observations hydrologiques classiques.

Le dernier objectif était l'étude des relations entre les eaux du plateau continental armoricain et les eaux du proche Atlantique, au moyen des paramètres physiques, chimiques et biologiques. Pour ce faire le SHOM a programmé la campagne Ondine 85. Cette campagne a été réalisée de septembre à novembre 1985. Elle a mis en œuvre deux bâtiments du SHOM le BO d'*Entrecasteaux* et le BH *L'Espérance* qui ont effectué, en coordination, cinq couvertures hydrologiques du secteur d'étude, d'une trentaine de stations chacune. Les prélèvements ou observations nécessaires à la mesure des paramètres les plus courants (immersion, température, salinité, nitrate, nitrite, silicate, phosphate et oxygène dissous) ont été associés à des prélèvements spécifiques destinés au dosage des métaux à l'état de trace, en l'occurrence le cadmium, le cuivre et le plomb.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Stations de prélèvements

Les prélèvements en surface ont été effectués du 4/09 au 28/10/1985, à bord du BO d'*Entrecasteaux* et du BH *L'Espérance* dans le cadre de la campagne Ondine 85 du SHOM. Les positions de ces prélèvements sont rapportées sur la figure 3 (points 1 à 3; 6 à 11; 15 à 25 et 29 à 31). Les stations se situent aussi bien au-dessus du plateau continental (fond inférieur à 200 m) qu'au-dessus de la plaine abyssale (fond de 4 500 m).

Entre le 24 et le 25 septembre 1985, des prélèvements ont été faits à bord du BO d'*Entrecasteaux*, le long

d'une radiale (points 15 à 20) s'étendant du plateau continental (ouvert de la baie de Douarnenez) à la proche plaine abyssale. En chacune de ces stations, des prélèvements ont été réalisés entre 0 et 4 000 m afin de doser le cadmium, le cuivre et le plomb d'une part et de mesurer les paramètres physiques, chimiques et biologiques d'autre part.

Récolte des échantillons

Préparation du matériel de prélèvement

Les flacons de prélèvements sont en polyéthylène d'une contenance de 2 l (prélèvement de surface) ou de 0,5 l (prélèvement en station d'hydrologie). Les bouteilles de prélèvements sont des bouteilles GO-FLO modifiées d'une contenance de 12 l (ces modifications ont consisté à remplacer la quasi-totalité des pièces métalliques par leur équivalent en téflon).

Le matériel a été préparé selon le protocole utilisé par Berman *et al.* (1983). Le matériel de prélèvement, comme celui de conservation est trempé pendant dix jours minimum dans de l'acide nitrique (pour analyse) dilué au tiers par de l'eau déminéralisée et affinée sur Milli-Q^(R).

Le matériel est ensuite rempli d'une solution d'acide nitrique Suprapur^(R) au 1/10 pendant cinq jours minimum, puis rincé abondamment à l'eau distillée. Cette opération est répétée deux fois après un passage de 8 heures dans une cuve à ultra-sons.

Chaque flacon de prélèvement et chaque bouteille GO-FLO sont remplis d'eau acidifiée à pH 1,6 (avec de l'acide nitrique Suprapur^(R)), et conservé ainsi jusqu'à son utilisation. Toutes les bouteilles sont armées au laboratoire à terre.

Les manipulations à terre comme en mer ont été effectuées sous une hotte à flux laminaire dont l'aspiration était conduite par une pompe électrique à joints téflonnés.

Technique de prélèvement des échantillons de surface

Les échantillons de surface ont été prélevés à bord d'un zodiac à 500 m au vent du navire, moteur arrêté. Le prélèvement de surface s'est effectué au moyen d'un flacon de 2 l en polyéthylène plongé 30 cm sous la surface de l'eau au vent de l'embarcation. Les flacons ont été introduits fermés dans le milieu, afin d'éviter tout risque de contamination par la microcouche de surface, caractérisée par des concentrations élevées (Lion et Leckie, 1982).

La moitié de chaque prélèvement était filtrée au laboratoire sous une hotte à flux laminaire à l'aide de filtres 0,45 µm (Millipore). Les filtres et les systèmes de filtration étaient lavés à l'acide nitrique suprapur 2 %. L'autre moitié des prélèvements était conservée à l'état brut au pH naturel à -20°C.

Technique de prélèvement en station d'hydrologie

Les prélèvements ont été effectués avec sept bouteilles GO-FLO modifiées, disposées sur un câble d'hydrologie en acier inox neuf, raidi par un lest de 30 kg en acier inox. Le déclenchement était provoqué par des messagers en bronze téflonné.

A la récupération, les bouteilles sont rangées sur leur ratelier. L'eau de mer est soutirée dès l'arrivée de la bouteille, selon la procédure suivante :

- de l'argon U est envoyé sous pression (≈ 3 bar) par la purge de la bouteille;
- le robinet de prélèvement est relié par l'intermédiaire d'un tuyau en téflon à la hotte à flux laminaire située dans un local fermé contigu;
- le remplissage du flacon de polyéthylène est effectué sous la hotte à flux laminaire.

Tous les échantillons ont été conservés au pH naturel à -20°C (Gillain *et al.*, 1982).

Dosages des éléments traces

L'extraction et la concentration des métaux (Cd, Cu, Pb) sont réalisées selon la méthode décrite par Boiteau et Métayer (1978) pour les milieux biologiques moyennant quelques modifications.

Le principe général est qu'à un pH voisin de 9, la quasi-totalité du Cd, du Cu et du Pb est complexée par la dithizone en phase chloroformique. A pH voisin de 2 par contre, le Cd et le Pb repassent dans la phase acide, le Cu restant dans la phase chloroformique (Charlot, 1966; Irving, 1977).

Les flacons d'eau de mer sont décongelés et agités alors manuellement. Sur chaque prélèvement, trois fractions aliquotes de 100 ml sont prélevées et placées dans des erlenmeyers en verre Pyrex (France).

Toute la verrerie Pyrex est nettoyée à l'acide chlorhydrique Suprapur dilué et rincée à l'eau déminéralisée ultrapure. La dithizone est obtenue par dissolution de 75 mg de 1,5 diphénylthiocarbazonne ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$) par litre de chloroforme; elle est épurée de traces métalliques par agitation dans l'acide chlorhydrique 1 N. Le tampon citrate est obtenu par dissolution de 100 g de

citrate diammonique dans l'eau déminéralisée et le pH est ajusté à 8,8 par addition d'ammoniaque 25 %; cette solution est purifiée par agitation prolongée avec la solution de dithizone.

Huit ml de tampon citrate d'ammonium ramenant le pH de 8,0 à 9,0 et 2 ml de dithizone sous forme chloroformique sont additionnés à l'eau de mer et l'ensemble est agité pendant 30 minutes. A ce stade l'eau de mer est siphonnée; la dithizone est rincée à l'eau déminéralisée, puis on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique Suprapur 1 N. A ce pH (≈ 2), le cadmium et le plomb fixés par la dithizone passent dans la phase acide.

Les dosages des trois métaux ont été effectués sur un spectrophotomètre d'absorption atomique à atomisation électrothermique et à effet Zeeman (Perkin-Elmer 3030). Les fours utilisés sont des fours équipés d'une plate-forme de L'vov.

Nous avons vérifié que la matrice après extraction étant simple, nous pouvions effectuer les calibrations par étalonnage externe. Les concentrations utilisées respectent les limites de linéarité absorbance-concentration. Les solutions standards concentrées de Cd, Cu et Pb contenant 1 g.l^{-1} sont préparées en attaquant les métaux purs, à chaud, avec le minimum d'acide nitrique et en complétant le volume des solutions avec de l'eau déminéralisée. Les solutions de travail sont préparées extemporanément à partir des solutions-mères.

Pour le cadmium et le plomb, la prise d'échantillon est de 10 μl ; 10 μl d'un mélange volume à volume de deux modificateurs de matrice ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 2 % et $\text{Mg}(\text{NO}_3)$ à 0,2 %) est ajouté sur la plate-forme. Pour le cuivre, le dosage se fait directement dans la phase de dithizonate sans modificateur de matrice (l'échantillon est placé sur le passeur d'échantillons juste avant la prise d'essais afin d'éviter les problèmes d'évaporation dus au chloroforme).

Tableau 1

Détermination du cadmium, du cuivre et du plomb dans l'eau de mer; conditions instrumentales : a) température; b) montée; c) maintien; *) lecture.

Determination of cadmium, copper and lead concentrations in sea water; instrumental conditions.

	Cd	Cu	Pb
Longueur d'onde (nm)	228,8	324,8	283,3
Source lumineuse	EDL	cathode creuse HCL	EDL
Tube graphite	pyrolytique	pyrolytique	pyrolytique
Plate-forme de L'vov	oui	oui	oui
Modificateur de matrice	5 μl $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2 % + 5 μl $\text{Mg}(\text{NO}_3)$ 0,2 %	non	5 μl $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 2 % + 5 μl $\text{Mg}(\text{NO}_3)$ 0,2 %
Volume d'échantillon	10 μl	20 μl	10 μl
Programme du four			
Étape :			
1 a ($^{\circ}\text{C}$)	90	30	90
b (s)	5	5	5
c (s)	30	30	30
2 a ($^{\circ}\text{C}$)	130	70	500
b (s)	30	15	5
c (s)	20	5	10
3 a ($^{\circ}\text{C}$)	900	900	900
b (s)	5	10	10
c (s)	10	5	10
4 a ($^{\circ}\text{C}$)	1600	2000	1800
b (s)	0	0	0
c (s)	5*	8*	5*
5 a ($^{\circ}\text{C}$)	2200	2650	2500
b (s)	1	1	1
c (s)	5	5	5
6 a ($^{\circ}\text{C}$)	30	30	30
b (s)	1	1	1
c (s)	10	10	10

Les programmes du four sont détaillés dans le tableau 1. Le débit d'argon U est de 300 ml/mn sauf au moment de l'atomisation où il s'annule.

Les limites de détection sont respectivement de 0,15; 1,8 et 0,93 ng.l⁻¹ pour Cd, Cu et Pb. Elles ont été obtenues par la mesure de l'absorbance de huit blancs et correspondent à trois fois l'écart-type de ces mesures. Les blancs sont respectivement de 0,07, 1,0 et 0,5 ng.l⁻¹ pour Cd, Cu et Pb.

Nous avons vérifié la répétabilité liée aux performances du spectromètre en effectuant six déterminations des diverses concentrations standards pour les trois métaux. Cette répétabilité varie selon le métal et la concentration entre 2,9 et 7,9 % (coefficients de variation avec un intervalle de confiance de 95 %). Après extraction, les coefficients de répétabilité sont légèrement supérieurs, variant de 4,9, 7,9 et 9,7 % respectivement pour Cd, Pb et Cu. L'exactitude de la méthode d'extraction (taux recouvré) a été vérifiée pour les trois métaux sur un échantillon d'eau de mer standard (NASS-1) en utilisant deux surcharges, une faible et une forte (respectivement 30, 100, 40 et 60, 200, 120 ng.l⁻¹ pour Cd, Cu et Pb). Les concentrations théoriques et les concentrations retrouvées après extraction ne varient pas significativement avec un intervalle de confiance de 95 %. Il n'y a donc pas d'erreur systématique due à l'extraction et nous avons considéré que le taux d'extraction était de 100 %.

La validité de nos déterminations a été vérifiée par comparaison avec les valeurs certifiées d'un échantillon standard d'eau de mer du National Research Council, Canada. Il y a un bon accord entre les valeurs certifiées et les valeurs trouvées (tab. 2).

Tableau 2

Résultats du contrôle de qualité interne de l'échantillon d'eau de mer standard du National Research Council Canada-NASS-1. Les valeurs (moyenne et intervalle de confiance à 95 %) sont fournies en microgrammes par litre.

National Research Council (Canada) quality control of a standard sea water sample. NASS 1. Values (mean and confidence interval 95%) in micrograms/litre.

	Cd	Cu	Pb
Valeur certifiée	0,029 ± 0,004	0,099 ± 0,010	0,039 ± 0,006
Valeur trouvée (n=6)	0,031 ± 0,001	0,096 ± 0,028	0,036 ± 0,003

Tableau 4

Matrice de corrélations entre les concentrations métalliques et les divers paramètres physiques, chimiques et biologiques. (r si p < 0,01; r̄ si p < 0,05).

Correlation of metal concentrations and different physical, chemical and biological parameters (r si p < 0,01; r̄ si p < 0,05).

	Tempér.	Salinité	Phos phate	Nitrate	Oxygène	Silicium	Nitrate	Ammo nium	Chloroph.	Phéo phytine	Cadmium	Cuivre	Plomb
Température	1,00												
Salinité	<u>0,33</u>	1,00											
Phosphate	<u>-0,60</u>	0,00	1,00										
Nitrate	<u>-0,75</u>	-0,29	<u>0,74</u>	1,00									
Oxygène	<u>0,19</u>	-0,13	<u>-0,33</u>	<u>-0,46</u>	1,00								
Silicium	<u>-0,74</u>	-0,18	<u>0,69</u>	<u>0,83</u>	<u>-0,36</u>	1,00							
Nitrite	<u>-0,79</u>	-0,20	<u>0,75</u>	<u>0,93</u>	<u>-0,56</u>	<u>0,80</u>	1,00						
Ammonium	<u>-0,43</u>	-0,18	<u>0,35</u>	<u>0,49</u>	<u>-0,24</u>	<u>0,51</u>	<u>0,48</u>	1,00					
Chlorophylle	<u>-0,52</u>	-0,19	<u>0,33</u>	<u>0,23</u>	<u>0,32</u>	<u>0,15</u>	<u>0,22</u>	<u>0,27</u>	1,00				
Phéophytine	<u>-0,64</u>	-0,09	<u>-0,37</u>	<u>0,34</u>	<u>0,13</u>	<u>0,38</u>	<u>0,35</u>	<u>0,39</u>	<u>0,86</u>	1,00			
Cadmium	-0,03	0,08	0,11	0,13	-0,15	0,14	0,06	0,22	0,13	0,21	1,00		
Cuivre	0,12	0,07	0,12	0,01	-0,05	-0,06	-0,09	0,01	0,03	-0,01	<u>0,58</u>	1,00	
Plomb	0,05	0,06	-0,05	-0,01	-0,03	0,11	0,00	0,11	-0,15	-0,15	<u>0,45</u>	0,19	1,00

Mesure des autres paramètres physiques, chimiques et biologiques

Les prélèvements destinés au dosage des métaux à l'état de trace ont été systématiquement complétés par la mesure des paramètres physiques (immersion, température et salinité), chimiques (sels nutritifs - phosphates, nitrates, nitrites, silicates, ammonium - et oxygène dissous) et biologiques (chlorophylle a et phéophytine). Le détail des adaptations des méthodes universelles utilisées et des techniques appliquées ainsi que les résultats, sont décrits dans deux rapports du SHOM (SHOM, 1988 a et b).

RÉSULTATS

Les eaux de surface

Statistique générale sur les métaux

Les concentrations (moyennes et valeurs extrêmes) de Cd, Cu et Pb rencontrées au cours des 43 prélèvements d'eaux de surface sont rassemblées dans le tableau 3 A. Les concentrations en sels nutritifs sont tirées des rapports SHOM (1988 a et b). La matrice des corrélations des divers paramètres entre eux est présentée dans le tableau 4. Elle montre qu'il n'y a aucune corrélation entre les métaux et les autres paramètres.

Tableau 3

Concentrations métalliques dans les eaux de mer (ng.l⁻¹). A, en surface; B, de 10 à 4400 m.

Metal concentrations in sea water (ng.l⁻¹): A: surface; B: 10-4400 m.

A, En surface			
	Cd	Cu	Pb
n	43	43	43
Minimum	0,15	6,3	1,0
Maximum	50,9	143,9	153,4
Moyenne	12,43	55,82	36,61
Écart-type	12,84	34,65	32,01
C.V. (%)	103,3	62,1	87,4
B, De 10 à 4400 m			
	Cd	Cu	Pb
n	61	60	61
Minimum	3,1	19,5	15,2
Maximum	61,9	114	104,1
Moyenne	14,55	57,85	36,87
Écart-type	10,89	24,97	18,68
C.V. (%)	74,8	43,2	50,7

Les sels nutritifs (phosphate, nitrate, nitrite, silice et ammonium) sont corrélés positivement entre eux, négativement avec la température et la concentration en oxygène. Les concentrations en chlorophylle et en phéophytine sont corrélées négativement avec la température, positivement avec les phosphates. Seule la concentration en chlorophylle est corrélée positivement avec la concentration en oxygène, tandis que la concentration en phéophytine est corrélée positivement avec les nitrate, nitrite, silice, ammonium et concentration en chlorophylle. La concentration en cadmium est corrélée positivement avec les concentrations en cuivre et en plomb.

Sur l'ensemble des eaux de surface, la distinction eau filtrée-eau non filtrée (à 0,45 µm) a été effectuée. Pour les trois métaux, nous n'observons aucune différence significative entre les deux types d'échantillons dans 90 % des cas. Ceci s'explique par le fait que les particules en suspension étaient quasiment inexistantes dans les divers prélèvements. Dans 10 % des cas, les échantillons d'eau filtrée présentent des concentrations anormalement élevées dues à une contamination de l'échantillon lors de la filtration. Par la suite, nous ne prendrons en compte que les résultats des eaux brutes.

Définition des masses d'eau

Nous avons effectué une analyse factorielle en composantes principales portant sur 43 prélèvements de surface et 13 paramètres descriptifs (figs 1-2). Cette analyse montre que l'axe principal 1 (fig. 1a), qui représente 39 % de l'information, est caractérisé en positif par la température et en négatif par les sels nutritifs.

L'axe principal 2, qui représente 15,7 % de l'information, est dû en négatif aux concentrations en oxygène, chlorophylle et phéophytine. L'axe principal 3 (fig. 2a) (14,2 % de l'information) est représenté en positif par les concentrations en cadmium et en cuivre et, dans une moindre mesure, par les concentrations en plomb. L'analyse factorielle en composantes principales permet de regrouper les eaux de surface en quatre grandes catégories :

- 1) Les eaux les plus proches de la rade de Brest, prélevées aux stations 1 et 15.
- 2) Les eaux caractéristiques de la mer d'Iroise, trouvées aux stations 10, 11, 16, 17 et 29.
- 3) Les eaux « Nord-Bretagne » caractéristiques des stations 2, 3, 6, 7 et 8.
- 4) Les eaux « Sud-Bretagne » des stations 9, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 30 et 31.

La définition de ces groupes a été faite à la fois sur un critère géographique et à l'aide des figures 1b et 2b. D'une façon générale, la température et la salinité de l'eau de mer augmentent du groupe 1 au groupe 4. En contrepartie, les concentrations en sels nutritifs (phosphate, nitrate, nitrite, silicate, ammonium), en chlorophylle, phéophytine et oxygène diminuent du groupe 1 au groupe 4.

Il est remarquable que les groupes 3 et 4 soient confondus dans le plan principal 1-2 (fig. 1b), mais bien distincts dans le plan principal 2-3 (fig. 2b).

Nous pouvons dire que les eaux du groupe 1 sont froides, pauvres en oxygène, mais chargées en sels nutritifs (nitrate, nitrite, silicate, ammonium). Les eaux du groupe 2 sont de température un peu plus élevée, mais plus riches en oxygène, chlorophylle et phéophytine. Les eaux des groupes 3 et 4 sont plus chaudes et plus salées que celles des deux autres groupes, mais surtout plus chargées en métaux à l'état de trace.

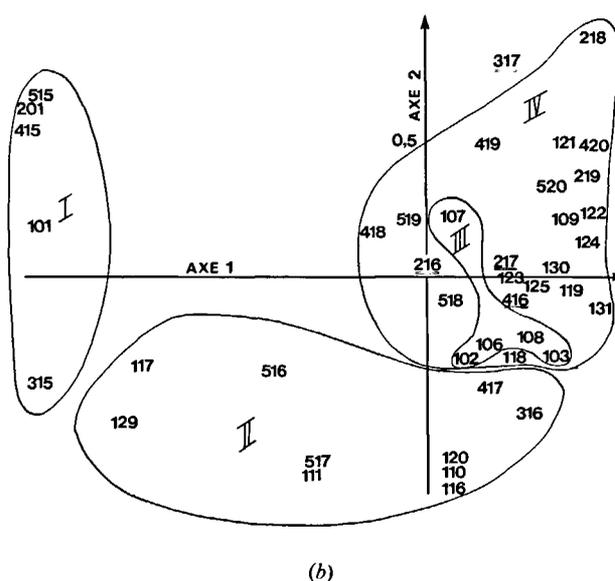
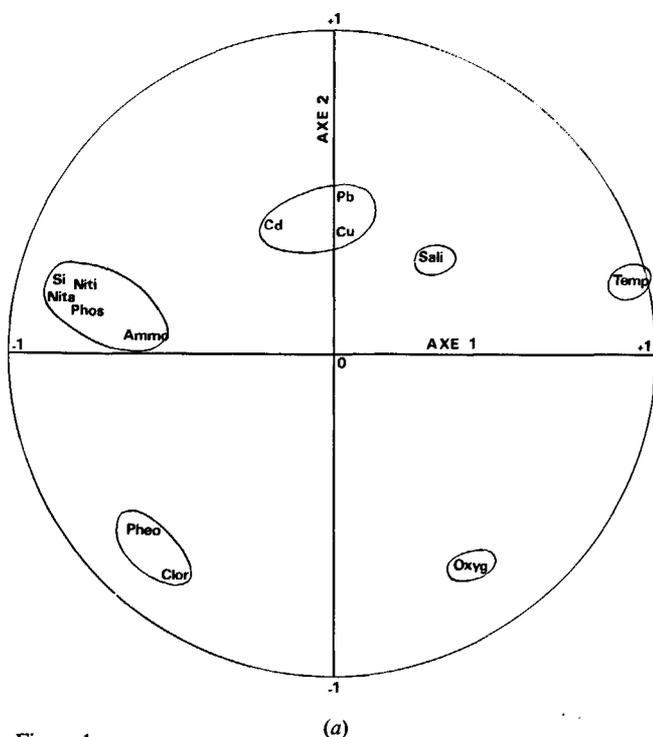


Figure 1

Analyse factorielle en composantes principales; plan 1-2: (a) cercle des corrélations; (b) plan principal 1-2 (dans la numérotation des individus, les chiffres des dizaines et des unités correspondent au numéro de la station de prélèvement, le chiffre des centaines à la période de prélèvement: 1 → 4 au 10/09; 2 → 23 et 24/09; 3 → 28/09; 4 → 15/10 et 5 → 27 et 28/10).

Factor analysis in principal components; plan 1-2. (a) correlation circle; (b) principal plan 1-2 (in the numbering, tens and units correspond to the number of the sample station, hundreds to the sampling period: 1 → 4 to 10/09; 2 → 23 and 24/09; 3 → 28/09; 4 → 15/10; and 5 → 27 and 28/10).

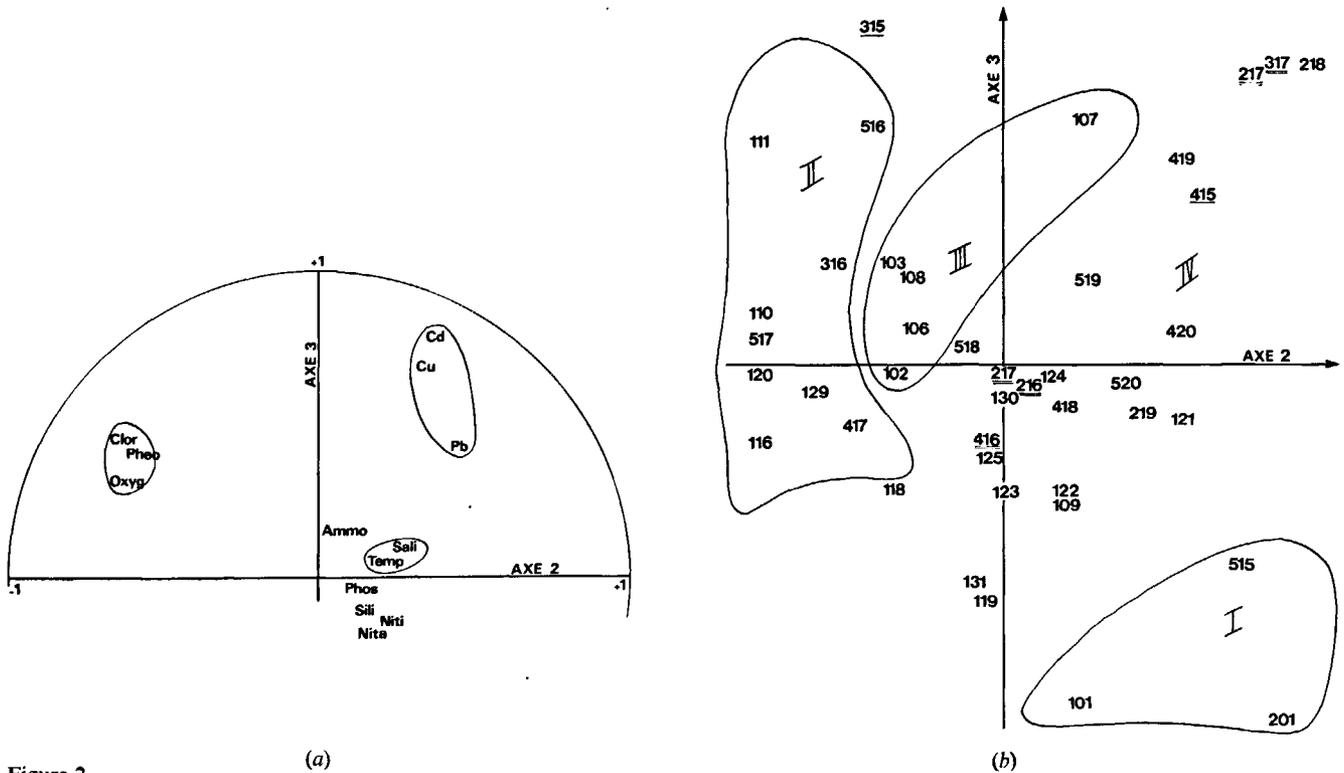


Figure 2

Analyse factorielle en composantes principales; plan 2-3. (a) cercle des corrélations; (b) plan principal 2-3 (voir fig. 1 pour la numérotation des individus).

Factor analysis in principal components; plan 2-3. (a) correlation circle; (b) principal plan 2-3 (see Fig. 1 concerning numbers).

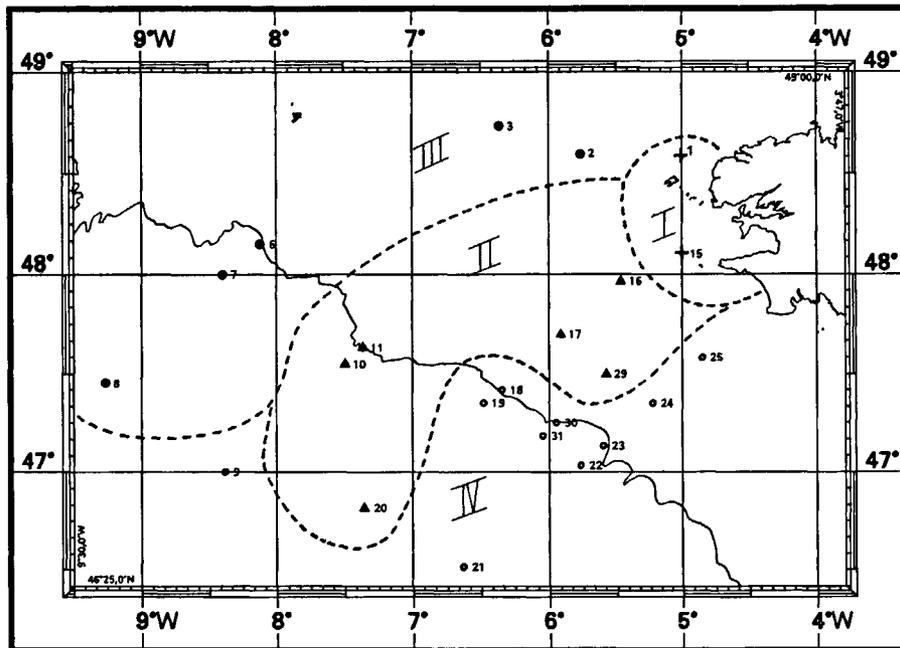


Figure 3

Situation des stations de prélèvements (1 à 31) de l'isobathe 200 m (—) et matérialisation (---) des quatres masses d'eau (I à IV) durant la période du 4 au 10/09/1985.

Location of sampling stations (1-31) of the 200 m isobath (—) and materialization (---) of the water masses (I-IV) during the period 4 to 10/09/1985.

Bien entendu, il ne s'agit là que de tendances : il existe en effet des exceptions qui viennent perturber cette belle ordonnance. Ainsi la station la plus chargée en métaux à l'état de trace est :

- la station 07 du 4/09 au 10/09;
- la station 18 le 24/09;

- les stations 15 et 17 le 28/09 et
- les stations 15 et 19 le 15/10.

Selon les dates de prélèvement, les eaux des stations 16, 17 et 20 se rattachent tantôt au groupe 2, tantôt au groupe 4. Ainsi elles sont caractéristiques du

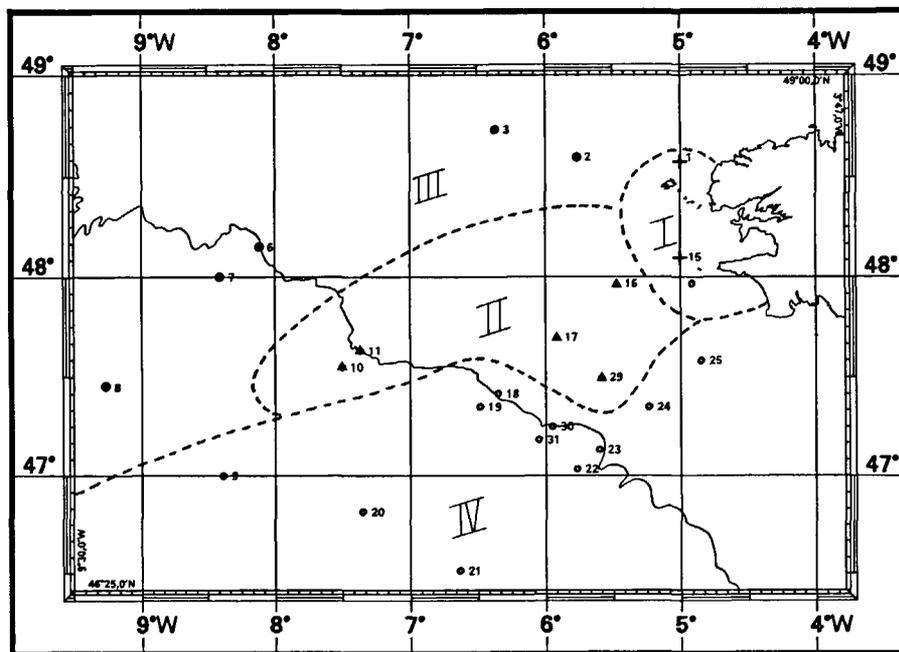


Figure 4

Situation des stations de prélèvements (1 à 31) de l'isobathe 200 m (—) et matérialisation (---) des quatres masses d'eau (I à IV) durant la période des 27 et 28/10/1985.

Location of sampling stations (1-31) of the 200 m isobath (—) and materialization (---) of the four water masses (I-IV) during the period 27 and 28/10/1985.

groupe 4 le 23/09 et 15/10 pour la station 16, le 23/09 et 28/09 pour la station 17, et le 28/10 pour la station 20. Le front entre les groupes 2 et 4 fluctue donc selon les dates, les stations 16 et 20 formant grosso modo la ligne de démarcation (figs 3 et 4).

Radiale d'hydrologie

Évolution en fonction de la profondeur

Les concentrations métalliques des eaux de mer prélevées en profondeur (10 à 4400 m) sont résumées dans le tableau 3 B.

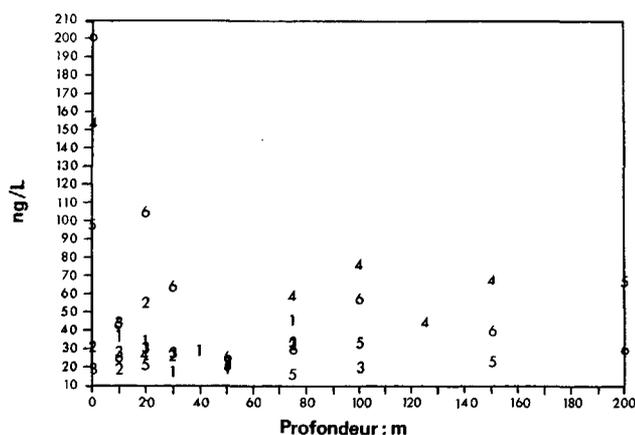


Figure 5

Évolution en fonction de la profondeur (m; de 0 à 200 m) de la concentration en plomb ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) aux stations 15(1), 16(2), 17(3), 18(4), 19(5) et 20(6).

Evolution with depth (in metres; from 0-200 m) of lead concentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) at stations 15(1), 16(2), 17(3), 18(4), 19(5) and 20(6).

D'une façon générale, au-dessus de 200 m, il existe une alternance de couches à forte concentrations métallique associée à une forte variabilité interstation avec des couches à faible concentration métallique associée à une faible variabilité (fig. 5).

Les concentrations métalliques obtenues pour un même niveau aux stations 19 et 20 sont très proches dès que l'immersion est supérieure à 200 m (fig. 7). Pour ces stations, situées au-dessus de la plaine abyssale, les concentrations métalliques présentent un maximum relatif vers 600 m, soit à la base de l'eau centrale Nord-Atlantique (figs 6 et 7).

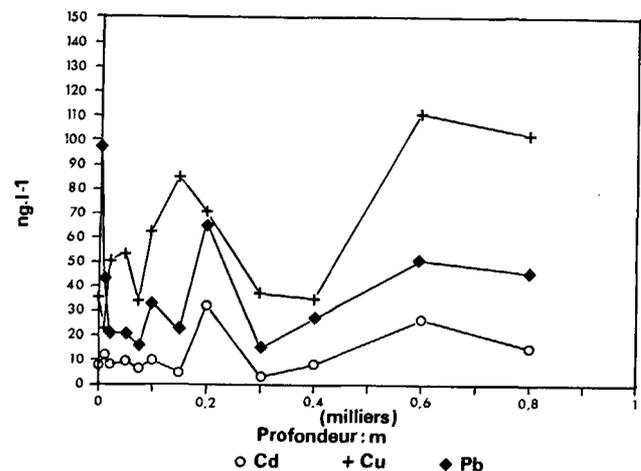


Figure 6

Évolution en fonction de la profondeur (en milliers de mètres; de 0 à 800 m) de la concentration ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) de cadmium (O), de cuivre (+) et de plomb (◆). Exemple de la station 19.

Evolution with depth (in thousands of metres; from 0-800 m) of cadmium (O), copper (+) and lead (◆) concentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) at station 19.

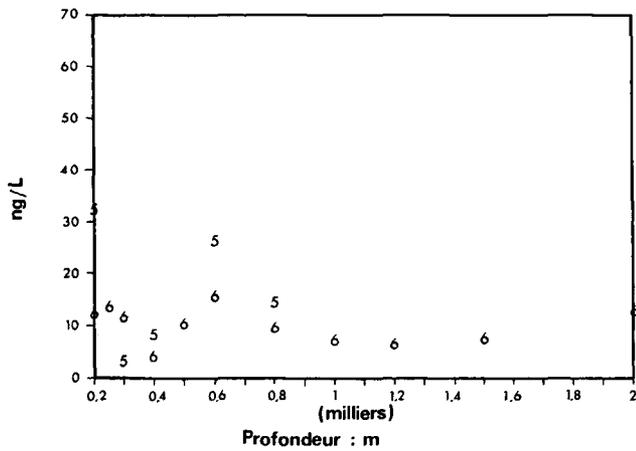


Figure 7

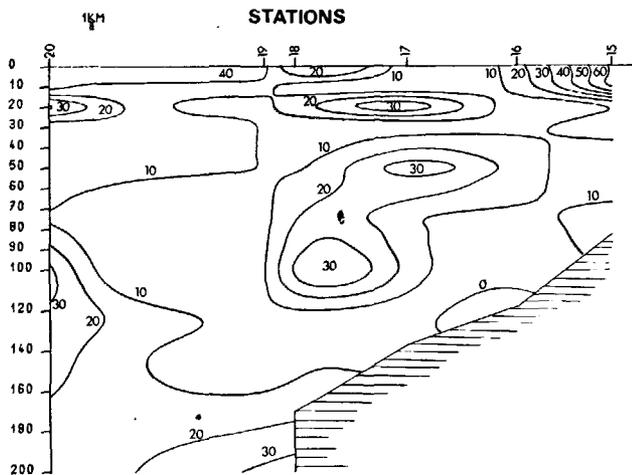
Évolution en fonction de la profondeur (en milliers de mètres, de 200 à 2000 m) de la concentration ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) de cadmium aux stations 19 (5) et 20 (6).

Evolution with depth (in thousands of metres; from 200-2000 m) of cadmium concentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) at stations 19 (5) and 20 (6).

Évolution dans l'espace

Pour les trois métaux, les coupes verticales (figs 8, 9 et 10) présentent de grandes similitudes. Nous notons en effet :

– la présence de lentilles de surface ou à mi-profondeur où les concentrations métalliques sont les plus élevées;



RADIALE H20 A H15 D'ENTRECASTEAUX CD

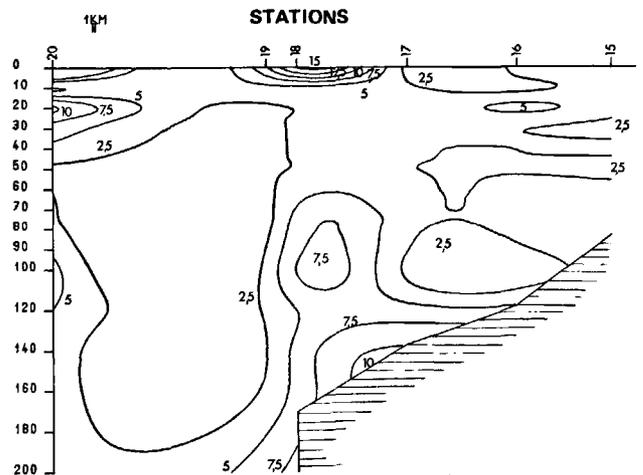
Figure 8

Profil vertical de 0 à 200 m des isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) du cadmium selon la radiale des stations 15 à 20 (24 et 25/09/85).

Vertical profile 0-200 m of isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) of cadmium along a section between stations 15 and 20 (24 and 25/09/85).

– la présence d'un bourrelet d'eau au contact du plateau continental où les concentrations sont faibles pour Cd et Cu, moyennes pour Pb.

Par ailleurs, si le cuivre et le plomb présentent une forte concentration près de la surface (0 à 20 ou 30 m) entre les stations 17 à 19 (front de l'isobathe 200 m), il n'en est pas de même pour le cadmium qui présente une forte concentration près de la surface entre les stations 15 et 16 (front d'Ouessant).

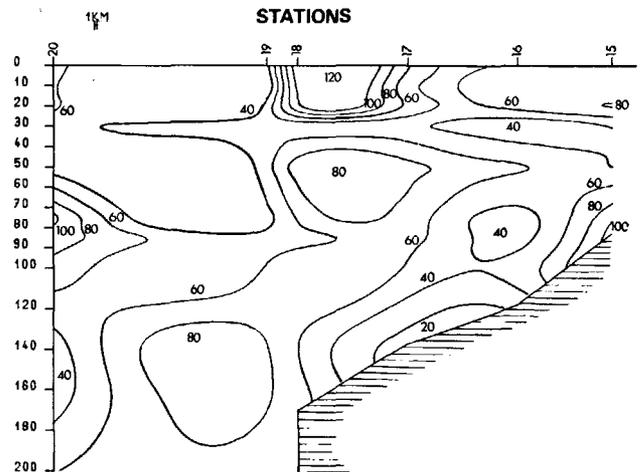


RADIALE H20 A H15 D'ENTRECASTEAUX PLOMB

Figure 9

Profil vertical de 0 à 200 m des isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) du plomb selon la radiale des stations 15 à 20 (24 et 25/09/85).

Vertical profile 0-200 m of isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) of lead along a section between stations 15 and 20 (24 and 25/09/85).



RADIALE H20 A H15 D'ENTRECASTEAUX CUIVRE

Figure 10

Profil vertical de 0 à 200 m des isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) du cuivre selon la radiale des stations 15 à 20 (24 et 25/09/85).

Vertical profile 0-200 m of isoconcentrations ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) of copper along a section between stations 15 and 20 (24 and 25/09/85).

DISCUSSION

Intercomparaison de nos résultats aux résultats antérieurs

Les concentrations métalliques moyennes que nous observons dans les eaux de mer de surface et en profondeur au niveau du talus continental et de la plaine abyssale au large du Finistère sont voisines de celles trouvées généralement dans l'océan.

Ainsi, pour le cadmium notre moyenne ($14 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ou 125 pM) se situe bien entre les valeurs extrêmes relevées par Bruland (1983; 1 à 1000 pM) et par Riso *et al.* (1986) en mer d'Iroise (35 à 580 pM).

De même, pour le cuivre notre moyenne (56 ng.l⁻¹ ou 882 pM) est bien encadrée par les extrêmes citées par Bruland (1983) (500 à 6 000 pM). Elle est plus faible que les valeurs trouvées par Riso *et al.* (1988) pour la mer d'Iroise (1 500 à 8 000 pM). Ce dernier point peut s'expliquer par des apports d'eau dessalée (proximité de la rade de Brest et influence de la Loire).

Les valeurs de concentration en plomb, (moyenne 37 ng.l⁻¹ ou 179 pM) sont situées près des valeurs maximales citées par Bruland (1983; 5 à 175 pM) et proches des valeurs fournies pour l'Atlantique-Nord par Boyle et Husted (1987; 100 à 250 pM).

Il ne faut pas perdre de vue que les valeurs océaniques sont plus faibles que les valeurs côtières. Les zones proches des côtes sont en effet soumises aux influences anthropogéniques à la fois par l'apport d'eaux dessalées (rade de Brest, Loire), par les retombées atmosphériques notamment lors des pluies et surtout des orages, et au niveau du fond par le brassage des sédiments du plateau et du talus continental.

Les eaux de surface

D'après notre analyse factorielle en composantes principales les eaux de surface se répartissent en quatre groupes sur la base de leur salinité, de leur température, de leur teneur en sels nutritifs et en métaux à l'état de trace.

Le groupe 1 est caractérisé par des eaux froides riches en sels nutritifs; il comprend des stations situées dans le front d'Ouessant.

Le groupe 2, dit de « mer d'Iroise », comprend des eaux riches en oxygène, en chlorophylle et phéophytine. Le groupe 4, dit de « Sud-Bretagne », renferme les eaux les plus chaudes et les plus salées.

Le groupe 3, dit de « Nord-Bretagne », contient des eaux de caractéristiques intermédiaires entre celles du groupe 2 et celles du groupe 4. Les eaux du groupe 3 sont plus pauvres en sels nutritifs, plus froides mais aussi plus riches en oxygène, en chlorophylle et en phéophytine que celles du groupe 4.

Les concentrations métalliques les plus élevées ont surtout été observées (à certaines dates) aux stations 15, 17, 18 et 19. Ce sont toutes des stations situées en zone frontale : front d'Ouessant pour la 15 et zone frontale de l'isobathe 200 m pour les stations 17 à 19.

Il est à noter également que les stations 17 à 19 sont les plus variables en concentrations métalliques.

Les observations de chimie et de biologie montrent par ailleurs que c'est au voisinage des trois stations 17 à 19 que les phénomènes d'enrichissement sont les plus intenses (Le Fèvre et Voisin, 1988). C'est également au voisinage de ces trois stations que l'amplitude de la marée interne est maximale (Serpette et Mazé, 1989).

Les eaux subsuperficielles

Sur les coupes verticales, les concentrations métalliques observées permettent de différencier trois masses d'eaux en fonction de la profondeur :

– Les eaux collées au fond sur le plateau continental restent stables et sans contact avec la surface : elles sont froides et pauvres en Cd, Cu et Pb.

– Les eaux de mi-profondeur – froides et pauvres en métaux –, qui peuvent atteindre des immersions de l'ordre de 30 m de profondeur, sont présentes des stations 15 à 19.

– Les eaux superficielles sont parfois fragmentées par des remontées des eaux de mi-profondeur formant ainsi des lentilles caractérisées par des fortes teneurs en métaux à l'état de traces.

Lors de leur remontée près de la surface, les eaux de mi-profondeur, riches en nutriments, entraînent des poussées phyto-planctoniques intenses comme cela a été observé les 8 et 9/09/85 aux stations 18 et 19 où les concentrations en chlorophylle ont atteint 1,3 µg/l et 1,4 µg/l en phéophytine (SHOM, 1988a). Les fortes concentrations en Cd (60 ng/l) et en Cu (120 ng/l) que nous observons 16 jours plus tard à ces mêmes stations sont peut être le résultat d'une absorption de ces métaux par les organismes phytoplanctoniques, puis lors de la mort des cellules, le Cd et le Cu restent fixés aux molécules biogènes (Bewers *et al.*, 1987) comme par exemple la cystéine (Cossa, 1976).

Des variations saisonnières des concentrations métalliques en surface sont fréquemment observées et les auteurs les expliquent par les efflorescences phytoplanctoniques (phénomène de dilution) et par les phénomènes de stratification (Knauer et Martin, 1973; Hardstedt-Roméo, 1982; Roméo *et al.*, 1985). Les phénomènes de consommation de nutriments, pousses phytoplanctoniques et dégradation de la matière organique, relativement rapides et intenses dans certaines zones, expliquent l'absence de corrélations entre les concentrations métalliques et en nutriments comme l'avaient signalé Kremling et Petersen (1981) en Méditerranée.

De plus, si les concentrations en cuivre et en cadmium sont bien corrélées avec la salinité en période de mélange des eaux de la mer d'Iroise (avril et décembre-février), par contre lors de la mise en place du système frontal estival, ces corrélations avec la salinité disparaissent (Riso *et al.*, 1988). Notons également que c'est au moment où la stratification apparaît que les poussées phytoplanctoniques sont les plus abondantes, notamment dans les zones de remontée des eaux de mi-profondeur.

Les zones frontales, sièges de mouvements verticaux enrichissant la zone euphotique et de mouvements horizontaux créant des convergences où s'accumulent la matière organique et les détritiques, sont aussi souvent des zones où les concentrations métalliques sont élevées. Avant nous, Sick *et al.* (1978) en zone estuarienne, Kremling (1983), Balls (1985) et Riso *et al.* (1988) en milieu côtier, l'avaient déjà relevé.

CONCLUSION

Les concentrations métalliques que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour les eaux de l'Atlantique Nord. Nos résultats montrent que les eaux du plateau armoricain à l'ouest de Brest en septembre-novembre 1985 avaient des valeurs normales en cadmium, cuivre et plomb.

La combinaison des données hydrologiques (physique, chimique et biologique) avec les résultats du dosage des métaux à l'état de traces nous permet de distinguer quatre masses d'eau présentes en surface pendant la campagne :

– L'une correspond aux eaux de surface à l'intérieur du front d'Ouessant.

– Deux autres correspondent respectivement à ce qu'il est convenu d'appeler les eaux superficielles de Nord-Bretagne et du Sud-Bretagne (Hénaff, 1973 ; Le Magueresse, 1974).

– Une dernière, enfin, qui servirait en quelque sorte de zone tampon entre les trois autres. Elles pourrait être la signature de surface du brassage induit par les actions conjuguées de la marée interne et du vent. Cette eau, créée sur place, s'étendrait alors comme une sorte de panache sous l'effet du vent et des courants de marée barotrope.

Pour les trois métaux, les profils sont caractérisés par un maximum à 200 m et un autre à 600 m. Les répartitions des concentrations de cadmium, cuivre et plomb dans le plan vertical de la radiale des stations 15 à 20, montrent :

– L'existence d'une masse d'eau relativement isolée et plaquée sur le fond.

– L'absence de structure bien définie à mi-profondeur (en dessous de la thermocline).

– Un accroissement des concentrations métalliques dans la couche de mélange au-dessus de l'isobathe 200 m.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la campagne Ondine 85 du Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM) qui nous a gracieusement autorisé à utiliser ses données.

Nous tenons à remercier tout particulièrement G. Copin-Montégut pour sa participation à la préparation du matériel et à la réalisation des prélèvements à la mer.

Nous exprimons notre gratitude à M^{me} C. Amiard-Triquet pour le travail effectué lors de l'analyse des échantillons, ainsi qu'à Y. Guelou qui a assuré la compilation des résultats.

RÉFÉRENCES

- Balls P. W. (1985). Trace metal fronts in Scottish Coastal Waters, *Estuar. coast. Shelf Sci.*, **20**, 717-728.
- Berman S. S., R. E. Sturgeon, J. A. H. Desaulniers et A. P. Mykytiuk (1983). Preparation of the Sea Water Reference Material for Trace Metals, NASS-1. *Mar. Pollut. Bull.*, **14**, 69-73.
- Bewers J. M., P. J. Barry et D. J. Mac Gregor (1987). Distribution and cycling of cadmium in the environment. In: *Cadmium in the Aquatic Environment*, J. O. Nriagu et J. B. Sprague, éditeurs, Wiley Series 19, 1-18.
- Boiteau H. L. et C. Métayer (1978). Microdosage du plomb, du cadmium, du zinc et de l'étain dans les milieux biologiques par spectrométrie d'absorption atomique après minéralisation et extraction. *Analysis*, **6**, 8, 350-358.
- Boyle E. et S. Husted (1983). Aspects of the surface distributions of copper, nickel, cadmium and lead in the North Atlantic and North Pacific. In: *Trace metals in sea water*, C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton et E. D. Goldberg, éditeurs, Nato Conference Series, Series IV : marine Sciences, Plenum Press, New York, Vol. 9, 379-394.
- Bruland K. W. (1983). Trace Elements in Sea-Water. In: *Chemical Oceanography*, J. P. Riley et G. Skirrow, éditeurs, Academic Press, London, vol. 8, 157-220.
- Charlot G. (1966). *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*. Masson, Paris, 1023 pp.
- Cossa D. (1976). Sorption du cadmium par une population de la diatomée *Phaeodactylum tricornutum* en culture, *Mar. Biol.*, **34**, 163-167.
- Gillain G., G. Decadt, F. Dehairs, A. Dedeurwaerder, L. Goeyens et W. Baeyens. (1982). Sampling techniques and analytical methods. In: Distribution, transport and fate of Bi, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb and Zn in the Belgian Coastal Marine Environment. CM 1982/E : 34.
- Hardstedt-Roméo M. (1982). Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean sea, *Mar. Biol.*, **70**, 229-236.
- Hénaff G. (1973). Contribution à l'étude de l'océanographie physique du secteur Nord Gascogne. *Thèse de Doctorat de 3^e cycle, Université de Bretagne Occidentale*, 25 juin 1973, 99 pp.
- Irving H. M. N. H. (1977). *Dithizone. Analytical Sciences Monograph n° 5*. The Chemical Society, London, 106 pp.
- Knauer G. A. et J. H. Martin (1973). Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead and zinc in water and phytoplankton in Monterey Bay, California, *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 597-604.
- Kremling K. (1983). Trace metal front in European Shelf Waters, *Nature*, **303**, 225-227.
- Kremling K. et H. Petersen (1981). The distribution of zinc, cadmium, copper, manganese and iron in waters of the open Mediterranean Sea. *Meteor. Forschungsber.*, **23**, 5-14.
- Le Fèvre J. et S. Frontier (1988). Influence of temporal characteristics of physical phenomena on plankton dynamics, as shown by North-West European marine ecosystems. In: *Toward a theory on biological-physical interactions in the world ocean*, B. J. Rothschild, éditeur, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 245-272.
- Le Fèvre J. et C. Voisin (1988). Résultats descriptifs chimiques et biologiques de la campagne Ondine 85. Volume 2 : Répartition géographique du zooplancton. Rapport final EPSHOM n° 5/86.
- Le Margueresse A. (1974). La structure thermique sur le plateau continental dans le secteur Ouest-Bretagne, son évolution annuelle et quelques aspects de sa variabilité dans une zone frontale. *Thèse de Doctorat de 3^e cycle, Université de Bretagne Occidentale*, 27 avril 1974, 138 pp.
- Lion L. W. et J. O. Leckie (1982). Accumulation and transport of Cd, Cu and Pb in an estuarine salt marsh surface microlayer. *Limnol. Oceanogr.*, **27**, 111-125.
- Mazé R. (1987). Generation and propagation of non-linear internal waves induced by the tide over a continental slope. *Continental Shelf Res.*, **7**, 9, 1079-1104.
- Morin P. (1984). Évolution des éléments nutritifs dans les systèmes frontaux de l'Iroise : assimilation et régénération ; relation avec les structures hydrologiques et les cycles de développement du phytoplancton. *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, 25 juin 1984, 220 p.
- Riso R. D., F. Quantel, C. Madec, P. Le Corre et J.-L. Birrien (1988). Le cuivre et le cadmium dans le front interne côtier de l'Iroise (Atlantique Nord-Est, côte de Bretagne), *Oceanologica Acta*, **11**, 221-226.
- Roméo M., M. Gnassia-Barreli et E. Nicolas (1985). Concentrations en plomb du plancton de la Mer Ligure (Méditerranée nord-occidentale), *Chemosphere*, **14**, 1423-1431.
- Serpette A. et R. Mazé (1989). Internal tides in the Bay of Bixay: a two-dimensional model. *Continental Shelf Res.*, **9**, 9, 795-821.
- SHOM (1988 a). Ondine 85 – Hydrologie discrète et bathythermie réalisées à bord du bâtiment hydrographique l'Espérance par Le Maguer F., Vennel R., Launo S. Rapport d'Étude n° 001/88. Service Hydrographique et Océanographique de la Marine, 537 pp.
- SHOM (1988 b). Ondine 85 – Hydrologie et bathythermie réalisées à bord du bâtiment océanographique d'Entrecasteaux par Vennel R., Le Maguer F., Launo S. Rapport d'Étude n° 006/88. Service Hydrographique et Océanographique de la Marine, 321 pp.