

UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE  
Département de Chimie  
UNITE ASSOCIEE AU C.N.R.S. N° 322  
GROUPE CHIMIE MARINE.

\*\*\*\*\*

ETUDE DES INTERACTIONS METAUX-MATIERE ORGANIQUE  
A L'INTERFACE EAU-PARTICULES.

CONTRAT N° 81/6682

COB/IFREMER

*Département Environnement Littoral*

*Responsable Scientifique :*

*Madame J. COURTOT, Professeur*

*avec la collaboration de Monsieur M. EL SAYED.*

\*\*\*\*\*

*Jas 1987*

# S O M M A I R E

\*\*\*\*\*

	Pages
Objectif des recherches .....	1
Conditions d'étude .....	2
Résultats et discussion .....	6
1. Paramètres globaux : salinité, MES et pH .....	6
2. La matière organique : ses différentes formes .....	13
3. Comportement géochimique du cuivre .....	34
Méthodologie .....	55
Conclusions .....	65
Références bibliographiques .....	67
Annexe expérimentale .....	72

\*

\*

\*

\*

De nombreuses raisons expliquent l'importance croissante accordée au comportement biogéochimique des éléments traces dans les estuaires.

En effet, les estuaires, zones de transition inévitables entre les fleuves et l'océan, sont le siège d'interactions et de réactions d'une grande diversité provoquées par de fortes variations de facteurs physicochimiques, hydrodynamiques, sédimentologiques, biologiques et climatiques. Mais, les sites estuariens sont généralement soumis à de multiples exploitations de la part de l'homme et ils deviennent souvent le réceptacle des résidus des nombreuses activités localisées le long des rivières et des côtes (rejets urbains, agricoles et industriels). Or, dans un domaine estuarien, la production primaire est favorisée par les apports fluviaux importants de matières organiques et de nutriments et les ressources biologiques sont considérables. Le maintien de la qualité des zones estuariennes est de ce fait essentiel, cet objectif impliquant de nombreux efforts.

Si pour certains métaux traces, le rôle dans les processus biologiques et le caractère polluant potentiel sont bien établis, de nombreuses questions demeurent quant à la compréhension de leur cycle biogéochimique.

L'objectif général de ce travail est de comprendre l'influence de différents facteurs qui, dans un certain type de site estuarien, gouvernent le comportement d'éléments traces (cuivre, fer, manganèse et zinc) et en particulier leur répartition entre formes dissoutes et formes particulières.

Le site retenu, la rade de Brest, est un secteur semi fermé soumis à perturbations qui a été déjà l'objet de différentes études (Berthois et Auffret, 1968, 1969, 1970; Charlou et Martin, 1976; S.A.U.M. de la rade de Brest, 1977).

Nous avons principalement cherché à identifier l'origine des principaux apports des éléments concernés dans la rade de Brest ainsi qu'à analyser le comportement des métaux dans les secteurs estuariens en suivant leur évolution saisonnière ainsi que celle de la matière organique sous ses différentes formes.

## CONDITIONS D'ETUDE

\*\*\*\*\*

1. Caractéristiques du site

La rade de Brest (figure 1) est un bassin semi-fermé d'environ  $180 \text{ km}^2$  de superficie. Le volume moyen de l'eau est voisin de  $2,3 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  et le taux de renouvellement de 87 jours ( $1/40$  de volume d'eau à basse mer). La rade est soumise à l'influence des eaux douces apportées principalement par deux fleuves côtiers l'Elorn au Nord et l'Aulne au Sud. Les apports de l'Aulne ( $874 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  par an en moyenne) sont quatre à cinq fois supérieurs à ceux de l'Elorn (environ  $217 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  par an); ils peuvent considérablement augmenter lors de crues exceptionnelles.

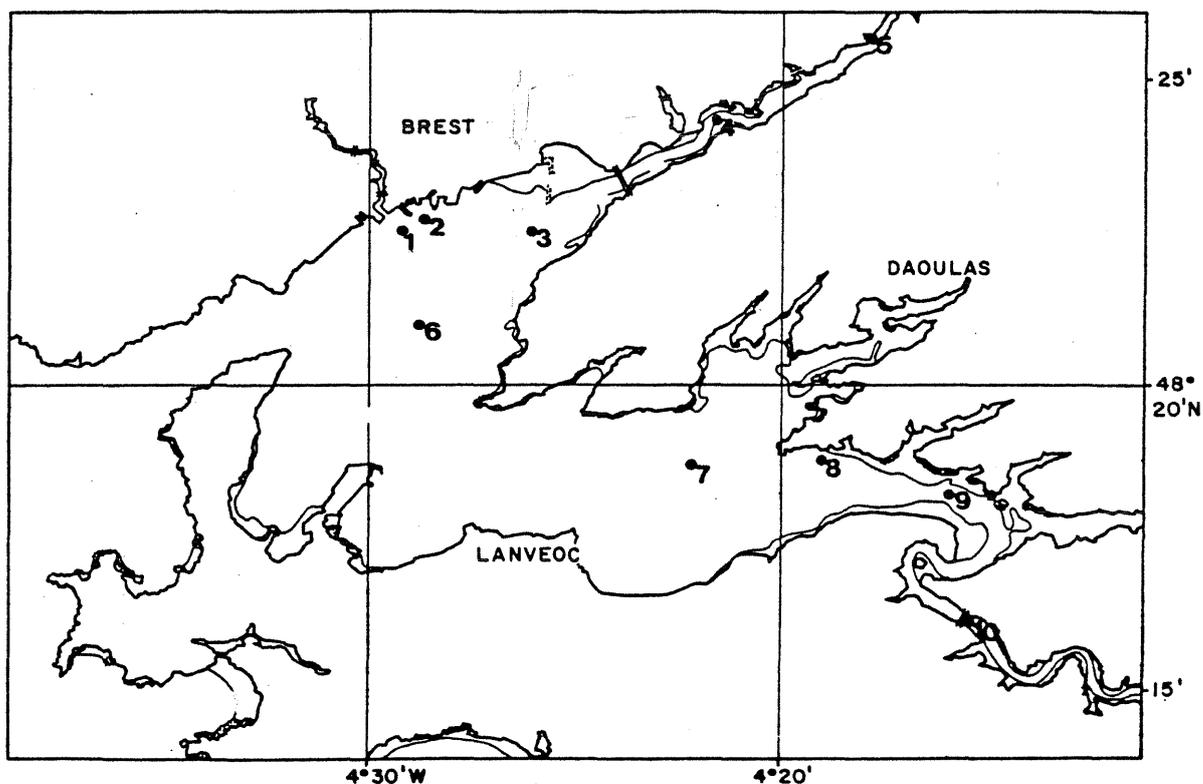


Figure 1 - Rade de Brest, site de l'étude.

La rade de Brest peut être schématiquement décomposée en trois zones :

- la zone Nord soumise à l'influence de l'Elorn,
- la zone Sud soumise à l'influence de l'Aulne,

toutes deux de caractéristiques estuariennes, zones de mélange des eaux douces et salées .

- la zone centrale qui est une zone de mélange des eaux estuariennes et océaniques.

Les échanges entre ces zones semblent assez limités.

La zone Nord est sous l'influence d'apports anthropogéniques importants d'origine urbaine, industrielle et agricole (S.A.U.M.,1977, Marchand et coll.,1983). Les activités du port de Brest se traduisent également par des rejets spécifiques (Charlou et Martin,1976).

Cette variété des apports et des activités font de la rade de Brest un site d'étude particulièrement propice à la mise en évidence des mécanismes qui influencent le comportement des éléments métalliques dans un système estuarien.

## 2. Localisation et périodicité des prélèvements

Les prélèvements ont été effectués dans dix stations réparties géographiquement dans la rade pour représenter les différents apports qui peuvent influencer le comportement géochimique des métaux et l'hydrologie du système (figure 1). La répartition des points d'échantillonnage correspond aux quatre secteurs suivants :

- le port : deux points (1 et 2)
- la rivière Elorn : trois points (3 à 5)
- le milieu de la rade : point de référence 6
- la rivière Aulne : quatre points (7 à 10).

Onze campagnes (notées C1 à C11) de périodicité deux à trois mois, ont été organisées de mars 1982 à mars 1984.

Pour compléter ces études deux campagnes notées C12 et C13 (respectivement ELO I et ELO II) ont été effectuées dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984; la position des dix stations considérées notées de A à J est précisée figure 2.

TABLEAU I

## - Calendrier des campagnes -

C1	mars 1982
C2	mai 1982
C3	juin-juillet 1982
C4	octobre 1982
C5	janvier 1983
C6	avril 1983
C7	juin 1983
C8	juillet 1983
C9	octobre 1983
C10	janvier 1984
C11	mars 1984
C12	mai 1984 (ELO I)
C13	juin 1984 (ELO II)

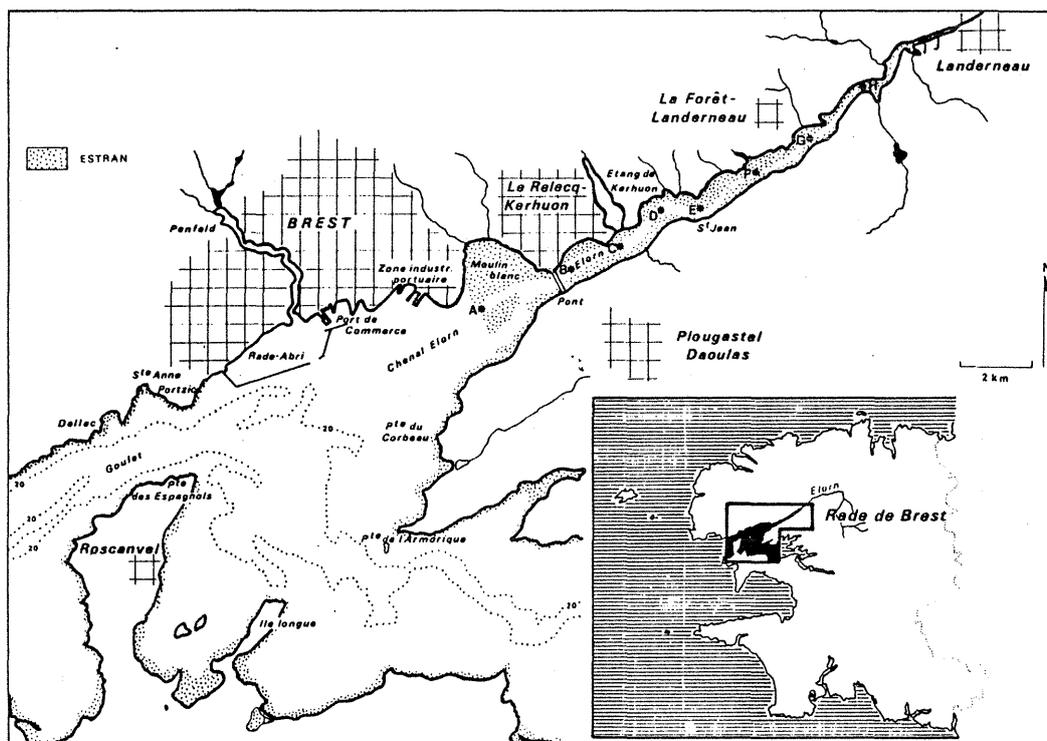


Figure 2 - Répartition des stations dans l'estuaire de l'ELorn

### 3. Conditions d'échantillonnage

=====

Les prélèvements ont été effectués à partir d'une vedette de l'IFREMER, la S<sup>te</sup> Anne du Portzic. Compte tenu de l'impossibilité d'accéder aux stations les plus en amont à basse mer, les échantillons ont été le plus souvent recueillis à pleine mer. En ce qui concerne les deux dernières campagnes (ELO I et ELO II), la remontée de l'estuaire a été réalisée en canot pneumatique de type Zodiac.

Dans les cas d'utilisation de la vedette, les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une pompe péristaltique DELASCO ce afin de pouvoir disposer de volumes importants (30 à 40 litres) permettant des analyses variées. Le corps de la pompe utilisée est en néoprène, les différents tuyaux étant en polyéthylène. Avant échantillonnage, le système est purgé durant cinq minutes; des analyses de carbone organique dissous (COD) ont confirmé le bien fondé de ce mode opératoire, une contamination éventuelle des échantillons par le corps de la pompe restant négligeable dans ces conditions.

Dans les cas d'utilisation du canot pneumatique, les prélèvements ont été effectués directement dans des flacons de nature adaptée à celle du paramètre suivi, en se plaçant contre le courant de manière à minimiser toute contamination éventuelle par le canot.

Tous les échantillons ont été prélevés entre 30 et 50 cm de la surface.

### 4. Mesures effectuées

=====

Les paramètres physicochimiques suivants ont été déterminés :

- salinité (S) exprimée en g pour 1000g (‰);
- pH;
- matière en suspension (MES) exprimée en mg par litre;
- carbone organique dissous (COD) exprimé en mg par litre;
- carbone organique particulaire (COP) exprimé en mg pour 100 mg (%) ou en mg par litre;
- substances humiques dissoutes\* (SHD) exprimées en mg par litre;
- substances humiques particulaires\* (SHP) exprimées en mg par litre;
- métaux (cuivre, fer, manganèse et zinc) dissous (MeD) exprimés en microgrammes par litre;
- métaux (cuivre, fer, manganèse et zinc) particulaires (MeP) exprimés en microgrammes par gramme ou en microgrammes par litre.

- métaux (cuivre et fer) associés à la matière organique dissoute\* (MeDO) exprimés en microgrammes ou nanogrammes par litre.

Certains de ces paramètres \* n'ont été déterminés que dans quelques campagnes. L'ensemble des mesures effectuées est présenté en annexe.

Les modes opératoires analytiques utilisés sont décrits dans la partie méthodologique.

## RESULTATS ET DISCUSSION

\*\*\*\*\*

L'interprétation des travaux effectués est présentée de la façon suivante. Une première approche des caractéristiques physicochimiques spatiotemporelles du système étudié est proposée en considérant les paramètres globaux salinité, pH et matière en suspension.

Ensuite sont exposés les résultats relatifs à la matière organique sous ses différentes formes et dans une dernière partie est examiné le comportement des métaux. Dans ce rapport, ne sont présentés que les résultats concernant le cuivre, le cas des autres métaux étudiés (fer, manganèse et zinc) étant considéré dans l'ouvrage d'ensemble que constitue la thèse de doctorat de M. EL SAYED.

### 1. Paramètres globaux : salinité, MES et pH

Les figures 3 et 4 présentent l'évolution de la salinité, des MES et du pH aux différentes stations lors des onze campagnes effectuées sur l'ensemble du site.

Il apparaît que la matière en suspension est principalement apportée par les deux rivières, le maximum de MES étant toujours observé aux stations les plus en amont dans l'Elorn (st. 5) et dans l'Aulne (st. 10).

Il apparaît également que les variations de la MES sont liées à celles de la salinité; aussi bien dans la partie Nord de la rade (fig.5a) que dans la partie Sud (fig.5b), la MES diminue lorsque la salinité augmente. Dans l'estuaire de l'Aulne, pour des salinités inférieures à 20‰, apparaissent des fluctuations importantes en MES reflet des variations du régime hydraulique de la rivière. L'examen des profils montre également qu'en hiver les rivières apportent plus de MES qu'en été; pendant la période de bloom la charge en matière en suspension est également importante mais la nature de la MES est alors différente, la teneur en COP étant exceptionnellement élevée.

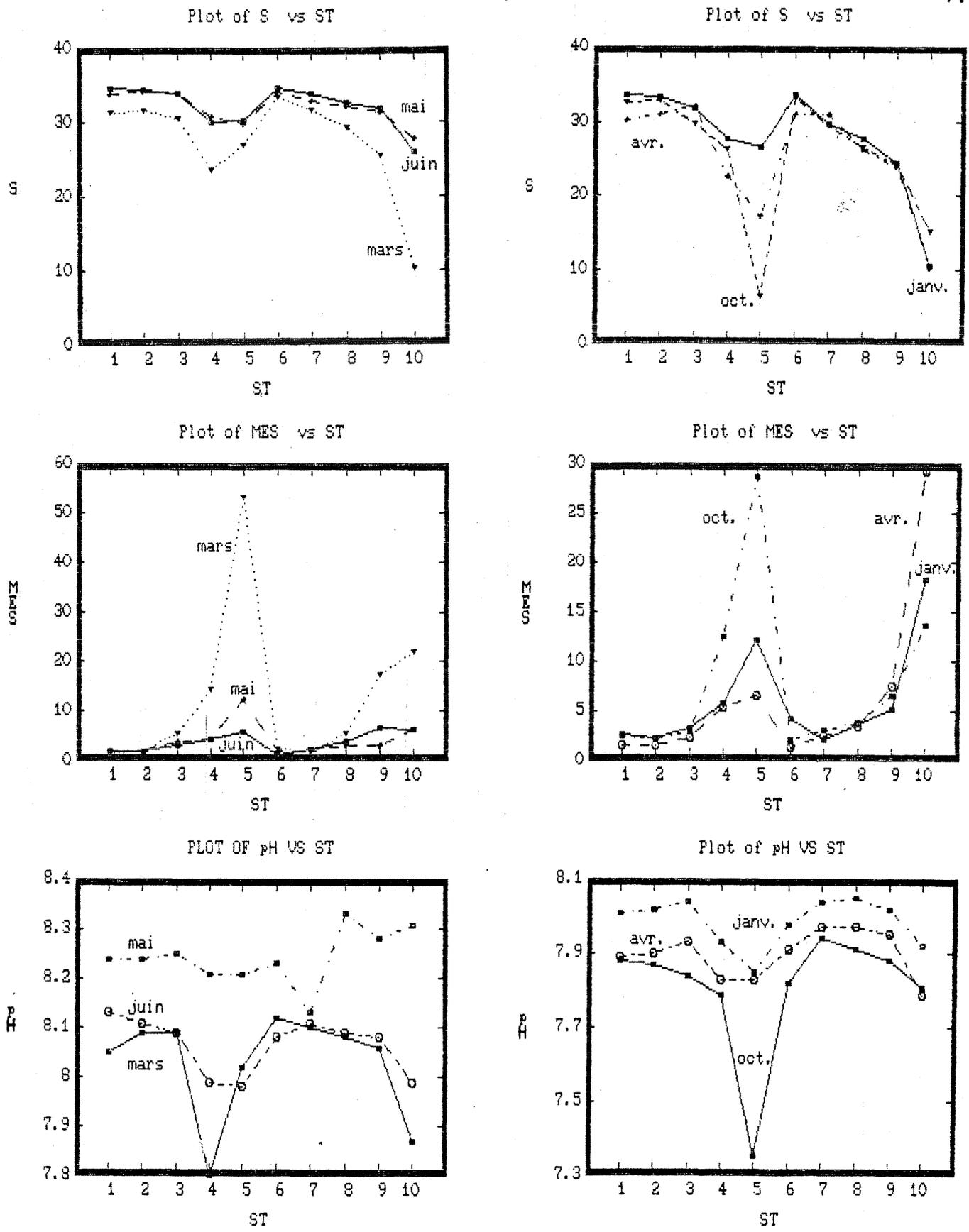


Figure 3 - Evolution saisonnière de la salinité, de la MES et du pH aux différentes stations de mars 1982 à avril 1983 (C1 à C6)

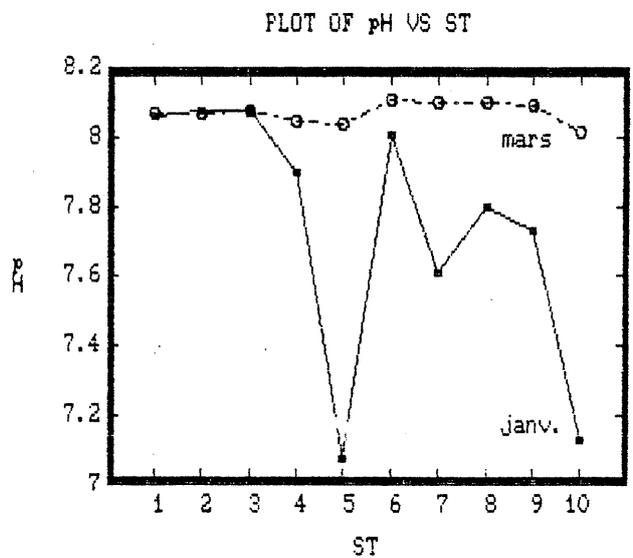
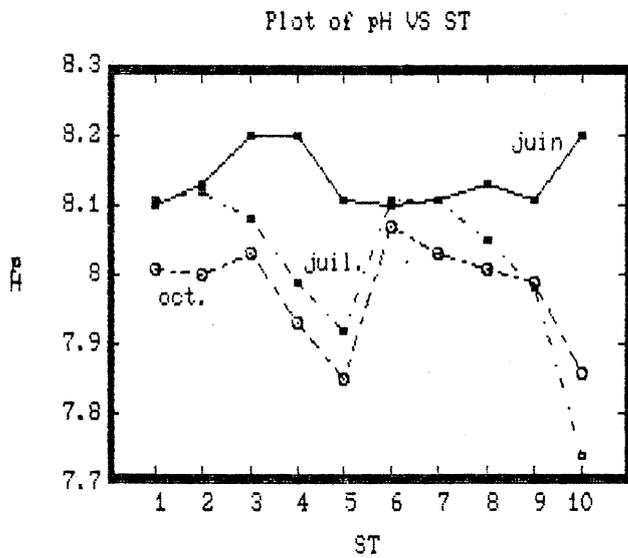
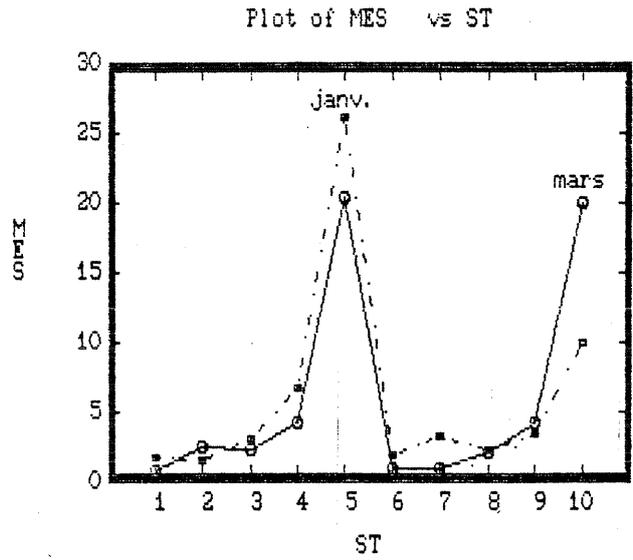
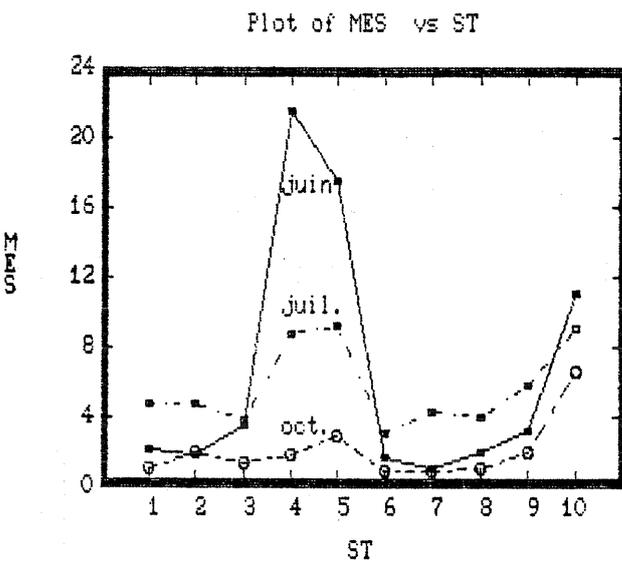
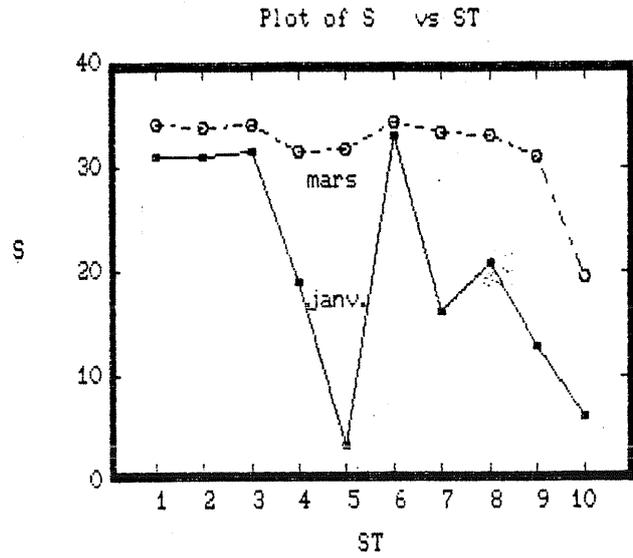
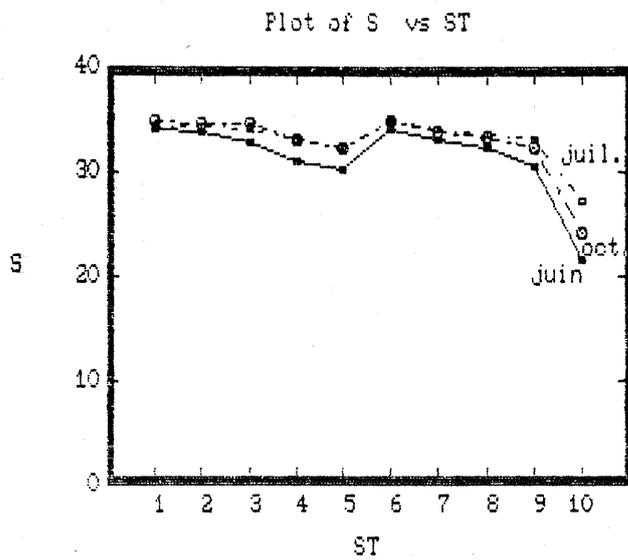


Figure 4 - Evolution saisonnière de la salinité, de la MES et du pH aux différentes stations de juin 1983 à mars 1984 (C7 à C11)

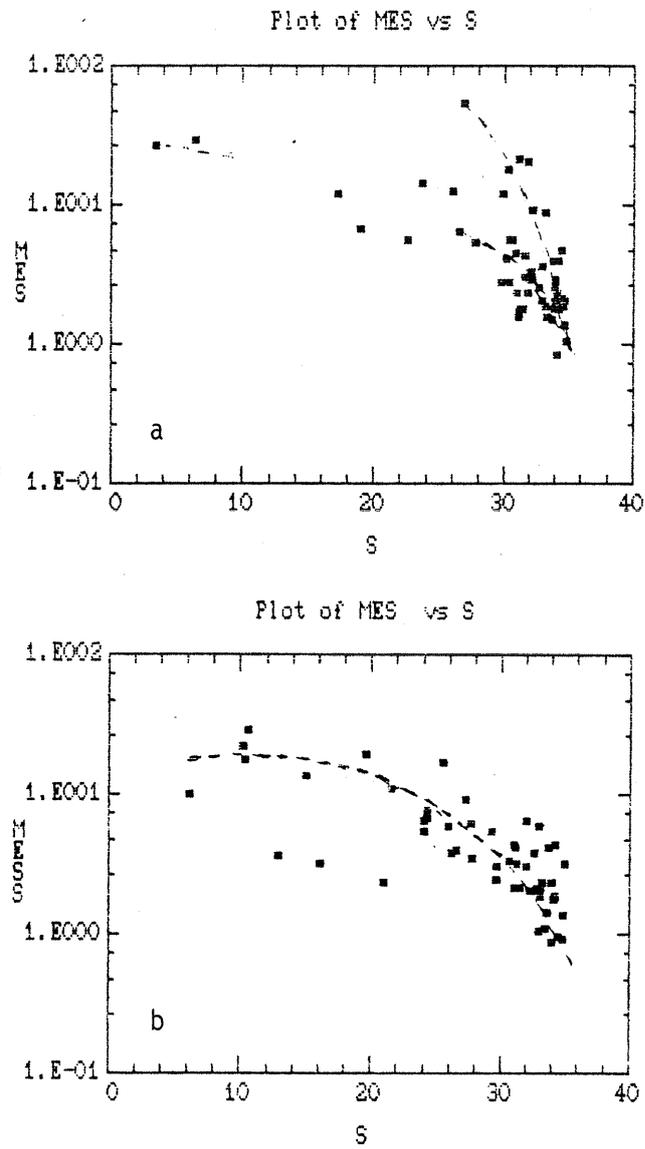


Figure 5 - Variations de la MES en fonction de la salinité  
a - dans l'ensemble de la rade (C1 à C11)  
b - dans l'estuaire de l'Elorn (C12 à C13)

Les estuaires macrotidaux sont caractérisés par une zone de diminution de la vitesse de transport de la charge en suspension favorisant l'accumulation de celle-ci au sein de l'estuaire surtout dans la partie de très faible salinité. Cette zone d'accumulation turbide n'est pas fixe, elle se déplace d'amont en aval et inversement sous l'influence du débit fluvial et de la marée. Ce phénomène est observé dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 où la MES a atteint des valeurs très élevées (90 à 120 mg l<sup>-1</sup>); on peut remarquer également le déplacement de la zone turbide qui se situe en mai à la station H et en juin à la station J (fig.6a). En mars 1982 (C1) où le débit était élevé, la zone turbide a atteint la station 5 où la MES était supérieure à 50 mg l<sup>-1</sup>.

Dans la partie marine de la rade, la MES est faible toute l'année (de 1 à 4 mg l<sup>-1</sup>); les valeurs les plus élevées étant observées en été.

Les profils du pH (fig.3,4 et 6) montrent une progression de celui-ci d'amont en aval dans les deux estuaires. Les valeurs observées sont comprises entre 7 et 8,25, les valeurs les plus basses étant associées aux salinités les plus faibles.

L'évolution du pH en fonction de la salinité (fig.7) montre une relation entre ces deux paramètres. Il est intéressant de remarquer la singularité observée à partir d'une salinité voisine de 10 où le pH diminue brutalement de 0,8 unité, ce phénomène étant souvent accompagné d'une augmentation importante en MES.

Les profils du pH (fig.6b) et les relations pH-salinité (fig.7b) obtenus dans l'estuaire de l'Elorn confirment les observations précédentes. On peut noter l'influence importante de certains rejets industriels (rejets d'une usine de traitement d'algues) sur le pH. En juin 1984 (fig.6b), nous avons constaté une chute spectaculaire du pH d'environ une unité dans la partie amont de l'estuaire (stations H à J) chute provoquée par l'effluent très acide de l'usine (pH 2). Cette zone est également celle du bouchon vaseux où l'activité bactérienne organotrophe est très intense en raison de l'abondance de supports, où donc la forte dégradation du carbone organique conduit à une diminution du pH. On peut en effet remarquer qu'en mai 1984, le pH augmente juste en amont du bouchon vaseux ainsi que le COP.

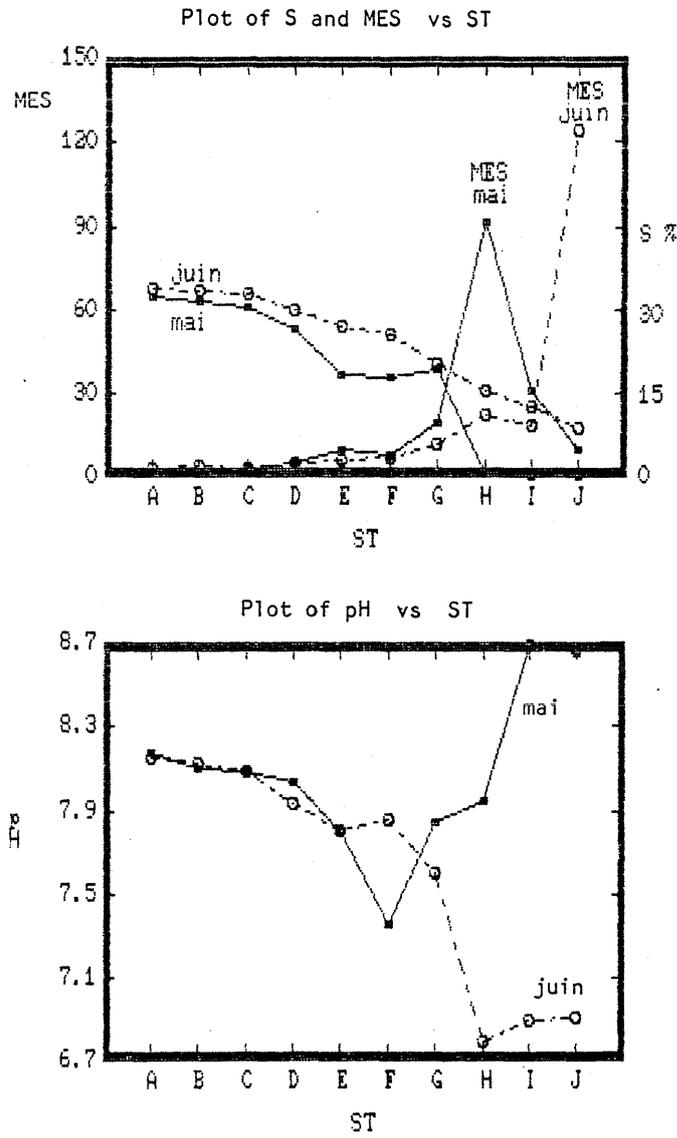


Figure 6 - Evolution de la salinité, de la matière en suspension et du pH dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 (C12 et C13)

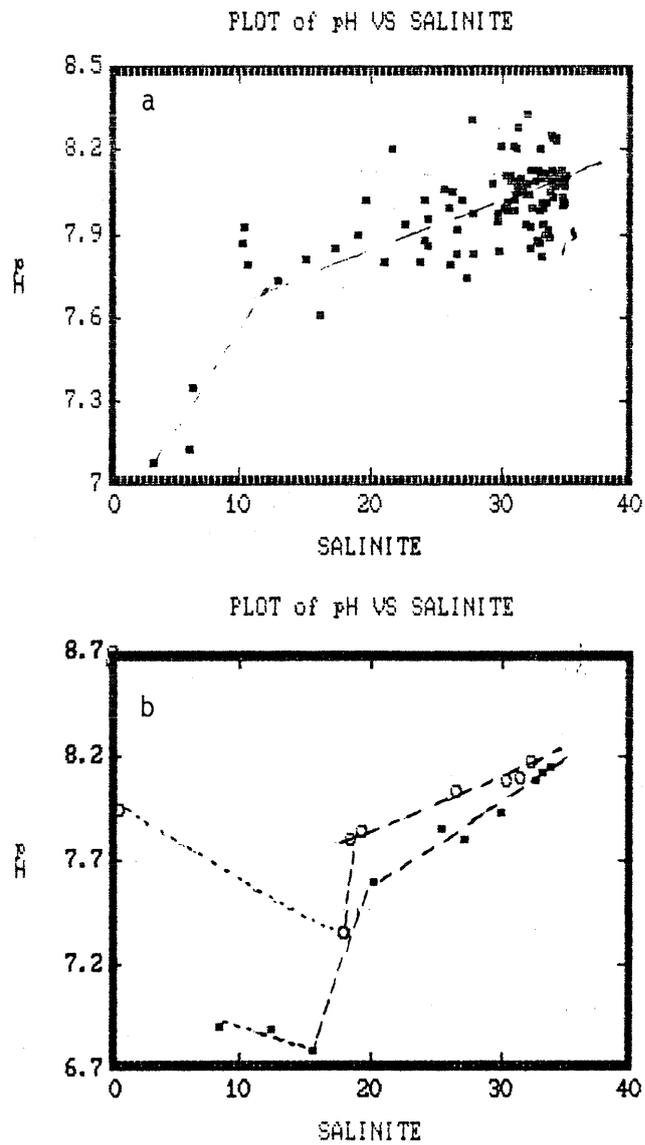


Figure 7 - Variations du pH en fonction de la salinité  
a - dans l'ensemble de la rade (C1 à C11)  
b - dans l'estuaire de l'Elorn (C12 à C13)

## 2. La matière organique : ses différentes formes

### Le carbone organique dissous (COD)

#### *Distribution du COD*

La figure 8 montre la distribution de la salinité et du COD dans les eaux de la rade de Brest en octobre 1982 (C4) et en janvier 1983 (C5). Il apparaît clairement que la concentration du COD diminue d'amont en aval à l'inverse de la salinité. En octobre, elle varie entre 1,38 mg/l dans les eaux les plus marines (st.6, S > 33‰) et 5,17 mg/l dans les eaux estuariennes (St. 6, 4‰) à la st.5 dans l'estuaire de l'Elorn. En janvier, les concentrations sont généralement plus basses; elles varient entre 0,99 mg/l à la st.6 (S 31‰) et 2,46 mg/l à la st.10 (S 10,3‰) dans l'estuaire de l'Aulne.

Cette distribution est typique pour l'automne et l'hiver. En été et au printemps, la distribution du COD garde la même configuration. Le niveau de concentration estivale est voisin de celui de l'automne tandis qu'au printemps les concentrations sont aussi faibles que celles observées en hiver (cf. annexe expérimentale).

#### *Relation avec la salinité*

La figure 8 permet de constater que les paramètres COD, salinité évoluent parallèlement mais à l'inverse l'un de l'autre. La distribution du COD dans l'eau de la rade de Brest est donc dominée par le processus de mélange entre les eaux fluviales riches en COD et l'eau marine plus pauvre.

Ce résultat apparaît très nettement en examinant la fig.9 qui présente les régressions linéaires COD-salinité pour chacune des campagnes. Il convient de remarquer que nos mesures ne correspondent pas à une couverture complète de la gamme de salinité (zéro à 35‰) notamment en été ce qui va malheureusement nous obliger à faire quelques hypothèses pour interpréter nos observations.

Au vu de l'ensemble des résultats (fig.9), les remarques générales suivantes peuvent être formulées :

1. Dans la gamme de salinité observée, le comportement du COD dans les estuaires de l'Elorn et l'Aulne semble conservatif. L'évolution du COD suit parfaitement la droite théorique de dilution.

2. Les concentrations mesurées dans l'estuaire de l'Elorn et de l'Aulne se situent sur la même droite dans le diagramme COD-salinité sauf en été où l'on observe la séparation des deux estuaires.

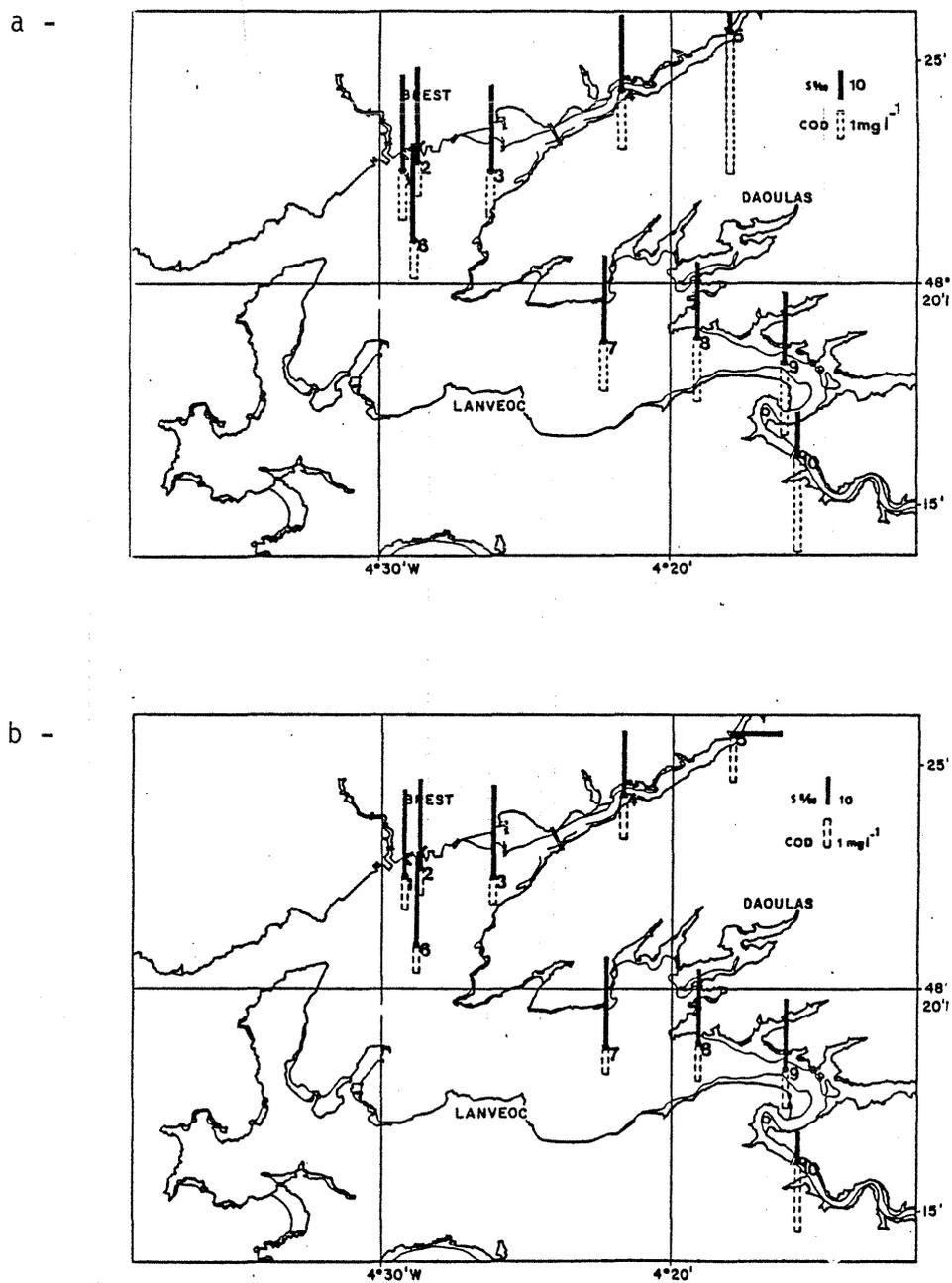


Figure 8 - Distribution de la salinité et du COD dans la rade de Brest

a - en octobre 1982 (C4)

b - en janvier 1983 (C5)

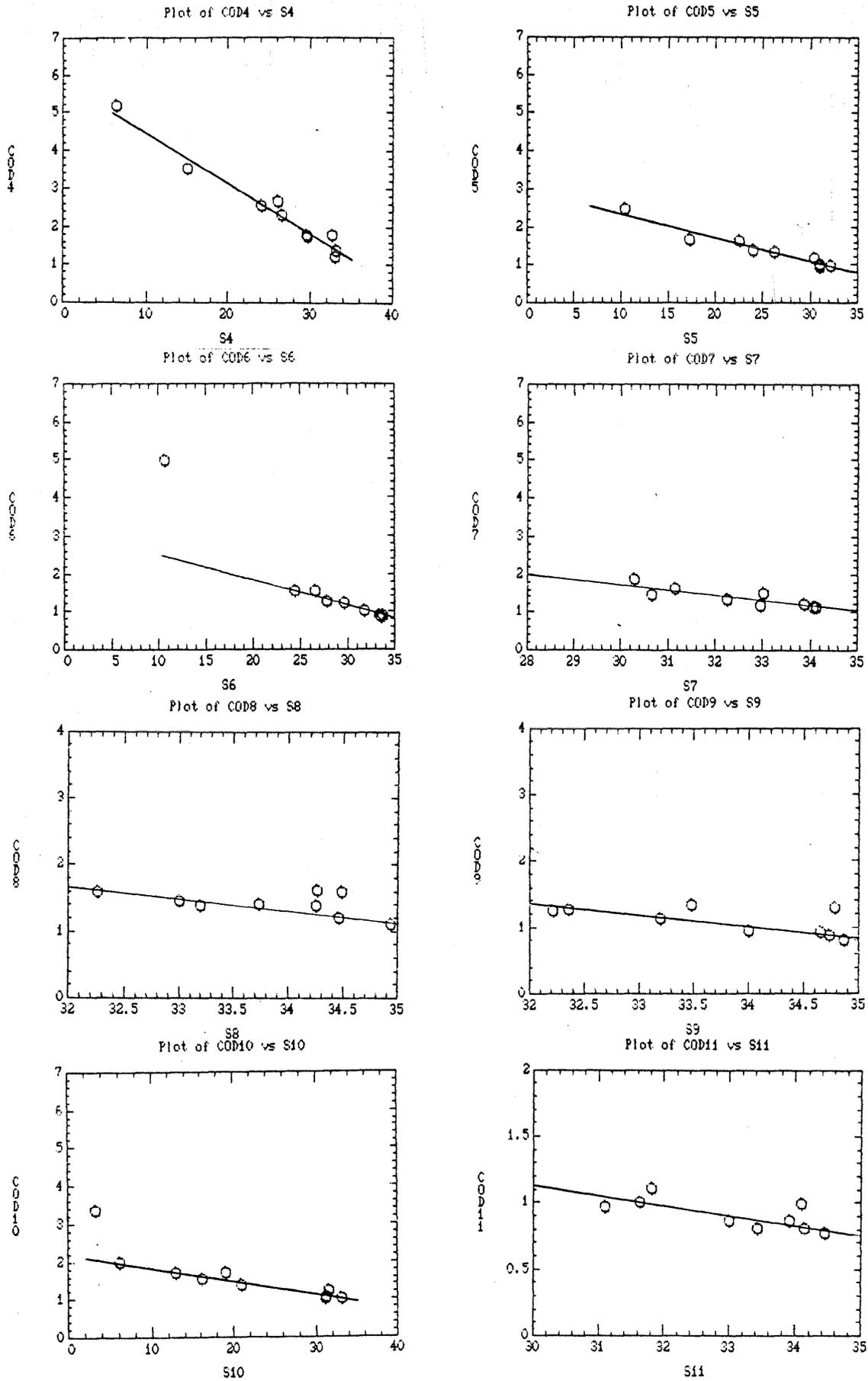


Figure 9 - Corrélation entre le COD et la salinité pour les différentes campagnes effectuées dans la rade de Brest d'octobre 1982 à mars 1984 (C4 à C11)

3. L'extrapolation de la droite de dilution jusqu'à salinité zéro permet de constater que la concentration théorique dans l'eau douce des deux rivières est faible (2-3 mg/l) en hiver et au printemps, forte (5-6 mg/l) en été et en automne.

4. La station la plus marine (st.6) reflète, excepté en octobre 1983 (C9), les variations théoriques en eau douce. Les concentrations sont élevées en été et faibles en hiver. Il faut noter que si l'on extrapole les concentrations mesurées en hiver jusqu'à salinité 35‰ on trouve une concentration de l'ordre de 0,7 à 0,8 mg/l. Cette valeur reste supérieure à la concentration du COD océanique (Williams, 1975; Mackinnon, 1981).

5. Les concentrations mesurées et calculées sont en accord avec celles généralement trouvées dans les eaux fluviabiles et estuariennes.

#### *Variations saisonnières du COD*

Comme nous l'avons vu précédemment, la distribution du COD dépend entièrement de la salinité. Etant donné que nos prélèvements correspondent à différentes gammes de salinité, nous avons utilisé la pente de la régression linéaire COD/salinité (rapport COD/salinité) pour étudier les variations saisonnières du COD.

L'examen des valeurs du rapport COD/salinité (Tableau II) fait apparaître très nettement l'existence de variations périodiques de -0,04 à -0,18. Sur l'ensemble de la période d'étude, les valeurs sont élevées en été et en automne (juin, juillet et octobre) et varient entre 0,10 et 0,18; par contre, elles sont plus faibles (0,04-0,08) en hiver et au printemps.

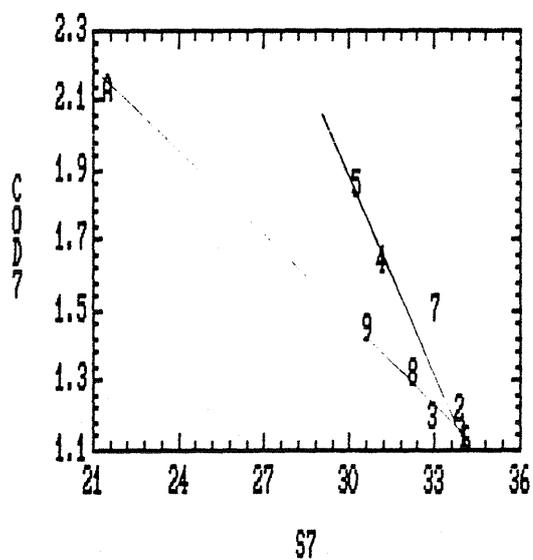
En été, le débit fluvial est au minimum et par conséquent les apports fluviaux sont aussi très faibles. L'augmentation de la concentration du COD est donc due à un apport autochtone (production in situ) et/ou un apport anthropique. En juin 1983, (C7) où le rapport COD/salinité est très fort et où l'on observe une nette séparation entre les deux estuaires (fig.10), a eu lieu une forte poussée phytoplanctonique (marée rouge) qui a couvert une grande partie de la rade notamment le secteur nord. Les résultats concernant le carbone organique particulaire (voir COP) nous permettent d'apprécier l'importance de ce bloom; à la station 4, nous avons enregistré la concentration la plus élevée pendant toute la période d'étude (COP 34,5% et 7,4 mg/l). Le niveau de concentration du COD dans l'estuaire de l'Aulne est inférieur à celui mesuré dans l'estuaire de l'Elorn, le même phénomène étant observé pour le COP. Le bassin versant de l'Aulne est peu urbanisé; de ce fait la rivière reçoit très peu d'effluents capables de modifier la concentration du COD. Il est donc certain que l'augmentation observée à cette époque dans les deux estuaires est le résultat du développement

Tableau II - Pente de la régression linéaire COD/salinité

---

Campagne	Nombre de points utilisés	Pente
C4	10	- 0,135
C5	10	- 0,063
C6	9	- 0,076
C7 Nord	4	- 0,078
C7 Sud	4	- 0,183
C8 Nord	4	- 0,097
C8 Sud	4	- 0,176
C9	8	- 0,106
C10	9	- 0,035
C11	10	- 0,04

Plot of COD7 vs S7



Plot of COD8 vs S8

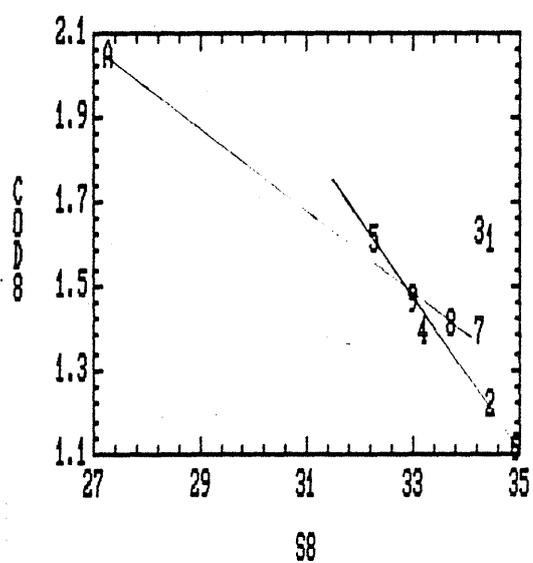


Figure 10 - Corrélation entre le COD et la salinité en juin 1983 (C7) et en juillet 1983 (C8) dans la rade de Brest

phytoplanctonique dans le milieu. Le phytoplancton introduit la matière organique dissoute dans le milieu soit par excrétion directe soit par lyse des cellules vivantes et/ou décomposition des cellules mortes. Cadée (1982) a en effet estimé que la production nette annuelle du COD (production moins décomposition) représente 40% de la production primaire phytoplanctonique.

La linéarité de la relation COD-salinité suggère que la situation que nous venons de décrire n'est pas limitée à la gamme de salinité observée mais qu'elle concerne toute la partie estuarienne. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de Senior (1986) qui a observé dans l'estuaire de l'Elorn, y compris dans la zone fluviale une nette augmentation du COD associée et bien corrélée à une augmentation de la chlorophylle pendant la période estivale.

Plusieurs rejets urbains et industriels sont déversés dans l'estuaire de l'Elorn (SAUM rade de Brest 1977). Pour étudier l'influence de ces apports sur le niveau et la distribution de la concentration du COD, nous avons réalisé deux campagnes de mesures dans l'estuaire jusqu'à la ville de Landerneau en mai et en juin 1984 (C12 et C13).

Les résultats sont présentés sur la figure 11. On constate que le COD est conservatif sur toute la gamme de salinité. Les effluents urbains (st.J) et industriels (st.I) n'ont aucune influence significative sur le niveau général et la distribution du COD.

Il faut observer qu'en mai 1984 (C12) la concentration du COD à salinité zéro reste faible (2,5 mg/l). Elle correspond à celles obtenues par extrapolation en hiver et au printemps (fig.9) (C5,C6,C10,C11). En juin 1984 (C13), à salinité zéro la concentration augmente sensiblement (4 mg/l). Cette valeur est inférieure à celle mesurée en juin 1983 (C7) mais les résultats en COP traduisent une baisse relative de la production primaire.

En automne (octobre 1982 et 1983, C4 et C9), le rapport COD/salinité reste élevé et proche de celui observé en été. A cette période de l'année, l'activité biologique avait nettement diminué (10% du COP aux st.4 et 5). Le temps de séjour dans les deux estuaires est relativement court notamment dans l'Elorn (2 à 4 j). Ce n'est donc pas une empreinte de l'activité biologique estivale que l'on observe. Le mois d'octobre correspond au début de la saison de pluie où le sol du bassin versant est très enrichi en matière organique fraîche produite par la végétation terrestre. Cette matière est composée pour une large part de molécules organiques solubles faciles à arracher du sol. Dans son étude sur les substances humiques (SH) dans la rade de Brest, Ilahude (1984) a montré que celles-ci sont principalement constituées d'acides fulviques d'une grande solubilité et qu'elles représentent environ 70 à 80% de la matière organique

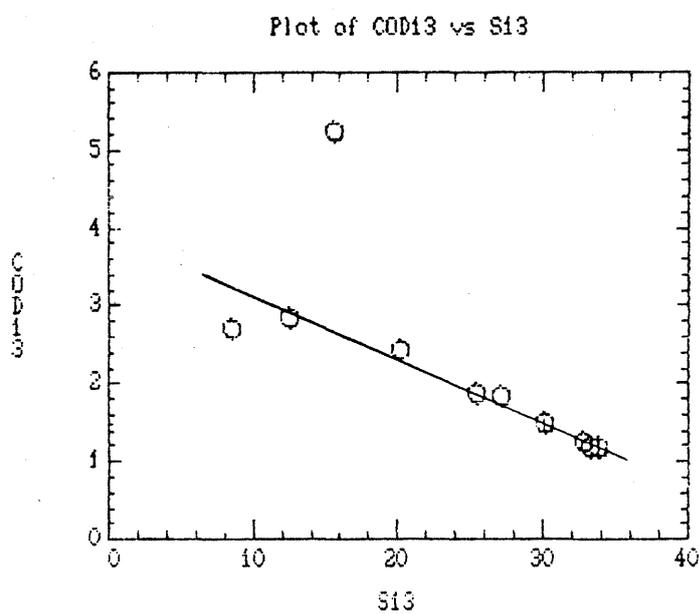
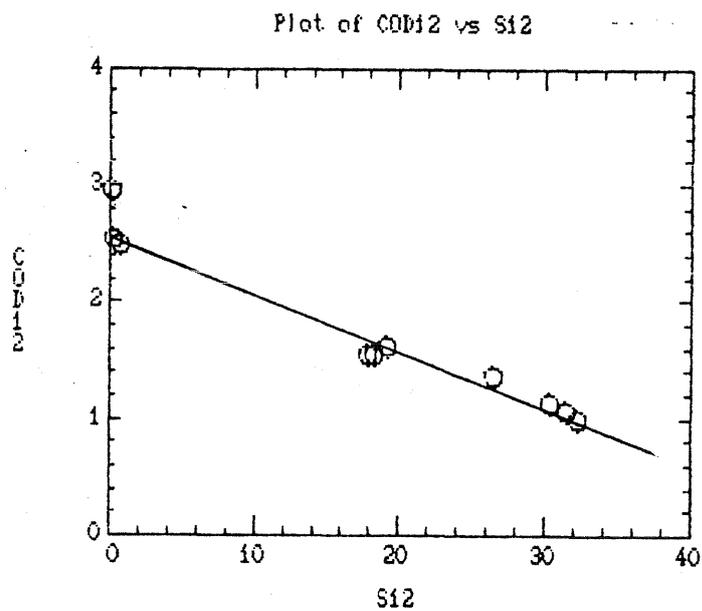


Figure 11 - Corrélation entre le COD et la salinité dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 (C12 et C13)

dissoute notamment dans l'estuaire de l'Elorn. C'est donc cet apport fluvial exceptionnel qui maintient la concentration du COD à un niveau élevé.

En hiver et au printemps, le rapport COD/salinité est au plus bas niveau (0,04 - 0,08). Les concentrations obtenues par extrapolation à salinité zéro sont faibles (2-3 mg/l) et du même ordre de grandeur que celles mesurées par Aminot et coll.(1984) et Senior (1986) dans l'Elorn.

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement qu'en hiver le comportement du COD est parfaitement conservatif et qu'aucun apport anthropique ne peut modifier significativement sa distribution dans la zone estuarienne.

#### *Devenir du COD*

La bonne corrélation entre le COD et la salinité observée pendant deux ans d'étude prouve que le COD est entièrement conservé pendant son séjour dans la rade et que les mécanismes de dégradation chimique et bactérienne ainsi que l'adsorption sur le matériel en suspension ont une influence négligeable. Cette conservativité est sans doute le résultat d'un temps de séjour très court dans les estuaires et/ou d'une cinétique de dégradation très lente.

La dégradation bactérienne de la matière organique dissoute ne concerne qu'une faible part de celle-ci composée de molécules de faible poids moléculaire tel que les sucres, les acides aminés et les acides gras à courtes chaînes (Billen et coll.1980; Wolter, 1982).

Senior (1986) a trouvé que, dans l'estuaire de l'Elorn, les carbohydrates totaux représentent en moyenne respectivement 13, 6 et 9% du COD dans les eaux fluviales et estuariennes. Le pourcentage particulièrement élevé en été (41-57%) est attribué à une augmentation de la production primaire comme nous l'avons vu plus haut.

Mantoura et Woodward (1983) observent dans l'estuaire de la Severn une persistance saisonnière du COD d'origine biologique et en concluent que le COD est composé des résidus biopolymériques provenant de cellules phytoplanctoniques en voie de dégradation. Ces produits biopolymériques se dégradent lentement (durée de demi vie 10-100 j). Cadée (1982) signale qu'une grande partie de la production primaire n'est pas consommée par les organismes hétérotrophes et est convertie en COD.

Le comportement conservatif que nous observons en été (fig. 10) est en effet la preuve que la matière organique est composée de molécules faiblement dégradables provenant de la lyse et de la décomposition des cellules planctoniques et non des produits d'excrétion rapidement consommés par les bactéries.

Il faut souligner que le rapport COD/salinité (Tableau II) atteint sa valeur maximum un mois après le bloom et non pas pendant le bloom ce qui confirme notre hypothèse.

### Le carbone organique particulaire (COP)

Dans le système estuarien, le COP comme le COD peut avoir plusieurs origines naturelles et anthropiques. Le COP peut être de nature détritique et correspondre à des débris organiques ou à des substances organiques liées aux particules minérales arrachées du sol. Il peut être un produit de la production primaire in situ dans les différentes zones de la structure estuarienne.

Ces origines variées se traduisent par des variations spatio-temporelles importantes et influencent les relations entre le COP et les autres paramètres du milieu.

#### *Distribution générale*

Pour des raisons de commodité et de réalité de terrain la zone d'étude a été divisée en deux secteurs : le secteur nord comprenant l'estuaire de l'Elorn et la zone portuaire (st. 1-5) et le secteur sud correspondant à l'estuaire de l'Aulne (st.6-10).

La concentration du COP au sein de la matière en suspension (MES) montre une très grande variabilité. On observe des valeurs allant de 3, 4 à 34,5% dans le secteur nord et de 2,5 à 22,4 dans le secteur sud. En considérant la concentration dans l'eau, celle-ci varie entre 0,08 et 7,43 mg/l dans le secteur nord et entre 0,06 et 2,40 mg/l dans le secteur sud (cf. annexe expérimentale). On constate donc une différence entre les deux secteurs.

Il est clair que les valeurs observées sont étroitement liées à d'autres paramètres tels que la salinité et la matière en suspension et qu'elles subissent l'influence des cycles saisonniers qui régulent la production primaire.

#### *Relation avec la salinité*

L'évolution du COP en fonction de la salinité dans les deux secteurs de la rade toutes campagnes confondues est présentée dans la figure 12. Il n'y a pas de corrélation nette entre les deux paramètres mais l'on constate que, à partir d'environ 25‰ de salinité, le COP augmente rapidement avec la salinité et qu'en-dessous de cette limite arbitraire les variations de la salinité ont une faible influence sur l'évolution du COP. Dans la gamme de salinité allant

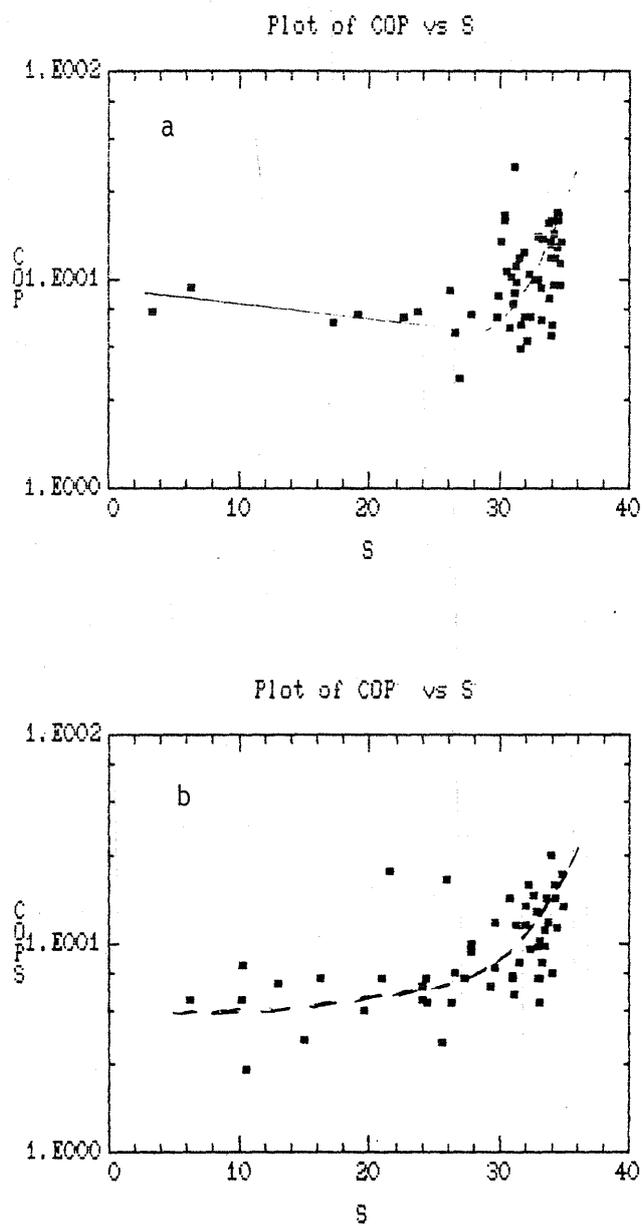


Figure 12 - Variations du carbone organique particulaire COP en fonction de la salinité au cours de l'ensemble des campagnes

a - secteur Nord de la rade

b - secteur Sud de la rade

de zéro à environ 25‰ on observe une deuxième différence entre les deux secteurs. Dans le secteur nord, le COP augmente lorsque la salinité décroît tandis que dans le secteur sud la diminution de la salinité entraîne celle du COP.

Dans la gamme de salinité inférieure à 25‰ le matériel en suspension d'origine détritique est dominant, d'autant plus que les prélèvements qui représentent cette gamme de salinité ont été obtenus exclusivement en hiver et au début du printemps où la production primaire est presque nulle et le débit fluvial très élevé. Il est donc fort probable que le niveau du COP dans cette gamme de salinité représente les apports d'origine détritique.

L'examen de la figure 12 permet également de constater qu'en dessous de 25‰ en salinité, le niveau moyen du COP dans le secteur nord est plus élevé que dans le secteur sud ( $7,3 \pm 1,2\%$  et  $5,1 \pm 1,8\%$ ) respectivement. Le fait que le niveau moyen du COP est élevé dans le secteur nord et qu'il évolue à l'inverse de la salinité peut avoir deux explications : - la production primaire du bassin versant est élevée et le sol est riche (le calcul de la production primaire du bassin versant à partir du flux du COD est en accord avec cette possibilité) - l'existence d'un apport anthropique dans la partie amont de l'estuaire de l'Elorn.

Cette relation négative avec la salinité est aussi observée en mai et juin 1984 dans l'estuaire de l'Elorn (fig. 13). En mai (C12), le COP varie très peu (7-12%); par contre, en juin, l'influence de la salinité est très marquée et le COP varie entre 7 et 21%. Pour des salinités supérieures à 25‰ on n'observe pas la remontée du COP ce qui est en accord avec une progression dans le temps de l'activité biologique dans l'estuaire d'amont en aval.

Dans le secteur sud, à faible salinité (fig.12), le COP est très dispersé. Cela est le résultat de la relation étroite entre le COP et la matière en suspension (voir COP-MES). La relation matière en suspension-salinité (fig.5) est elle aussi dispersée dans le même secteur.

#### *Relation avec la matière en suspension (MES) et ses variations saisonnières*

Sur la figure 14 est représentée l'évolution du COP en fonction de la MES dans les deux secteurs pour l'ensemble des campagnes. La relation est très mal définie mais elle révèle quelques tendances. A faible charge de MES, le COP évolue inversement de celle-ci dans les deux secteurs. L'augmentation de la charge en suspension n'influe pas sur l'allure de la relation dans le secteur sud qui, par contre, est totalement inversée dans le secteur nord.

Dans le milieu fluvial, une bonne corrélation négative est souvent observée entre le COP et la MES (Meybeck, 1981, 1982; Cadée, 1982; Milliman et coll., 1984). Cependant Cauwet (1985) a fait remarquer l'absence d'une telle relation dans le cas de la Loire (France).

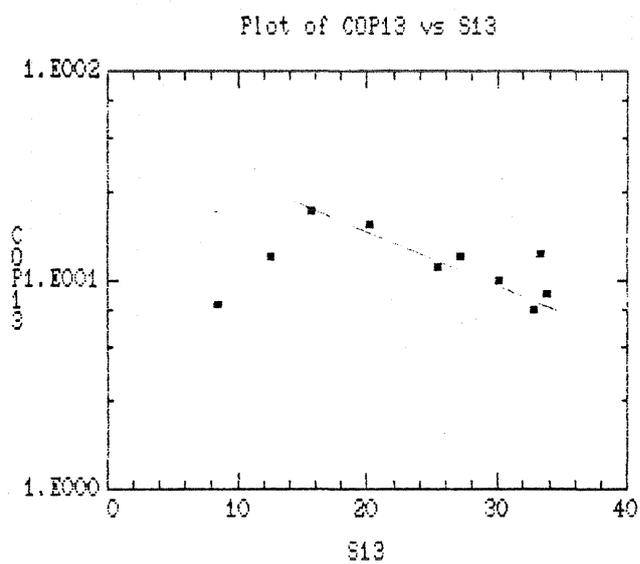
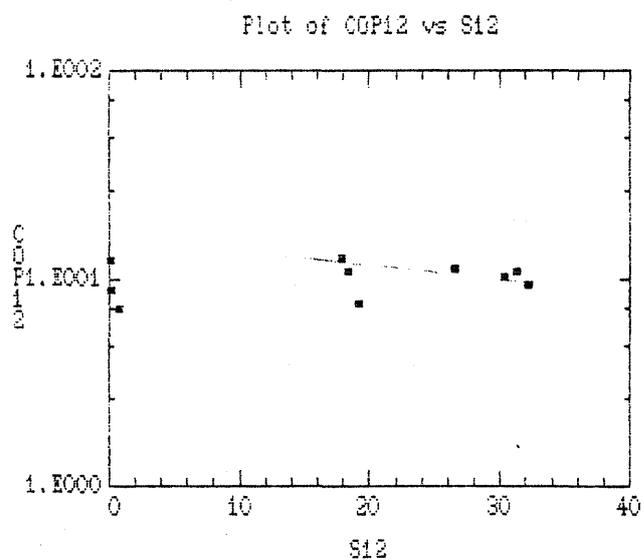


Figure 13 - Variations du carbone organique particulaire COP en fonction de la salinité dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 (C12 et C13)

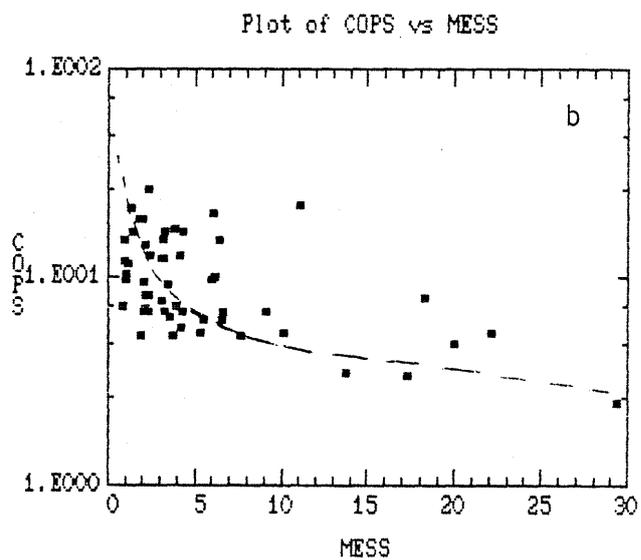
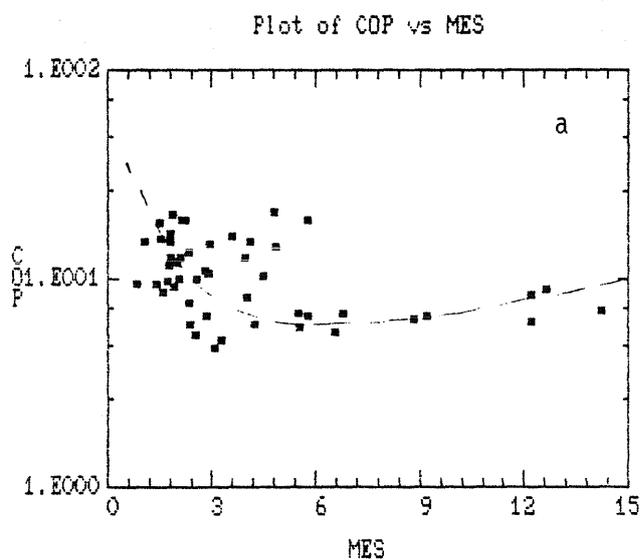


Figure 14 - Variations du carbone organique particulaire COP en fonction de la matière en suspension au cours de l'ensemble des campagnes

a - secteur Nord de la rade

b - secteur Sud de la rade

Il est bien évident que le cycle de la production primaire et ses variations saisonnières vont avoir une influence importante sur la relation entre le COP et la MES car il introduit un changement de nature de la MES et de son contenu en matière organique. Il est donc préférable d'examiner l'évolution du COP en fonction de la MES à différentes périodes de l'année. Nous avons mis en évidence trois types de relations qui sont observées de façon systématique :

- automne-hiver (fig.15) : la relation est différente selon l'estuaire. Dans l'estuaire de l'Aulne, la relation est négative et presque linéaire; par contre, dans l'estuaire de l'Elorn, le COP augmente avec la MES. Il faut observer que le niveau général du COP est faible notamment en janvier;

- printemps (fig.16) : le niveau moyen du COP est encore plus faible. On n'observe aucune différence entre les deux estuaires. La relation entre les deux paramètres est décroissante de type hyperbolique;

- période de bloom, juin 1983 (fig.17) : le COP est à son niveau le plus élevé mais ne présente aucune relation précise avec la MES; il augmente seulement de manière aléatoire lorsque la MES augmente. Cette relation mal définie est due à la distribution hétérogène de la biomasse algale qui devient très importante à cette époque. Dans deux stations voisines (4 et 5), le COP a alors des valeurs très différentes (21 et 34,5% respectivement).

En juillet 1983, un mois après le bloom, le COP diminue de façon spectaculaire notamment dans les stations les plus en amont. Aux stations 4,5 et 10 où nous avons enregistré les valeurs les plus élevées en juin, nous retrouvons les valeurs les plus faibles (7%); par contre, le COP reste élevé dans les stations les plus en aval. Nous avons ici la preuve d'une dégradation très rapide du COP produit in situ dans le milieu fluvial et estuarien. La relation entre le COP et la MES devient identique à celle observée au printemps (fig.17).

#### *Variations de la concentration du COP (mg/l)*

Les variations de la concentration du COP sont très importantes (de 0,1 à 7,4 mg/l). A la station la plus marine (st.6), les valeurs sont faibles comprises entre 0,1 et 0,5 mg/l. Dans l'estuaire de l'Aulne, à la station 10 la plus en amont, les concentrations varient entre 0,5 et 2,5 mg/l. Dans l'Elorn, aux stations 4 et 5, le COP évolue entre 0,3 et 7,4 mg/l. Les valeurs les plus élevées sont observées en période de bloom.

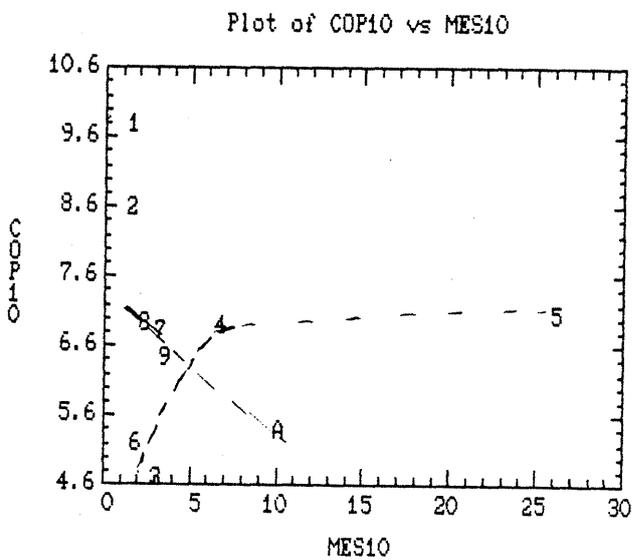
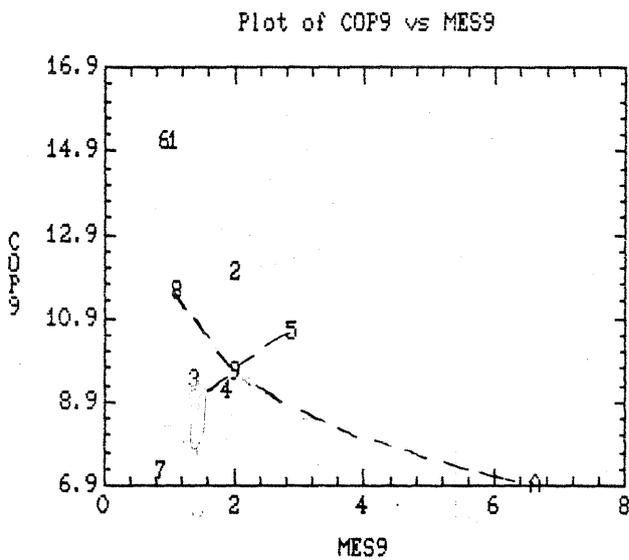
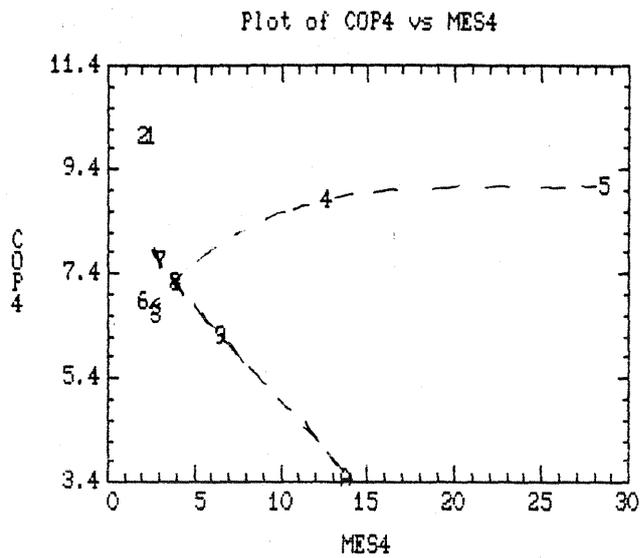


Figure 15 - Variations du COP en fonction de la MES en automne et hiver (octobre 1982, C4; octobre 1983, C9 et janvier 1984, C10).

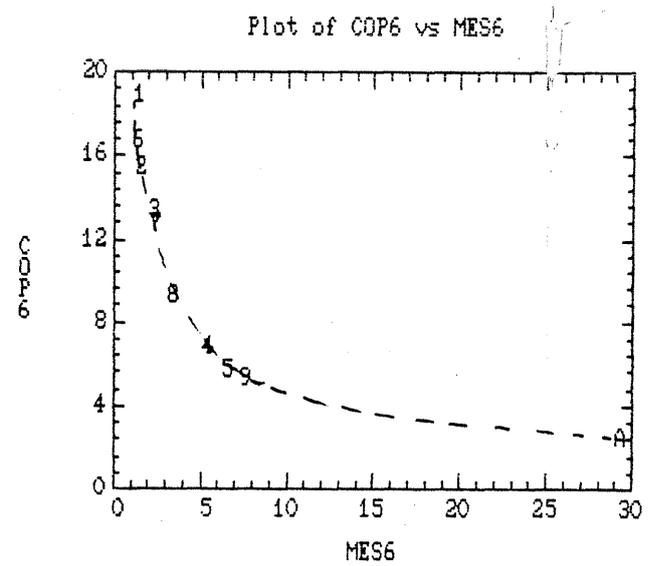
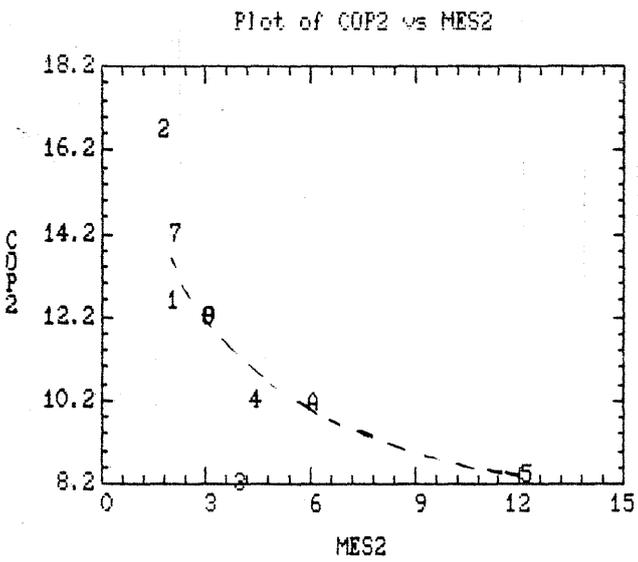
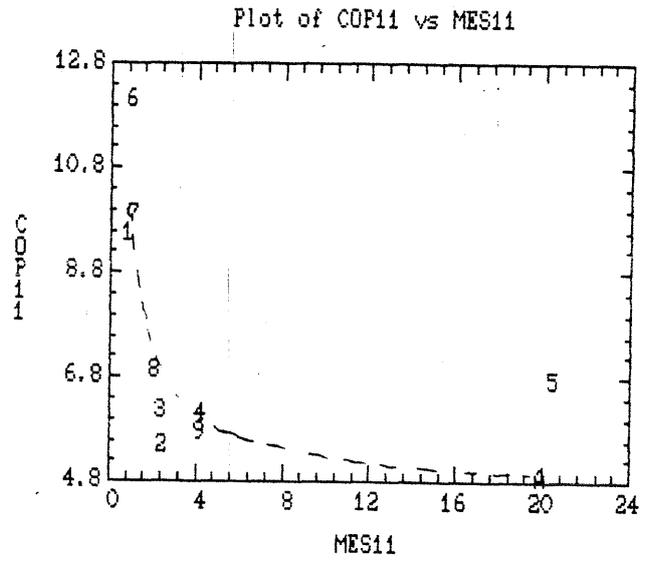
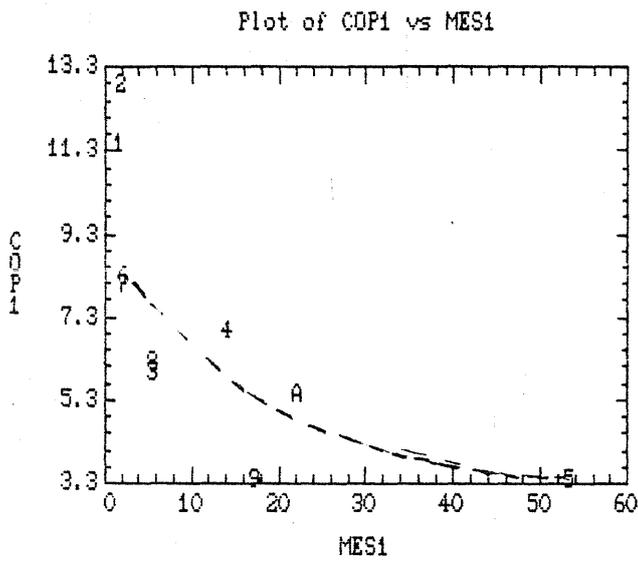


Figure 16 - Variations du COP en fonction de la MES au printemps (mars 1982, C1; mai 1982, C2; avril 1983, C6 et mars 1984, C11).

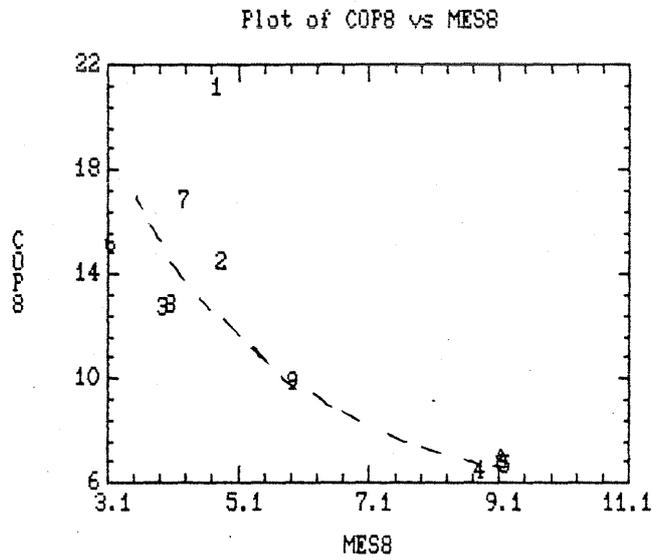
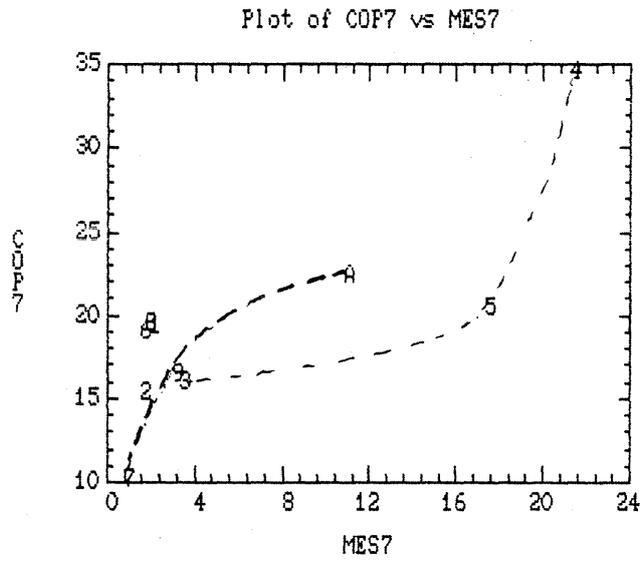


Figure 17 - Variations du COP en fonction de la MES en juin 1983 (C7) et juillet 1983 (C8)

Nous avons observé durant toute la période d'étude une très bonne corrélation linéaire entre la concentration du COP et la MES; dans tous les cas la droite de corrélation passe par l'origine. A une station donnée et pour les différentes campagnes de prélèvements, l'étude de la relation entre la concentration du COP et la MES permet d'évaluer l'homogénéité de la matière organique particulaire qui arrive à cette station. Un exemple est donné pour les stations 4 et 5 (fig.18). La parfaite relation linéaire observée pour les deux stations implique que la matière organique particulaire ne varie pas toute l'année sauf en juin et en octobre où nous observons un décalage de ces points par rapport à la droite. Ces anomalies confirment ce que nous avons observé auparavant à savoir l'enrichissement en automne et en été.

#### Importance des différentes formes de la matière organique

L'examen des valeurs du rapport COD/ carbone organique total (COT = COD + COP) montre que le COD est la composante principale de la matière organique véhiculée par l'eau de la rade. Dans le secteur nord, le COD représente en moyenne 75,6% du COT et varie entre 18 et 90% tandis que, dans le secteur sud, il représente en moyenne 81% et varie entre 46 et 94% du COT.

La figure 19 montre l'évolution saisonnière de la moyenne de ce rapport dans les deux secteurs. On peut en dégager trois observations :

1. Le niveau du rapport COD/COT est systématiquement plus élevé dans le secteur sud;
2. Quel que soit le secteur, le rapport le plus élevé est observé en octobre et le plus bas en juin et juillet;
3. Les valeurs du rapport sont proches dans les deux secteurs sauf en période de bloom marqué.

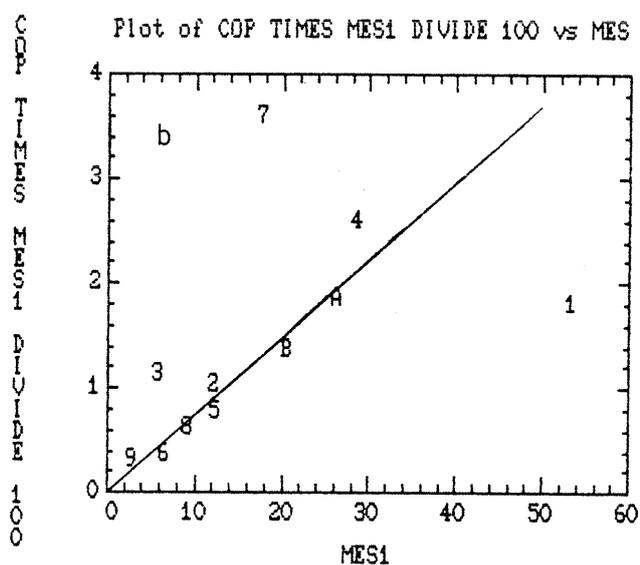
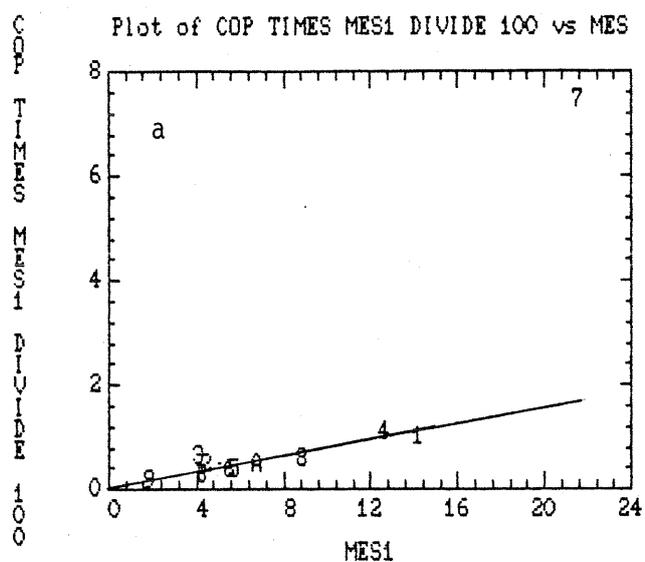


Figure 18 - Corrélation entre la concentration du carbone particulaire COP ( $\text{mg l}^{-1}$ ) et celle de la matière en suspension MES aux stations 4 (courbe a) et 5 (courbe b)

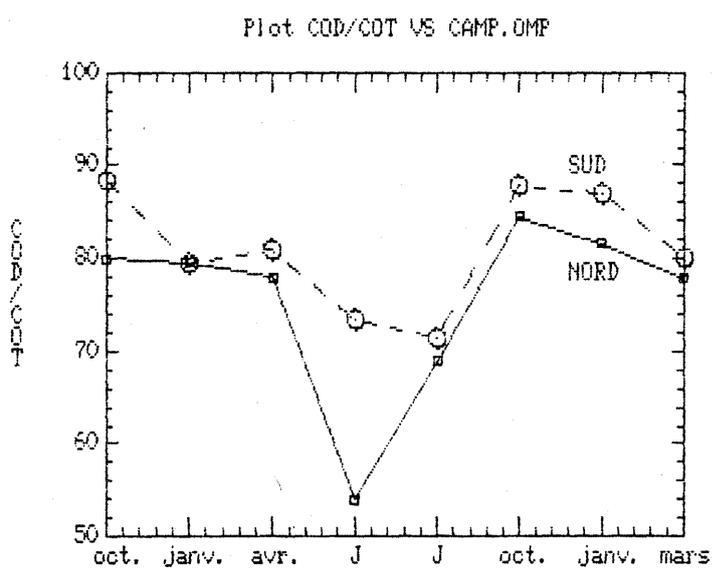


Figure 19 - Variations saisonnières du rapport COD/COT dans la rade de Brest.

### 3. Comportement géochimique du cuivre

---

#### Description générale de la répartition

Les apports de cuivre dans la rade de Brest ont deux origines principales. Les apports naturels proviennent des deux rivières l'Elorn et l'Aulne; ils peuvent comprendre également une contribution atmosphérique, les aérosols côtiers étant souvent riches en cuivre (Forstner, 1979; Martin et Whitfield, 1983). Les apports anthropogéniques dépendent des activités humaines; différents types de rejets : urbains, industriels, agricoles ainsi que les activités portuaires doivent être considérés. Nous avons vu précédemment que le secteur Nord de la rade (estuaire de l'Elorn, port) est la partie la plus touchée par les apports anthropiques car la plus urbanisée.

Les figures 20 et 21 présentent les concentrations moyennes de cuivre dissous et particulaire mesurées dans chaque station pendant la période d'étude. L'existence de différents apports et le niveau de pollution de chaque zone apparaît clairement. La zone portuaire est la plus contaminée suivie par l'estuaire de l'Elorn, l'estuaire de l'Aulne étant moins affecté. En ce qui concerne le cuivre particulaire, le niveau moyen dans la zone portuaire est deux fois plus élevé que dans l'estuaire de l'Elorn et quatre à cinq fois plus que dans l'estuaire de l'Aulne. En ce qui concerne le cuivre dissous, si l'on considère la station 6 comme référence, bien qu'elle soit influencée par les apports estuariens, le niveau dans la zone portuaire est deux fois plus élevé. On peut également observer que la circulation d'eau et l'échange entre la zone portuaire et le reste de la rade sont très limités étant donné les différences observées entre les stations 1 et 2 d'une part et la station 3 d'autre part. Il en résulte que la distribution du cuivre dans l'ensemble de la rade dépend principalement des apports fluviaux de l'Aulne et de l'Elorn (y compris les apports anthropiques) et du comportement biogéochimique du métal dans les deux estuaires.

#### Le cuivre dissous

##### *Relation avec la salinité et variations saisonnières*

Nous avons étudié la relation entre la concentration du cuivre dissous et la salinité afin de discerner si la distribution du cuivre est influencée par d'autres mécanismes que celui du mélange physique des eaux douces et marines.

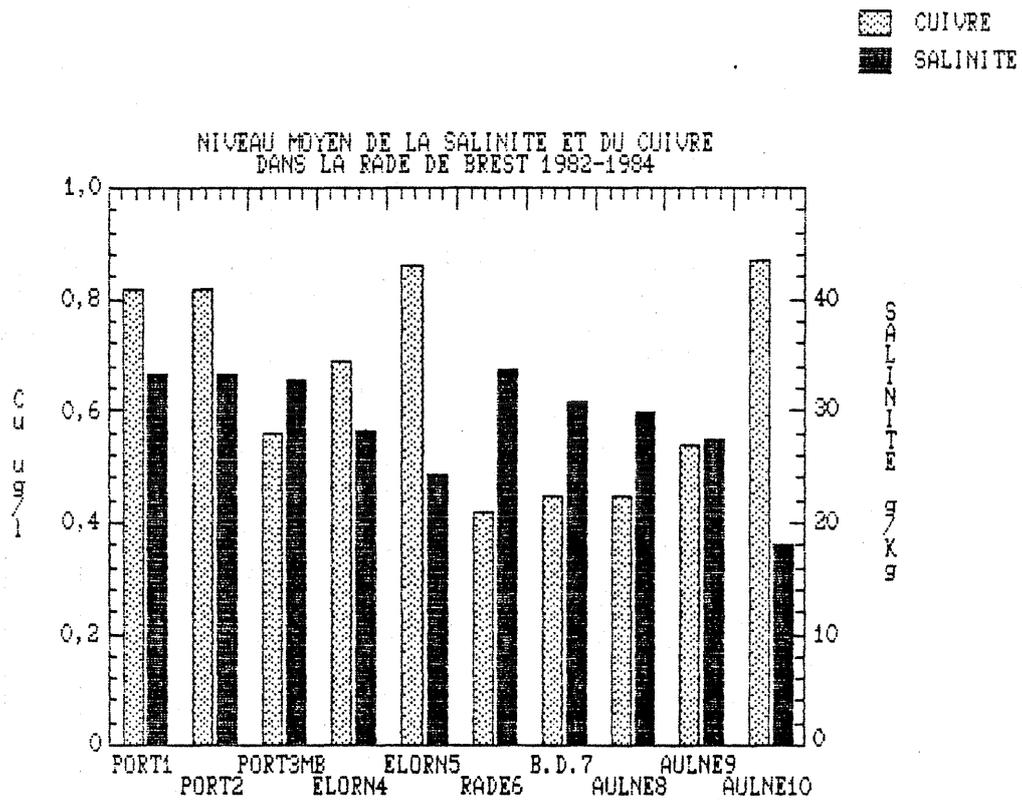


Figure 20 - Valeurs moyennes de la concentration du cuivre dissous et de la salinité aux différentes stations de mars 1982 à mars 1984.

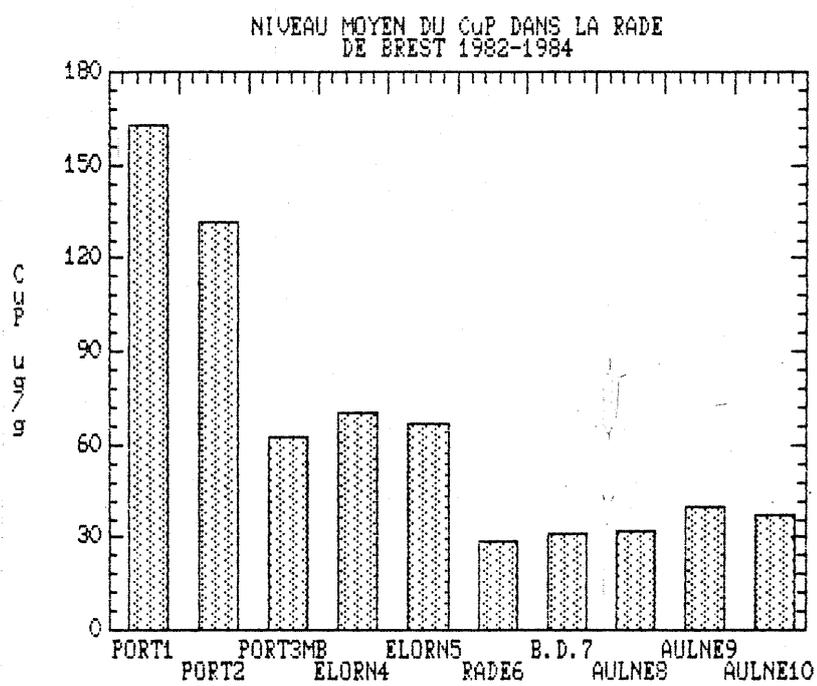


Figure 21 - Valeur moyenne de la concentration du cuivre particulaire aux différentes stations de mars 1982 à mars 1984.

Sur la figure 22 sont représentées les variations CuD/salinité observées pour les quatre saisons de l'année. Il apparaît que le niveau de concentration en cuivre des stations portuaires est toujours plus élevé que celui des autres ce qui traduit la contamination de cette zone et son isolement. On peut observer également que le comportement du cuivre est conservatif en automne et en hiver, saisons pendant lesquelles nos mesures couvrent une gamme de salinité très étendue. Le comportement conservatif prouve d'une part que l'apport principal du cuivre dans la rade provient des deux rivières et que son évolution est principalement gouvernée par le processus de mélange entre une eau douce riche en cuivre et une eau de mer pauvre. Il peut certes y avoir des mécanismes d'échange à l'interface eau-particules mais leur bilan ne peut être que de faible importance. Il y a donc conservation de matière, le flux entrant du cuivre devant être égal au flux sortant.

Un comportement conservatif du cuivre en système estuarien a déjà été observé par différents auteurs (Eaton, 1979; Duinker et coll., 1980; Edmond et coll., 1985). Le caractère non conservatif signalé dans d'autres situations a été attribué à divers mécanismes tels que l'adsorption, la désorption, la dégradation de la matière organique, e. c. ... (Duinker et coll., 1982; Duinker et coll., 198 ). Nous avons nous-même observé ce type de comportement dans l'estuaire de la Loire où le phénomène est lié à la modification de concentration du cuivre dans la zone turbide qui se trouve au niveau du front de salinité. Nos mesures dans la partie amont de l'estuaire de l'Elorn (figure 23) montrent effectivement une déviation positive par rapport à la droite de dilution théorique mais il n'est pas possible de trancher entre une influence d'apports anthropiques qui existent à ce niveau et des phénomènes d'absorption et de remise en solution.

Il est intéressant de souligner que les corrélations linéaires obtenues en automne et en hiver (octobre et janvier) ne font apparaître aucune distinction entre l'Aulne et l'Elorn (la faiblesse des concentrations mesurées aux stations 7,8,9 et 10 en janvier 1984 est due aux fortes précipitations durant les quatre jours précédant la campagne). Cela signifie qu'à salinité donnée, les concentrations du cuivre dissous sont pratiquement les mêmes dans les deux estuaires. Il n'en est pas du tout de même au printemps et en été où les situations dans l'Aulne et dans l'Elorn sont nettement séparées. Bien que l'on puisse encore observer des corrélations linéaires pour ces saisons, on constate une dispersion plus importante des mesures qui s'étendent sur une gamme de salinité relativement restreinte.

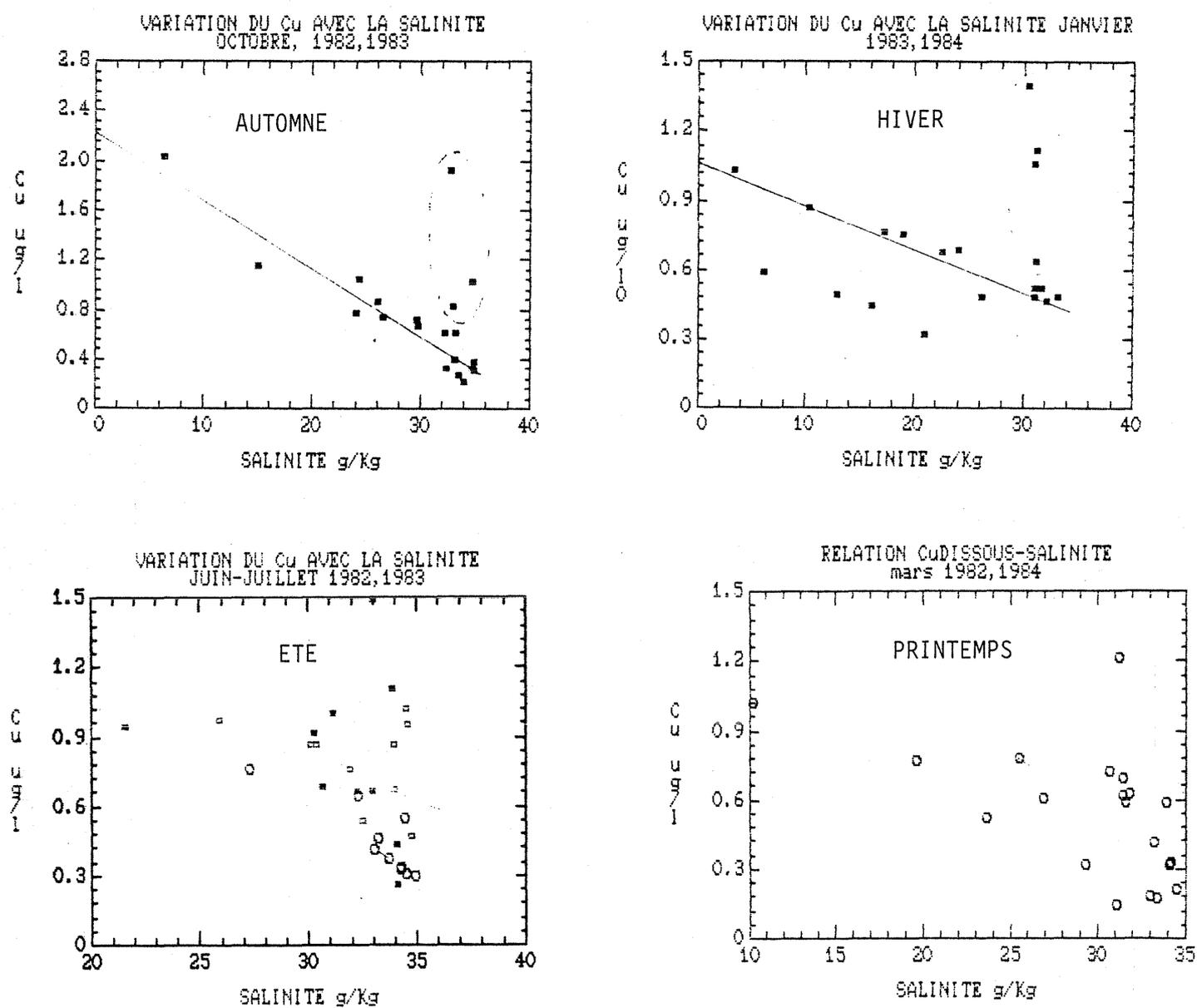


Figure 22 - Variations de la concentration du cuivre dissous CuD en fonction de la salinité S aux différentes saisons dans la rade de Brest.

en automne :  $CuD = 2,23 - 0,0548 S$        $r^2 = 0,957$

en hiver :  $CuD = 1,07 - 0,0179 S$        $r^2 = 0,950$

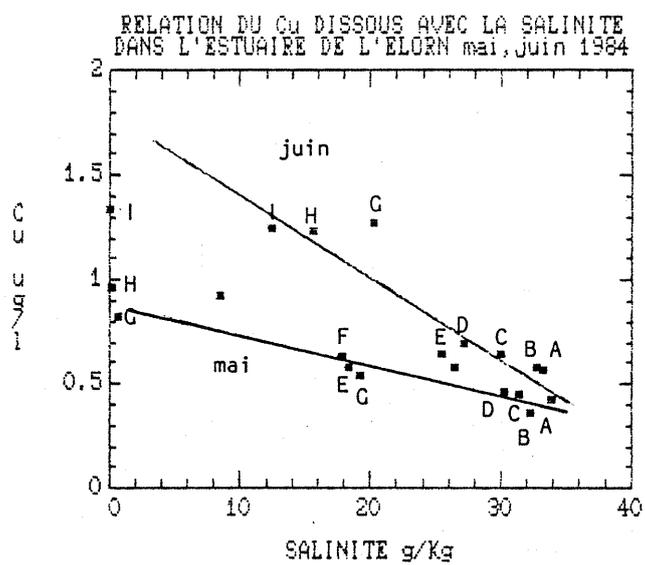


Figure 23 - Variations de la concentration du cuivre dissous CuD en fonction de la salinité S dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984.

La pente de la droite de dilution varie d'une saison à l'autre; elle traduit les variations de concentration du cuivre à l'entrée de l'estuaire. En janvier, la pente est très faible ( $0,018 \mu\text{g.l}^{-1}$  de Cu/unité de S) et la concentration à salinité nulle de  $1,07 \mu\text{g.l}^{-1}$ . En octobre, la pente est plus importante ( $0,055$ ) et la concentration à salinité nulle plus élevée ( $2,23 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Ces résultats montrent la forte dilution hivernale des apports fluviaux. En été, les pentes des droites de dilution sont très élevées et varient d'un mois à l'autre et d'un estuaire à l'autre (entre  $0,19$  et  $0,09 \mu\text{g.l}^{-1}$  CuD/unité de S pour l'estuaire de l'Elorn). En ce qui concerne les concentrations de CuD extrapolées à salinité nulle, elles sont comprises entre  $6,7$  et  $3,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  dans l'Elorn et entre  $1,5$  et  $2,4 \mu\text{g.l}^{-1}$  dans l'Aulne. Comme nous ne disposons pas de résultats expérimentaux à faible salinité en été, nous ne pouvons pas affirmer qu'alors le comportement du cuivre est conservatif dès l'entrée dans la zone de mélange. Les valeurs trouvées pour l'eau douce de l'Aulne semblent normales (moyenne annuelle  $1,52 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) en accord avec la moyenne mondiale de  $1,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Martin et Whitfield, 1983). Des mesures effectuées par d'autres auteurs dans la zone fluviale de l'Aulne confirment nos résultats; Riso (1984) et Bordin (1985) ont obtenu en effet des valeurs comprises entre  $0,6$  et  $2,4 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Les fluctuations saisonnières observées résultent des variations du régime hydraulique des deux rivières. En automne, début de la saison des pluies, le lessivage du sol est important et par conséquent les apports fluviaux également dans les deux estuaires; à cette période, la différence entre l'Aulne et l'Elorn n'est pas sensible. En hiver, période de fortes pluies, les apports naturels et anthropiques sont très dilués ce qui entraîne une diminution générale de la concentration du cuivre dissous. Simultanément, la charge particulaire augmente ce qui pourrait favoriser les processus d'adsorption; durant cette période, les deux estuaires ont le même comportement. Au printemps, le débit fluvial diminue considérablement, la concentration fluviale commence à augmenter et les apports anthropiques dans l'estuaire de l'Elorn deviennent significatifs; les deux estuaires se différencient. La différence devient plus nette et la concentration du cuivre plus élevée en été au minimum de débit fluvial.

Les deux radiales réalisées dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 (Figure 24) montrent bien la progression de la concentration du cuivre de mai à juin dans cette partie estuarienne. On observe également l'existence d'anomalies dans la partie amont de l'estuaire notamment au niveau de l'usine de traitement d'algues et de la station d'épuration de la ville de Landerneau

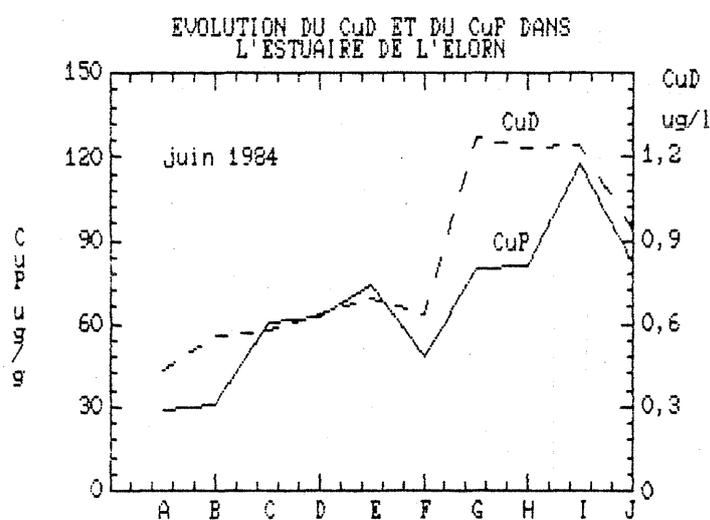
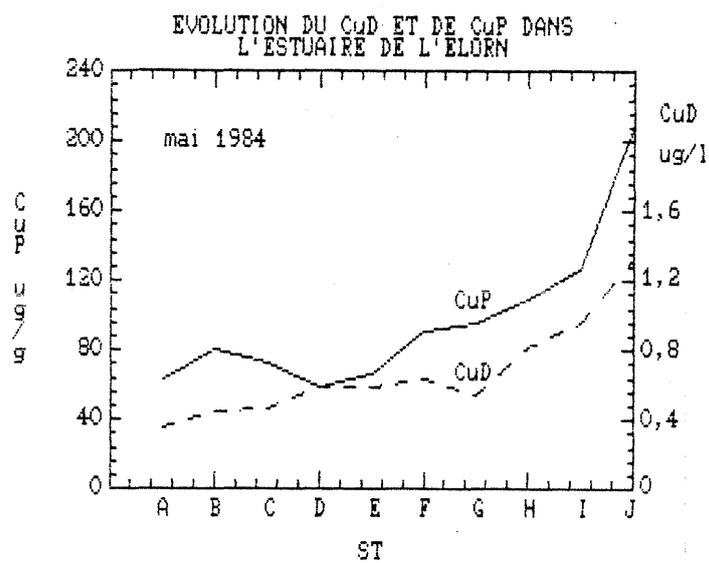


Figure 24 - Evolution des concentrations du cuivre dissous CuD et particulaire CuP dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984.

(entre les stations G et J). La similitude entre l'évolution du cuivre dissous et celle du cuivre particulaire, met en évidence la simultanéité des apports de ces deux formes du métal.

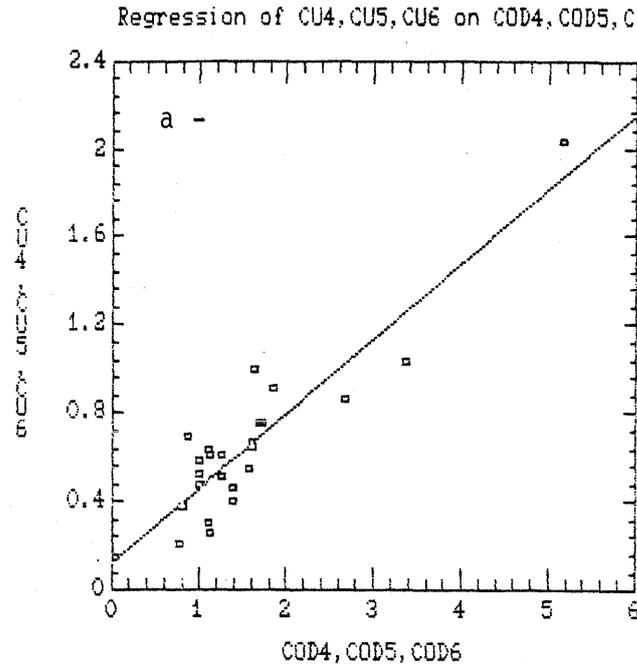
#### *Relation avec la matière organique*

L'évolution du cuivre dissous et ses variations saisonnières correspondent à celles obtenues dans la même zone pour la matière organique dissoute ce qui traduit une origine et un comportement estuarien semblables.

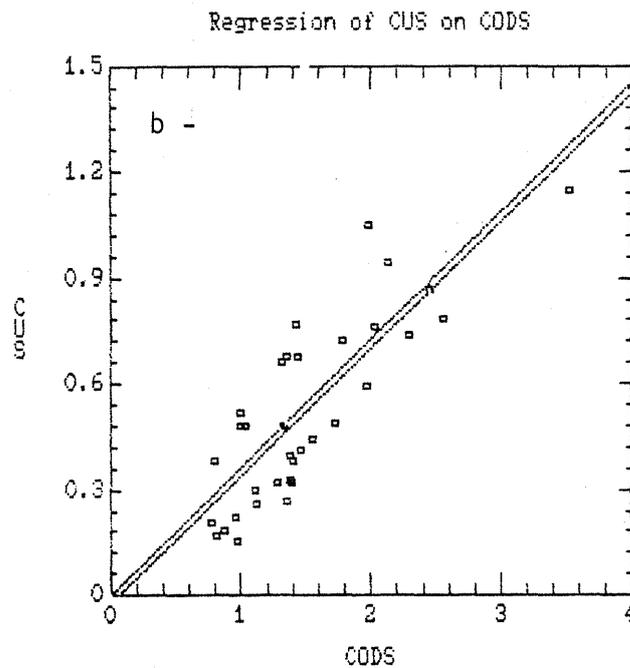
Les corrélations linéaires observées entre la concentration du cuivre dissous et celle du carbone organique dissous dans l'estuaire de l'Elorn (stations 4,5 et 6) et dans celui de l'Aulne (stations 6,7,8,9 et 10) toutes campagnes confondues sont données dans la figure 25. Ce résultat implique d'une part que les apports de cuivre et de matière organique sont en majeure partie communs et d'autre part que, dans la rade, l'évolution des deux paramètres est la même, le rapport CuD/COD étant dans l'ensemble très peu variable.

Nous avons vu précédemment que la matière organique dissoute est principalement apportée dans la rade par les deux rivières l'Aulne et l'Elorn et que la dégradation chimique et bactérienne de la matière organique ne concerne qu'une très faible part de celle-ci. Par ailleurs, les apports anthropiques de COD qui peuvent exister notamment dans l'estuaire de l'Elorn n'ont qu'une influence locale et ne modifient pas en général de façon significative la distribution du COD dans la rade. Il est donc possible de considérer dans notre zone d'étude, la matière organique dissoute comme traceur des apports fluviaux.

Il apparaît que, pour l'estuaire de l'Aulne la droite de corrélation CuD/COD passe pratiquement par l'origine ( $\text{CuD} = -0,025 + 0,36 \text{ COD}$ ) ce qui signifie qu'alors, la concentration du cuivre dissous est uniquement fonction de l'apport fluvial. Ce résultat est une conséquence de la très faible urbanisation du bassin versant concerné. Pour l'estuaire de l'Elorn la droite de corrélation présente une ordonnée à l'origine positive (correspondant à  $0,124 \mu\text{g.l}^{-1}$  en CuD). Ce résultat traduit l'existence d'un apport supplémentaire de cuivre anthropique dans cette zone beaucoup plus urbanisée.



B0: 0.12434 SE: 0.064487 T: 1.9381  
 B1: 0.33883 SE: 0.034968 T: 9.6899  
 CORR: 0.90009 MSE: 0.026121 DF: 22



B0: -0.024504 SE: 0.070978 T: -0.34523  
 B1: 0.36133 SE: 0.04409 T: 8.1951  
 CORR: 0.82298 MSE: 0.022809 DF: 32

Figure 25 - Corrélacion entre le CuD et le COD pour les différentes campagnes effectuées dans la rade de Brest d'octobre 1982 à mars 1984 (C4 à C11)  
 a - estuaire de l'Elorn                      b - Estuaire de l'Aulne

## Le cuivre particulaire

### *Distribution géographique*

La distribution moyenne du cuivre particulaire dans les différentes stations de la rade a été présentée dans la figure 21. Il apparaît que le secteur portuaire et l'estuaire de l'Elorn sont beaucoup plus pollués que l'estuaire de l'Aulne. Dans ce dernier estuaire on constate une légère diminution de concentration de l'amont à l'aval alors que dans l'estuaire de l'Elorn la diminution de concentration du cuivre au sein des particules entre l'amont (stations 4 et 5) et l'aval est très importante. Ce phénomène peut être la résultante d'une dilution des particules fluviales riches en cuivre par des particules marines plus pauvres, de la désorption du cuivre à force ionique croissante et/ou de la sédimentation des particules riches en cuivre dans la partie marine de l'estuaire.

Il y a peu de différence entre les concentrations en CuP obtenues dans l'estuaire de l'Aulne ( $35 \mu\text{g.g}^{-1}$  en moyenne) et à la station 6 la plus marine (environ  $29 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). La concentration moyenne du CuP mesurée dans la MES de l'estuaire de l'Aulne est proche de celle du sol estimée à  $30 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Martin et Meybeck, 1979) ce qui confirme le caractère non pollué de cet estuaire et le non enrichissement des particules pendant le processus de mélange.

Dans l'estuaire de l'Elorn par contre, la concentration moyenne du CuP diminue de 50% entre les stations 5 et 6. Mais l'on peut constater que, si la tendance générale demeure la diminution d'amont en aval, la situation est différente en hiver où l'on aboutit à une même homogénéité de concentration dans les deux estuaires (figure 26). Les apports fluviaux importants à cette saison dominent la situation et neutralisent l'influence des apports marins. Pendant le reste de l'année, la diminution des apports fluviaux entraîne une importance plus grande de la composante marine moins riche en cuivre et l'on observe l'effet de dilution. Le processus de mélange des particules n'est pas simple car il dépend de nombreux paramètres (nature, taille et densité des particules, énergie du milieu); il n'est donc pas possible d'aller au-delà de la mise en évidence d'une tendance générale compte tenu du caractère global de nos mesures.

Nous n'avons pas observé de corrélation entre la concentration du CuP et celle de la MES pas plus que de relation nette avec les variations du pH.

### *Relation avec la composition de la MES (teneur en fer particulaire FeP)*

Il apparaît une bonne concordance entre l'évolution du cuivre et celle du fer dans la matière en suspension comme en témoignent les résultats obtenus (cf. figure 27) aussi bien dans le secteur Nord de la rade (stations 3 à 6)

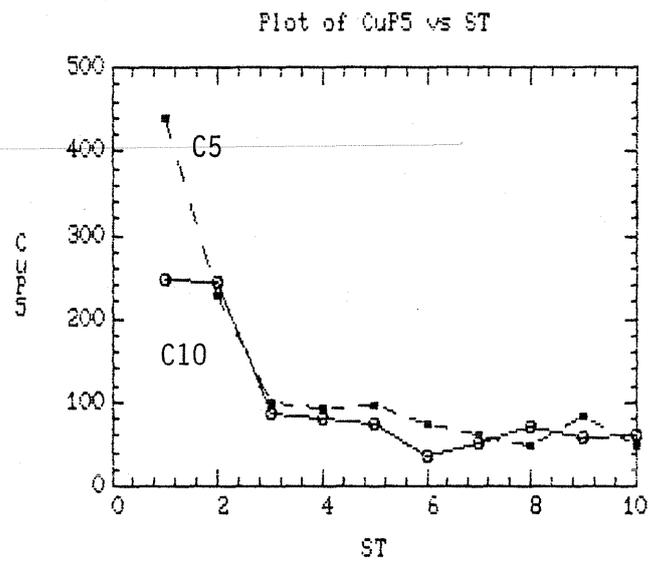
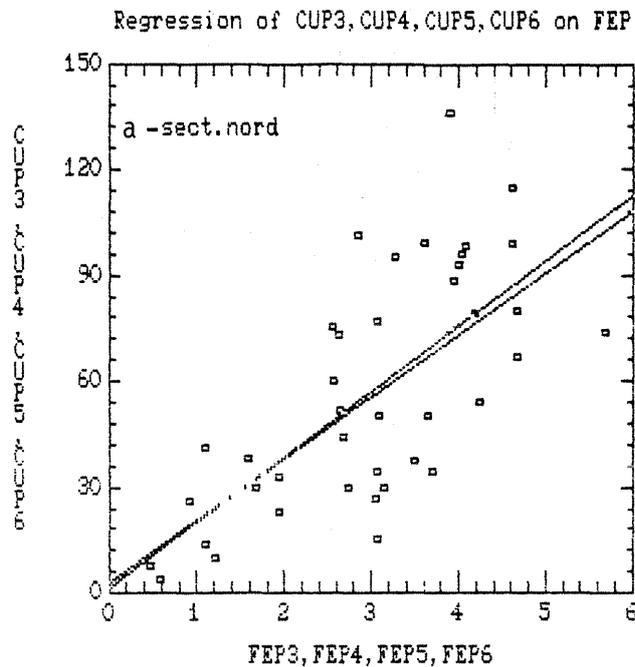
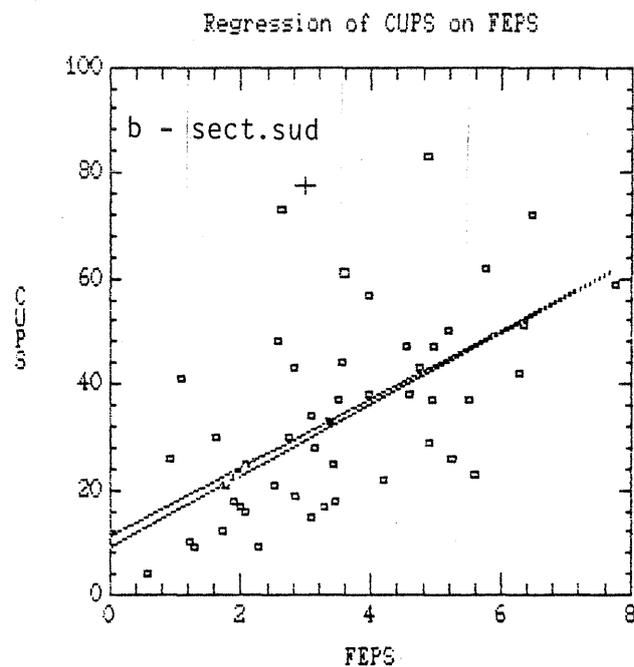


Figure 26 - Evolution de la concentration du cuivre particulaire CuP dans la matière en suspension aux différentes stations en hiver (C5 janvier 1983, C10 janvier 1984)



B0: 3.0697 SE: 9.3506 T: 0.32829  
 B1: 17.507 SE: 2.8977 T: 6.0418  
 CORR: 0.70471 MSE: 505.89 DF: 37  
 POINTS DELETED: 1



B0: 9.105 SE: 3.965 T: 2.2964  
 B1: 6.7568 SE: 1.0363 T: 6.52  
 CORR: 0.70099 MSE: 135.3 DF: 44  
 POINTS DELETED: 21 24 45

Figure 27 - Corrélacion linéaire entre le cuivre et le fer particulaires dans la matière en suspension pour les différentes campagnes effectuées dans la rade de Brest d'octobre 1982 à mars 1984 (campagne d'avril 1983 exclue). a - secteur Nord de la rade  
 b - secteur Sud de la rade

que dans le secteur Sud (stations 6 à 10) pour l'ensemble des campagnes sauf celle d'avril 1983 (C6) au cours de laquelle des valeurs anormalement élevées de CuP ont été mesurées. Les corrélations linéaires calculées pour chaque estuaire sont de qualité moyenne ( $r^2 \sim 0,7$ ), la dispersion des mesures traduisant les variations saisonnières du rapport CuP/FeP. La relation observée entre le cuivre et le fer particulaires met en évidence le rôle actif du fer comme site préférentiel de fixation du cuivre dans la matière en suspension, la grande capacité d'absorption des oxydes de fer fraîchement précipités étant établie par de nombreux travaux. La pente de la droite CuP/FeP concernant l'estuaire de l'Elorn est deux fois et demie plus grande que pour l'estuaire de l'Aulne ce qui montre un enrichissement important en cuivre dans la zone Nord de la rade. Ce résultat peut avoir pour origine une différence dans la composition des eaux fluviales et/ou un apport anthropique du cuivre dans l'estuaire de l'Elorn. Le bien fondé de cette seconde hypothèse est démontré par l'importance des teneurs en cuivre particulaire mesurées en amont de l'estuaire de l'Elorn.

Faute de résultats sur des métaux tels que l'aluminium fréquemment utilisés pour normaliser les mesures relatives à la composition des matériaux en suspension ou des sédiments et bien que le comportement du fer dans les estuaires ne soit pas conservatif, il nous est apparu judicieux d'utiliser le rapport CuP/FeP comme élément de comparaison des MES pour minimiser le facteur granulométrique. Il faut en effet souligner que, dans la zone étudiée, le comportement non conservatif du fer ne peut modifier de façon significative sa concentration au sein des particules vu sa faible concentration dans l'eau.

L'évolution du rapport CuP/FeP en fonction de la salinité dans les deux estuaires pour l'ensemble des campagnes ainsi que dans l'estuaire de l'Elorn en mai et juin 1984 est donnée dans la figure 28. La valeur moyenne obtenue dans l'estuaire de l'Elorn est élevée ( $1,90 \pm 0,88\%$ ) comparée à celle concernant l'Aulne ( $1,07 \pm 0,64\%$ ). Les résultats de mai et juin 1984 dans l'Elorn ( $2,03\%$  en moyenne) sont en accord avec ceux obtenus durant deux années. Jusqu'à salinité de  $30\%$ , le rapport demeure sensiblement constant; au-dessus, apparaissent de nombreuses fluctuations correspondant dans l'estuaire de l'Elorn à une diminution importante avec la salinité alors que, dans le cas de l'Aulne, aucune tendance nette ne se dégage.

#### *Relation avec la matière organique (COP); variations saisonnières*

Les variations saisonnières du CuP oscillent entre une valeur maximum en hiver et un minimum en période de forte production primaire (juin-juillet dans cette étude); un enrichissement relatif en CuP en hiver pendant les périodes de

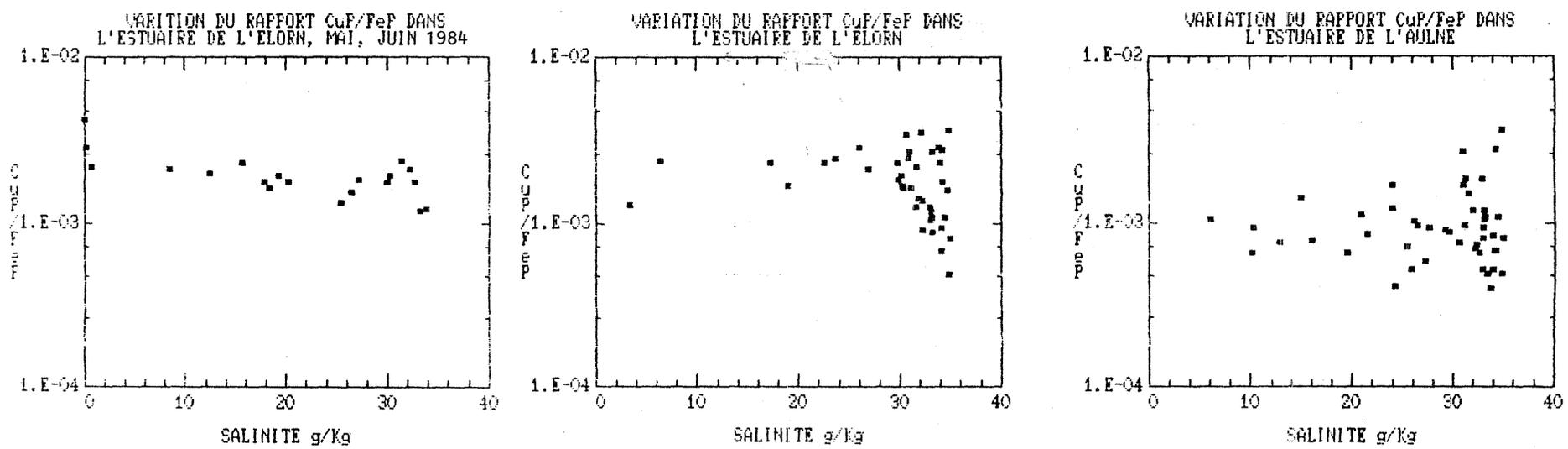


Figure 28 - Variations du rapport CuP/CuP avec la salinité pour les différentes campagnes effectuées dans la rade de Brest et dans l'estuaire de l'Elorn.

crues a déjà été observé dans l'estuaire de la Seine (Boust,1981) et dans celui de la Sheldt (Valenta et coll.,1986). Cet accord avec le débit fluvial est totalement déphasé de l'activité biologique et inverse de celui observé pour le cuivre dissous. L'interprétation des résultats doit prendre en compte les modifications saisonnières de la charge particulaire (importance, composition globale, nature des composants).

L'augmentation du débit est accompagnée de celle de la charge particulaire ainsi que d'une diminution de la salinité ce qui peut favoriser l'adsorption. En plus de l'effet de dilution, ces facteurs peuvent conduire à une diminution de la concentration du CuD malgré les faibles teneurs en COD. Un fort débit peut provoquer la remise en suspension de sédiments enrichis en cuivre et l'érosion des vasières borduaires : il y a donc un changement dans la nature des particules d'une saison à l'autre. Simultanément, des modifications importantes de la matière organique sont également à considérer. En été, on peut observer que la matière organique a peu d'affinité pour le cuivre; elle est, à cette période principalement composée de cellules phytoplanctoniques et de leurs produits de dégradation. Le reste de l'année la matière organique est en majeure partie d'origine détritique d'âge variant avec la saison. Il semblerait au vu des résultats que la matière organique la plus ancienne que l'on trouve en hiver ait le plus d'affinité pour le cuivre. Duinker (1981) est arrivé à la même conclusion en étudiant la répartition de certains éléments dont le cuivre entre le COP et les particules minérales.

#### Distribution du cuivre entre les formes dissoute et particulaire

Il est intéressant de considérer la distribution du cuivre entre la solution et la matière en suspension car du point de vue écologique les différentes formes du cuivre n'ont pas la même importance, les espèces dissoutes étant les plus disponibles donc les plus dangereuses pour les organismes aquatiques. Par ailleurs, la répartition entre les deux phases présente également un intérêt géochimique puisqu'elle intervient dans l'évaluation du flux total de l'élément concerné. Il convient de remarquer que le transport du cuivre particulaire est lié à celui de la matière en suspension.

Nous avons recherché une relation entre la concentration du cuivre particulaire exprimée en  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et celle de la matière en suspension (exprimée comme antérieurement en  $\text{mg.l}^{-1}$ ); les résultats présentés dans la figure 29 pour les parties Nord et Sud de la rade (campagnes C1 à C11) et pour l'estuaire de l'Elorn (campagnes C12 et C13) montrent bien la croissance simultanée des deux paramètres dans tous les cas.

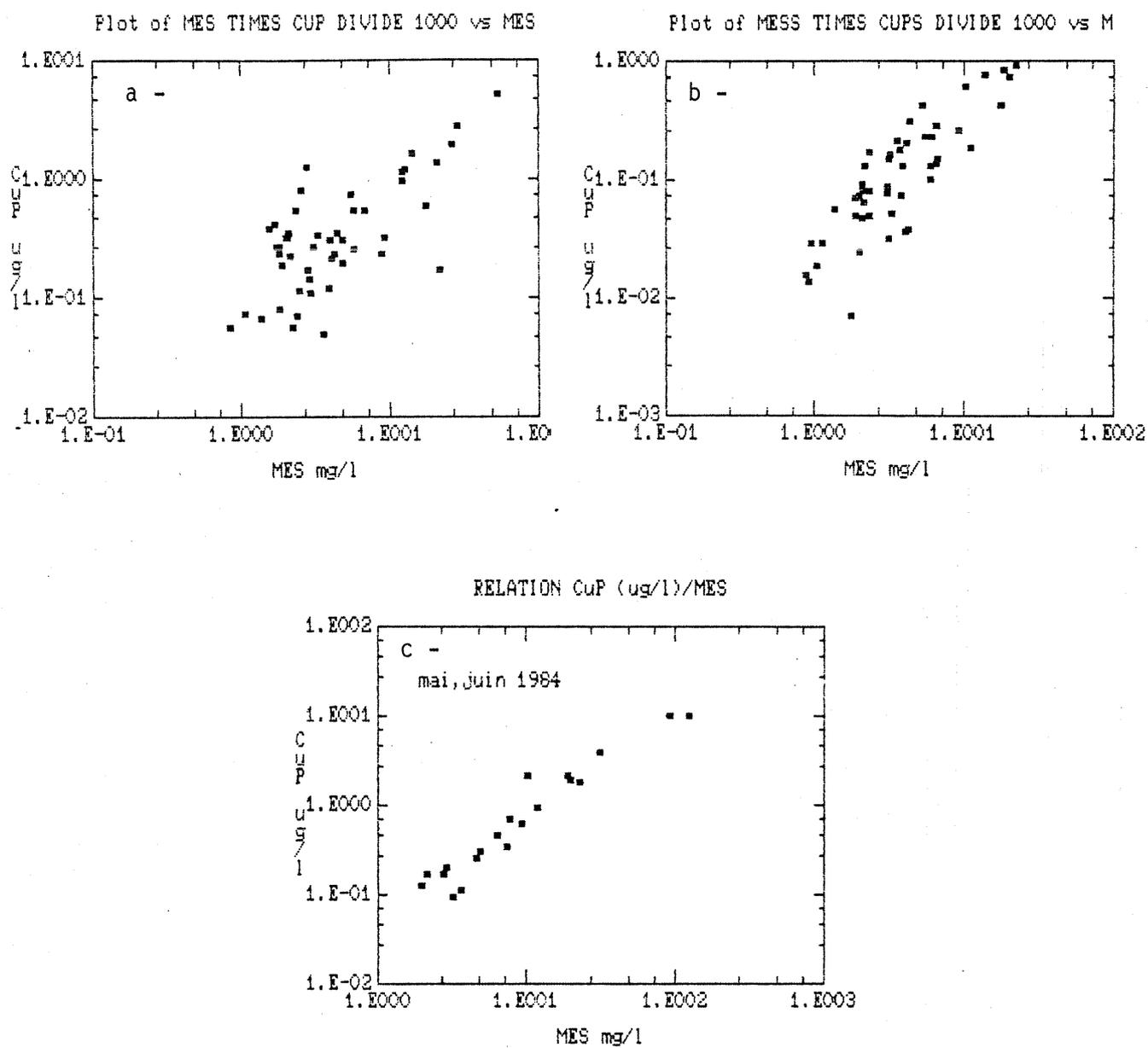


Figure 29 - Relation entre le cuivre particulaire ( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) et la matière en suspension

a - partie Nord de la rade (C1 à C11)

b - partie Sud de la rade (C1 à C11)

c - estuaire de l'Elorn (C12 à C13)

Les valeurs du rapport cuivre dissous/cuivre total à chaque station pour les différentes campagnes sont données dans le tableau III; il apparaît d'importantes fluctuations saisonnières mais le plus souvent une prédominance nette du cuivre dissous.

Si l'on considère la situation des estuaires macrotidaux dans lesquels le mouvement oscillatoire de marée crée des zones de grande turbidité, la répartition d'un élément métallique entre la solution et la suspension doit beaucoup varier en fonction de l'emplacement de la masse turbide. La figure 30 illustre ce phénomène dans le cas de l'estuaire de l'Elorn; tout en aval, dans la partie marine le cuivre est principalement sous forme dissoute (80% du total) et la MES est très faible. Au fur et à mesure que l'on se déplace vers l'amont, la proportion du cuivre dissous diminue et celui du CuP augmente ce jusqu'au bouchon vaseux où l'on trouve un maximum de cuivre à l'état particulaire qui peut atteindre 90% du total et probablement plus en cas de remise en suspension massive. On peut alors conclure que le transport du cuivre dans cette zone estuarienne dépendra principalement du régime hydraulique et de la dynamique sédimentaire. L'exemple de la station 10 la plus amont dans l'estuaire de l'Aulne est donné dans la figure 31; on peut noter qu'en mars et en janvier la répartition est environ 50/50 alors qu'en mai, juin, juillet et octobre le cuivre dissous représente 60 à 90% du total.

TABLEAU III - Proportion de cuivre dissous % -

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	81	68	83	70	53	56
	2	72	69	82	72	65.	47
	3	48	74	88	79	58.	31
	4	24	67	80	41	55.	20
	5	10	44	77	41	39.	11
	6	83	91	89	89	62.	61
	7	87	86	93	89	78	
	8	57	90	88	85	73.	33
	9	64	78	84	73	60.	27.
	10	52	74	87	59	50.	27

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	88	61.	80.	60	85
	2	93	64	76	74	83
	3	92	74.	82.	65	81
	4	85	65.	76.	57	71
	5	61	67.	80.	34	31
	6	97	90.	96.	87	87
	7	98	89.	93.	72	
	8	96	91.	90.	65	69
	9	92	80.	81	69	41
	10	83	74	87.	48	51

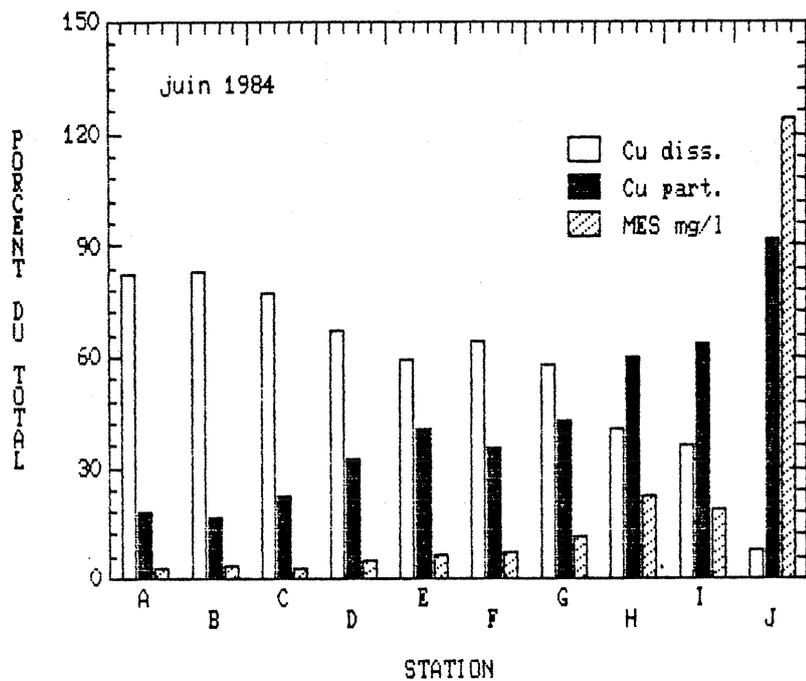
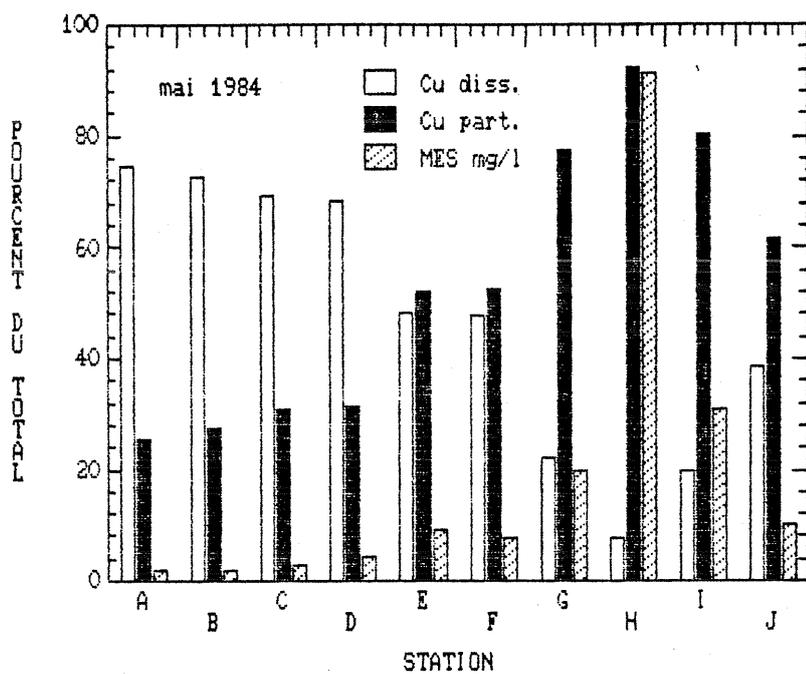


Figure 30 - Distribution des différentes formes du cuivre en mai et juin 1984 dans l'estuaire de l'Elorn.

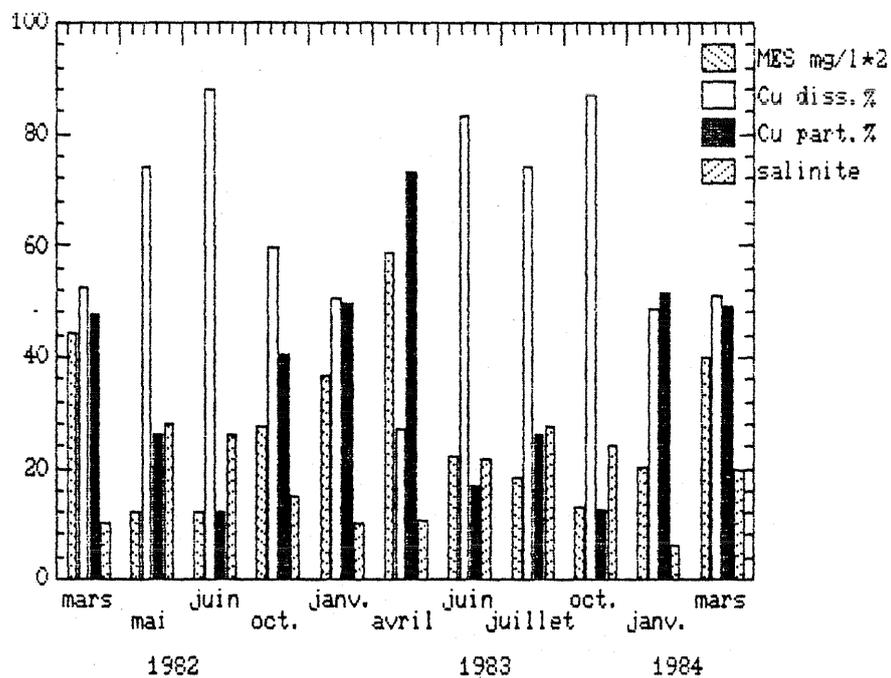


Figure 31 - Variations saisonnières de la distribution des différentes formes du cuivre dans l'estuaire de l'Aulne à la station la plus amont.

## METHODOLOGIE

\*\*\*\*\*

Les différents paramètres suivis au cours de ce travail ont été déterminés en utilisant les moyens et méthodes précisés ci-dessous.

### 1. Salinité

L'appareil utilisé est un salinomètre HYTECH type 6210. Les conditions expérimentales respectées sont celles préconisées par Grasshoff (1976).

### 2. pH

Les mesures de pH ont été effectuées soit à bord immédiatement après échantillonnage, soit au laboratoire moins de six heures après prélèvement.

Le pH-mètre utilisé est un appareil ORION de type 501 muni d'une électrode combinée; la précision obtenue est de 0,02 à 0,03 unité de pH.

### 3. Matière en suspension MES

La mesure de ce paramètre nécessite une filtration sur membrane afin de séparer les matériaux solides de la solution. En ce qui concerne les membranes un double choix portant sur le diamètre des pores et la nature du matériau doit être effectué. Il est bien connu qu'il n'y a pas de frontière nette entre phase dissoute et phase particulaire compte-tenu du caractère colloïdal de certaines macromolécules organiques et de certains hydroxydes. Nous avons adopté la définition opérationnelle la plus courante de la phase dissoute en utilisant des membranes de pores de 0,45 $\mu$ m de diamètre. La nature chimique des membranes retenues (ester de cellulose MILLIPORE) permet également l'utilisation de celles-ci dans l'analyse des métaux pour séparer phase dissoute et phase particulaire.

#### Préparation des membranes filtrantes

Les filtres sont immergés pendant deux heures dans une solution aqueuse d'acide nitrique (5%) puis lavés plusieurs fois à l'eau pure MILLI Q. Ils sont de nouveau maintenus pendant deux heures dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M puis lavés plusieurs fois à l'eau pure jusqu'à disparition d'acide dans les eaux de lavage.

Les filtres sont ensuite séchés pendant une nuit à l'étuve à 65°C individuellement dans des boîtes en matière plastique propres (MILLIPORE), puis refroidis dans un dessiccateur et pesés.

### Filtration

La filtration a été effectuée sous pression d'azote dans un appareil SARTORIUS en polycarbonate raccordé par un embout en téflon à un flacon en polythène ou en polypropylène pour recueillir le filtrat en vue de l'analyse des métaux dissous. Le volume filtré (0,5 à 4 litres) dépend de la teneur de l'échantillon en matière en suspension.

### Analyse

Après filtration, les membranes sont rincées à l'eau pure (20ml) séchées puis pesées. Le poids de MES est ensuite calculé et rapporté au volume filtré. La précision obtenue dépend principalement de la quantité de matériel déposé sur le filtre. Elle est d'environ 5% pour 4mg de MES.

#### 4. Carbone organique particulaire COP =====

Les filtres utilisés sont en fibres de verre (WHATMAN GF/C) dont les pores ont 1µm de diamètre.

### Préparation des membranes filtrantes

Les filtres sont pyrolysés à 450°C pendant 4h puis refroidis dans un dessiccateur et pesés.

### Filtration

La filtration est effectuée sous vide dans un appareil MILLIPORE en verre préalablement nettoyé au moyen de mélange sulfochromique puis rincé à l'eau pure MILLI Q. Une partie du filtrat est recueillie pour l'analyse du carbone organique dissous.

Après filtration, les membranes sont lavées à l'eau pure (20ml), séchées à l'étuve à 60°C puis pesées.

### Analyse

Les filtres sont ensuite exposés à des vapeurs de chlorure d'hydrogène (Grasshoff, 1976) afin de détruire le carbone inorganique. La teneur en carbone organique est alors déterminée en utilisant un analyseur de carbone (LECO WR 12). Le principe de cet analyseur est de mesurer la quantité de dioxyde de carbone formé par oxydation de la matière organique dans un four à 1500°C, en utilisant un détecteur à thermistance. La précision obtenue ainsi est de 3 à 5%.

## 5. Carbone organique dissous COD

La méthode utilisée a été mise au point à l'IFREMER dans le département environnement littoral (Aminot et Kérouel non publié); c'est une variante de celle proposée par Schreurs (1978). Elle est fondée sur l'oxydation photochimique de la matière organique en dioxyde de carbone. Après élimination des carbonates, l'échantillon est photooxydé pendant neuf minutes en présence de persulfate en milieu légèrement basique. Le dioxyde de carbone formé est dissous dans une solution tamponnée de phénolphtaléine dont la diminution du pH se traduit par une décoloration d'intensité proportionnelle à la quantité de dioxyde de carbone introduite. L'absorbance est mesurée à 550nm à l'aide d'un colorimètre TECHNICON. Un étalonnage est préalablement réalisé à partir de quantités connues de phtalate de sodium.

La modification principale apportée à la méthode de Schreurs est la technique de séparation du dioxyde de carbone qui au lieu d'être la dialyse utilise un séparateur de phases plus efficace, ce qui conduit à une amélioration très nette de la sensibilité. La précision obtenue est de l'ordre de 2% dans la gamme 0,4 à 4mg C litre<sup>-1</sup>. La limite de détection est estimée à 50 µg C litre<sup>-1</sup>.

## 6. Substances humiques

La mise au point de la méthode ainsi que les analyses des substances humiques (dissoutes et particulaires) ont été effectuées par A.G. Ilahude dans l'équipe chimie marine de l'UA CNRS 322 de l'Université de Bretagne Occidentale. Ces travaux ont fait l'objet d'un travail de thèse (Ilahude, 1984).

### Principe de la méthode

Un échantillon de 4 à 8 litres d'eau de mer filtrée et acidifiée à pH 2 s'écoule dans une colonne remplie de résine XAD2 (débit de 50 à 70 ml mn<sup>-1</sup>). Les substances humiques adsorbées sur la résine sont éluées au moyen de 500ml d'une solution de soude 0,2M.

Les substances humiques particulaires (retenues sur filtre GF/C) sont extraites par une solution de soude 0,2M sous atmosphère d'azote.

Le dosage des substances humiques extraites est effectué par spectrofluorimétrie, l'appareil utilisé étant un spectromètre HITACHI-PERKIN ELMER modèle MPF-3L.

## 7. Métaux particuliers

---

Les filtres retenant les matières en suspension sont placés dans des béchers en téflon. Après addition de 3ml d'un mélange HCl/HNO<sub>3</sub> (3/1 V/V), chaque bécher est chauffé au reflux sur une plaque chauffante deux heures à 90°C puis une heure à 140°C. On amène à sec et assure la destruction du filtre par addition d'un ml d'acide nitrique. On amène à sec de nouveau puis reprend le résidu par 10 à 15ml d'acide chlorhydrique 1M. Trois essais à blanc (filtre sans MES) sont effectués suivant le même mode opératoire pour chaque groupe d'échantillons.

Le fer, le manganèse et le zinc sont analysés dans la solution chlorhydrique par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation de flamme; dans le cas du cuivre, l'atomisation électrothermique est utilisée. Les concentrations sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage établie en milieu acide chlorhydrique 1M dans le cas du fer, du manganèse et du zinc. En ce qui concerne le cuivre, le recours à la méthode des additions standards est nécessaire à cause des interférences dues à la matrice.

Des essais conduits sur un échantillon de sédiment ont montré la reproductibilité satisfaisante du mode opératoire (écart-type inférieur à 10%); il est néanmoins difficile d'en évaluer la précision qui dépend principalement de la quantité de matière collectée.

## 8. Métaux dissous

---

En l'absence de précautions draconiennes, des contaminations peuvent intervenir à tout moment dans le dosage ce depuis le début du prélèvement jusqu'à la fin du processus analytique. La qualité des résultats dépend à la fois de la maîtrise des différentes phases précédant l'analyse (prélèvement, traitement et stockage des échantillons) et des performances du mode opératoire analytique.

### Conditions de prélèvement et de conservation

#### *Matériel de prélèvement*

Nous avons utilisé des flacons de 500ml en polypropylène (Nalgène) parfaitement adaptés au stockage de l'eau de mer durant de longues périodes.

Un lavage rigoureux avant utilisation est absolument indispensable pour éviter la contamination des échantillons par des impuretés adsorbées sur les parois des flacons.

Les flacons sont remplis d'acide nitrique 4M (MERCK pour analyse) et laissés à 60°C pendant quatre jours. Ils sont ensuite rincés plusieurs fois avec de l'eau MILLI Q puis remplis d'acide nitrique 2M et laissés à 60°C de nouveau quatre jours. Ces flacons sont vidés et rincés plusieurs fois avec de l'eau MILLI Q; ils sont enfin remplis avec de l'eau MILLI Q acidifiée à pH 1 au moyen d'acide chlorhydrique suprapur MERCK et enveloppés dans des sacs plastiques jusqu'au moment de leur utilisation. Avant le prélèvement, les flacons sont vidés et rincés plusieurs fois avec de l'eau MILLI Q puis avec l'échantillon lui-même.

#### *Préservation et stockage*

Juste après la filtration, les échantillons sont acidifiés à pH  $1,4 \pm 0,1$  avec de l'acide nitrique concentré suprapur (environ 4ml par litre). Ils sont stockés à 4°C à l'abri de la lumière.

#### Méthode de concentration préalable

Nous avons retenu l'échange d'ions sur résine CHELEX 100 (100-200 mesh) qui présente l'avantage de ne mettre en oeuvre que des réactifs propres ou faciles à purifier.

Nous avons modifié la méthode originale de Kingston et coll. 1978 souvent révisée et comparée à d'autres techniques.

#### Protocole d'analyse

Sauf mention particulière, tous les réactifs utilisés sont de qualité "suprapur"; l'eau est de qualité "MILLI Q".

#### *Préparation des colonnes chromatographiques*

Les colonnes en borosilicate BIO-RAD (longueur 13,5cm, diamètre intérieur 0,8cm) sont terminées par un fritté en polyéthylène. La résine CHELEX 100 (100-200 mesh) BIO-RAD est initialement sous forme sodium.

Environ 5ml de résine sont introduits dans chaque colonne. La résine est lavée par trois fois dix ml d'acide nitrique 2,5M. L'excès d'acide est éliminé par 30ml d'eau. La résine est ensuite mise sous forme d'ammonium par lavage avec 10ml d'une solution d'ammoniaque 2M (préparée par distillation à partir d'ammoniaque pour analyse MERCK). La résine est enfin lavée à l'eau jusqu'à obtention d'un effluent de pH 7-8; la colonne est alors prête à l'emploi.

#### *Séparation des métaux*

200ml d'eau de mer filtrée (cf. métaux particuliers) et acidifiée juste après filtration à pH  $1,4 \pm 0,1$  sont transférés dans un flacon de 200ml;

TABLEAU IV - Dosage des métaux - Conditions expérimentales de spectrophotométrie d'absorption atomique.

Conditions Eléments	Longueur d'onde $\mu\text{m}$	Largeur de bande $\mu\text{m}$	Volume injecté $\mu\text{l}$	Séchage		Calcination		Atomisation		
				Temp. $^{\circ}\text{C}$	Durée sec.	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Durée sec.	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Durée sec	Vitesse $^{\circ}\text{C sec}^{-1}$
cuivre	324,7	0,5	5	90-100	60	600-700	30	2200	2	800
fer	248,3	0,2	5	90-100	60	600-700	30	2200	2	800
manganèse	279,5	0,2	5	90-100	60	600-700	30	2200	2	800
zinc	213,9	0,5	2	90-100	40	500	30	2000	1	500

Correction de fond par lampe au deutérium.

Gaz inerte : azote de haute pureté, débit :  $40 \text{ ml mn}^{-1}$ .

Le pH est ajusté et tamponné à  $5,3 \pm 0,1$  par addition de 4ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M. Le flacon est ensuite placé en tête d'une colonne chromatographique, le débit du liquide étant réglé à  $0,3 \text{ ml mn}^{-1}$  à l'aide d'une pompe péristaltique ISMATEC.

Après passage de l'échantillon sur colonne, celle-ci est rincée par 20ml d'eau. Les éléments alcalins et alcalino-terreux sont alors élués par 30ml d'une solution d'acétate d'ammonium 1M de pH  $5,8 \pm 0,5$ . L'excès d'acétate est éliminé par lavage à l'eau (deux fois 10ml). Les éléments traces sont alors élués par de l'acide nitrique 2,5M (trois fois cinq ml); l'éluat est recueilli dans un flacon en polypropylène de 30ml lavé et pesé. Le volume final de l'éluat est ajusté par pesée.

#### *Analyse de l'éluat*

L'analyse des métaux dans l'éluat est effectuée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Nous avons utilisé un appareil VARIAN type 275 équipé d'un four graphite CRA 90 et d'un passeur automatique d'échantillons ASD 60. La correction d'absorbance non spécifique a été effectuée pour toutes les mesures à l'aide d'une lampe à deutérium.

Les conditions opératoires sont données dans le tableau IV.

#### *Essais à blanc*

Deux essais à blanc ont été effectués pour chaque série d'analyses, l'échantillon d'eau de mer en tête de colonne étant remplacé par 50ml d'eau MILLI Q et le mode opératoire poursuivi comme indiqué ci-dessus. Le tableau suivant permet d'apprécier les valeurs moyennes du blanc analytique pour chaque métal étudié.

TABLEAU V - Blanc analytique de la méthode échange d'ions - SAASF -

Elément	Blanc analytique $\text{ng l}^{-1}$
cuivre	< 15
zinc	30
manganèse	2
fer	25

Dans le cas du zinc et du fer, 50% environ du blanc analytique provient de l'acide nitrique utilisé pour l'élution (MERCK suprapur). Ce blanc peut être réduit de moitié en utilisant un acide nitrique de meilleure pureté (BAKER ultrex).

*Rendement de la séparation. Calcul des concentrations*

Le rendement de la séparation chromatographique n'étant pas constant et différent de 100%, il convient de le mesurer pour pouvoir calculer la concentration de chaque métal dans l'échantillon initial. Pour chaque série de mesures (environ 10 échantillons), le rendement est déterminé en utilisant un échantillon particulier (ou deux selon la gamme de salinité). Huit aliquotes de cet échantillon sont utilisées : quatre recevant des ajouts dosés de 0,1; 1; 1,5 et 2 ng ml<sup>-1</sup> en métal, les quatre autres n'étant pas dopés; les ajouts sont effectués au moins deux heures avant passage sur la résine. Les huit solutions tests sont traitées de la même façon que les échantillons classiques; les résultats obtenus pour les éluats sont comparés pour chaque métal à ceux donnés par une série de solutions étalons préparées en milieu acide nitrique 2,5M. La comparaison des pentes des deux courbes d'étalonnage permet de calculer le rendement de la séparation. Les rendements moyens obtenus ainsi que les limites de détection estimées sont donnés dans le tableau

TABLEAU VI - Limite de détection des métaux dissous -

Elément	Rendement mesuré %	Limite de détection estimée ng l <sup>-1</sup>
cuivre	82 ± 11	50
fer	89 ± 8	100
manganèse	95 ± 6	30
zinc	95 ± 13	50

Le calcul final des concentrations dans le prélèvement tient compte du blanc analytique et du rendement de la séparation.

*Reproductibilité des résultats*

La reproductibilité de la méthode a été évaluée à partir de l'analyse de cinq aliquotes du même échantillon. Les résultats sont donnés dans le tableau

TABLEAU VII - Reproductibilité du dosage des métaux dissous -

Elément	Mesures	Moyenne $\bar{x}_n$	Ecart-type $\sigma$	$\sigma/\bar{x}_n$
cuivre	580	662	67	10%
	720			
	740			
	620			
	650			
fer	275	270	21	8%
	250			
	250			
	280			
	300			
manganèse	2170	2170	14	1%
	2190			
	2170			
	2150			
	2170			
zinc	1260	1490	140	9%
	1570			
	1570			
	1590			
	1440			

#### 9. Métaux associés à la matière organique dissoute (cuivre et fer)

Pour séparer la matière organique dissoute et certains éléments traces qui lui sont associés, nous avons utilisé la chromatographie liquide phase inverse. Cette technique a été mise au point et employée pour la première fois pour la séparation des complexes organiques du cuivre dans une étude sur la baie de Narragansett (Mills et Quinn, 1981). Les auteurs ont estimé la proportion de matière organique séparée par cette méthode à 10-30% de la matière organique totale. On peut donc considérer que les concentrations de cuivre "organique" ainsi obtenues correspondent à une évaluation minimum de la réalité.

Les détails de la technique sont donnés dans les publications de Mills et Quinn (1981) et Mills et coll. (1982); nous les résumons ici. L'eau de mer (environ 1 litre) simplement filtrée sur membrane Nucléopore traverse au pH

naturel une cartouche remplie de résine C18 (SEP-PAK, Waters Associates, Milford USA), le débit étant ajusté à 7-8 ml mn<sup>-1</sup>. La cartouche est ensuite lavée à l'eau MILLI-Q (3 ml) pour éliminer les sels et la matière organique est ensuite éluée par 3 ml de mélange eau-méthanol (50/50 V/V). Le cuivre et le fer sont dosés dans l'extrait par spectrophotométrie d'absorption atomique, les concentrations étant calculées par comparaison avec des solutions étalons préparées dans le même milieu que l'éluat.

Nous avons introduit quelques modifications dans le mode opératoire original : - avant utilisation les cartouches SEP-PAK sont lavées avec le mélange eau-méthanol puis avec de l'eau, le lavage acide faisant apparaître un blanc très important; - l'analyse spectrométrique étant difficile et peu reproductible en milieu eau-méthanol, l'extrait organique a été évaporé presque à sec à 50°C dans des flacons en téflon, le résidu dissous dans 50 µl d'acide nitrique puis amené à sec à 60°C. Ce dernier résidu est repris par 300 µl d'acide nitrique puis le volume est ajusté à 5 ml par de l'eau MILLI Q. La solution aqueuse acide est alors dosée par spectrophotométrie d'absorption atomique en utilisant des étalons préparés en solution aqueuse acide également.

## CONCLUSIONS

\*\*\*\*\*

Le suivi durant deux années d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques dont la matière organique dans dix stations géographiquement réparties dans la rade de Brest pour représenter les différents apports qui peuvent influencer le comportement géochimique des métaux traces et l'hydrologie du système nous a permis de dégager les points suivants.

La matière organique dissoute apparaît comme conservative aussi bien dans l'estuaire de l'Aulne que dans celui de l'Elorn; sa distribution dans la rade est dominée par un processus de mélange des eaux fluviales riches et des eaux fluviales pauvres. Les teneurs observées sont faibles en hiver et au printemps, élevées en été et en automne; l'augmentation de la concentration de la matière organique est principalement due à la production in situ en été et au lessivage du sol des bassins versants en automne. Les apports anthropiques ne modifient pas de façon significative la distribution de la matière organique dans l'estuaire de l'Elorn.

La concentration du carbone organique particulaire au sein de la matière en suspension montre une très grande variabilité traduisant la variété des apports saisonniers détritiques ou issus de la production primaire. Nous avons cependant observé durant toute la période d'étude une très bonne corrélation linéaire entre la concentration de la matière organique et celle de la matière en suspension à chaque station, ce qui indique une certaine homogénéité de la matière organique sauf en juin et en octobre où un enrichissement apparaît.

L'analyse des résultats montre que la fraction dissoute est la composante principale de la matière organique véhiculée par l'eau de la rade, la proportion de substances dissoutes étant toujours plus élevée dans le secteur Sud que dans le secteur Nord ainsi que maximum en octobre et minimum en juin-juillet dans les deux secteurs.

L'examen de la répartition géographique du cuivre dans la rade fait apparaître d'une part une nette contamination de la zone portuaire et d'autre part la faiblesse des échanges entre cette zone et le reste de la rade. Il en résulte que la distribution du cuivre dans l'ensemble de la rade dépend principalement des apports fluviaux (y compris anthropiques) de l'Aulne et de l'Elorn et du comportement biogéochimique du métal dans les deux estuaires.

Le cuivre dissous apparaît comme conservatif en automne et en hiver ce qui implique que l'apport principal de cuivre dissous provient des deux rivières et que son évolution est surtout gouvernée par un processus de mélange. La situation est moins nette au printemps et en été car la gamme de salinité observée est plus restreinte et les mesures plus dispersées. Les corrélations linéaires obtenues entre la concentration du cuivre dissous et celle de la matière organique dissoute dans chaque estuaire durant toute la période d'étude permettent de conclure que les apports de cuivre et de matière organique sont en majeure partie communs et que leur évolution est la même. Il est clair qu'il existe un apport anthropique supplémentaire de cuivre dans la zone de l'Elorn, apport significatif au printemps et en été.

La répartition du cuivre entre les formes dissoutes et particulaires présente d'importantes fluctuations saisonnières mais on observe en général une proportion majoritaire de cuivre dissous sauf en amont de chaque estuaire.

La prédominance en phase dissoute et le comportement conservatif du cuivre conduisent à penser que les apports fluviaux de cet élément ne sont pas stockés dans la rade.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

\*\*\*\*\*

AMINOT A., QUEMENEUR M., KEROUEL R. et POMMEPUY M.

Cycle de la matière organique dans l'estuaire de l'Elorn et relations avec les bactéries. Rapport IFREMER, Dpt environnement littoral, 43 pages.

BERTHOIS L. et AUFFRET G. (1968-1970).

Contribution à l'étude des conditions de sédimentation dans la rade de Brest. Cah.Océanogr.20,883-920.

BILLEN G., JOIRIS C., WIJNANT J. and GILLAIN G. (1980).

Concentration and microbiological utilization of small organic molecules in the Scheldt estuary, the belgian coastal zone of the North sea and the english Channel. Est.coast.Mar.Sci.,11,279-294.

BORDIN G. (1985).

Etude du comportement du cuivre, du manganèse et du cadmium dans deux systèmes eutrophes : la rade de Brest et le secteur indien de l'Océan antarctique. Thèse spécialité, U.B.O., 219 pages.

BOUST D. (1981).

Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. Thèse spécialité, Université de Caen, 186 pages.

CADEE G.C. (1982).

Tidal and seasonal variation in particulate and dissolved organic carbon in the western dutch Wadden sea and Marsdiep tidal inlet. Neth.J.Sea Res.,15,228-249.

CAUWET G. (1985).

Dynamique de la matière organique dans les milieux marins et polyhalins; son rôle dans les processus géochimiques. Thèse d'état, Université de Perpignan, 178 pages.

CHARLOU J.L. et MARTIN J.L. (1976).

Les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade de Brest par le cuivre. Aspects géochimiques et biologiques. Rapport CNEXO/COB, 85 pages.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F., WELLERSHAUS S. and KINGO JACOBSEN N. (1980).

The river Vardea : processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth.J.Sea Res.*, 14, 237-267.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. and WELLERSHAUS S. (1982).

The river Weser : processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth.J.Sea Res.*, 15, 170-195.

DUINKER J.C., HILLEBRAND M.T.J., NOLTING R.F. and WELLERSHAUS S. (1982).

The river Elbe : processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth.J.Sea Res.*, 15, 141-169.

EATON A. (1979).

Observations on the geochemistry of soluble copper, iron, nickel and zinc in the San Francisco bay estuary. *Estuar.Sci.Technol.*, 13, 425-432.

EDMOND J.M., SPIVACK A., GRANT B.C., MING-HUI H, ZEXIAM C., SUNG C. and XIUSHAU Z. (1985).

Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Cont.Shelf.Res.*, 4, 17-36.

Etude de la capacité d'acceptation du milieu marin; bactériologie, rade de Brest (1983).

Rapport de synthèse - CNEXO-COB : département environnement littoral - Ministère de l'Environnement - Ministère de la Santé.

FORSTNER U. and WITTMANN G.T.W. (1979).

Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag Edit., New-York, 486 pages.

GRASSHOFF K. (1976).

Methods of seawater analysis. Verlag Chemie GmbH. D-6940, Weinheim.

ILAHUDE A.G. (1984).

Fluorescence studies of humic materials in the rade de Brest, Thèse, UBO, 163 pages.

KINGSTON H.M., BARNES I.L., BRADY T.J., RAINS T.C. and CHAMP M.A. (1978).

Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth element in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal.Chem.*, 50, 2064-2070.

MACKINNON M.D. (1981).

The measurement of organic carbon in seawater in "Marine organic chemistry", DUURSMA E.K. and DAWSON R. ed. Elsevier, Amsterdam, 415-437.

MANTOURA R.F.C. and WOODWARD E.M.S. (1983).

Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in Severn estuary : chemical and geochemical implications. *Geochim.cosmochim.Acta*, 47, 1293-1309.

MARCHAND M., CAPRAIS J.C., COSSON-MANNEVY M.A. et MARINIERE P. (1983).

Apports et distribution des résidus organochlorés à haut poids moléculaire dans la rade de Brest (milieu marin semi-fermé). *Oceanol.Acta*, 6, 269-282.

MARTIN J.M. and MEYBECK M. (1979).

Elemental mass-balance of material carried by world major rivers. *Mar.Chem.*, 7, 173-206.

MARTIN J.M. and WHITFIELD M. (1983).

The significances of the river input of chemical elements to the ocean in WONG C.S., BOYLE E., BRULAND K.W., BURTON J.D. and GOLDBERG E.D. Edit. "Traces metals in seawater". Plenum Press, New-York, 920 pages.

MEYBECK M. (1981).

River transport of organic carbon to the ocean. Office of energy research, N.R.C. workshop on flux of carbon by rivers to oceans. Woods Hole, Sept. 1980, *Nat.Acad.Sc.Press* Washington D.C., 219-269.

MEYBECK M. (1982).

River transport of organic carbon to the ocean. *Am.Jour.Sci.*, 282, 401-450.

MILLIMAN J.D., QUINCHUN X. and ZUOSHENG Y. (1984).

Transfer of particulate carbon and nitrogen from the Yangtze river to the ocean. *Am.Jour.Sci.*, 284, 824-834.

MILLS G.L. et QUINN J.G. (1981).

Isolation of dissolved organic matter and copper-organic complexes from estuarine waters using reverse-phase liquid chromatography. *Mar.Chem.*, 10, 93-102.

MILLS G.T., HANSON A.K., QUINN J.G., LAMMELA W.R. and CHASTEEN N.D. (1982).

Chemical studies of copper-organic complexes isolated from estuarine waters using C18 reverse-phase liquid chromatography. *Mar.Chem.*, 11, 355-377.

RISO R. (1984).

Etude 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 spécialité, UBO, 126 pages.

S.A.U.M. de la rade de Brest (1977).

Schéma d'aptitude et d'utilisation de la mer. Rade de Brest. Etude courantologique. Rapport préliminaire. Publication DDE/CNEXO/COB/Unité littorale, Brest, 27 pages.

SCHREURS W. (1978).

An automated colorimetric method for the determination of dissolved organic carbon in seawater by UV-destruction. *Hydrobiol.bull.*, 12, 137-142.

SENIOR W.J.G. (1986).

Etude de la matière organique dans l'estuaire de l'Elorn (Brest-France). Les carbohydrates. Thèse spécialité, UBO, 158 pages.

VALENTA P., DUURSMA E.K., MERKS A.G.A., RUTZEL H. and NURNBERG H.W. (1986).

Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *Sci.Total Environ.*, 53,41-76.

WILLIAMS P.J. (1975).

Biological and chemical aspects of dissolved organic material in seawater in "Chemical oceanography" RILEY J.P. and SKIRROW G. ed., Academic Press, 2nd ed.,vol.2,301-357.

WOLTER K. (1982).

Bacterial incorporation of organic substances released by natural phytoplankton populations. *Mar.Ecol.Progr.Ser.*,7,287-295.

ANNEXE EXPERIMENTALE

\*\*\*\*\*

Mesures de salinité S  
g/1000g ‰

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	31.19	33.91	34.54	32.7	30.41	33.75
	2	31.49	34.16	34.5	32.98	31.02	33.33
	3	30.66	33.82	33.94	29.7	32.13	31.8
	4	23.63	30.85	30.1	26.1	22.57	27.8
	5	26.87	29.85	30.37	6.35	17.24	26.55
	6	33.24	34.24	34.77	33.08	30.96	33.58
	7	31.49	32.86	33.96	29.57	31.01	29.65
	8	29.28	31.96	32.54	26.55	26.22	27.75
	9	25.53	31.21	31.92	24.06	24	24.36
	10	10.2	27.71	25.89	15.04	10.32	10.6

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	34.06	34.48	34.78	31.16	34.14
	2	33.87	34.46	34.73	31.13	33.92
	3	32.95	34.26	34.65	31.55	34.09
	4	31.14	33.2	33.2	19.02	31.63
	5	30.29	32.26	32.22	3.39	31.81
	6	34.12	34.93	34.87	33.06	34.44
	7	33.02	34.25	34	16.18	33.43
	8	32.25	33.73	33.48	20.91	33
	9	30.66	33	32.36	12.96	31.1
	10	21.55	27.27	24.25	6.17	19.62

## Mesures de pH

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	8.05	8.24	8.13	7.88	8.01	7.89
	2	8.09	8.24	8.11	7.87	8.02	7.9
	3	8.09	8.25	8.09	7.84	8.04	7.93
	4	7.8	8.21	7.99	7.79	7.93	7.83
	5	8.02	8.21	7.98	7.35	7.85	7.83
	6	8.12	8.23	8.08	7.82	7.98	7.91
	7	8.1	8.13	8.11	7.94	8.04	7.97
	8	8.08	8.33	8.09	7.91	8.05	7.97
	9	8.06	8.28	8.08	7.88	8.02	7.95
	10	7.87	8.31	7.99	7.81	7.92	7.79

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	8.1	8.11	8.01	8.06	8.07
	2	8.13	8.12	8	8.08	8.07
	3	8.2	8.08	8.03	8.08	8.08
	4	8.2	7.99	7.93	7.9	8.05
	5	8.11	7.92	7.85	7.08	8.04
	6	8.1	8.11	8.07	8.01	8.11
	7	8.11	8.11	8.03	7.61	8.1
	8	8.13	8.05	8.01	7.8	8.1
	9	8.11	7.98	7.99	7.73	8.09
	10	8.2	7.74	7.86	7.13	8.02

Mesures de matières en suspension MES  
mg/litre

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	1.75	2.08	1.87	2.55	2.79	1.47
	2	1.82	1.82	2.15	2.06	2.35	1.56
	3	5.54	3.99	2.94	2.84	3.26	2.34
	4	14.19	4.46	4.1	12.62	5.76	5.5
	5	53.24	12.19	5.78	28.64	12.22	6.56
	6	2.35	1.9	1.36	2.09	4.31	1.42
	7	2.12	2.16	2.32	3.09	2.17	2.44
	8	5.53	3.09	3.8	3.93	3.74	3.45
	9	17.25	3.13	6.46	6.5	5.3	7.6
	10	22.14	6.1	6.03	13.71	18.27	29.32

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	2.22	4.78	1.06	1.71	0.84
	2	1.81	4.83	2	1.57	2.5
	3	3.6	3.94	1.38	3.09	2.37
	4	21.51	8.83	1.89	6.8	4.25
	5	17.59	9.2	2.88	26.2	20.45
	6	1.77	3.15	0.92	1.88	0.96
	7	1.04	4.27	0.87	3.22	1.08
	8	2	4.06	1.12	2.35	2.08
	9	3.27	5.92	2.02	3.58	4.17
	10	11.09	9.15	6.63	10.1	19.94

Mesures du carbone organique dissous COD  
mg/litre

Campagnes		C4	C5	C6	C7
Stations	1	1.77	1.16	0.9	1.13
	2	1.21	0.95	0.91	1.21
	3	1.73	0.97	1.01	1.19
	4	2.69	1.61	1.26	1.63
	5	5.17	1.67	1.56	1.85
	6	1.38	0.99	0.87	1.12
	7	1.79	1.03	1.22	1.5
	8	2.29	1.33	1.27	1.32
	9	2.56	1.36	1.55	1.44
	10	3.52	2.46	4.97	2.13

Campagnes		C8	C9	C10	C11
Stations	1	1.6	1.29	1.07	0.81
	2	1.21	0.87	1.03	0.87
	3	1.62	0.92	1.2	0.99
	4	1.38	1.13	1.71	1
	5	1.6	1.25	3.37	1.11
	6	1.11	0.8	1	0.77
	7	1.38	0.96	1.55	0.81
	8	1.4	1.35	1.39	0.87
	9	1.46	1.28	1.72	0.97
	10	2.04	1.98	1.97	1.43

Mesures du carbone organique particulaire COP  
mg/100mg %

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	11.47	12.57	20.33	10.03	11.1	18.82
	2	12.85	16.68	19.15	10	7.7	15.42
	3	5.94	8.21	14.7	6.61	5.07	13.33
	4	6.98	10.22	15.2	8.79	6.59	6.82
	5	3.37	8.38	19.44	9.07	6.29	5.64
	6	8.23		21.36	6.82	6.79	16.67
	7	8.08	14.15	26.32	7.63	6.98	12.74
	8	6.18	12.2	17.09	7.19	5.32	9.3
	9	3.39	12.21	15.27	6.18	5.36	5.26
	10	5.41	10.1	20.23	3.45	7.82	2.5

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	19.25	21.04	15.11	9.75	9.54
	2	15.38	14.41	11.99	8.58	5.48
	3	16	12.7	9.43	4.68	6.15
	4	34.54	6.38	9.17	6.86	6.1
	5	20.43	6.61	10.59	7.03	6.7
	6	18.96	15.19	15.13	5.18	12.08
	7	10.24	16.77	7.25	6.78	9.88
	8	19.43	12.78	11.53	6.93	6.93
	9	16.49	9.78	9.6	6.43	5.74
	10	22.42	6.86	6.92	5.38	4.84

Mesures du cuivre dissous CuD  
microg./litre

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	1.21	0.75	0.95	1.93	1.4	0.73
	2	0.69	0.53	1.02	0.82	1.06	0.51
	3	0.72	0.87	0.87	0.66	0.46	0.4
	4	0.52	0.71	0.87	0.86	0.67	0.51
	5	0.61	0.78	0.87	2.03	0.76	0.55
	6	0.41	0.54	0.47	0.4	0.52	0.7
	7	0.62	0.41	0.67	0.72	0.48	
	8	0.32	0.74	0.54	0.74	0.48	0.36
	9	0.78	0.49	0.76	0.78	0.68	0.41
	10	1.02	0.66	0.97	1.15	0.87	0.76

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	0.43	0.31	0.31	0.64	0.33
	2	1.11	0.55	1.02	1.12	0.59
	3	0.66	0.34	0.33	0.52	0.32
	4	1	0.46	0.61	0.75	0.59
	5	0.91	0.65	0.61	1.03	0.63
	6	0.26	0.3	0.38	0.48	0.21
	7	1.49	0.33	0.22	0.44	0.17
	8	0.66	0.38	0.27	0.32	0.18
	9	0.68	0.41	0.32	0.49	0.15
	10	0.94	0.76	1.05	0.59	0.77

Mesures du cuivre particulaire CuP  
microg./g

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>Stations</b>	1	154	167	101	318	441	382
	2	146	127	104	152	227	360
	3	136	75	38	60	101	365
	4	115	77	52	95	93	362
	5	99	79	44	98	96	628
	6	34	26	41	23	73	311
	7	43	30	21	28	61	228
	8	43	25	19	33	47	210
	9	25	48	21	44	83	143
	10	42	38	22	57	47	70

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
<b>Stations</b>	1	26	40	71	246	68
	2	45	64	161	243	46
	3	14	30	50	88	30
	4	8	27	99	80	54
	5	33	34	50	74	67
	6	4	10	15	37	30
	7	18	9	18	51	
	8	12	9	26	72	38
	9	16	17	37	59	50
	10	17	29	23	62	37

Complexes organiques du cuivre dissous.  
 Estuaires de l'Elorn et de l'Aulne  
 Campagne de mars 1984 (C11)

Stations	Salinité ‰	COD mg l <sup>-1</sup>	SH mg l <sup>-1</sup>	CuD ng l <sup>-1</sup>	CuDO ng l <sup>-1</sup>	CuDO/CuD %
4	31,63	1,00	0,397	585	127	22
5	31,81	1,11	0,566	625	154	25
6	34,44	0,77	0,088	209	60	29
8	33,00	0,87	0,168	181	45	25
9	31,10	0,97	0,468	149(?)	58	39(?)
10	19,62	1,43	1,202	766	132	17

SH : substances humiques dissoutes déterminées par spectrofluorescence.

CuD : cuivre dissous total

CuDO : cuivre dissous lié à la matière organique dissoute.

Mesures du fer dissous FeD  
microg./litre

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	1.17	2.54	1.73	4.84	2.16	1.88
	2	1.01	3.41	2.19	1.62	2.69	4.15
	3	1.47	2.93	3.88	3.28	1.14	1.28
	4	2.7	3.09	4.52	8.34	5.18	2.45
	5	3.8	6.57	6.49	128.73	5.54	2.62
	6	0.72			1.81	1.72	1
	7	1.34	1.4	5.03	15.46	3.73	2.04
	8	0.8	1.63	5.72	7.33	4.54	1.09
	9	2.2	2.66	7.3	16.56	8.76	4.54
	10	6.44	3.24	8.51	39.98	18.5	10.74

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	0.95	0.32	0.48	2.46	0.65
	2	0.87	0.39	1.34	38.27	0.71
	3	1.49	0.48	0.98	1.5	0.41
	4	2.15	0.55	1.07	6.65	1.03
	5	2.51	0.75	1.61	48.73	6.05
	6	0.46		0.37	0.56	0.38
	7	0.9	0.36		7.45	0.37
	8	0.62	0.37	1.11	5.79	2.48
	9	0.86	0.55	1.05	11.89	0.6
	10	1.51	1.43	10.33	34.3	3.72

Mesures du fer particulaire FeP  
microg./g

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	3.13	1.44	1.29	2.39	2.97	1.74
	2	3.82	1.33	1.4	2.18	2.87	2.15
	3	3.89	2.56	1.59	2.57	2.85	2.63
	4	4.62	3.08	2.64	3.27	3.99	3.34
	5	4.61	4.19	2.68	4.07	4.03	3.62
	6	3.08	0.92	1.11	1.93	2.63	1.85
	7	2.8	1.61	2.52	3.14	3.59	3.45
	8	4.74	2.08	2.83	3.35	4.55	3.87
	9	3.43	2.56	1.76	3.55	4.87	4.19
	10	6.27	3.98	4.19	3.97	4.97	4.24

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	0.72	1.3	2.54	4.17	2.79
	2	0.97	1.68	2.81	3.97	3.37
	3	1.1	1.68	3.09	3.94	3.15
	4	0.48	3.06	3.61	4.66	4.24
	5	1.93	3.7	3.64	5.68	4.66
	6	0.59	1.22	3.07	3.49	2.73
	7	1.89	1.3	3.46	6.35	4.15
	8	1.72	2.27	5.24	6.46	4.6
	9	2.07	3.29	4.94	7.76	5.19
	10	1.98	4.88	5.59	5.75	5.5

Mesures du manganèse dissous MnD  
microg./litre

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	3.64	2.47	1.14		5.51	1.31
	2	1.65	2.78	1.4	4.45	4.24	2.09
	3	4.79	3.72	3.14	10.38	0.84	4.1
	4	15.68	7.63	6.96	17.83	12.4	11.68
	5	9	9.58	12.18	51.13	26.41	13.32
	6	0.48	2.54		3.78	1.61	1.23
	7	2.42	6.42	3.18	15.04	1.17	2.32
	8	5.56	8.04	7.61	17.81	8.05	5.39
	9	9.82	6.72	7.92	24.64	2.88	7.46
	10	19.07	12.12	8.4	41.67	20.36	11.14

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	1.84	1.98	1.22	5.25	1.71
	2	1.98	2.13	2	5.67	2.14
	3	2.32	2.61	3.38	4.08	1.24
	4	7.84	6.57	7.11	23.95	7.21
	5	10.08	14.06	11.78	46.84	9.31
	6	1.64	1.84	0.79	1.96	0.72
	7	5.93	4.36	3.8	13.52	2.17
	8	6.46	8.85	5.44	10.95	2.61
	9	10.47	11.71	7.89	15.33	4.72
	10	29.74	43.19	23.4	21.36	24.27

Mesures du manganèse particulaire MnP  
microg./g

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	377	133	188	336	393	363
	2	357	131	188	414	399	379
	3	285	188	214	336	460	401
	4	228	200	260	241	348	291
	5	199	223	213	488	341	305
	6	340	97	217	413	390	361
	7	288	154	247	466	481	465
	8	354	162	678	472	519	452
	9	244	199	458	491	537	438
	10	336	298	1738	438	453	378

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	241	253	589	485	383
	2	226	276	382	516	322
	3	370	306	540	433	353
	4	163	304	434	352	358
	5	281	294	362	414	286
	6	169	357	660	562	495
	7	328	624	752	399	444
	8	380	861	866	483	444
	9	381	1132	864	451	496
	10	394	878	1004	356	445

Mesures du zinc dissous ZnD  
microg./litre

Campagnes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
	9					
	10					

Campagnes	C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	1.76	2.32	4.42	1.35
	2	4.12	4.81	8.95	1.85
	3	2.36	2.36	4.47	1.43
	4	2.2	2.83	7.37	2.88
	5	3.47	4.45	6.2	2.71
	6	1.25	1.62	3.22	0.63
	7	1.72	1.99	5.31	0.83
	8	2.07	2.68	4.13	2.07
	9	2.04	2.5	5.46	1.04
	10	5.83	5.99	7.29	5.07

Mesures du zinc particulaire ZnP  
microg./g

Campagnes		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Stations	1	552	882	824	1168	852	394
	2	640	2279	1244	1284	426	435
	3	432	743	946	901	279	727
	4	518	545	766	623	373	387
	5	538	379	302	412	358	350
	6	634	606	1696	1075	383	397
	7	720	711	1577	919	325	1045
	8	751	745	496	859	444	775
	9	689	784	618	904	543	718
	10	949	946	528	726	745	738

Campagnes		C7	C8	C9	C10	C11
Stations	1	588	464	663	403	440
	2	447	1163	788	371	327
	3	168	635	778	423	275
	4	135	316	564	494	421
	5	287	446	394	396	387
	6	442	204	475	327	340
	7	469	343	811	397	559
	8	363	555	809	1277	475
	9	588	676	938	613	746
	10	459	781	732	638	702

## Mesures effectuées lors de la campagne ELO I en mai 1984 (C12)

Paramètres		pH	S	MES	COD	COP
Stations	A	8.17	32.21	1.97	0.99	9.33
	B	8.1	31.39	2.13	1.07	10.96
	C	8.09	30.31	2.86	1.13	10.26
	D	8.04	26.45	4.6	1.36	11.33
	E	7.8	18.34	9.39	1.55	10.97
	F	7.36	17.87	7.64	1.56	12.7
	G	7.84	19.2	19.6	1.61	7.71
	H	7.94	0.71	91.27	2.49	7.26
	I	8.7	0.2	30.96	2.55	9.04
	J	8.65	0.11	10.19	2.95	12.39

Paramètres		CuD	FeD	MnD	ZnD
Stations	A	0.36	0.44	5.33	0.76
	B	0.45	0.56	7.99	1.14
	C	0.46	0.6	10.66	0.93
	D	0.58	1.09	18.45	1.52
	E	0.58	2.52	31.97	5.13
	F	0.63	1.76	30.64	5.23
	G	0.54	2.84	33.3	4.28
	H	0.82	21	21.98	4.37
	I	0.96	41	31.97	8.18
	J	1.33	37	38.63	5.7

Paramètres		CuP	FeP	MnP	ZnP
Stations	A	63	2.94	233	601
	B	80	3.29	221	1425
	C	72	3.59	238	759
	D	58	3.74	204	483
	E	67	4.04	182	418
	F	91	5.07	234	619
	G	96	4.86	239	567
	H	110	4.9	401	603
	I	126	4.34	282	750
	J	209	4.91	756	2243

## Mesures effectuées lors de la campagne ELO II en juin 1984 (C13)

Paramètres		pH	S	MES	COD	COP
Stations	A	8.15	33.8	3.23	1.19	8.78
	B	8.13	33.25	3.67	1.17	13.56
	C	8.09	32.76	2.77	1.26	7.19
	D	7.93	30.04	4.95	1.5	10
	E	7.81	27.1	6.36	1.83	13
	F	7.85	25.45	7.31	1.89	11.69
	G	7.6	20.17	11.75	2.44	18.4
	H	6.79	15.6	22.63	5.23	21.41
	I	6.9	12.46	18.67	2.83	13.16
	J	6.91	8.48	124.28	2.72	7.69

Paramètres		CuD	FeD	MnD	ZnD
Stations	A	0.43	1.75	5.33	0.69
	B	0.56	3.21	7.99	1.1
	C	0.58	1.09	8.66	1.26
	D	0.64	36	18.65	2.66
	E	0.69	50	32.66	4.75
	F	0.64	9	32.66	5.08
	G	1.27	53	52.61	11.97
	H	1.23	73.98	63.26	24.05
	I	1.24	28.57	72.1	19.78
	J	0.93	7.5	82.49	22.33

Paramètres		CuP	FeP	MnP	ZnP
Stations	A	29	2.32	332	528
	B	31	2.6	403	455
	C	61	3.33	411	579
	D	63	3.43	268	579
	E	74	4	239	542
	F	48	3.59	183	509
	G	80	4.4	138	554
	J	81	3.38	128	356
	I	117	5.74	239	591
	J	82	3.83	209	559