

Le cuivre et le cadmium dans le front interne côtier de l'Iroise (Atlantique Nord-Est, côte de Bretagne)

Métaux traces
Cuivre
Cadmium
Front de marée
Eaux côtières
Trace elements
Copper
Cadmium
Tidal front
Coastal waters

Ricardo D. RISO ^a, François QUENTEL ^a, Christian MADEC ^a, Pierre LE CORRE ^b,
Jean-Louis BIRRIEN ^c

^a Unité Associée au CNRS N°322, Chimie, Électrochimie et Photochimie Moléculaires,
Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue
Victor le Gorgeu, 29287 Brest Cedex, France.

^b Laboratoire d'Océanographie Chimique, Université de Bretagne Occidentale.

^c Station Biologique, 29211 Roscoff, France.

Reçu le 8/7/87, révisé le 14/1/88, accepté le 28/1/88.

RÉSUMÉ

L'influence du front côtier de l'Iroise sur l'évolution de deux éléments métalliques particuliers que sont le cuivre et le cadmium, a été analysée de façon approfondie. En dehors de la période de front établi, les teneurs en l'un et l'autre des métaux sont principalement influencées par les apports des eaux dessalées, les concentrations les plus élevées étant décelées près de la côte. En été par contre, période de front établi, les teneurs les plus importantes ont été recensées dans les échantillons prélevés en surface et dans la colonne d'eau aux alentours du front. Cependant, une étude parallèle menée sur le nickel durant la même période ne montre aucune variation significative; proposer un modèle simple susceptible de rendre compte de l'évolution des métaux traces en général n'est donc pas envisageable.

Oceanol. Acta, 1988, 11, 3, 221-226.

ABSTRACT

Copper and cadmium enhancement in the Iroise coastal front

Copper and cadmium variations were determined in the Iroise Sea before, during and after coastal front formation (April 1983-February 1984). Our results compare favourably with those found in other coastal areas ($1.5 \text{ nM} < \text{Cu} < 8.0 \text{ nM}$; $35 \text{ pM} < \text{Cd} < 580 \text{ pM}$).

Before the front has formed and after it has disappeared, Cu and Cd concentrations are mainly modified by the low salinity water contribution, the highest levels being measured near shore. On the other hand, during summer, which corresponds to the formation of the front, the highest concentrations are determined in surface and deep water samples close to the front. However, a similar study carried out on nickel over the same period shows another behaviour. Hence no simple mechanism offers a general explanation of trace metal variations along coastal fronts.

Oceanol. Acta, 1988, 11, 3, 221-226.

INTRODUCTION

Les systèmes frontaux sont reconnus depuis longtemps comme des phénomènes océanographiques majeurs; ce sont des zones de mouvements intenses dont la caractérisation nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres. Donner dans ces conditions une définition concise et rigoureuse de tels systèmes est difficile. Ils traduisent une modification de la circulation générale des eaux. En zone côtière, ils résultent soit de la ren-

contre de masses d'eau de nature différente (front estuarien), soit de l'existence de courants de marée (front côtier), éventuellement de la rupture de pente du talus continental. Malgré une grande diversité dans leurs origines et dans la dynamique qui assure leur équilibre, bon nombre de caractères restent permanents et marqués tels que la discontinuité de certains paramètres physiques et chimiques principalement dans les eaux de surface. Ce sont des zones d'études privilégiées dues à la présence simultanée :

— de mouvements verticaux susceptibles d'enrichir la zone euphotique en éléments nutritifs et d'assurer un meilleur développement du phytoplancton,

— de mouvements horizontaux permettant la formation d'une zone de convergence où peuvent s'accumuler non seulement des débris flottants et autres matières particulaires, mais aussi des substances dissoutes organiques et minérales. Ainsi, des teneurs en métaux lourds très supérieures à celles généralement trouvées en zone côtière ont été mises en évidence, tant dans le cas d'un front estuarien (Sick *et al.*, 1978), que dans celui d'un front côtier (Kremling, 1983; Balls, 1985). Cependant, dans l'une et l'autre de ces études, les données ne concernent que la période de front établi.

Pour notre part, nous nous proposons d'évaluer l'influence du front côtier de marée de l'Iroise sur la distribution de deux métaux lourds, cadmium et cuivre, durant trois périodes de caractéristiques hydrologiques différentes: a) avant l'établissement du front côtier; b) en période de front établi; et c) lors de la déstabilisation du système frontal. Il convient toutefois de préciser qu'une interprétation des variations enregistrées peut être valablement développée à ce jour grâce aux progrès réalisés tant au niveau des conditions de prélèvement et de stockage (Bruland, Franks, 1979; Bewers, Windom, 1982; Magnusson, Rasmussen, 1982) que des performances des techniques de mesure (Lundberg *et al.*, 1982; Hoening, Wollast, 1982).

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Prélèvement

Les prélèvements dont la localisation est reproduite sur la figure 1 ont été réalisés à l'aide de bouteilles Niskin modifiées, tant en surface qu'en profondeur (0 à 120 m), et échelonnés d'avril 1983 à février 1984.

Les échantillons non filtrés ont été conservés en milieu acide nitrique $7,5 \cdot 10^{-2}$ M, au réfrigérateur, dans des flacons de polyéthylène soigneusement lavés. Les analyses ont généralement été effectuées moins d'une semaine après le prélèvement.

Réactifs et préparation

L'eau utilisée tant pour le lavage des récipients que pour la préparation des solutions est de l'eau ultra-pure préparée à l'aide d'un système Milli-Q Millipore qu'alimente en eau le système Milli-Ro Millipore.

L'acide nitrique est un produit Merck Suprapur.

Le pyrrolydine dithiocarbamate d'ammonium (APDC) et le diéthylthiocarbamate d'ammonium (DDTC) sont des produits Merck pour analyse. La solution complexante (1%) est purifiée de ses impuretés métalliques par extraction dans le fréon.

Le fréon 113 TF (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane) provient de la firme Dupont.

Appareillage

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est un appareil Varian Techtron AA6 muni d'un accessoire d'atomisation sans flamme CR 90 et d'un module de correction automatique d'absorption non spécifique (lampe à hydrogène) Varian BC-6. Les fours de graphite employés sont des fours tubulaires Ultra Carbon.

Méthodologie

Les salinités ont été mesurées selon le mode opératoire préconisé par Aminot et Chaussepied (1983).

Les concentrations en éléments métalliques ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique après concentration par extraction en utilisant le système APDC/DDTC-fréon, suivie d'une contre extraction par l'acide nitrique 14 M; cette solution acide est ensuite diluée avant la mesure (Danielson *et al.*, 1978). Dans les conditions expérimentales utilisées (Riso, 1984), la reproductibilité est de 7% pour le cuivre et de 9% pour le cadmium et les blancs de la méthode sont respectivement 0,2 nM et 44 pM.

Certains échantillons ont été simultanément analysés par redissolution anodique. Les résultats obtenus montrent que pour les deux éléments métalliques étudiés, les différences observées entre les deux méthodes sont dans la limite des erreurs expérimentales.

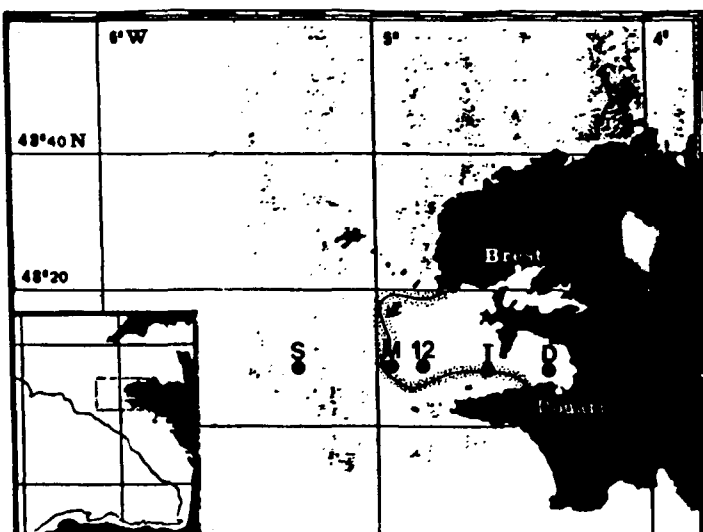


Figure 1

Zone d'étude. Localisation des points de prélèvement (●). Tracé schématique du front côtier de l'Iroise (■).
Study area. Location of sampling stations (●). Diagram of the Iroise coastal front (■).

Les manipulations concernant la préparation des solutions et les extractions des échantillons ont été effectuées dans une hotte à flux laminaire horizontal, de norme US Federal Standard 209 a, classe 100, ESI.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Hydrologie

Distribution verticale de la température

La distribution verticale de la température suit une évolution saisonnière classique, caractéristique des régions à front de marée.

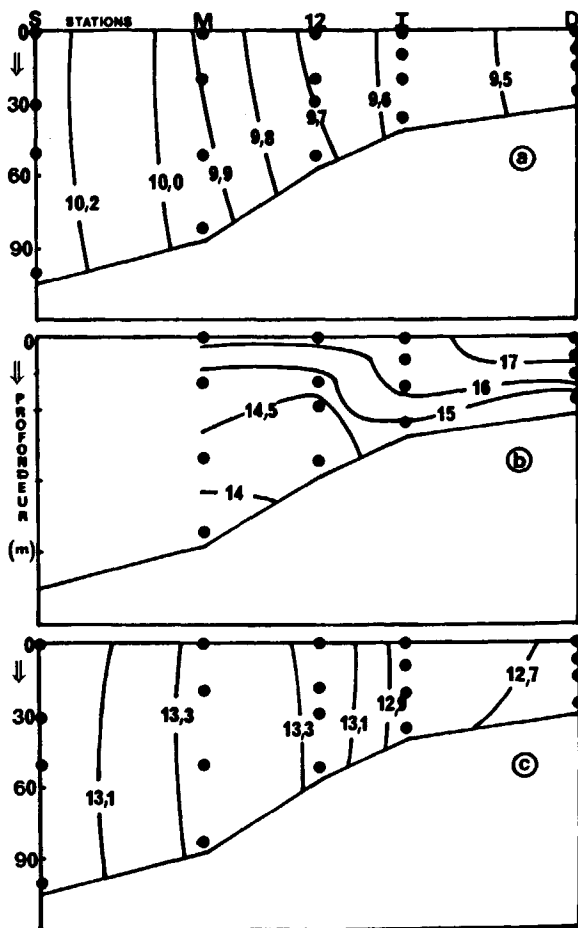


Figure 2
Distribution verticale de la température (°C): a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi; c) déstabilisation du système frontal.

Vertical profiles of temperature (°C): a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance.

En avril (fig. 2 a), période représentant le début du printemps, la colonne d'eau est homogène, surtout dans la région côtière, sous l'action simultanée des brassages dus au vent d'une part et aux courants de marée d'autre part; ce résultat corrobore celui observé antérieurement par Morin (1985). On note cependant une évolution graduelle de la côte vers le large (9,5-10,2°C). Au mois de juillet en revanche (fig. 2 b), le front thermique est bien établi (existence d'une stratification); les températures de surface atteignent 17,5°C alors que celles du fond avoisinent les 14°C. Le système reste stable jusqu'au mois d'octobre. Le mois de novembre (fig. 3 c)

marque sa déstabilisation, les températures diminuant de décembre à février. Les valeurs enregistrées au mois de février 1984 (8,5 à 9,3°C) confirment la fin du cycle.

Distribution verticale de la salinité

Le mois d'avril est caractérisé par une variation graduelle des salinités de la côte vers le large (34,3 à 35,2, fig. 3 a). Un gradient atténué côte-large subsiste au mois de juillet, au cours duquel apparaît un gradient vertical (fig. 3 b). En novembre, alors que le front thermique côtier s'est déstabilisé, les variations spatiales de la salinité sont réduites (fig. 3 c).

Diagrammes température/salinité

L'examen des diagrammes T/S révèle, en dehors de la période hivernale où apparaît une masse d'eau approchant les caractéristiques d'une eau type, l'existence d'un mélange de deux eaux dans le domaine d'étude considéré (fig. 4). Si au printemps (avril), les variations de salinité sont importantes rapportées aux fluctuations de la température, en période estivale l'effet inverse est observé.

Évolutions du cuivre et du cadmium

Les teneurs en éléments métalliques mesurées varient de 1,5 à 8,0 nM pour le cuivre et de 35 à 580 pM pour

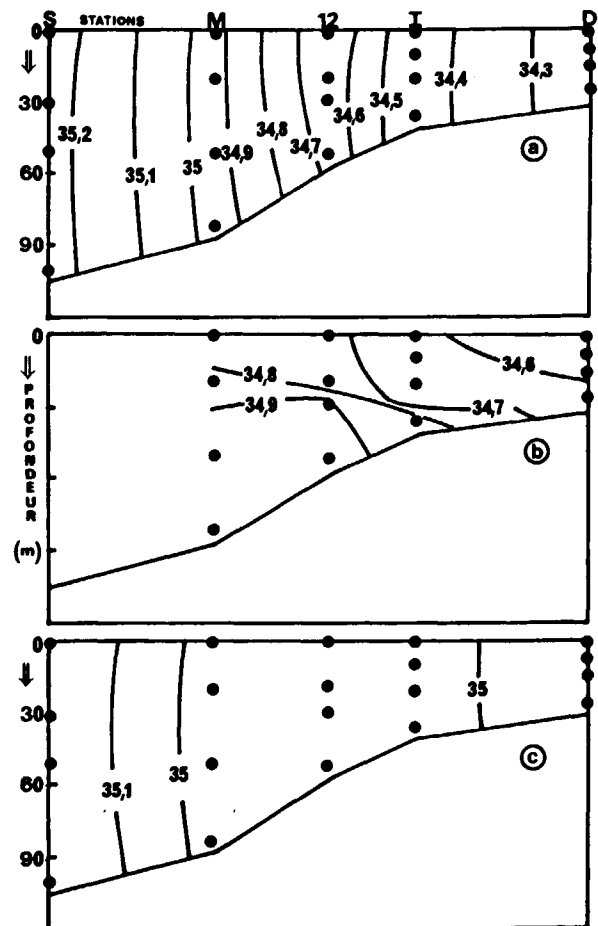


Figure 3
Distribution verticale de la salinité: a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi; c) déstabilisation du système frontal.

Vertical profiles of salinity: a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance.

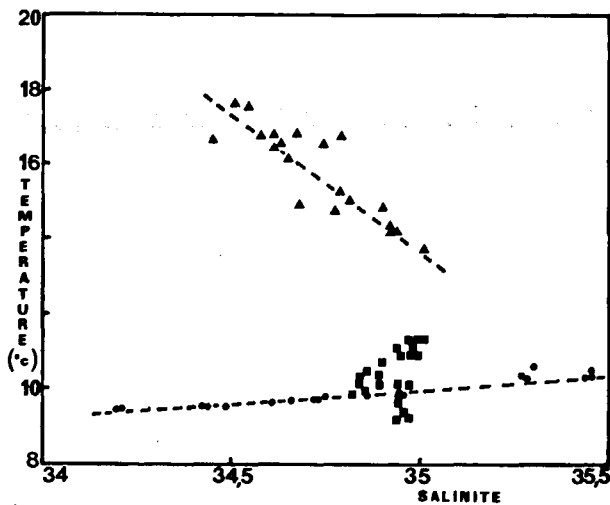


Figure 4
Diagrammes température-salinité: avril (●); juillet (▲); décembre-février (■).
Plots of temperature versus salinity: April (●); July (▲); December-February (■).

le cadmium; elles sont du même ordre de grandeur que celles enregistrées dans différentes zones côtières et océaniques (Danielson, 1980; Magnusson, Westerlund, 1980; Yeats, Campbell, 1983).

Les figures 5 (a-c) représentent les distributions verticales du cuivre relatives aux trois périodes étudiées :

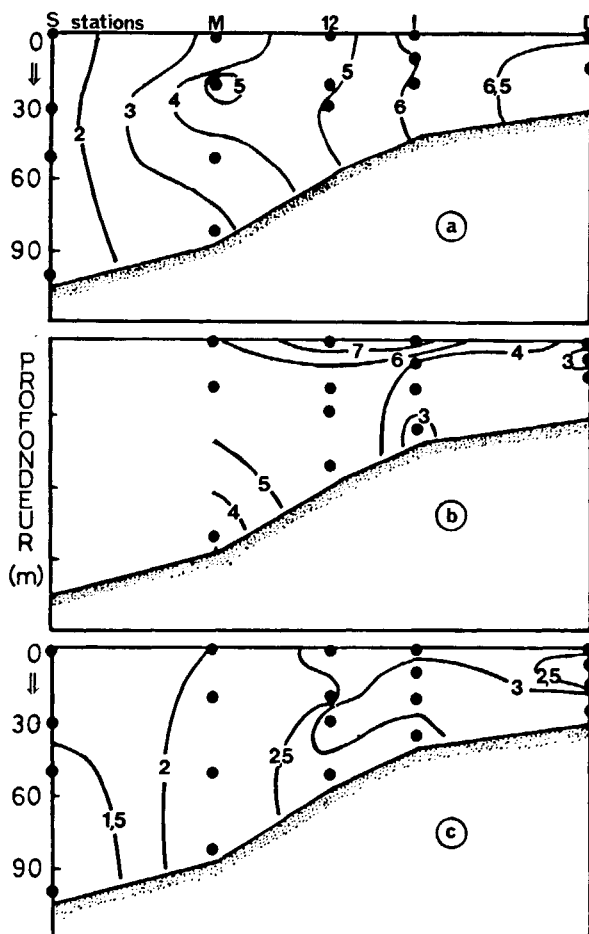


Figure 5
Distribution verticale du cuivre (nM): a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi; c) déstabilisation du système frontal.
Vertical profiles of copper (nM); a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance.

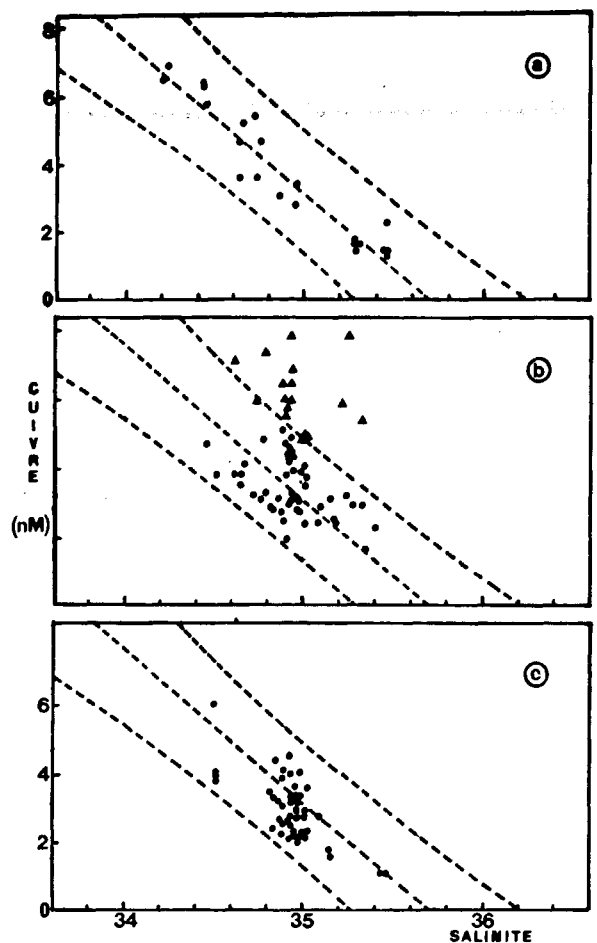


Figure 6
Relations cuivre-salinité: a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi (▲). Échantillons prélevés sur le front; c) déstabilisation du système frontal.
Plots of copper versus salinity: a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance. Frontal samples (▲).

En avril, les concentrations mesurées varient de 2,0 à 6,5 nM, les valeurs les plus élevées étant repérées près de la côte (fig. 5 a).

En juillet (fig. 5 b), les teneurs les plus fortes se trouvent par contre dans les eaux de surface de la zone frontale.

A partir de novembre, les concentrations commencent à diminuer pour se stabiliser en période hivernale aux alentours de 2,5 nM.

Toute interprétation de cette évolution spatio-temporelle est loin d'être aisée, les zones littorales étant soumises à de nombreuses influences: apports par les fleuves et lessivage des côtes, échange avec les sédiments, développement du phytoplancton, etc. Seule la mesure du « métal total » ayant retenu notre attention, nous limiterons notre interprétation à l'influence des apports externes à l'écosystème. A cet effet, nous analyserons la relation cuivre-salinité propre à chacune des périodes concernées (fig. 6).

Au mois d'avril, la corrélation est très significative ($n=23$, $r=-0,94$, $p=0,001$); en outre, le diagramme T/S correspondant étant caractéristique d'un mélange de deux eaux, on en déduit que l'apport du cuivre dans le système provient essentiellement des eaux dessalées. Par la suite la relation Cu/S relative à cette période sera exploitée comme référence pour tenter d'expliquer

la dispersion de certains résultats, les limites de l'intervalle de confiance à 95% étant aussi reproduites sur chaque graphe.

Si en hiver, on note un comportement identique à celui enregistré en avril (tous les points appartiennent à l'intervalle de confiance), en été par contre, période de front établi, un certain nombre de points s'écartent de façon significative; ils correspondent aux échantillons prélevés en surface et dans la colonne d'eau du front côtier (fig. 1). Un tel résultat démontre qu'il existe un lien entre l'établissement du système frontal et la variation de la teneur en cuivre, comme l'ont souligné antérieurement Bowman (1978), Sick *et al.* (1978), Kremling (1983), Balls (1985).

Sur les figures 7 (a-c) et 8 (a-c), sont reproduites les distributions du cadmium selon la même présentation que celle choisie précédemment. Quelle que soit la période examinée, on note un comportement en tout point identique à celui du cuivre :

— bonne corrélation Cd/S avant l'établissement du front ($n=24$, $r=-0,83$, $p=0,001$) et lors de la déstabilisation;

— élévation de la teneur en cadmium au niveau du front en période estivale.

Durant la période novembre-avril, et ce quel que soit le lieu de prélèvement le long de la radiale, les teneurs en cuivre et en cadmium sont donc principalement

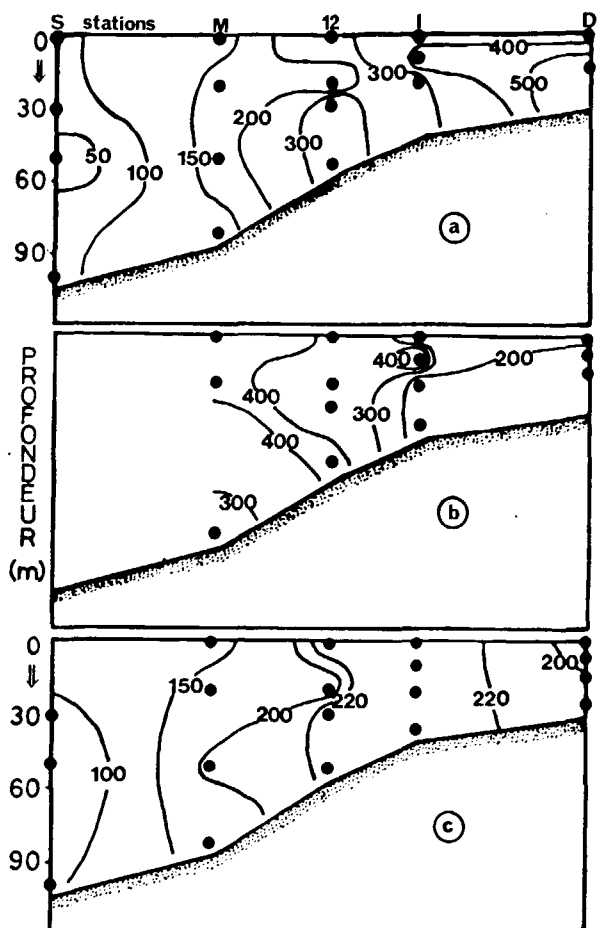


Figure 7
Distribution verticale du cadmium (pM): a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi; c) déstabilisation du système frontal.

Vertical profiles of cadmium (pM): a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance.

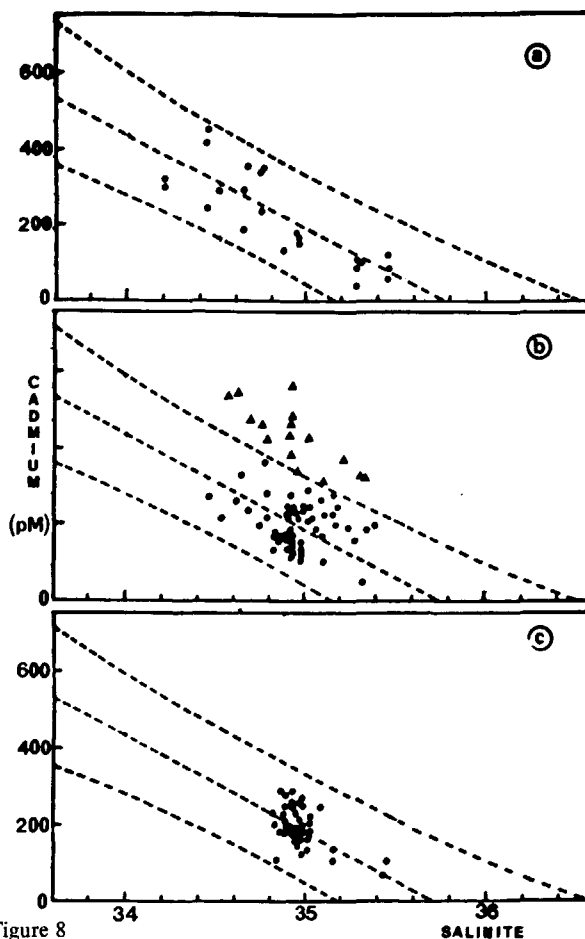


Figure 8
Relations cadmium-salinité: a) avant l'installation du système frontal; b) période du front établi (\blacktriangle) échantillons prélevés sur le front; c) déstabilisation du système frontal.
Plots of cadmium versus salinity: a) before; and b) during the formation of the front; c) after its disappearance. Frontal samples (\blacktriangle).

influencées par les apports des eaux dessalées, alors que de juillet à octobre la présence du front thermique conduit à une discontinuité au niveau de ce dernier. Un tel comportement ne doit pas cependant être généralisé à l'ensemble des métaux traces. En effet, un élément tel que le nickel ne présente pas de variation significative lorsque le front est établi, les teneurs restant toujours comprises entre 1,7 et 4,3 nM quelle que soit la période considérée.

Étant donné la complexité des phénomènes mis en jeu, nous ne pouvons pas, en l'état des connaissances, proposer une interprétation rigoureuse des variations enregistrées au niveau des fronts, d'autant que seuls des échantillons non filtrés ont fait l'objet de mesures dans le cadre de cette première approche. Nos travaux mettent toutefois en évidence l'existence d'un processus d'accumulation en période de front établi pour certains éléments métalliques (Cu, Cd). Une étude complémentaire portant à la fois sur des échantillons filtrés et non filtrés prélevés à des périodes choisies en fonction des données exposées dans ce mémoire permettrait de mieux appréhender les mécanismes.

Remerciements

R. Riso remercie Madame le Professeur J. Courtot-Coupez de l'aide financière qu'elle a bien voulu lui consentir pour mener à terme ce travail dans son Laboratoire.

RÉFÉRENCES

- Aminot A., Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin, IFREMER, Centre de Brest, France, 395 p.
- Balls P. W., 1985. Trace metal fronts in Scottish Coastal Waters, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **20**, 717-728.
- Bewers J. M., Windom H. L., 1982. Comparison of sampling device for trace metal determination in seawater, *Mar. Chem.*, **11**, 71-86.
- Bowman M. J., 1978. *Oceanic Fronts in Coastal Processes*, Springer Verlag, New York, 113 p.
- Bruland K. W., Franks R. P., 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per litre level in sea-water, *Anal. Chim. Acta.*, **105**, 233-245.
- Danielson L. G., 1980. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and zinc in Indian Ocean waters, *Mar. Chem.*, **8**, 199-215.
- Danielson L. G., Magnusson B., Westerlund S., 1978. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea-water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 45-57.
- Hoenig M., Wollast R., 1982. Les possibilités et limitations de l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique lors de l'analyse directe des métaux lourds dans l'eau de mer, *Spectrochem. Acta*, **27B**, 5, 399-415.
- Kremling K., 1983. Trace metal front in European Shelf waters, *Nature*, **303**, 225-227.
- Lundberg E., Bergmark B., Frech W., 1982. Investigation of reactions involved in electrothermal atomic absorption procedures, *Anal. Chim. Acta*, 129-142.
- Magnusson B., Rasmussen L., 1982. Trace metal levels in coastal seawater. Investigation of Danish waters, *Mar. Pollut. Bull.*, **13**, 3, 81-84.
- Magnusson B., Westerlund S., 1980. The determination of cadmium, copper, iron, nickel, lead and zinc in Baltic Sea water, *Mar. Chem.*, **8**, 231-244.
- Morin P., 1985. 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 Doct. Spéc.*, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 220 p.
- Riso R. D., 1984. Étude du comportement du cuivre, du plomb, du cadmium et du nickel dans deux écosystèmes côtiers: la Rade de Brest et l'estuaire de l'Aulne. Le système frontal de l'Iroise, *Thèse Doct. Univ.*, Univ. Bretagne Occidentale, Brest, 126 p.
- Sick L. V., Johnson C. C., Engel R., 1978. Trace metal Enhancement in the Biotic and Abiotic Components of an Estuarine Tidal front, *J. Geophys. Res.*, **83**, 4659-4667.
- Yeats P. A., Campbell J. A., 1983. Nickel, copper, cadmium and zinc in the northwest Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, **12**, 43-48.