

Distribution et évolution saisonnière du cuivre dissous dans un écosystème estuarien macrotidal d'Europe occidentale (estuaire de l'Aulne, France)

Cuivre dissous
Métaux à l'état de traces
Spéciation chimique
Écosystème estuarien
Estuaire de l'Aulne (rade de Brest)

Dissolved copper
Trace metals
Chemical speciation
Estuarine ecosystem
Aulne estuary (Bay of Brest)

Guy BORDIN ^a

Laboratoire de Chimie des Écosystèmes Marins, Institut d'Études Marines, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29287 Brest Cedex, France.

^a *Adresse actuelle* : Commission des Communautés Européennes, Centre Commun de Recherche, Établissement de Geel, Steenweg op Retie, 2440 Geel, Belgique.

Reçu le 27/06/90, révisé le 25/02/91, accepté le 28/02/91.

RÉSUMÉ

Les variations saisonnières des concentrations en cuivre dissous dans l'estuaire de l'Aulne (Bretagne occidentale) ont été mesurées au cours d'un cycle annuel (1983/1984). Les concentrations en cuivre libre et celles en cuivre complexé ont été suivies séparément en fonction de la chlorosité, un paramètre conservatif. Les profils obtenus pour le cuivre total dissous montrent généralement une décroissance des teneurs en métal des eaux douces aux eaux marines, tout en restant supérieures à celles de la droite théorique de mélange. On montre le rôle fondamental de la variation du pH concomitante de celle de la matière en suspension (mécanisme d'adsorption-désorption) dans l'évolution des teneurs en cuivre dissous. Ce processus agit plus ou moins intensément dans le sens de la désorption (été, automne) ou de l'adsorption (hiver aux faibles chlorosités). Dans l'ensemble, les teneurs en cuivre total dissous (de 0,26 à 2,52 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, les valeurs automnales étant les plus élevées) sont comparables à celles de nombreux autres écosystèmes estuariens, avec un taux de complexation compris entre 4 et 69 % (moyenne de 27 %).

Oceanologica Acta, 1991. 14, 5, 445-457.

ABSTRACT

Distribution and seasonal evolution of dissolved copper in a West-European macrotidal estuary (Aulne estuary, France)

The seasonal variations of total dissolved copper were surveyed during one year (1983/1984) in the Aulne estuary (Western Brittany, France), an ecosystem with a high rate of water renewal. Copper in filtered water samples (after and without acidification) was determined after preconcentration on Chelex 100, and the eluates were analyzed by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. The concentrations of free and complexed copper were then plotted versus chlorosity. Globally, the total dissolved copper concentrations tend to decrease with salinity. The role of physico-chemical parameters such as pH and suspended matter (adsorption-desorption mechanisms) on dissolved copper content is shown to be significant. With a variable intensity, desorption (release) takes place in summer and in autumn, while adsorption is observed at very low chlorosity in winter. The dissolved copper concentrations in the Aulne estuary (0.26 to 2.52 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, with the highest values in autumn) are similar to most estuarine copper values. The proportion of complexed species ranges from 4 to 69% (average of 27%).

Oceanologica Acta, 1991. 14, 5, 445-457.

INTRODUCTION

Dans les milieux naturels tels que les écosystèmes marins ou limniques, les processus chimiques, biologiques et géochimiques jouent un rôle fondamental dans le mode de transport des éléments à l'état de traces, dans leur transfert entre les différentes phases du milieu et finalement dans la compréhension de leur cycle biogéochimique. Il est maintenant bien établi que de nombreux métaux lourds à l'état de traces ont une fonction plus ou moins importante dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Si certains métaux comme le cuivre, le cobalt, le zinc sont biochimiquement indispensables à faible concentration, au-delà de certaines teneurs et sous certaines formes chimiques, ces mêmes éléments peuvent devenir toxiques pour diverses espèces vivantes. Au-delà de la concentration totale d'un élément, des paramètres comme la distribution entre les phases particulaire et dissoute, et la spéciation chimique dans chacune de ces phases apparaissent donc fondamentaux dans la détermination de son degré de disponibilité biologique (e.g. Fisher et Frood, 1980; Allen *et al.*, 1980; Wangerski, 1986). Les milieux estuariens constituent des systèmes bien particuliers: en tant que zones de contact eaux douces-eaux de mer, ils sont le siège d'importants gradients physico-chimiques (variations de la force ionique, du pH, de la teneur des matières en suspension) qui sont susceptibles d'influer sur les processus d'adsorption-désorption et sur les réactions de précipitation-dissolution. L'existence d'un maximum de turbidité (bouchon vaseux) dans de nombreux estuaires souligne l'importance potentielle de ces phénomènes. Aussi l'étude de ces milieux frontières revêt-elle un caractère fondamental pour une bonne compréhension des flux de métaux lourds des fleuves vers les océans. Ce travail décrit la distribution spatiale et l'évolution saisonnière (cycle annuel) des concentrations en cuivre total dissous dans l'estuaire de l'Aulne (rade de Brest), un estuaire à fort taux de renouvellement. L'objectif de cette étude était d'observer le comportement du métal, sa spéciation chimique, en fonction des principaux paramètres qui régissent le fonctionnement d'un écosystème estuarien. Le cuivre a été choisi comme premier métal pour les raisons générales mentionnées précédemment, mais également pour sa capacité à former des complexes très stables avec les matières organiques comme les acides humiques, en faisant ainsi un élément de choix pour l'étude de la spéciation chimique en milieu marin.

L'étude quantitative de la spéciation chimique d'un métal peut, dans un premier temps, être abordée soit au moyen de méthodes indirectes, soit de méthodes directes non destructives. Les premières font appel à tout un arsenal analytique devant conduire à distinguer le métal total du métal dit « libre » ou labile (e.g. Batley et Florence, 1976; Figura et McDuffie, 1979; Windom *et al.*, 1983; Bordin et Pertilä, 1988), la différence étant attribuée au métal complexé (au sens large). Les secondes méthodes essaient d'extraire directement les complexes métalliques (métal-matière organique dissoute le plus souvent) au moyen de divers types de

substrats adsorbants, comme les résines XAD (e.g. Aiken *et al.*, 1979), le noir de carbone graphite (Petty, 1981) ou les phases apolaires à base de silice greffée par des chaînes hydrophobes le plus souvent octadécyles (Kremling *et al.*, 1981; Donat *et al.*, 1986). De judicieuses comparaisons faites entre les résultats provenant de l'un et l'autre types de méthodes doivent permettre l'obtention de renseignements importants quant à la nature (organique ou inorganique) des ligands complexant le métal. Les fractions dites libres et complexées sont donc bien entendu définies opérationnellement. Dans ce texte, les expressions « métal libre » et « métal complexé » doivent se comprendre dans un sens générique.

L'estuaire de l'Aulne

Depuis sa source dans les monts d'Arrée jusqu'à la rade de Brest dans laquelle il se jette par un vaste estuaire, l'Aulne parcourt 140 km dans des terres agricoles. Cet estuaire, qui atteint une largeur de 3,6 km à l'embouchure, est une ria (vallée ennoyée au Quaternaire) typique des écosystèmes littoraux ouest-européens, dont le cours inférieur est fortement influencé par les marées. Dans la rade de Brest, l'influence marine est régie d'une part par l'alternance basse mer-haute mer (période voisine de 12 h 25) et d'autre part, par le cycle vives eaux-mortes eaux de 14,7 jours. Le marnage peut atteindre 8 m en période de vives eaux de coefficient 120, ce qui entraîne d'énormes volumes d'eau marine. Notons que cette marée dynamique remonte très en amont, sur une trentaine de kilomètres jusqu'à l'écluse de Guily-Glaz (station A10, fig. 1).

Le bassin versant du fleuve s'étend sur 1854 km² et assure un débit annuel moyen de 24 m³ . s⁻¹. Le régime hydrologique est en fait très variable puisque l'on distingue :

- une période d'étiage estival, qui voit ces mêmes débits fortement diminuer jusqu'à parfois moins de 1 m³ . s⁻¹ (Saum, 1980).
- des crues automnales et hivernales caractérisées par des débits s'élevant jusqu'à 250 m³ . s⁻¹,

Le volume d'eau de mer introduit par la marée et le débit fluvial vont commander les différents états hydrologiques de l'écosystème estuarien (Bassoulet, 1979). Ainsi, en période d'étiage de vives eaux l'estuaire est-il bien mélangé avec des isohalines proches de la verticalité, alors qu'en crues de mortes eaux, le système est stratifié avec des isohalines tendant à l'horizontalité (estuaire à coin salé de Pritchard, 1955). Les débits intermédiaires conduisent à des stratifications partielles où les isohalines sont plus ou moins inclinées.

Les quelques références bibliographiques suivantes contiennent la plupart des données caractéristiques d'un système qui a déjà fait l'objet de nombreux travaux: sédimentologie et hydrologie (Francis-Bœuf, 1939; Bassoulet, 1979), sels nutritifs et matières organiques (Delmas, 1981; Le Jehan et Tréguer, 1984; Delmas et Tréguer, 1983; Tréguer et Quéguiner, 1989), métaux à l'état de traces (Riso, 1984; Bordin, 1985), distribution du phytoplancton (Quéguiner et Tréguer, 1984).

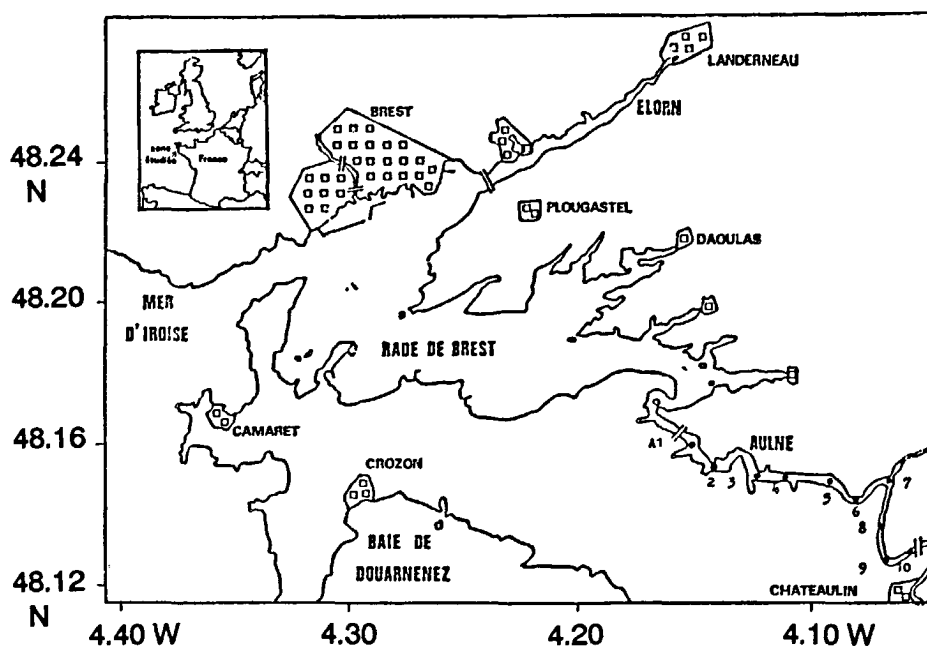


Figure 1
 Situation de l'estuaire de l'Aulne dans la rade de Brest (France).
 Location of the Aulne estuary in the Bay of Brest (France).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Méthodologie des prélèvements

Dix sites de prélèvements ont été choisis entre l'embouchure de l'Aulne à Landevennec (station 1) et l'écluse de Guily-Glaz (station 10) qui représente la source d'eau douce (fig. 1). Les prélèvements ont été en général effectués à la surface et au fond de la colonne d'eau, à l'aide d'une embarcation rapide (type Zodiac) au départ d'un navire océanographique, le *Pluteus II* ou la *Sainte Anne du Portzic*.

Les campagnes de mesures ont été menées à pleine mer entre avril 1983 et juillet 1984 (une radiale par saison). Les prélèvements ont été faits au moyen de bouteilles Niskin modifiées selon les recommandations de Bewers et Windom (1982). Les échantillons destinés au dosage du cuivre sont collectés dans des flacons d'un litre en polyéthylène, préalablement lavés par trempage dans un bain d'acide nitrique dilué puis rincage à l'eau ultrapure (Milli RO-Milli Q de Millipore).

Traitements des échantillons

Ils sont ramenés au laboratoire dans les plus brefs délais (quelques heures), filtrés à 0,45 μm sur des membranes Nucleopore HAWP lavés à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau ultrapure, puis transvasés dans d'autres flacons en polyéthylène lavés comme indiqué précédemment. Les échantillons destinés à la détermination de la concentration totale en cuivre dissous sont acidifiés par addition de 5 ml d'acide nitrique Merck Suprapur. Pour chaque point de prélèvement, nous avons des échantillons acidifiés et non acidifiés en vue des études de spéciation du métal.

Analyse des échantillons

Métal total-métal libre

La procédure d'analyse fait appel à une préconcentration de l'échantillon (acidifié ou non) sur résine Chélex 100, suivie d'une élution séquentielle des alcalins et alcalino-terreux d'une part et des métaux de transition d'autre part, selon la méthode décrite par Kingston *et al.* (1978). Le cuivre est ensuite analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme sur un appareil Varian AA 475 muni d'un four CRA 90 et d'un échantillonneur automatique AS 30. La précision globale (reproductibilité de l'extraction et précision de l'analyse) est estimée à 10%. La limite de détection, fixée à 3 fois la valeur de la déviation standard du banc, est de 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (0,09 nM). Toutes les opérations de préconcentration sont faites sous hotte à flux laminaire horizontal.

Extraction des complexes métalliques

Les extractions par chromatographie liquide en phase inverse sont effectuées au moyen de cartouches remplies de phase apolaire (silice greffée C_{18}) « Seppak » commercialisées par la Société Waters S.A., préalablement lavées avec 10 ml d'un mélange eau-méthanol 50-50, 10 ml d'acide nitrique 0,2 N et rincées avec 20 ml d'eau ultrapure. L'échantillon d'eau de mer est percolé sur une colonne Seppak à l'aide d'une pompe péristaltique Gilson HP8 à un débit de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. La colonne est ensuite rincée avec 3 ml d'eau ultrapure, puis éluee successivement par 5 ml d'un mélange eau-méthanol 50-50, 5 ml de méthanol et 5 ml d'acide nitrique 2 N. Chaque éluat est recueilli dans un petit flacon en Nalgène préalablement lavé, séché et taré. Toutes les opérations de lavage et d'élution sont faites au moyen de

seringues stérilisées Ribbon Pack (Terumo) de 10 ml. Les blancs sont constitués par des éluats obtenus à partir d'une colonne vierge préalablement lavée et traitée dans les mêmes conditions opératoires. Ils sont en général très faibles (de 2 à 5 ng.l⁻¹ de cuivre).

Analyses des autres paramètres physico-chimiques

La chlorosité est mesurée selon la méthode de Knudsen (Strickland et Parsons, 1968; précision 0,01 Cl.l⁻¹). Le pH est mesuré au pHmètre (Orion, modèle 701) dans l'eau non filtrée (précision 0,02). L'oxygène dissous est dosé par la méthode de Winkler (Strickland et Parsons, 1968; précision 0,02 ml.l⁻¹). L'azote organique dissous (NOD) est déterminé par photooxydation dans les conditions décrites par Le Jehan et Tréguer (1984), et la matière en suspension par filtration de 50 à 1000 ml d'échantillon sur Whatman GF/C grillé, pesé sur une électrobalance de Cahn (précision 0,05 mg).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les espèces métalliques en présence

La résine Chélex 100 complexe fortement les ions métalliques libres (l'affinité envers les cations est la suivante: métaux lourds > alcalino-terreux >> alcalins), mais à cause de sa porosité d'environ 1,5 nm, elle reste sans effet sur les métaux des grandes molécules et particules colloïdales (1 à 450 nm). Pour obtenir la concentration totale en métal, il est donc nécessaire de détruire les espèces complexées stables, comme par exemple les humates de cuivre. Pour ce faire, il faut préalablement libérer les métaux de leurs diverses associations organiques ou inorganiques en procédant à une acidification (pH < 1) de l'échantillon. Sur les échantillons de cet écosystème, une irradiation ultérieure aux UV n'est pas nécessaire pour assurer la destruction complète des divers complexes du cuivre (Bordin, 1985). La même observation a été faite par Paulson (1986) sur des eaux estuariennes et côtières de l'Océan Pacifique oriental (Déroit de Juan de Fuca). En conséquence, la différence observée entre teneurs métalliques mesurées avec et sans acidification peut être attribuée à la quantité de métal chélaté et/ou inclus dans des colloïdes organiques et inorganiques.

Par chromatographie liquide en phase inverse, il est possible de séparer les espèces métalliques en fonction de leur polarité (Mills et Quin, 1981). Ainsi, par éluations successives d'une cartouche remplie de silice greffée octadécyle (Seppak) sur laquelle on a fait passer un échantillon d'eau de mer, il est possible de récupérer :

- la matière organique dissoute (MOD) de polarité intermédiaire et des complexes organo-métalliques par élution avec un mélange eau-méthanol (50-50),
- la MOD apolaire avec du méthanol pur,
- des colloïdes inorganiques avec de l'acide nitrique 2N.

L'analyse du cuivre dans les différents éluats nous permet de faire les constatations systématiques

suivantes: la fraction la plus riche en cuivre est obtenue par élution avec le mélange eau-méthanol, et la MOD qui lui est associée est constituée de composés de polarité moyenne qui sont très complexants (acides humiques, acides fulviques...). De plus, on ne trouve jamais de métal dans la fraction alcoolique. Enfin, le cuivre inorganique n'est pas élué par les solvants précédents, mais il est récupéré, toujours en faible quantité, dans la fraction acide qui ne contient jamais de MOD.

Pour une vingtaine d'échantillons provenant des diverses campagnes, nous avons déterminé les concentrations en cuivre sans et avec acidification (méthode Chélex) et comparé la variation à la teneur mesurée dans la fraction eau-méthanol des mêmes échantillons passés sur résine C₁₈ (fig. 2). L'accord entre les deux types de données s'avère être très bon, puisqu'on atteint un coefficient de corrélation de 0,93 (19 points). Dans cet écosystème, il est donc légitime d'attribuer la variation de concentrations entre eau à pH naturel et eau acidifiée à la libération de cuivre très largement complexé ou adsorbé sur des matières organiques. Chaque point de prélèvement sera donc caractérisé par sa concentration en cuivre total, par celle en cuivre « libre » ou plus exactement labile et, par différence, par celle en cuivre « organique ».

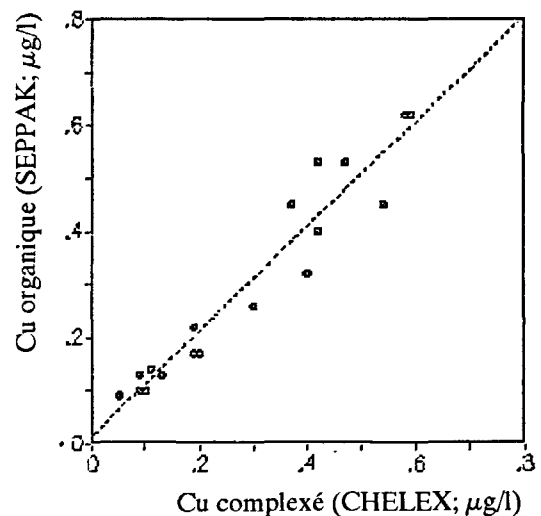


Figure 2

Comparaison entre le cuivre organique obtenu par Seppak (fraction méthanolique) et le cuivre complexé obtenu par Chelex.

Comparison between organic copper determined by Seppak (methanolic fraction) and complexed copper obtained by Chelex.

Notons encore que les teneurs métalliques dans l'éluat acide ne sont jamais élevées et ne représentent qu'une partie variable (et faible) du métal labile.

Considérations générales sur les concentrations en cuivre total dissous mesurées

Données globales

Toutes saisons et toutes stations confondues, les concentrations en cuivre total dissous varient entre un minimum de 0,26 µg.l⁻¹ (4,0 nM) et un maximum de

Tableau 1

Concentrations en cuivre dissous par saison.

Dissolved copper concentrations for each season.

Saison	Cuivre total dissous $\mu\text{g.l}^{-1}$		Cuivre libre $\mu\text{g.l}^{-1}$		Cuivre complexé	
	Intervalle	Moyenne	Intervalle	Moyenne	Teneur moyenne $\mu\text{g.l}^{-1}$	Taux par rapport au métal total (%)
Printemps	0,50-1,66	1,05	0,32-1,20	0,72	0,33	31
Automne	1,00-2,52	1,78	0,50-2,15	1,28	0,50	28
Hiver	0,36-1,24	0,78	0,23-1,19	0,57	0,21	27
Été	0,26-1,38	0,85	0,22-1,00	0,65	0,20	21
Moyenne globale	/	1,12	/	0,81	0,31	27

2,52 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (39,4 nM), pour une teneur moyenne globale de 1,12 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (17,5 nM - chiffre sans signification autre que statistique). Ces résultats sont comparables à la plupart de ceux obtenus dans d'autres écosystèmes estuariens de diverses régions industrialisées du globe, dont les degrés de pollution sont malgré tout variables. Citons, entre autres exemples, l'Escaut occidental aux Pays-Bas (van den Berg *et al.*, 1987; de 0,63 à 9,58 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour une moyenne de 2,90 $\mu\text{g.l}^{-1}$), l'Escaut oriental réputé moins pollué (Valenta *et al.*, 1983; de 0,21 à 1,64 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et une moyenne de 0,62 $\mu\text{g.l}^{-1}$), ou encore l'estuaire de la Providence dans l'est des États-Unis (Mills et Quin, 1984; de 0,28 à 16,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Dans les régions peu ou pas industrialisées, on a des valeurs naturellement plus faibles, comme dans l'estuaire de la Sierra Leone en Sierra Leone (Valenta *et al.*, 1983; de 0,04 à 1,13 $\mu\text{g.l}^{-1}$ avec une moyenne de 0,19 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Par ailleurs, nos résultats sont semblables à ceux que Riso (1984) a obtenus dans le même estuaire, mais au cours d'une seule saison (automne 1982) et par une autre méthode. Enfin, la comparaison des concentrations de cuivre dissous dans l'Aulne avec les quelques données disponibles pour la partie nord de la rade de Brest (la plus industrialisée et urbanisée) et l'embouchure de l'Elorn (fig. 1), permet de relativiser le degré de pollution de l'écosystème étudié. En effet, dans les secteurs ci-dessus mentionnés, on a relevé des teneurs de cuivre dissous variant entre 0,89 et 2,84 $\mu\text{g.l}^{-1}$, pour une moyenne de 1,92 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Bordin, 1985). L'analyse par saison permet d'affiner ce premier commentaire. Dans le tableau 1, nous présentons, pour chacune des radiales et en distinguant les espèces de cuivre, les intervalles de concentrations (plus faibles-plus fortes teneurs) et leurs moyennes. On constate que la radiale de septembre 1983 (automne) se singularise par ses valeurs absolues nettement supérieures à celles des trois autres séries. L'évolution des concentrations moyennes en cuivre organique suit celle du métal total (concentrations en automne > concentrations au printemps > concentrations en été \approx concentrations en hiver). Par contre, le pourcentage moyen de cuivre complexé par rapport au cuivre total reste relativement stable à 27 %, seul le taux estival (21 %) se démarquant légèrement des autres. Il ne faut cependant pas perdre de vue que ces moyennes ne recouvrent aucune réalité écologique, laquelle ne peut être correctement perçue que par l'analyse des données brutes. Elles donnent toutefois une rapide et appréciable vue d'ensemble.

L'examen des résultats bruts permet de constater qu'en

chaque saison il y a une certaine propension à la décroissance de la concentration en cuivre total dissous de l'amont vers l'aval de l'estuaire ou, plus exactement, des eaux non ou peu salées vers les eaux marines. Parallèlement, le pourcentage de cuivre complexé évolue en deux temps (tab. 2). Aux très faibles chlorosités, le taux de cuivre organique croît rapidement vers des

Tableau 2

Taux de cuivre complexé par saison.

Rates of complexed copper for each season.

Saison	Taux de cuivre complexé (%)		Taux moyen de cuivre complexé (%)
	0 < chloro. < 0,4 (Cl/l)	0,4 < chloro. < 19,3 (Cl/l)	
Printemps	38	25	31
Automne	27	32	28
Hiver	48	15	27
Été	50	18	21
Moyenne	41	22	27

valeurs nettement supérieures à la moyenne générale, alors que sur la plus grande partie de l'estuaire (chlorosité comprise entre 0,4 et 19,3 Cl.l⁻¹), cette proportion ne varie qu'entre quelques unités et une trentaine de pour cents. Cette fois encore, la campagne de l'automne 1983 se distingue avec des teneurs en cuivre complexé relativement stables et des pourcentages en augmentation de l'amont vers l'aval de l'estuaire (fig. 4a).

A notre connaissance, peu d'études ont été consacrées à ce type de recherche sur la totalité d'un système estuarien. A titre de comparaison, il convient néanmoins de citer celle de Mantoura *et al.* (1978), qui donnent plus de 90 % de cuivre complexé par du matériel humique dans les fleuves Dee et Conway en Grande-Bretagne. Mills et Quin (1984) ont déterminé dans l'estuaire de la Providence (Baie de Naragansett, États-Unis) des taux de cuivre organique représentant entre 14 et 70 % du cuivre total dissous, alors que selon les travaux de van den Berg *et al.* (1987), les mêmes taux dans l'estuaire de l'Escaut seraient compris entre 36 et 95 %. Ces quelques travaux illustrent l'extrême diversité des observations faites à ce jour.

Évolution saisonnière du cuivre dissous et relations avec les divers paramètres physico-chimiques

Période estivale (juillet 1984)

En cette saison, l'estuaire est bien mélangé, homogène, les eaux sont chaudes (> 20°C) et le débit fluvial est

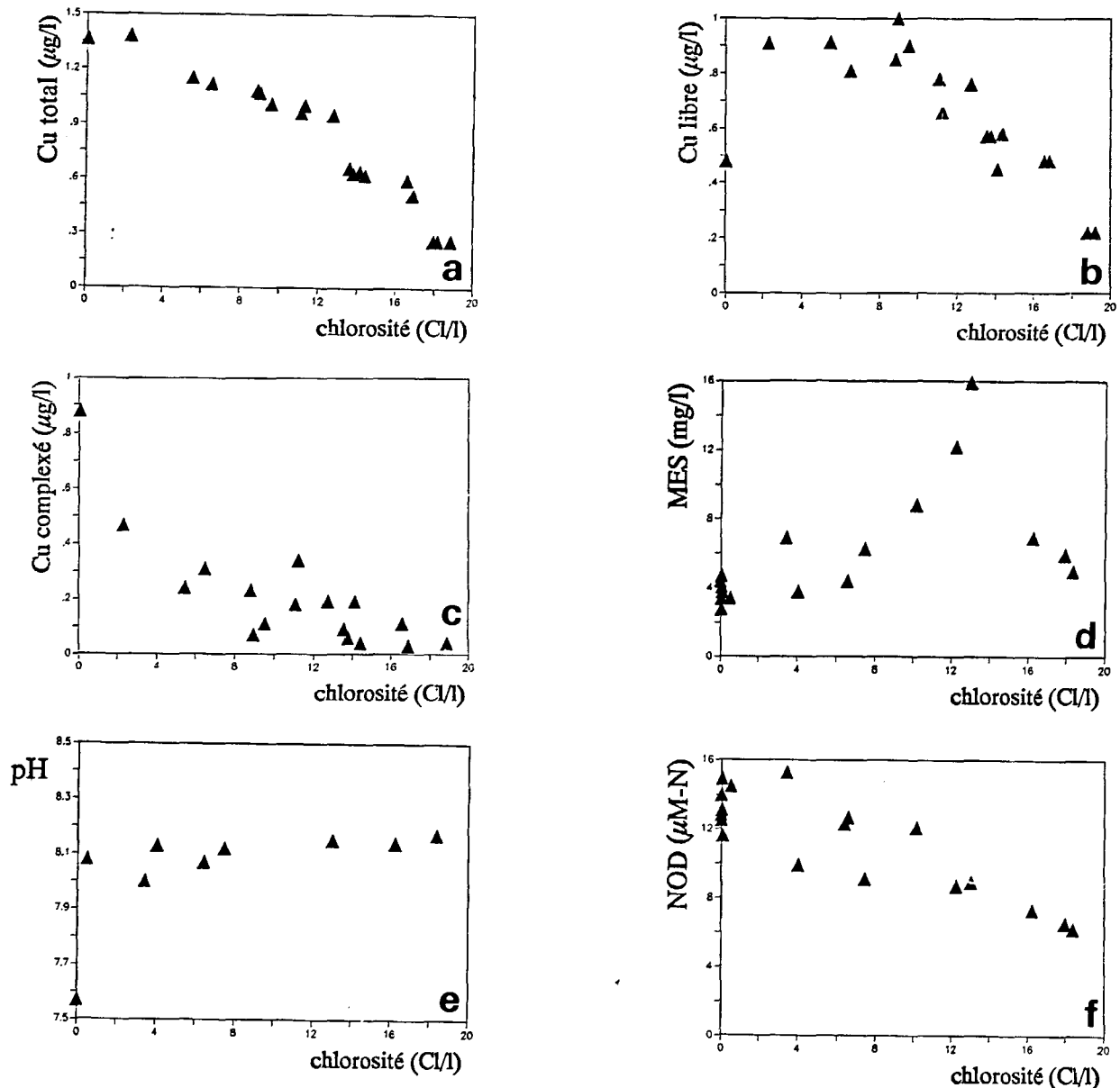


Figure 3

Estuaire de l'Aulne en été. Diagrammes de mélange (concentration des paramètres en fonction de la chlorosité en Cl/l). a) cuivre total dissous; b) cuivre libre dissous; c) cuivre complexé dissous; d) matière en suspension; e) pH; f) azote organique dissous.

Aulne estuary in summer. Mixing diagrams (concentration of the parameters versus chlorosity in Cl/l). a) dissolved total copper; b) dissolved free copper; c) dissolved complexed copper; d) suspended matter; e) pH; f) dissolved organic nitrogen.

très faible ($2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les concentrations en nitrates sont basses et l'activité biologique est très intense, puisqu'on mesure jusqu'à $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de chlorophylle *a* (Tréguer et Quéguiner, 1989).

● Le cuivre total dissous

Les concentrations estivales en métal total sont parmi les plus faibles de l'ensemble, et la diminution continue de la concentration en cuivre total avec l'augmentation de la chlorosité est remarquable (fig. 3a). Bien qu'il n'y ait pas de linéarité, le processus de mélange apparaît comme dominant. Il y a toutefois lieu de remarquer que tous les points sont situés au-dessus de la droite théorique de mélange, et que l'écart devient non négligeable aux chlorosités voisines de $10 \text{ Cl} \cdot \text{l}^{-1}$. A noter que les concentrations de cuivre dissous des eaux marines de référence utilisées pour établir les droites théori-

ques de mélange figurent dans le tableau 3 (Riso, 1984). La diminution de la teneur en cuivre est plus rapide entre 10 et 19 qu'entre 0 et $10 \text{ Cl} \cdot \text{l}^{-1}$. Simultanément,

Tableau 3

Concentration en cuivre et chlorosité des eaux marines de référence (Riso, 1984).

Copper concentration and chlorosity of the reference sea water (Riso, 1984).

Saison	Chlorosité (Cl/l)	Cuivre total dissous ($\mu\text{g/l}$)	Origine
Printemps	19,54	0,10	Mer d'Iroise (avril 1983)
Automne	19,44	0,10	Mer d'Iroise (nov. 1983)
Hiver	19,54	0,10	Mer d'Iroise (avril 1983)
Été	19,27	0,20	Mer d'Iroise (juillet 1983)

le pH évolue en deux temps (fig. 3e) avec une rupture à 10 Cl.l^{-1} . Enfin, la matière en suspension (MES) est élevée et possède son maximum pour la même valeur de chlorosité (fig. 3d). Ces deux grandeurs, pH et MES, sont des paramètres essentiels des processus physico-chimiques estuariens. La répartition d'un métal entre la phase particulaire et la phase dissoute est largement contrôlée par la teneur en MES et le pH, bien plus que par les seuls effets de salinité, comme Bourg (1983) a pu conclure à la suite de travaux de laboratoire. Il a ainsi été montré qu'en considérant un estuaire modèle dont le pH resterait constant et égal à 8, on observerait des profils identiques pour les concentrations en cuivre adsorbé et celles en MES (Bourg, 1981). Par ailleurs, Duinker *et al.* (1979) ont mis en évidence qu'une diminution du pH favorisait la mise en solution depuis la phase particulaire d'un métal comme le manganèse.

Entre 0 et environ 10 Cl.l^{-1} , la teneur en cuivre total dissous diminue, tout en s'écartant positivement de plus en plus de la droite théorique de mélange; de manière concomitante, le pH décroît de 8,10 à 7,75 et la MES augmente de 10,6 à 97 mg.l^{-1} . La baisse du pH peut alors entraîner une mise en solution de cuivre particulaire, favorisée par la croissance de la MES en régime fluvial de faible débit et donc de temps de résidence élevé. L'apport de cuivre dissous est ainsi maximal lorsque le pH est minimal avec une teneur élevée de MES.

L'analyse de la seconde portion du tracé de la figure confirme cette interprétation. De 10 à 19 Cl.l^{-1} , il y a toujours diminution de la concentration métallique, mais l'écart à la droite théorique se réduit de plus en plus. Parallèlement, il y a augmentation du pH de 7,75 à 8,25 et une forte décroissance de MES de 97 à 6 mg.l^{-1} . On assiste donc au processus inverse du précédent: l'augmentation du pH limite de plus en plus la mise en solution du cuivre particulaire (une augmentation du pH provoque ainsi une adsorption du métal), d'autant plus que la MES se raréfie. Il y a finalement une remarquable correspondance entre le pH minimal, le maximum de MES et l'excès maximal de cuivre dissous par rapport à la droite théorique de mélange.

Au cours de son transit estival, l'évolution de la concentration en cuivre total dissous est le résultat de deux processus superposés:

- l'un, dominant, est le «classique» mélange entre une eau douce ($1,36 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) et une eau marine ($0,26 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$),
- l'autre est un apport supplémentaire ($0,30 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ au maximum) dû au relargage de métal de la phase particulaire sous l'action du pH.

Mentionnons à cet endroit que tant les profils que les valeurs de pH mesurées dans l'Aulne (fig. 3e, 4c, 5e et 6e) sont caractéristiques d'estuaires dont les sources d'eau douce sont d'alcalinité faible à moyenne (Mook et Koene, 1975). Bourg (1983) écrit de même que dans les estuaires des fleuves à faible alcalinité (cas de l'Aulne), on constate une importante augmentation du

pH (au moins une unité de pH) avec celle de la chlorosité, alors que dans ceux d'alcalinité élevée, un tel gradient n'est pas observé. De telles variations de pH ont été observées, par exemple, dans l'estuaire de Bang Pakong en Thaïlande (Wattayakorn et Penroj, 1989) ou dans celui de l'Escaut (Duinker *et al.*, 1982).

● Le cuivre libre-le cuivre complexé

Les deux fractions métalliques sont, *a priori*, susceptibles d'évoluer différemment en fonction de la chlorosité. Et c'est ce que l'on observe (fig. 3b et 3c). Entre l'eau de chlorosité voisine de $9-10 \text{ Cl.l}^{-1}$ et l'eau marine, on note une décroissance régulière et quantitativement importante des concentrations en métal libre (de $1,00$ à $0,22 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$), alors que les teneurs en métal organique restent très faibles, autour de $0,1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Ces eaux de chlorosité intermédiaire forment toujours une rupture. Des eaux douces vers celles de chlorosité moyenne, on observe une augmentation marquée des concentrations en cuivre libre, qui passent de moins de $0,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ en eau douce à $1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, avec une zone ($0-2 \text{ Cl.l}^{-1}$) de brusque accroissement. C'est donc la fraction organique qui est responsable de la décroissance du métal total, passant d'environ 0,9 à $0,1 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Des eaux douces vers les chlorosités moyennes, il y a ainsi une diminution évidente de la complexation du cuivre dissous.

Dans les eaux de chlorosité élevée et de pH voisin de 8, le complexe CuCO_3 peut représenter l'espèce dominante du cuivre total dissous. Par ailleurs, quand les eaux deviennent plus salées, les ligands organiques peuvent être davantage coordonnés par les cations majeurs comme Ca^{2+} et Mg^{2+} . Enfin, les variations en matière organique dissoute jouent aussi un rôle important sur les déplacements des équilibres entre matière organique dissoute et métal. Des eaux douces vers les eaux marines, les teneurs en NOD passent de 36 à $5,7 \text{ } \mu\text{M-N}$ (fig. 3f). Tous ces processus vont contribuer au déplacement des équilibres dans le sens de la destruction des complexes du cuivre, conduisant à cette notable décroissance de cuivre organique.

Période automnale (septembre-octobre 1983)

L'estuaire est moyennement mélangé, avec des débits encore très faibles ($2,72 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ le 5 septembre, $2,11 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ le 27 septembre et $5,94 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ le 26 octobre). Les températures restent élevées (19°C début septembre, 13°C fin octobre). Les teneurs en nitrates sont intermédiaires entre les maximums hivernaux et les minimums estivaux, alors que l'azote organique dissous atteint ses valeurs les plus élevées. L'activité biologique se caractérise par une prépondérance de la régénération sur l'assimilation (sous-saturation en oxygène, rapport chlorophylle/phéophytine < 1 ; Tréguer et Quéguiner, 1989). La matière en suspension atteint les maximums de son cycle annuel ($> 200 \text{ mg.l}^{-1}$) et le pH ses minimums ($< 7,2$). Rappelons qu'en cette saison sont mesurées les teneurs de cuivre les plus élevées.

● Le cuivre total dissous

On observe globalement une décroissance des teneurs métalliques de l'eau douce vers l'eau marine, avec présence d'un maximum ($2,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) vers $1-3 \text{ Cl.l}^{-1}$

(fig. 4a). Cette évolution présente cependant un caractère plutôt conservatif entre 3-4 et 15 Cl.l⁻¹. La MES présente un maximum très prononcé entre 1 et 3 Cl.l⁻¹ passant très brusquement de 5 à 240 mg.l⁻¹ (fig. 4b), alors que le pH varie inversement montrant dans la même zone un minimum de 6,5 (fig. 4c). L'hypothèse proposée pour l'été semble donc recevoir ici une confirmation. Des eaux plus acides que celles de l'été (en moyenne une unité de pH en moins) et très chargées en MES (entre 100 et 250 mg.l⁻¹) sont à l'origine des valeurs nettement supérieures en cuivre total dissous mesurées au niveau du bouchon vaseux et de cet écart positif à la droite de mélange, qui peut atteindre environ 0,6 µg.l⁻¹.

semblable à celui du métal total, les valeurs numériques étant naturellement plus basses (fig. 4a'). On observera par contre une relative stabilité de la concentration en cuivre organique autour d'une valeur moyenne de 0,50 µg.l⁻¹ (fig. 4a'). Un tel comportement paraît *a priori* étonnant, puisque d'amont en aval il y a décroissance du cuivre total et de l'azote organique dissous (fig. 4d). Il y a cependant lieu de noter que dans les eaux peu salées, les concentrations en cuivre complexé sont du même ordre de grandeur que celles des autres campagnes, l'originalité provenant ici des zones de chlorosité élevée où l'on trouve des teneurs de cuivre organique bien supérieures à celles des autres saisons. Ceci pourrait s'expliquer, entre autres facteurs,

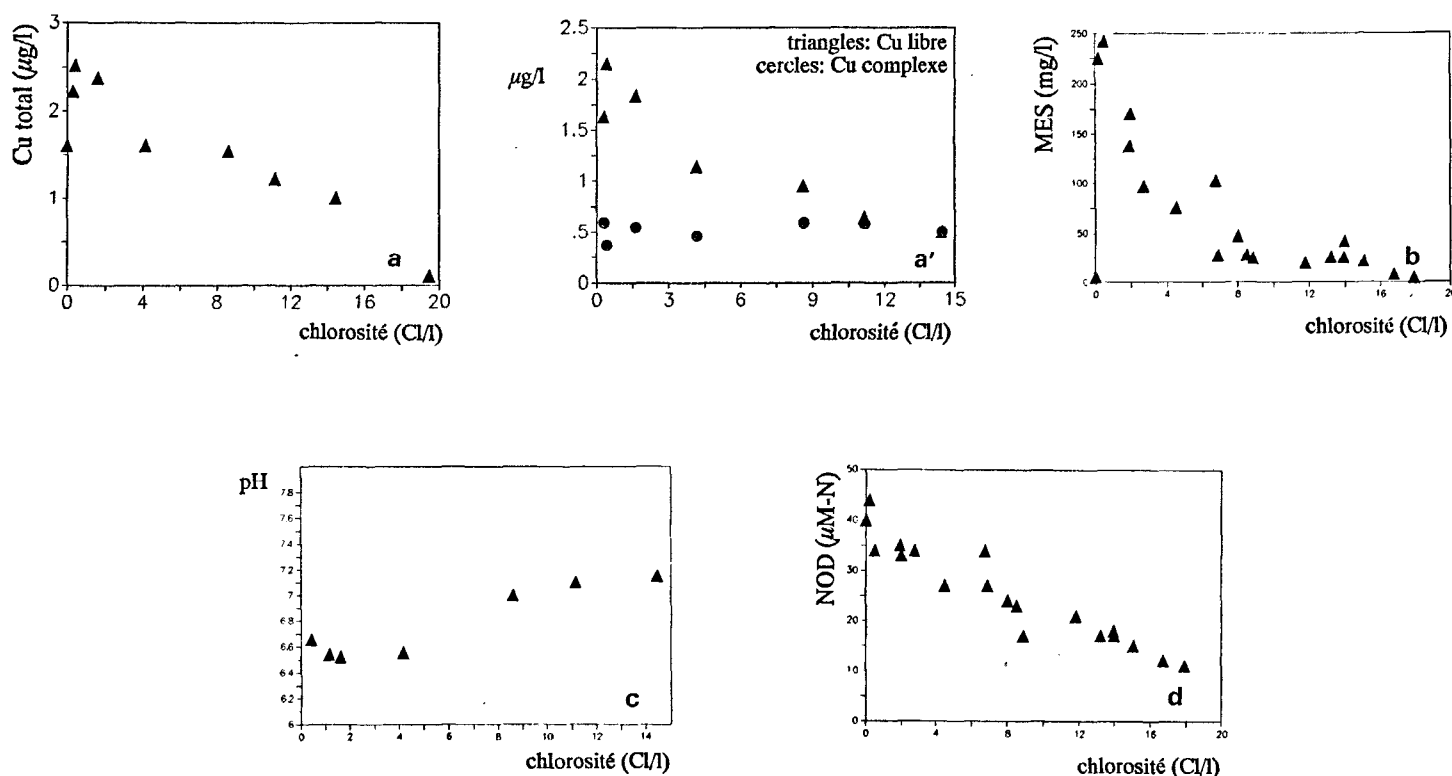


Figure 4

Estuaire de l'Aulne en automne. Diagrammes de mélange. a) cuivre total dissous; a') triangles: cuivre libre dissous; cercles: cuivre complexé dissous; b) matière en suspension; c) pH; d) azote organique dissous.

Aulne estuary in autumn. Mixing diagrams; a) dissolved total copper; a') triangles: dissolved free copper; circles: dissolved complexed copper; b) suspended matter; c) pH; d) dissolved organic nitrogen.

Nous l'avons dit, les concentrations automnales sont bien supérieures, en moyenne, à celles des autres saisons. L'automne est la période d'intense dégradation de la matière organique formée au cours des saisons précédentes. La sous-saturation en oxygène dissous (minimum de 60 %) le montre bien. Cette dégradation, favorisée par la longue période nécessaire à l'écoulement des eaux (environ 1 mois), induit probablement une remise en solution du cuivre, origine de ces fortes teneurs automnales.

● Le cuivre libre-le cuivre complexé

Le profil du métal libre en fonction de la chlorosité est

par les bas pH ($\approx 7,10$) qui, d'une part, sont défavorables à la formation de complexes du type CuCO_3 et Cu(OH)_2 , et d'autre part, augmentent les possibilités de désorption, favorisant ainsi les complexations par les ligands organiques. Notons encore que la concentration moyenne de NOD en automne est très supérieure à celles des autres saisons, pour la raison déjà évoquée à la fin du commentaire sur le cuivre total dissous. Ces résultats constituent une bonne illustration du modèle de spéciation établi par Zuelhke et Kester (1983).

Période hivernale (avril 1984)

Nous avons cette fois-ci affaire à un système aux caractéristiques

téristiques bien différentes. L'estuaire est fortement stratifié et les eaux peu salées descendent très loin en aval. Le débit moyen atteint $34,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les eaux sont peu turbides (maximum de MES de $15,9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, fig. 5 d) et ont des températures comprises entre 9 et $9,5^\circ\text{C}$. Le pH varie peu et se maintient toujours au-dessus de 8,00, sauf en eau douce où il est de 7,60 (fig. 5 e). Les concentrations en nitrates sont élevées et l'activité biologique est très réduite (Tréguer et Quéguiner, 1989). Les teneurs moyennes en cuivre sont basses ($0,78 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ en métal total et $0,57 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ en métal libre) et ont fortement diminué par rapport à celles de la période précédente. Le temps d'écoulement des eaux n'est plus que de 5 à 7 jours. En l'absence d'activité biologique notable, la concentration de la source fluviale est donc logiquement plus faible que celle de l'automne précédent : 1 au lieu de $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

● Le cuivre total dissous

Son tracé en fonction de la chlorosité présente deux parties (fig. 5 a). Entre 0 et $3 \text{ Cl} \cdot \text{l}^{-1}$, on observe un remarquable « pic négatif » de métal dissous (par rapport à la droite théorique de mélange), la concentration décroissant extrêmement rapidement de $1,04$ à $0,46 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, avant de remonter à plus de $1,00 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. La brusque augmentation du pH de 7,6 à 8,00 (fig. 5 e) n'est évidemment pas étrangère à ce résultat, en provoquant une adsorption du métal sur la MES qui se maintient à des teneurs faibles mais constantes dans cette zone (fig. 5 d). Par la suite, la variation du pH n'est plus significative et il se stabilise autour de 8,10. L'évolution de ce paramètre ne doit donc plus intervenir dans le cycle du métal. Les teneurs en MES sont basses (fig. 5 e) et le petit maximum de $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ autour de $13 \text{ Cl} \cdot \text{l}^{-1}$ reste sans correspondant métallique.

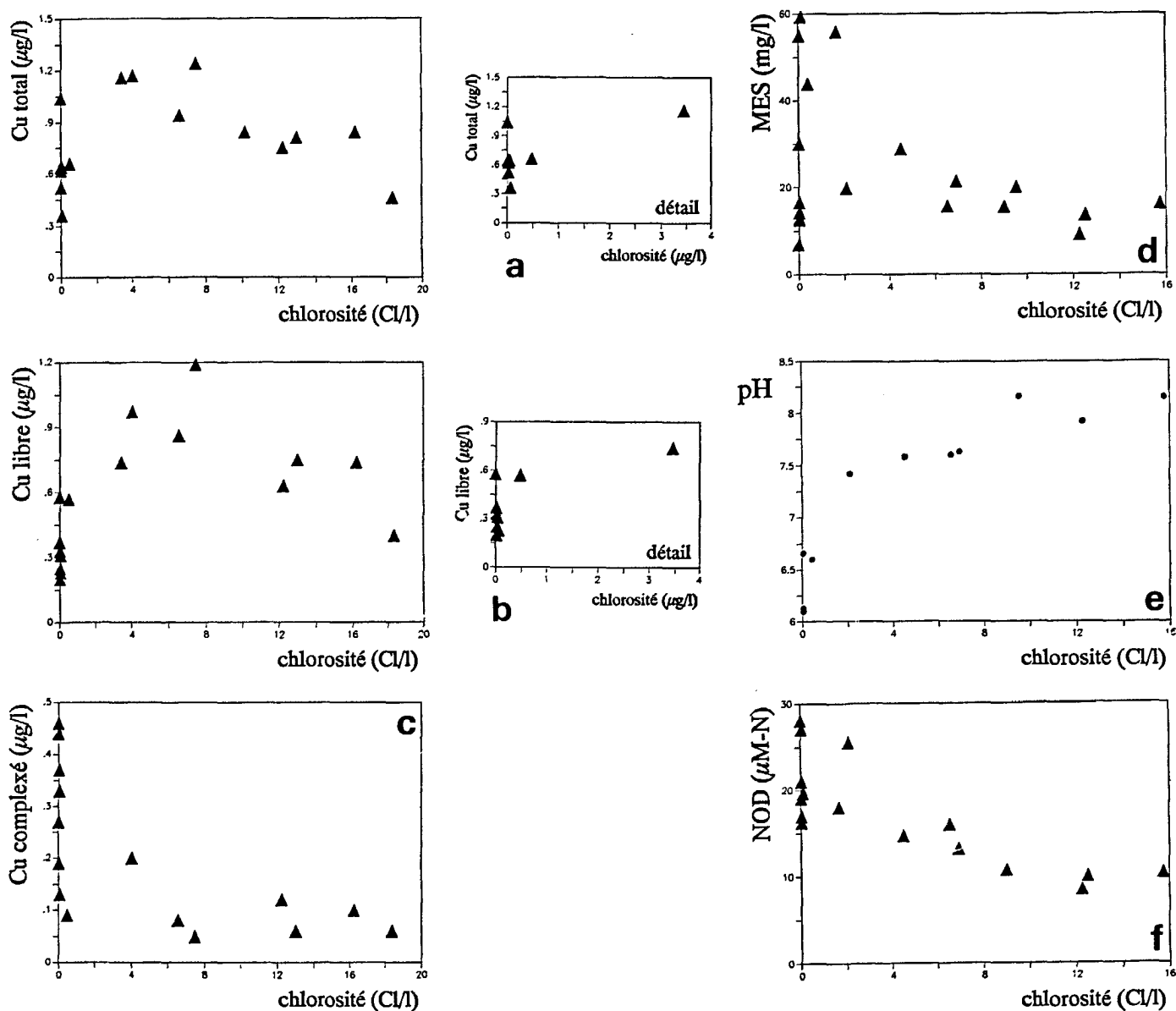


Figure 5

Estuaire de l'Aulne en hiver. Diagrammes de mélange. a) cuivre total dissous; b) cuivre libre dissous; c) cuivre complexé dissous; d) pH; e) matière en suspension; f) azote organique dissous.

Aulne estuary in winter. Mixing diagrams. a) dissolved total copper; b) dissolved free copper; c) dissolved complexed copper; d) pH; e) suspended matter; f) dissolved organic nitrogen.

que. On constate en fait qu'en partant du maximum de concentration métallique en eau douce, on retrouve dès 4 Cl.l^{-1} environ, une situation proche d'une dilution théorique, donc d'un comportement conservatif. On peut logiquement supposer qu'avec un pH constant et égal à 8 dans toutes les eaux de l'Aulne, la brusque diminution du métal dissous entre 0 et 3 Cl.l^{-1} n'aurait sans doute pas été observée. Ceci illustre bien le rôle important du paramètre pH dans l'évolution estuarienne du cuivre.

● Le cuivre libre-le cuivre complexé

Deux faits intéressants sont à noter. Le profil du cuivre libre (fig. 5b) est identique à celui du métal total, alors que les teneurs de métal complexé diminuent très rapidement de $0,45$ à moins de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ entre 0 et $0,5 \text{ Cl.l}^{-1}$, et évoluent ensuite sans variation significative (fig. 5c). Cette fraction organique ne représente pas plus de 15% du cuivre total et elle ne devient importante et prépondérante (jusqu'à 69%) que dans les eaux très peu salées. Le NOD a également ses plus fortes concentrations en eaux peu salées (fig. 5f), tout en restant par ailleurs peu élevées ($< 20 \mu\text{M} - \text{N}$).

L'adsorption du métal total dissous observée dans les eaux très peu salées, comme conséquence de l'augmentation rapide du pH, est naturellement défavorable à la complexation organique. Par la suite, le pH restant élevé et le NOD diminuant, ces concentrations de cuivre organique restent très faibles et se maintiennent autour de $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Période printanière (avril 1983)

En dépit d'un débit fluvial moyen supérieur au précédent ($63,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), et d'eaux à peine plus chaudes (11°C), avril 1983 représente déjà une situation printanière, comme l'attestent les valeurs des principaux paramètres chimiques et biologiques présentés et commentés par Tréguer et Quéguiner (1989). Les nitrates sont à des teneurs nettement en deçà de leurs maximums hivernaux et la biomasse phytoplanctonique est déjà bien supérieure à celle de l'hiver (au niveau du bouchon vaseux dynamique, la concentration en chlorophylle *a* est de $2,80 \text{ mg.l}^{-1}$ en avril 83 contre $0,37 \text{ mg.l}^{-1}$ en avril 84). Les concentrations en MES sont moyennes, avec un maximum de 60 mg.l^{-1} au niveau du bouchon vaseux dynamique (fig. 6d). Le pH varie très fortement entre les eaux douces et les eaux marines (fig. 6e). Les teneurs moyennes en cuivre sont un peu supérieures à celles de l'hiver avec $1,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ en métal total, $0,72 \mu\text{g.l}^{-1}$ en métal libre et 31% de cuivre complexé, mais la teneur en cuivre total de la source d'eau douce varie peu par rapport à celle de l'hiver ($0,8$ au lieu de $1 \mu\text{g.l}^{-1}$).

● Le cuivre total dissous

Les teneurs en cuivre total dissous sont toutes situées au-dessus de la droite théorique de mélange (fig. 6a), avec un maximum élevé de $1,66 \mu\text{g.l}^{-1}$ en eaux de très faible chlorosité. Dans ce secteur compris entre 0 et $0,1 \text{ Cl.l}^{-1}$, le mécanisme exposé précédemment, c'est-à-dire la mise en solution de métal particulière (la MES augmente de 7 à 60 mg.l^{-1}) sous l'action d'une baisse

du pH (minimum de 6,10), est toujours très actif. Ensuite le pH augmente en deux temps, d'abord rapidement jusqu'à 7,6 dans le secteur de chlorosité de 6 Cl.l^{-1} environ, puis selon une pente très douce pour atteindre une valeur finale de 8. Les teneurs en MES restent élevées jusqu'à $4-5 \text{ Cl.l}^{-1}$ et se maintiennent ensuite autour de 20 mg.l^{-1} dans le reste de l'estuaire. En considérant alors la droite de dilution qui joint le maximum de métal dissous en eau douce ($1,70 \mu\text{g.l}^{-1}$) à la référence marine, on observe une nette réadsorption du cuivre dissous entre 0,1 et 10 Cl.l^{-1} environ. Au-delà, le comportement du cuivre se rapproche de la conservativité. Ces dernières observations corroborent parfaitement les variations du pH.

● Le cuivre libre-le cuivre complexé

La fraction libre a un profil identique à celui du métal total (fig. 6b). Le taux de cuivre organique atteint une moyenne de 38% entre 0 et $0,4 \text{ Cl.l}^{-1}$ contre 25% dans le reste de l'écosystème. Ce cuivre organique (fig. 6c) décroît parallèlement au NOD (fig. 6f). Pour cette fraction complexée, on retrouve globalement la situation hivernale. Les deux profils sont d'ailleurs semblables, avec une forte diminution de la concentration entre 0 et $0,5 \text{ Cl.l}^{-1}$. Il y a toutefois un écart permanent entre les concentrations printanières de cuivre organique et celles de la saison précédente qui sont toujours inférieures, suivant en cela les teneurs en NOD. Il faut d'ailleurs noter que si l'on considère l'ensemble des résultats de cette étude, il apparaît assez clairement une corrélation entre concentration en cuivre organique dissous et NOD (fig. 7). Malgré l'existence d'une dispersion non négligeable, la tendance est cependant sans ambiguïté ($r=0,68$).

Commentaire final

Un certain nombre de travaux sur le comportement du cuivre en milieu estuarien ont déjà été publiés, comme le montre le texte de synthèse de Bourg (1988). La majeure partie de ces études font part soit d'un comportement conservatif du métal, comme dans l'Amazone (Boyle *et al.*, 1982) ou dans l'Hudson (Klinkhammer, 1983), soit de l'existence d'excédents par rapport à la droite de mélange comme dans l'Ogechee dans l'est des États-Unis (Windom *et al.*, 1983) ou dans la Gironde (Jouanneau, 1982). La situation inverse de pertes de métal dissous par rapport à la droite théorique de dilution est moins fréquente. On la rencontre toutefois dans l'Escaut oriental par exemple (Valenta *et al.*, 1983). Ces divers résultats ne sont cependant que partiellement interprétables, puisque les paramètres dont nous avons montré le rôle essentiel, pH et MES, ne sont pas pris en compte. Malgré tout, et en s'en tenant aux observations des tracés du métal dissous en fonction de la chlorosité, le cuivre dans l'estuaire de l'Aulne ne se comporte guère différemment du cuivre dans le plus grand nombre des systèmes estuariens, en montrant des teneurs globalement supérieures à celles qu'il y aurait dans le cas d'une simple dilution. Le caractère particulier de la zone de mélange est bien montré dans le cas de l'Aulne par l'ampleur des variations de divers paramètres physico-chimiques qui s'y produisent.

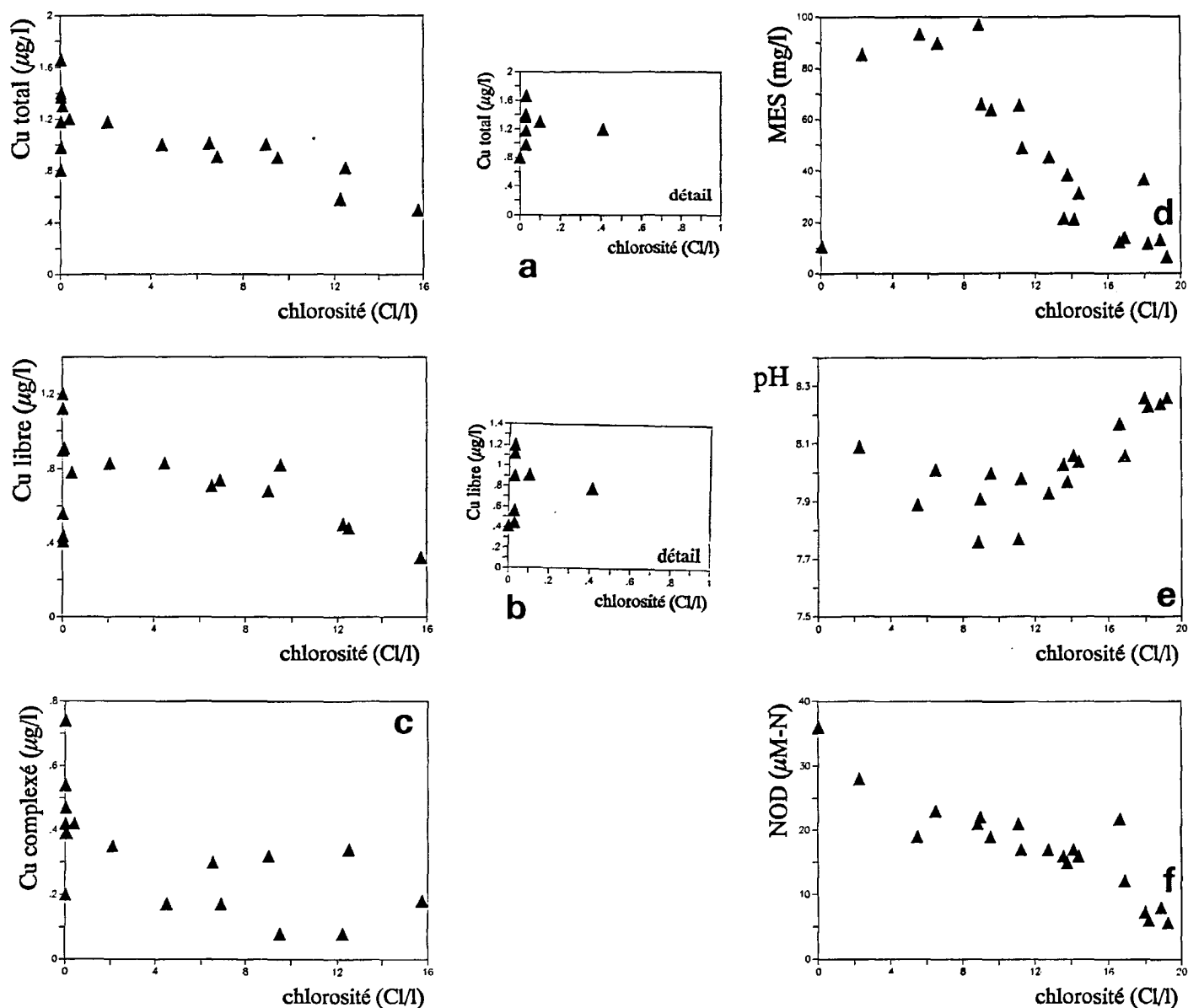


Figure 6
Estuaire de l'Aulne au printemps. Diagrammes de mélange. a) cuivre total dissous; b) cuivre libre dissous; c) cuivre complexé dissous; d) matière en suspension; e) pH; f) azote organique dissous.

Aulne estuary in spring. Mixing diagrams. a) dissolved total copper; b) dissolved free copper; c) dissolved complexed copper; d) suspended matter; e) pH; f) dissolved organic nitrogen.

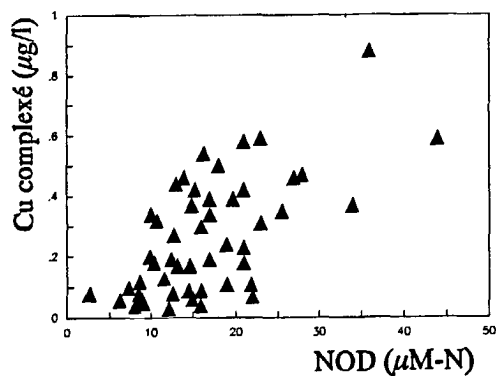


Figure 7
Estuaire de l'Aulne. Cuivre complexé dissous en fonction de l'azote organique dissous (ensemble des données).

Aulne estuary. Dissolved complexed copper versus dissolved organic nitrogen (all data).

CONCLUSION

Cette étude du cuivre dissous dans l'estuaire de l'Aulne permet de mettre en exergue plusieurs points fondamentaux :

- des teneurs en métal total dissous semblables à celles de la plupart des estuaires de régions industrialisées étudiés à ce jour, sans pollution excessive,
- des variations saisonnières marquées à la fois par les différences de niveaux de concentrations et par les types de profils obtenus en fonction d'un paramètre conservatif comme la chlorosité.

Nous avons pu montrer le rôle essentiel de la variation du pH et de celle de la matière en suspension dans la mise en solution de cuivre (faible en été, importante en automne) ou dans sa réadsorption (à très faible chlorosité en hiver), toutes observations illustrant les modèles

de Bourg (1983; 1987). Dans trois cas sur quatre (celui de l'automne reste ambigu), le cuivre complexé a un type unique de comportement qui suit celui de l'azote organique dissous, avec diminution des teneurs des eaux douces vers les eaux marines. Le taux annuel de complexation varie assez peu (27%), ce qui pourrait indiquer une certaine spécificité des liaisons entre le métal et la matière organique dissoute.

RÉFÉRENCES

- Aiken G. R., E. M. Thurman, R. L. Malcolm et H. F. Walton (1979). Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acids from aqueous solution. *Anal. Chem.*, **51**, 11, 1799-1803.
- Allen H. E., R. H. Hall et T. D. Brisbin (1980). Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 441-443.
- Bassoulet P., (1979). *Thèse de spécialité. Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 136 pp.
- Batley G. E. et T. M. Florence (1976). Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater. *Mar. Chem.*, **4**, 347-363.
- Van den Berg C. M. G., A. G. A. Merks et E. K. Duursma (1987). Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.*, **24**, 785-797.
- Bewers J. M. et H. L. Windom (1982). Comparison of sampling devices for trace metal determinations in seawater. *Mar. Chem.*, **11**, 71-86.
- Bordin G. (1985). *Thèse de spécialité. Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 219 pp.
- Bordin G. et M. Pertilä (1988). Distribution of total and ASV-labile cadmium, lead and copper in sea water in the Northern parts of the Baltic Sea in 1985-1986. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 325-327.
- Bourg A. C. M. (1981). Critical evaluation of the studies of the chemical behaviour of trace metals in estuaries: emphasis on surfaces of suspended particulate matter and on water pH. In: *Heavy metals in the environment*, Amsterdam, 355-359.
- Bourg A. C. M. (1983). Role of fresh water/sea water mixing on trace metal adsorption phenomena. In: *Trace metals in sea water*. Plenum Press, New York, 195-208.
- Bourg A. C. M. (1987). Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Continental Shelf Res.*, **7**, 11/12, 1319-1332.
- Bourg A. C. M. (1988). Physicochemical speciation of trace elements in oxygenated estuarine waters. In: *The determination of trace metals in natural waters*. Blackwell Scientific publications, Oxford, 289-321.
- Boyle E. A., S. S. Husted et B. Grant (1982). The chemical mass balance of the Amazon Plum II: copper, nickel and cadmium. *Deep-Sea Res.*, **29**, 1355.
- Delmas R. (1981). *Thèse de spécialité. Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 163 pp.
- Delmas R. et P. Treguer (1983). Évolution saisonnière des nutriments dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale (la Rade de Brest). Interactions marines et terrestres. *Oceanologica Acta*, **6**, 4, 345-356.
- Donat J. R., P. J. Statham et K. W. Bruland (1986). An evaluation of a C-18 solid phase extraction technique for isolating metal-organic complexes from Central North Pacific. Ocean waters. *Mar. Chem.*, **18**, 85-99.
- Duinker J. C., R. Wollast et G. Billen (1979). Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. II. Geochemical cycling. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **9**, 727-738.
- Duinker J. C., R. F. Nolting et D. Michel (1982). Effects of salinity, pH and redox conditions on the behaviour of Cd, Zn, Ni and Mn in the Scheldt estuary. *Thalassia Jugosl.*, **18**, 191-202.
- Figura P. et B. McDuffie (1979). Use of Chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparison of the method with anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, **51**, 1, 120-125.
- Fisher N. S. et D. Frood (1980). Heavy metals and marine diatoms: influence of dissolved compounds on toxicity and selection for metal tolerance among four species. *Mar. Biol.*, **59**, 85-93.
- Francis-Bœuf C. (1939). Premiers résultats d'une étude des eaux de l'Aulne maritime. *Rev. Géogr. Phys.*, **2**, 4, 399-438.
- Jouanneau J. M. (1982). Matières en suspension et oligo-éléments dans le système estuarien girondin: comportement et flux. *Thèse de doctorat d'État, Université de Bordeaux*, 150 pp.
- Kingston H. M., I. L. Barnes, T. J. Brady, T. C. Rains et M. A. Champ (1978). Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and sea water with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **50**, 2064-2070.
- Klinkhammer G. (1983). Separation of copper and nickel by low temperature processes. In: *Trace metals in sea water*. Plenum Press, New York, 317-329.
- Kremling K., A. Wenck et C. Osterroth (1981). Investigations on dissolved copper-organic substances in Baltic waters. *Mar. Chem.*, **10**, 209-219.
- Le Jehan S. et P. Treguer (1984). Évolution saisonnière de composés organiques dissous dans un écosystème eutrophe d'Europe occidentale (rade de Brest). *Oceanologica Acta*, **7**, 2, 181-190.
- Mantoura R. F. C., A. Dickson et J. P. Riley (1978). The complexation of metals with humic material in natural waters. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **6**, 387-408.
- Mills G. L. et J. G. Quin (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. L. et J. G. Quin (1984). Dissolved copper and copper-organic complexes in the Narragansett Bay estuary. *Mar. Chem.*, **15**, 151-172.
- Mook W. G. et B. K. S. Koene (1975). Chemistry of dissolved inorganic carbon in estuarine and coastal brackish waters. *Est. Coast. Mar. Sci.*, **3**, 325-326.
- Paulson A. J. (1986). Effects of flow rate and pretreatment on the extraction of trace metals from estuarine and coastal seawater by Chelex 100. *Anal. Chem.*, **58**, 183-187.
- Petty R. L. (1981). Elution of adsorbed organics from graphitized carbon black. *Anal. Chem.*, **53**, 9, 1548-1551.
- Pritchard D. W. (1985). Estuarine circulation patterns. *Proc. Am. Sci. Civ. Eng.*, **81**, 1-11.
- Queguiner B. et P. Treguer (1984). Studies on the phytoplankton in the bay of Brest (Western Europe). Seasonal variations in composition, biomass and production in relation to hydrological and chemical features (1981-1982). *Botanica mar.*, **27**, 449-459.
- Redfield A. C., B. H. Ketchum et F. A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of seawater. In: *The Sea*. Hill M. N., New-York, **2**, 26-77.
- Riso R. (1984). *Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 126 pp.

Remerciements

L'auteur tient à remercier les équipages des N.O. *Pluteus II* et *Sainte Anne du Portzic*, tous les membres du LCEM, ainsi que les trois rapporteurs pour la qualité de leurs commentaires.

SAUM de la Rade de Brest (1980). *Rapport final. Ministère de l'Environnement/Ministère des Transports/DDE, Brest*, 197 pp.

Strickland J. H. D. et T. R. Parsons (1968). A practical handbook of seawater analysis. *Fish. Res. Board. Can. Bull.*, **167**, 310 pp.

Treguer P. et B. Queguiner (1989). Seasonal variations in conservative and nonconservative mixing of nitrogen compounds in a West European macrotidal estuary. *Oceanologica Acta*, **12**, 4, 371-380.

Treguer P. et P. Le Corre (1975). Manuel d'analyses des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation de l'Auto Analyzer II Technicon. 2^e édition, Lab. océanogr. chim., Université de Bretagne Occidentale, Brest, 110 pp.

Valenta P., H. W. Nürnberg, P. Klahre, H. Rützel, A. G. Merks et S. J. Reddy (1983). A comparative study of toxic trace metals in the

estuaries of the Ooster and Westerscheldt and of the Sierra Leone river. *Mahasagar-Bull. Nat. Inst. Oceanogr.*, **16**, 2, 109-126.

Wangerski P. J. (1986). Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis. *Mar. Chem.*, **18**, 269-297.

Wattayakorn G. et A. Penroj (1989). Behaviour of iron and manganese in the Bang Pakong Estuary, Thailand. In: *Heavy metals in the environment*. International conference, Geneva. Vol. 2, 412-415.

Windom H., G. Wallace, R. Smith, N. Dudek, M. Maeda, R. Dulmage et F. Storti (1983). Behaviour of copper in Southeastern United States estuaries. *Mar. Chem.*, **12**, 183-193.

Zuehlke R. W. et D. R. Kester (1983). Copper speciation in marine waters. In: *Trace metals in sea water*. Plenum Press, New York, 773-788.

