

Évaluation statistique de la répartition des métaux en traces Cd, Pb, Cu, Zn et Mn dans la Seine et son estuaire

Métaux traces
Estuaires
Analyse en composantes
principales
Analyse factorielle discriminante
Spéciation

Trace metals
Estuary
Principal component analysis
Factorial discriminant analysis
Speciation

Baghdad OUDDANE, Jean-Claude FISCHER et Michel WARTEL

Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Université des Sciences et Technologies de Lille, CNRS URA 1363, bâtiment C8 (2^{ème} étage), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

Reçu le 7/10/91, révisé le 22/05/92, accepté le 25/05/92.

RÉSUMÉ

Les métaux : manganèse, cuivre, zinc, cadmium et plomb ont été analysés dans les eaux et les particules en suspension de l'estuaire de la Seine.

L'analyse multidimensionnelle des données effectuée sur l'ensemble des résultats analytiques obtenus, met en évidence des différences marquées quant au comportement des métaux étudiés. Ces différences sont essentiellement dues aux variations importantes de grandeurs telles que la salinité, la teneur en matériel en suspension, la concentration de certains ligands, la granulométrie, etc.

Les résultats de l'analyse multidimensionnelle sont corroborés par une étude de la spéciation des métaux en solution ou présents dans les particules en suspension. Ainsi, la distribution des formes chimiques du cadmium et du plomb est en partie contrôlée par le gradient de salinité. La spéciation du cuivre est directement liée à la teneur en matière organique dissoute ou adsorbée sur les particules. Les répartitions du manganèse et du zinc sont influencées par la salinité mais également par la teneur en matière en suspension, donc en particulier par la présence du bouchon vaseux. Les comportements de ces deux derniers métaux sont similaires en solution et dans les particules en suspension dans l'estuaire de la Seine.

Oceanologica Acta, 1992. 15, 4, 347-354.

ABSTRACT

Statistical evaluation of the distribution of trace metals Cd, Pb, Cu, Zn and Mn in the Seine river and estuary

Manganese, copper, zinc, cadmium and lead concentrations were determined in particulate and dissolved phases in the Seine river and its estuary. This site is characterized by macrotidal system, large-scale chemical industrial activities causing contamination of the river system, and by a turbidity maximum in the estuary.

Statistical treatment involving principal component analysis of data has shown a marked difference in the behaviour of each metal in solution and suspended material. This phenomenon is related to variations in granulometric profiles, salinity, concentration of different ligands, and amounts of suspended material...

In solution, the behaviour of cadmium and lead is partly related to the gradient of salinity, while that of copper strongly depends on the dissolved organic ligand concentrations. Manganese and zinc are influenced mainly by salinity and the contents of suspended material and thereby by the turbidity maximum, the behaviour of these two metals in solution and particules being similar in the Seine river estuary.

Oceanologica Acta, 1992. 15, 4, 347-354.

INTRODUCTION

Lorsque l'on étudie l'incidence des apports fluviaux au milieu marin, l'établissement des flux nets nécessite une parfaite connaissance du comportement des éléments majeurs et mineurs dans les estuaires, zone de mélange des eaux douces et salées. Le but de cette étude est de montrer que, par un traitement statistique adéquat des résultats analytiques recueillis, il est possible de caractériser le comportement individuel de chacun des éléments étudiés. Ce travail est donc une contribution à l'étude du comportement des métaux réputés non conservatifs dans le milieu estuarien, milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués (Duinker et Nolting, 1977 ; 1978 ; Duinker, 1980 ; Duinker *et al.*, 1985 ; Eaton, 1979 ; Morris, 1986 ; Morris *et al.*, 1986 ; Yan *et al.*, 1990 ; Hung, 1990). Le manganèse, le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb ont été analysés dans les eaux et les particules en suspension de la Seine et de son estuaire, site principalement caractérisé par un régime macrotidal.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Sites et prélèvements

Les prélèvements nécessaires à cette étude ont été effectués dans la Seine et son estuaire à l'aide du navire océanographique *Côte de Normandie*. Les différents sites et numéros de prélèvement sont donnés sur la figure 1 et dans le tableau 2. Toutes les prises d'échantillons ont été réalisées en subsurface (1 m de profondeur), exception faite des prélèvements n° 15 et 16 (à 5 et 3 m de profondeur respectivement) à l'aide d'une pompe aspirante à corps téflon Asti. Les prélèvements n° 1 à 9 ont été effectués d'aval en amont le 13 avril 1987 (coefficient de marée : 91), les prélève-

ments n° 10 à 19 ont été réalisés d'amont en aval le 14 avril 1987 (coefficient de marée : 97). Les filtrations ont été effectuées à bord sous hotte à flux laminaire portable. Le matériel nécessaire (support de filtre, membrane filtrante Millipore 0,45 μm de porosité et 147 mm de diamètre) a été préalablement lavé en milieu acide dilué et abondamment rincé à l'eau Milli Q. Les échantillons ont été acidifiés ($\text{pH} \approx 1$) dès la filtration (addition d'acide nitrique ultrapur Merck) pour analyse différée des métaux.

Analyses

Les métaux dissous Cd, Pb, Cu et Zn ont été analysés par redissolution anodique en mode impulsif différentiel (analyseur polarographique EG & G Instruments, modèle 384). Le cadmium, le plomb et le cuivre ont été dosés sur électrode à film de mercure (système Rotel 2 couplé avec l'analyseur polarographique) en milieu acide, après irradiation ultraviolette, le zinc a été analysé sur électrode à goutte de mercure (électrode PAR 303) à $\text{pH} \approx 4$, ajusté par addition d'acétate de sodium. La méthode des ajouts dosés a été utilisée (Mart *et al.*, 1983 ; Kramer *et al.*, 1984).

Le manganèse dissous a été déterminé par dosage direct en absorption atomique sans flamme en utilisant un sel de platine comme modificateur de matrice (Skiker *et al.*, 1988 ; Skiker, 1989).

Les métaux présents dans les particules en suspension ont été analysés après attaque acide des filtres (acides supra-purs: mélange $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ dans des proportions 6/2/1 cm^3 pour 100 mg de particules) dans des béchers en téflon fermés. Le mélange est maintenu 12 h sous ébullition puis évaporé sous hotte aspirante à air filtré et repris par de l'eau Milli Q. Des attaques, effectuées dans les mêmes conditions, de filtres exempts de particules, ont été utilisées comme «blancs». Le manganèse, le zinc et le cuivre ont été dosés par émission atomique (torche à plas-

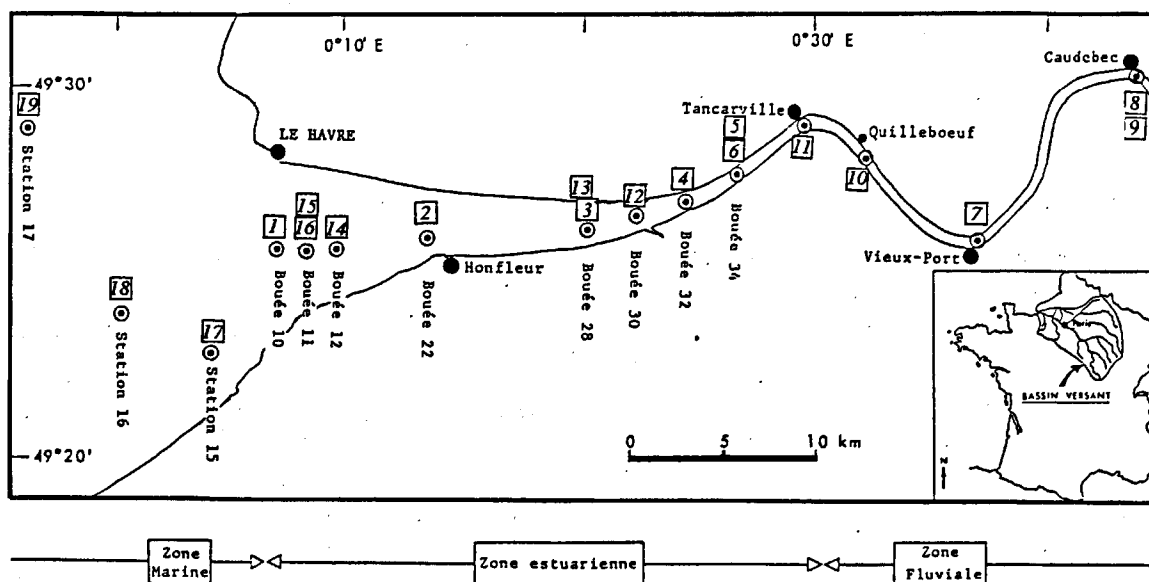


Figure 1

Localisation des points de prélèvement dans la Seine et son estuaire (avril 1987).

Sampling stations in the Seine river and its estuary (April 1987).

Tableau 1

Limite de détection en µg/l des différentes techniques utilisées.

Detection limit of the different methods used in this study (in µg/l).

| | Émission atomique Torche à plasma ICP-AES | | Absorption atomique électrothermique GFAAS | | Redissolution anodique DPASV | |
|----|---|--|--|--|---------------------------------|--------------------|
| | µg/l | | µg/l | | Goutte de Hg µg/l | Film de Hg µg/l |
| Cd | 4 | | 0,02 | | 0,1 | 0,0015 |
| Pb | 28 | | 1 | | 0,3 | 0,0020 |
| Cu | 3 | | 1,4 | | 1,0 | 0,05 |
| Zn | 2 | | 0,02 | | 0,1 | - |
| Mn | 1 | | 0,1 | | - | - |

ma ARL, modèle 3510), le cadmium et le plomb en raison de leurs faibles teneurs, par absorption atomique sans flamme (spectromètre Perkin Elmer 2380, four HGA 500). Le tableau 1 regroupe les limites de détection des différentes techniques utilisées.

La validité des techniques analytiques employées pour la détermination des éléments dissous et particulaires a été testée par l'analyse d'étalons de référence [CASS-2 et SLEW-1; pour les métaux dissous et MESS-1, BCSS-1 et PACS-1 pour les métaux présents dans les particules (CNRC Programme de standards de Chimie Analytique Marine, Canada)].

Les mesures de salinité ont été effectuées par conductimétrie pour $S > 2$ (Unesco, 1981 ; Lewis et Perkin, 1981). Les salinités inférieures à 2 ont été calculées à partir de la chlorinité. Les mesures granulométriques effectuées dans les minutes qui suivent le prélèvement, en utilisant un compteur Coulter, ont été réalisées par le Laboratoire de Physique et Chimie Marine de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, les résultats sont publiés par Ben Brahim (1988)

Tableau 2

Concentrations des métaux dissous et particulaires pour la campagne du 13-14 Avril 1987 dans la Seine et son estuaire. S : surface ; F : fond ; M : moyen (- 3 m).

Concentrations of dissolved and particulate metals in the Seine river and its estuary, 13-14 April 1987. S: surface; F: deep; M: medium (- 3 m).

| STATIONS | Métaux dissous (µg/l) | | | | | Métaux particulaires (µg/g) | | | | | MES (mg/l) | S |
|------------------|--------------------------|-------|------|------|------|--------------------------------|-----|-------|------|-------|---------------|-------|
| | Mn | Zn | Cu | Cd | Pb | Mn | Zn | Cu | Cd | Pb | | |
| 1 (bouée 10) | 5,81 | 4,17 | 0,95 | 0,16 | 0,24 | 216 | 103 | 24,0 | 1,11 | 12,5 | 233,61 | 30,80 |
| 2 (bouée 22) | 16,17 | 9,25 | 0,60 | 0,08 | 1,73 | 283 | 136 | 29,8 | 0,58 | 16,2 | 428,86 | 12,93 |
| 3 (bouée 28) | 34,28 | 9,50 | 0,49 | 0,19 | 0,42 | 644 | 358 | 76,9 | 2,16 | 55,9 | 78,85 | 4,97 |
| 4 (bouée 32) | 33,12 | 11,45 | 0,50 | 0,18 | 0,77 | 513 | 292 | 64,8 | 1,90 | 48,7 | 73,75 | 2,41 |
| 5 (bouée 34S) | 26,88 | 1,40 | 0,75 | 0,22 | 0,45 | 556 | 350 | 75,7 | 1,89 | 93,6 | 42,41 | 0,59 |
| 6 (bouée 34 F) | 31,48 | 3,35 | 1,25 | 0,30 | 1,99 | 557 | 317 | 77,2 | 1,75 | 47,9 | 125,42 | 0,86 |
| 7 (Vieux Port) | 7,04 | 4,08 | 1,50 | 0,20 | 0,45 | 785 | 551 | 115,8 | 3,16 | 123,4 | 15,80 | 0,32 |
| 8 (Caudebec 1) | 4,05 | 5,04 | 1,30 | 0,16 | 0,83 | 925 | 620 | 131,3 | 4,81 | 113,1 | 29,10 | 0,31 |
| 9 (Caudebec 2) | 3,96 | 4,55 | 1,70 | 0,17 | 1,80 | 408 | 263 | 55,6 | 2,22 | 57,7 | 58,60 | 0,31 |
| 10 (Quillebeuf) | 4,00 | 8,33 | 1,00 | 0,10 | 0,55 | 549 | 346 | 67,6 | 2,12 | 49,9 | 99,20 | 0,31 |
| 11 (Tancarville) | 13,76 | 7,90 | 0,40 | 0,09 | 0,50 | 409 | 231 | 51,8 | 1,33 | 37,3 | 195,20 | 0,68 |
| 12 (bouée 30) | 33,80 | 10,44 | 0,45 | 0,08 | 0,40 | 794 | 285 | 62,1 | 0,88 | 69,8 | 45,25 | 7,36 |
| 13 (bouée 28) | 32,76 | 6,81 | 0,70 | 0,18 | 0,80 | 585 | 232 | 51,1 | 0,75 | 38,5 | 53,20 | 12,24 |
| 14 (bouée 12) | 6,95 | 3,75 | 0,82 | 0,27 | 0,68 | 795 | 232 | 43,1 | 0,99 | 33,2 | 30,40 | 24,40 |
| 15 (bouée 11 F) | 8,15 | 3,20 | 1,27 | 0,11 | 0,60 | 713 | 229 | 50,3 | 0,81 | 23,1 | 37,20 | 30,32 |
| 16 (bouée 11 M) | 7,27 | 2,90 | 0,85 | 0,15 | 0,50 | 576 | 183 | 28,2 | 1,15 | 21,4 | 25,20 | 26,44 |
| 17 (station 15) | 6,60 | 2,54 | 0,89 | 0,38 | 0,67 | 424 | 100 | 19,4 | 0,34 | 8,2 | 23,20 | 34,22 |
| 18 (station 16) | 6,81 | 4,90 | 1,70 | 0,11 | 0,42 | 340 | 106 | 18,3 | 0,35 | 12,6 | 23,00 | 29,31 |
| 19 (station 17) | 8,70 | 3,52 | 1,05 | 0,15 | 0,41 | 478 | 164 | 33,6 | 0,78 | 27,2 | 36,00 | 28,09 |

La chlorinité a été déterminée par potentiométrie en milieu nitrique, les sulfates par spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma ARL, modèle 3510), à 182,037 nm, longueur d'onde d'émission la plus importante du soufre (détection limite 0,2 mg/l en sulfate).

Les carbonates ont été déterminés par traitement informatique des courbes potentiométriques obtenues lors de la neutralisation des échantillons par une solution d'acide titrée (HCl = 0,05 N) pour la détermination de l'alcalinité (Ouddane *et al.*, 1988).

La concentration totale en ligands organiques (Lig) a été déterminée par l'étude de la capacité complexante des eaux selon le mode opératoire utilisé par Fischer *et al.* (1984) et Nganou Koutouzi (1987).

Les concentrations des espèces: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- et Lig ont été utilisées uniquement pour établir la répartition des métaux dissous en leurs différentes formes chimiques. Cette spéciation a été effectuée grâce à un programme informatique mis au point au laboratoire (Fischer *et al.*, 1990). Ce logiciel est similaire au programme MINEQL (Westall *et al.*, 1976).

La répartition des métaux dans les particules en suspension a pu être menée à bien grâce à l'utilisation de la méthode de Tessier *et al.* (1979) et Tessier et Campbell (1988), malgré son caractère empirique et les critiques qui ont été faites (Nirel *et al.*, 1986 ; Martin *et al.*, 1987 ; Tessier et Campbell, 1990 ; Nirel et Morel, 1990). Seule, l'attaque de la fraction résiduelle a été modifiée par l'utilisation d'un mélange HNO_3 , HF et $HClO_4$.

Les données analytiques recueillies ont été traitées par analyse en composantes principales (ACP) et par analyse factorielle discriminante (AFD). Les principes de ces traitements informatiques sont décrits plus en détail par Foucart (1982).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le tableau 2 regroupe les résultats analytiques obtenus. Les différentes stations de prélèvement sont repérées par un numéro afin de faciliter la lecture des résultats obtenus en analyse en composantes principales et en analyse factorielle discriminante.

Les répartitions des métaux Mn, Cu, Zn et Pb dans les particules en suspension sont données dans la figure 2. La répartition du cadmium n'a pu être effectuée en raison des trop faibles teneurs obtenues dans les particules en suspension.

Une analyse en composantes principales a été menée en utilisant douze variables (les métaux particulaires, les métaux dissous, la matière en suspension M.E.S. et la salinité) et 19 «individus» (points de prélèvement numérotés de 1 à 19).

Trois axes ont été choisis, les contributions respectives à l'inertie totale du nuage sont :

axe 1 : 54 % ; axe 2 : 14,4 % ; axe 3 : 11,9 %.

Selon le test du modèle du bâton brisé (Frontier, 1976 ; Legendre et Legendre, 1979), le seuil de représentativité de

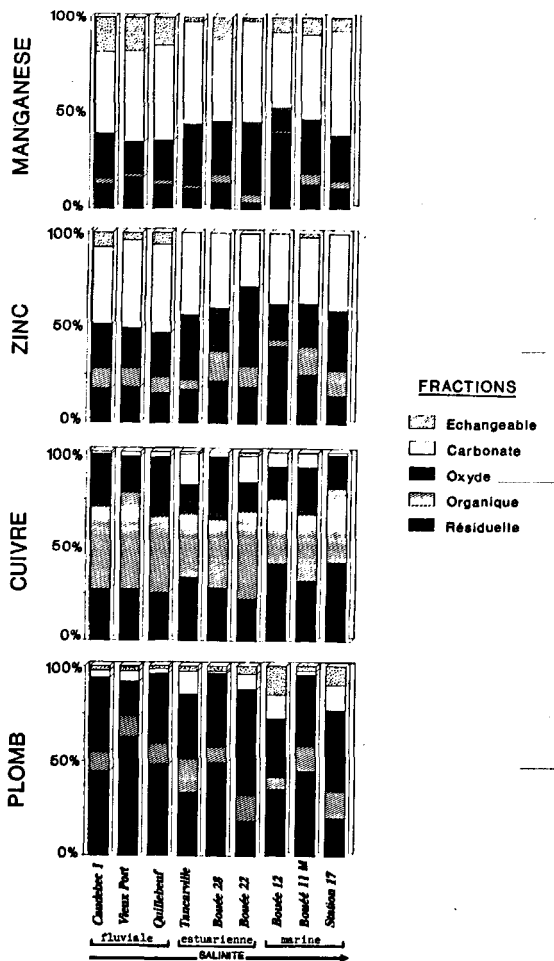


Figure 2 Répartition du manganèse, zinc, cuivre et plomb dans les particules en suspension de la Seine et son estuaire (avril 1987).

Distribution of manganese, zinc, copper and lead in suspended matter from the Seine river and its estuary (exchangeable, carbonate bound, Fe-Mn oxides, organic bound, and residual fractions; April 1987).

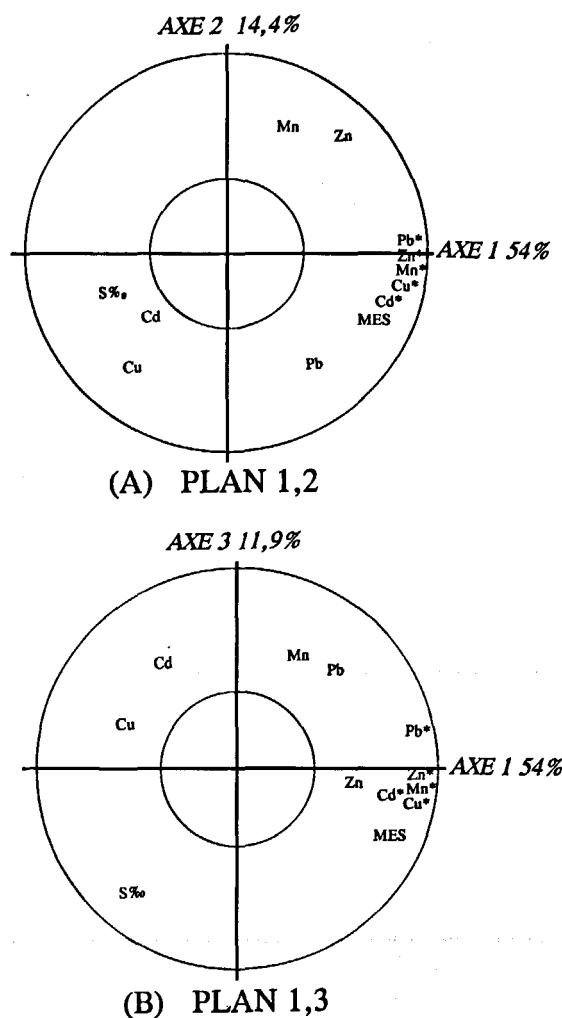


Figure 3

Cercles de corrélation de l'ACP (A): plan 1,2 et (B): plan 1,3 sur 12 variables et 19 individus (* pour les métaux particulaires, ex. Mn* manganèse particulaire).

Correlation circle. (A) plan 1, 2; and (B) plan 1,3 for 12 variables and 19 individuals (* for particulate metals).

chacun des axes est, respectivement, de 25,9, 17,53 et 13,36 %. Seul l'axe 1 est vraiment interprétable. La figure 3 représente les cercles de corrélations obtenus (plans 1-2 et 1-3). Le cercle de rayon $\sqrt{(2/n)}$, à l'intérieur duquel les variables ne participent pas à l'explication de l'axe, a également été tracé (n = nombre de variables).

Les métaux «particulaires» sont bien corrélés à la matière en suspension (MES) et s'opposent à la salinité (S) selon l'axe 1 ; la matrice de corrélation est donnée dans le tableau 3. Les métaux dissous sont en général moins bien représentés et sont très dispersés sur le cercle de corrélation. Cette dispersion est à rapprocher des propriétés mêmes de chacun des métaux qui ont un comportement très spécifique en solution, comme le montrent les résultats de la spéciation présentés dans la figure 4. Le comportement du plomb dissous dans l'estuaire de la Seine est essentiellement contrôlé par la teneur en carbonate (carbonato-complexes). En général la spéciation du plomb diffère d'un auteur à l'autre en raison principalement du choix des complexes et des constantes globales de stabilité

Tableau 3

Analyse en composantes principales (ACP) matrice de corrélation (* pour les métaux particulaires en µg/l).

Correlation matrix of the principal component analysis (ACP) (* for particulate metals in µg/l).

| | Mn* | Zn* | Cu* | Cd* | Pb* | Zn | Cd | Cu | Pb | Mn | MES | S |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Mn* | 1,00 | | | | | | | | | | | |
| Zn* | 0,97 | 1,00 | | | | | | | | | | |
| Cu* | 0,97 | 0,99 | 1,00 | | | | | | | | | |
| Cd* | 0,82 | 0,90 | 0,90 | 1,00 | | | | | | | | |
| Pb* | 0,87 | 0,94 | 0,94 | 0,85 | 1,00 | | | | | | | |
| Zn | 0,51 | 0,49 | 0,46 | 0,36 | 0,50 | 1,00 | | | | | | |
| Cd | -0,32 | -0,29 | -0,25 | -0,23 | -0,27 | -0,49 | 1,00 | | | | | |
| Cu | -0,41 | 0,37 | -0,35 | -0,28 | -0,35 | -0,47 | 0,08 | 1,00 | | | | |
| Pb | 0,46 | 0,47 | 0,50 | 0,35 | 0,35 | 0,02 | 0,18 | 0,23 | 1,00 | | | |
| Mn | 0,27 | 0,22 | 0,25 | 0,05 | 0,36 | 0,50 | 0,06 | -0,41 | 0,12 | 1,00 | | |
| MES | 0,90 | 0,85 | 0,85 | 0,78 | 0,68 | 0,32 | -0,31 | -0,31 | 0,39 | 0,01 | 1,00 | |
| S | -0,33 | -0,48 | -0,47 | -0,42 | -0,70 | -0,43 | 0,13 | 0,05 | -0,33 | -0,43 | -0,06 | 1,00 |

(Zirino et Yamamoto, 1972 ; Dyrssen et Wedborg, 1975 ; Florence et Batley, 1976 ; Whitfield et Turner, 1979). Toutefois, en accord avec la plupart des auteurs, nos résultats donnent, pour le plomb, une prédominance de formes carbonatées. Le comportement du cadmium est gouverné par la teneur en chlorure (chloro-complexes). Dans le fleuve, ce métal est principalement sous forme de Cd²⁺ et CdCl⁺, plus en aval il est essentiellement sous forme de

chloro-complexes stables CdCl⁺ et CdCl₂, ce qui est en parfait accord avec les travaux de Batley et Florence (1976), Mantoura *et al.* (1978) et Valenta *et al.* (1987). Le comportement du cuivre est très lié à la matière organique, ce qui est tout à fait en accord avec les travaux récents de Kramer (1985), Van Den Berg *et al.* (1987), Hanson *et al.* (1988) et Mills *et al.* (1987 ; 1989). Le manganèse et le zinc sont très influencés par la salinité (augmentation des ligands, des métaux majeurs, *etc.*) et par le matériel particulaire (Ouddane, 1990 ; Boughriet *et al.*, 1992).

L'étude en composantes principales ne permet pas de bien cerner le comportement des métaux présents dans les particules en suspension (tous les métaux étudiés sont trop proches de l'axe 1 ; l'axe 2, par la faiblesse de sa contribution, apporte peu d'informations). Les particules fluviales se caractérisent par une distribution granulométrique sensiblement unimodale avec une médiane au voisinage de 13 µm. Les particules d'origine marine ont une distribution unimodale, avec médiane à environ 35 µm. Les particules estuariennes présentent une distribution bimodale plus ou moins déformée (Ben Brahim, 1988). L'examen des spectres de tailles de particules a conduit à effectuer une étude mathématique en analyse factorielle discriminante (AFD) en proposant trois groupes directement inspirés des résultats granulométriques :

- groupe 1 : particules «fluviales» (points 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10) ;
- groupe 2 : particules «estuariennes» (points 1, 2, 11 et 13) ;
- groupe 3 : particules «marines» (points 14, 15, 16, 17, 18, et 19).

Cette étude a été conduite en utilisant 5 variables (les métaux Mn, Zn, Cd, Cu et Pb particulaires) et 18 individus (l'étude granulométrique du prélèvement n° 12 n'a pas été effectuée par Ben Brahim, 1988). Les trois groupes et les cinq variables déterminent deux composantes discriminantes. Les contributions à l'inertie des deux axes sont :

- axe 1 : 54,7 % ;
- axe 2 : 45,3 %.

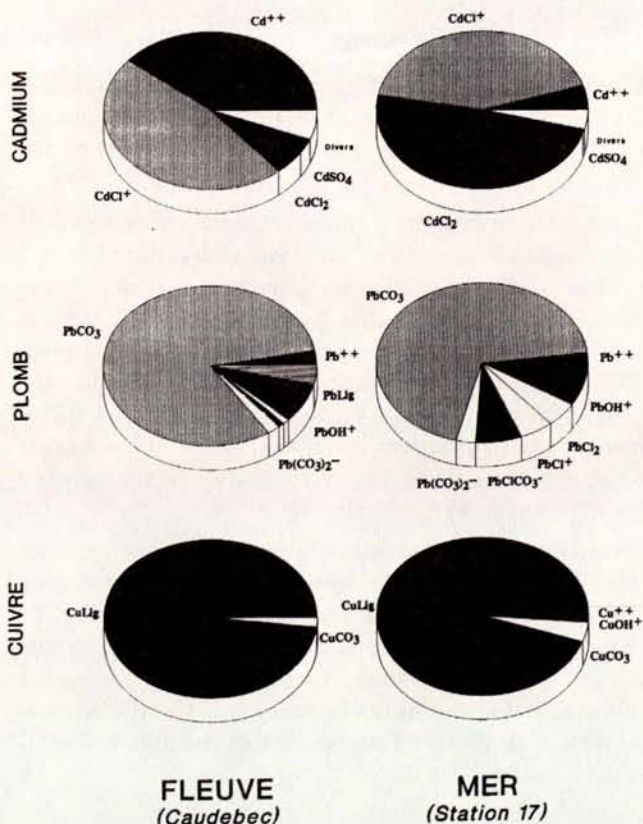


Figure 4

Répartition (pourcentage) des métaux cadmium, plomb et cuivre dans la phase soluble.

Distribution of dissolved trace metals cadmium, lead and copper.

Figure 5

Plan discriminant 1, 2 de l'AFD (5 variables, 18 individus et 3 groupes).

Plan 1, 2 of discriminant analysis (5 variables, 18 individuals and 3 classes).

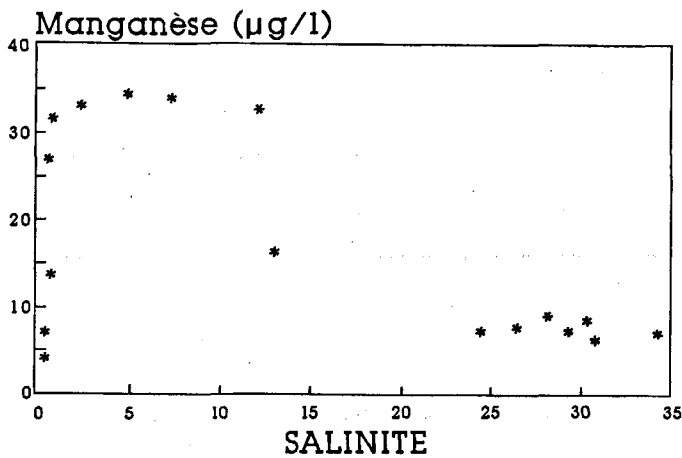
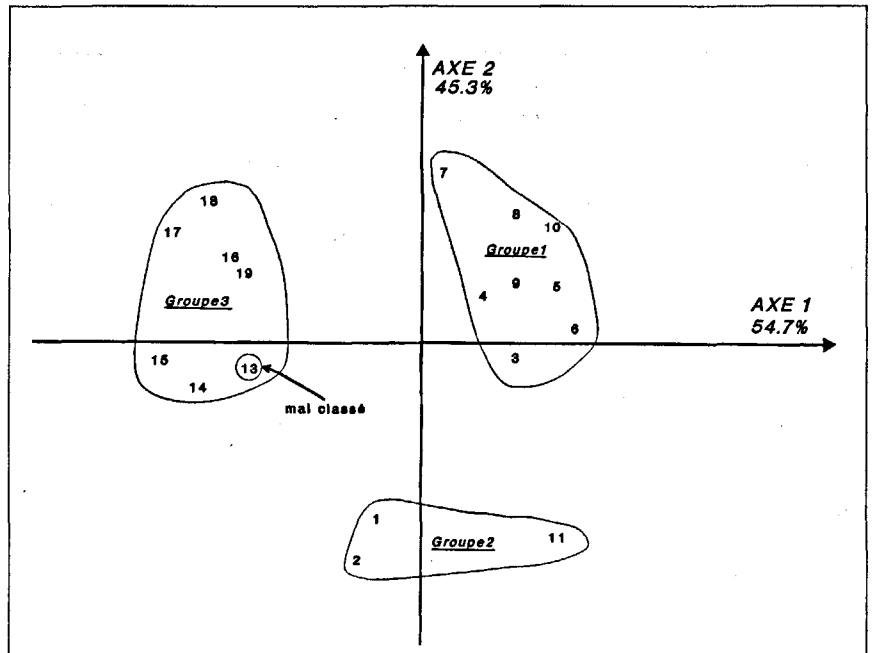


Figure 6

Évolution du manganèse dissous en fonction de la salinité (avril 1987).

Evolution of dissolved manganese vs. salinity in the Seine river and its estuary (April 1987).

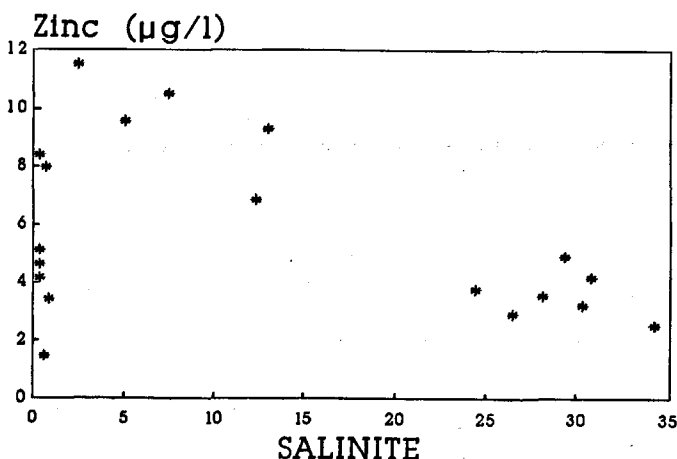


Figure 7

Évolution du zinc dissous en fonction de la salinité (avril 1987).

Evolution of dissolved zinc vs salinity in the Seine river and its estuary (April 1987).

Le plan discriminant est donné sur la figure 5, le choix des groupes (variables qualitatives) est très bien expliqué par les cinq variables quantitatives, puisque le pourcentage de bien classés est de 94,4 %. Seul l'individu 13 est mal classé. Les corrélations des métaux Mn, Zn, Cd, Cu et Pb sont respectivement:

- axe 1 : 0,51 ; 0,72 ; 0,78 ; 0,72 ; 0,87 ;
- axe 2 : - 0,86 ; - 0,69 ; - 0,62 ; - 0,70 ; - 0,50.

L'analyse des métaux contenus dans les particules permet donc de retrouver les résultats de l'étude granulométrique. Les métaux étudiés se singularisent donc même au niveau des particules.

Ce résultat est à mettre en parallèle avec la spéciation des métaux dans le matériel en suspension, répartition obtenue par la méthode des extractions séquentielles, dont la reproductibilité peut être estimée à $\pm 5\%$ (fig. 2). Les métaux possèdent un comportement spécifique. Ainsi, le manganèse et le zinc dans une moindre mesure, se retrouvent souvent à plus de 50 % dans les phases échangeable et carbonatée. Le cuivre est principalement dans les phases organique et hydroxyde. Le plomb, quant à lui, se répartit dans les phases hydroxyde et résiduelle.

La méthode des extractions séquentielles montre que les fractions échangeables relatives au manganèse et au zinc sont plus importantes dans les particules fluviales (fig. 2), ce qui entraîne une plus grande facilité de relargage lors de l'augmentation de la salinité. C'est ce que l'on observe sur les courbes données sur les figures 6 et 7. Ce type de comportement est observé dans la majorité des estuaires mondiaux (Ouddane, 1990).

CONCLUSION

Le manganèse, le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb ont été analysés dans les eaux et la matière en suspension

(MES) de la Seine et de son estuaire. Une analyse en composantes principales et une analyse factorielle discriminante des données analytiques recueillies montrent que les métaux étudiés se singularisent tant dans la phase dissoute que dans la phase particulaire. Ces différences de comportement s'expliquent par l'affinité du cadmium, du plomb et du cuivre en solution pour le chlorure, le carbonate et la matière organique dissoute respectivement, comme le font apparaître les études de spéciation.

Le manganèse et le zinc, quant à eux, ont un comportement voisin essentiellement contrôlé par un équilibre entre le métal dissous et la matière en suspension.

Ces résultats montrent que les méthodes d'analyses multi-dimensionnelles des données (ACP et AFD) sont d'une

aide précieuse dans l'interprétation objective des résultats analytiques.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Ministère de la Recherche et de la Technologie (contrat MRT n° 89-0158) et la région Nord-Pas de Calais (contrat Dyscop) pour l'aide financière apportée, M. P. Guéguéniat, du Laboratoire de Radioécologie Marine (CEA, la Hague), pour les discussions et la réalisation de cette étude, et le professeur E.K. Duursma, de Monaco, pour ses critiques et ses conseils.

REFERENCES

- Batley G.E. et T.M. Florence (1976). Determination of chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater. *Mar. Chem.*, **4**, 347-363.
- Ben Brahim M. (1988). Le transport et la sédimentation de la matière en suspension dans l'Atlantique Nord-Est et dans l'estuaire de la Seine. *Thèse de Doctorat, Université de Paris VI*, 173 pp.
- Boughriet A., B. Ouddane, J.-C. Fischer, M. Wartel et G. Leman (1992). Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine river-estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter. *Wat. Res.* (sous presse).
- Duinker J.C. (1980). Suspended matter in estuaries adsorption and desorption processes. in: *Chemistry and biochemistry of estuaries*, 20, E. Olausson and I. Cato, éditeurs. Wiley, Chichester, UK, 229-238.
- Duinker J.C. et R.F. Nolting (1977). Dissolved and particulate trace metals in the Rhine Estuary and the Southern Bight. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 65-71.
- Duinker J.C. et R.F. Nolting (1978). Mixing, removal and mobilisation of trace metals in the Rhine Estuary. *Neth. J. Sea Res.*, **12**, 205-223.
- Duinker J.C., M.T.J. Hillebrand, R.F. Nolting et S. Wellershaus (1985). The river Ems : processus affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth. J. Sea Res.*, **19**, 19-29.
- Dyrssen D. et H. Wedborg (1975). Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawater. in: *The Sea*, E.D. Goldberg, éditeur. Wiley and Sons, New York, 71-119.
- Eaton A. (1979). Observations on the geochemistry of soluble copper, iron, nickel and zinc in the San Francisco Bay Estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 425-432.
- Fischer J.C., R. Nganou et M. Wartel (1984). Étude de la capacité complexante des eaux de l'estuaire et la baie de Seine. *Talanta*, **31**, 12, 1057-1061.
- Fischer J.C., B. Ouddane, C. Douez et M. Wartel (1990). Sur la spéciation des métaux lourds dans les eaux naturelles. *Oceanis*, **16**, 4, 305-311.
- Florence T.M. et G.E. Batley (1976). Trace metal species in seawater. Part I: removal of trace metals from seawater by a chelating resin. *Talanta*, **23**, 179-186.
- Foucart T. (1982). *Analyse factorielle. Programmation sur micro-ordinateurs*. Masson, Paris, France, 243 pp.
- Frontier S. (1976). Étude de la décroissance des valeurs propres dans une analyse en composantes principales : comparaison avec le modèle du bâton brisé. *J. expl. mar. Biol. Ecol.*, **25**, 67-75.
- Hanson A.K., C.M. Sakamoto-Arnold, D.L. Huizenga et D.R. Kester (1988). Copper complexation in Sargasso Sea and Gulf Stream warm-core ring waters. *Mar. Chem.*, **23**, 181-203.
- Hung J.J. (1990). Transport and behaviour of trace metals in the Tsengwen rivers and estuary. *Terr. atmos. ocean. Sci.*, **1**, 3, 275-296.
- Kramer C.J.M. (1985). On the copper complexing capacity in the marine environment. *Thèse de Doctorat, Université de Groningen, Pays-Bas*, 133 pp.
- Kramer C.J.M., Yu Guo-Hui et J.C. Duinker (1984). Optimization and comparaison of four mercury working electrodes in speciation studies by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Analytica chim. Acta*, **164**, 163-170.
- Legendre L. et P. Legendre (1979). La structure des données écologiques, in: *Écologie numérique. Vol. 2*, Masson, Paris.
- Lewis E.L. et R.G. Perkin (1981). The practical salinity scale 1978, Conversion of existing data. *Deep-Sea Res.*, **28**, 4, 307-328.
- Mantoura R.F.C., A. Dickson et J.P. Riley (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. coast. mar. Sci.*, **6**, 387-408.
- Mart L., H.W. Nürnberg et G. Dyrssen (1983). Low-level determination of trace metals in Arctic seawater and snow by differential pulse anodic stripping voltammetry. in: *Trace metals in Sea Water*, C.S. Wong, J.D. Burton, E. Boyle, K. Bruland and E.D. Goldberg, éditeurs. Plenum Press, New York, USA, 113-129.
- Martin J.-M., P. Nirel et A.J. Thomas (1987). Sequential extraction techniques : promises and problems. *Mar. Chem.*, **22**, 313-341.
- Mills G.L., E. Mc Falden et J.G. Quinn (1987). Chromatographic studies of dissolved organic matter and copper-organic complexes isolated from estuarine waters. *Mar. Chem.*, **20**, 313-325.
- Mills G.L., G.S. Douglas et J.G. Quinn (1989). Dissolved copper isolated by C₁₈ reserve-phase extraction in an anoxic basin located in the Pettaquamseutt river-estuary. *Mar. Chem.*, **26**, 277-288.
- Morris A.W. (1986). Removal of trace metals in the very low salinity region of the Tamar estuary, England. *Sci. total environment*, **49**, 297-304.
- Morris A.W., R.J.M. Howland et A.J. Bale (1986). Dissolved aluminium in the Tamar estuary, Southwest England. *Geochim. cosmochim. Acta*, **50**, 189-197.

- Nganou Koutouzi R. (1987). Comportement du cadmium, du plomb et du cuivre dans l'estuaire de la Seine. *Thèse de Doctorat, Université de Lille, France*, 150 pp.
- Nirel P.M.V. et F.M.M. Morel (1990). Pitfalls of sequential extraction. *Wat. Res.*, **24**, 1055-1056.
- Nirel P.M.V., A.J. Thomas et J.-M. Martin (1986). A critical evaluation of sequential extraction techniques. in : *Speciation of Fission and Activation Products in the Environment*. R.A. Bulman and R.J. Cooper, éditeurs. Elsevier, London, 19-26
- Ouddane B. (1990). Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués: cas de l'estuaire de la Seine. *Thèse de Doctorat, Université de Lille, France*, 227 pp.
- Ouddane B., N. Proix, J.C. Fischer et M. Wartel (1988). Détermination du carbone inorganique dans l'eau de mer. *J. Rech. océanogr.*, **13**, 69-72.
- Skiker M. (1989). Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas de Calais. *Thèse de Doctorat, Université de Lille, France*, 161 pp.
- Skiker M., E. Puskaric, M. Hoenig et M. Wartel (1988). Le manganèse dans l'eau de mer : dosage et étude de sa dispersion dans le détroit du Pas de Calais. *Océanis*, **14**, 4, 453-460.
- Tessier A. et P.G.C. Campbell (1988). Partitioning of trace metals in sediments. in : *Metal speciation. Theory, Analysis and Application*. J.R. Kramer and H.E. Allen, éditeurs. Lewis Publishers, Chelsea, USA, 184-199.
- Tessier A. et P.G.C. Campbell (1990). Comment on "Pitfalls of sequential extraction". *Wat. Res.*, **25**, 115-117.
- Tessier A., P.G.C. Campbell et M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.*, **51**, 7, 844-850.
- Unesco (1981). Background papers and supporting data on the practical salinity scale 1978. *UNESCO tech. Pap. mar. Sci.*, **37**, 144 pp.
- Valenta P., R. Breder, L. Mart et H. Rutzel (1987). Distribution of Cd and Pb between dissolved and particulate phases in estuaries. *Toxicol. environ. Chem.*, **14**, 129-141.
- Van Den Berg C.M.G., A.G.A. Merks et E.K. Duursma (1987). Organic complexation and its control of dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuar. coast. Shelf Sci.*, **24**, 785-797.
- Westall J.C., J.L. Zachary et F.M. Morel (1976). A computer program calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Mass. Inst. Technol., Cambridge. Technical note n° 18, EPA, grant n° R.803738.
- Whitfield M. et D.R. Turner (1979). Chemical speciation of lead in seawater. in : *Lead in the marine environment*. M. Branica et Z. Konrad, éditeurs. Pergamon Press, New York, 109-148.
- Yan L., R.F. Stallard, R.M. Key et D.A. Crerar (1990). The chemical behavior of trace metals and ²²⁶Ra during estuary mixing in the Mullica river estuary, New Jersey, USA : a comparison between field observation and equilibrium calculation. *Chem. Geol.*, **85**, 369-381.
- Zirino A. et S. Yamamoto (1972). A pH dependant model for the chemical speciation of Cu, Zn, Cd and Pb in seawater. *Limmol. Oceanogr.*, **17**, 661-671.