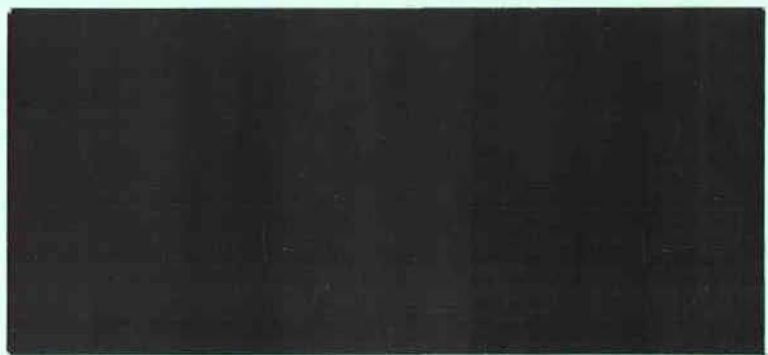


N330 - CHA - R

1976

Da?



C. N. E. X. O.

C. O. B.

IFREMER-DERO/EL



0EL00720

LES REPERCUSSIONS DE LA REPARATION
NAVALE SUR LA POLLUTION DE LA
RADE DE BREST PAR LE CUIVRE.
ASPECTS GEOCHIMIQUES ET BIOLOGIQUES.

par

J.L. CHARLOU et J.L. MARTIN

Etude réalisée par le CNEXO avec le concours financier de la Direction
départementale de l'Équipement du Finistère et l'Établissement Public
Régional de Bretagne.

LEGENDE DES CARTES ET FIGURES.

INTRODUCTION GENERALE.

ETUDE HYDRO-GEOCHIMIQUE.

- I. Introduction : pollution par les métaux (cuivre) du site naturel : Rade de Brest.
 1. Le sédiment, indicateur de pollution
 2. Examen du site
 - 2.1. Campagne de prélèvements de sédiments
 - 2.2. Points de prélèvements d'eaux et de sédiments
 3. Analyse chimique du sédiment
 4. Analyse des carottages effectués
 5. Considérations sur la dissémination superficielle des métaux dans la partie NE de la rade.
 - 5.1. Zone proche de la cale de Radoub n° 2
 - 5.2. Zone éloignée de la cale (radiales AA', BB', CC')
 - 5.2.1. Etude de la radiale AA'
 - 5.2.2. Etude de la radiale BB'
 - 5.2.3. Etude de la radiale CC'
 6. Evolution des teneurs en traces métalliques en fonction de la profondeur
 - 6.1. Zone 1 : points proches de la cale de radoub n° 2
 - 6.2. Zone 2 : points C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₉, C₃₂
 - 6.3. Zone 3 : embouchure de l'Elorn. C₂₃, C₂₄, C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈
 7. Courbe de distribution des mesures de cuivre sur le sédiment superficiel
 8. Résultats des analyses d'eaux superficielles
 9. Conclusions

II. Etude en laboratoire de la sorption du cuivre sur un sédiment naturel.

1. Nature du cuivre en eau de mer
2. Analyse bibliographique des divers facteurs influençant la sorption du cuivre
 - 2.1. Facteur granulométrique
 - 2.2. Les autres facteurs
 - . Le facteur "matière organique"
3. Courbe de sédimentation. Courbe de concentration
 - 3.1. Généralités
 - 3.2. Lois de marquage
détermination de α
 - cas de l'eau douce
 - cas de l'eau de mer
 - 3.3. Interprétation de la loi trouvée
4. Désorption et risque de resolubilisation
5. Conclusion

ETUDE BIOLOGIQUE ET TOXICOLOGIQUE.

I. Etat de pollution de la rade de Brest par l'analyse du cuivre dans les organismes marins.

1. Concentration du cuivre dans les organismes prélevés dans et hors de la rade de Brest.
2. Comparaison des résultats avec ceux prélevés dans la littérature scientifique.

II. Effets du cuivre sur les organismes marins.

III. Conclusions.

CONCLUSIONS GENERALES.

BIBLIOGRAPHIE.

ANNEXE.

FIGURES ET CARTES

Figure 1 : Emplacement des sites de prélèvements situés à proximité de la forme n° 2 de radoub.

Figure 2 : Emplacement des sites de prélèvements éloignés de la cale de radoub.

Figures 3 à 7 : Cartes représentant les teneurs en Cu, Pb, Zn, Cr, Mn dans la couche sédimentaire superficielle du NE de la rade.

Figures 8 et 9 : Teneurs en cuivre dans la vase superficielle aux abords de la cale n° 2.

Figure 10 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel suivant la radiale AA'.

Figure 11 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel suivant la radiale BB'.

Figure 12 : Evolution des teneurs en Cu dans le sédiment superficiel du chenal (radiale CC').

Figure 13 : Evolution des teneurs métalliques dans le chenal de l'Elorn en amont du Pont de Plougastel.

Figure 14 : Courbe de distribution des mesures.

Figure 15 : Répartition granulométrique de la fraction < 40 μ du sédiment de l'Elorn étudié.

Figure 16 : Courbe de sédimentation et concentration : eau douce.

Figure 17 : Courbe de sédimentation et concentration : eau de mer.

Figure 18 : Sites de prélèvement des organismes marins.

Le but du travail de recherche dont les résultats sont exposés dans le présent rapport était de faire le point sur l'état de pollution ou de non pollution de la rade de Brest par les métaux issus de la réparation navale. Le rapport traitant de la technologie relative au carénage, rédigé sous sa forme définitive (CROQUETTE, 1976) montrait que le toxique essentiel entrant dans la composition des peintures antifouling était le cuivre. Les recherches entreprises ont donc porté essentiellement sur ce métal. Au cours de notre travail, deux voies distinctes de recherche ont été abordées.

Nous avons tout d'abord considéré les aspects hydro-géochimiques du comportement du cuivre dans la rade de Brest. Les analyses ont porté sur l'eau, et sur les sédiments selon leur position géographique. Pour ces derniers, la distribution des métaux Cu, Pb, Zn et Cd dans la tranche sédimentaire a été l'objet de recherches. Les résultats issus de cette dernière étude nous permettent de mettre en évidence les variations dans le temps de l'apport des métaux au niveau de la phase sédimentaire.

La deuxième partie des recherches hydro-géochimiques a consisté en une étude expérimentale de la sorption du cuivre sur un sédiment naturel, ainsi qu'en une analyse bibliographique des divers facteurs influençant la sorption, ainsi que la désorption du métal.

Les aspects biologiques et toxicologiques de l'étude du cuivre constituent la deuxième partie de ce travail. Dans un premier temps nous avons tenté de faire un bilan de la pollution par le cuivre des organismes marins de la rade de Brest. Plus de cent espèces différentes ont été considérées. Des analyses ont été effectuées pour des sites de référence situés en dehors de la rade. Les valeurs que nous avons obtenues sont confrontées à celles relevées dans la littérature scientifique nationale et internationale traitant de ce sujet. L'accent a été mis sur les espèces d'intérêt commercial présentes dans la rade de Brest, les huîtres en particulier.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé l'influence du cuivre sur la mortalité et la physiologie des organismes marins. Nous avons essayé de déterminer la cinétique de mortalité d'un organisme test la moule, à différentes concentrations de cuivre dans l'eau de mer. De plus, nous avons effectué une analyse et une synthèse des résultats traitant de la toxicité du cuivre, obtenus par une recherche bibliographique sur ce sujet. Pour chacune des grandes parties de ce travail, hydro-géochimie et biologie-toxicologie nous tirons des conclusions partielles.

De l'ensemble des études hydro-géochimiques, biologiques et toxicologiques, nous tentons de dégager des conclusions générales sur l'état actuel de pollution de la rade de Brest dans ses différentes zones sur la tendance de l'évolution des concentrations des métaux dans ce site, et sur les recherches qui nécessiteraient d'être poursuivies pour permettre d'apporter une explication à certains phénomènes observés, et pour compléter les observations permettant d'étayer l'aspect prédictif de notre travail.

ETUDE HYDRO-GEOCHIMIQUE.

Dans les études de pollution, les investigations géochimiques permettent d'obtenir d'utiles renseignements sur le degré de concentration d'un milieu en polluants minéraux. Les recherches des influences des métaux lourds mis en circulation dans le milieu marin naturel sur le milieu lui-même sont de deux ordres :

- systématique : les évolutions des concentrations des traces métalliques connues pour leur toxicité, en un grand nombre de sites et en fonction du temps permettent de constater une dégradation de la qualité du milieu vis-à-vis de la faune et de la flore. Il est aisé ainsi d'évaluer l'accumulation en traces métalliques dans les sédiments - conséquence directe des activités urbaines et industrielles entourant le milieu.
- prédictif : il importe de rechercher les effets à court ou long terme de tels apports métalliques qui viennent perturber l'équilibre du milieu. L'utilisation des connaissances acquises en laboratoire permettra de prévoir les effets d'un accroissement de pollution : il sera alors peut-être possible d'agir efficacement sur le milieu naturel.

A la lumière de ces deux principes, il a semblé important d'opérer une analyse sédimentaire très poussée du N.E. de la rade de Brest suite aux premiers résultats intéressants transcrits dans le "rapport préliminaire CNEXO concernant les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade". Nous savons que la construction navale constitue une source de pollution métallique de première importance. A côté de ces activités portuaires, il ne faut pas non plus perdre de vue l'impact des rejets d'eaux usées urbaines et industrielles qui peuvent troubler à brève échéance l'équilibre du milieu naturel. Selon G.R. Helz (1976), les diverses activités humaines sont responsables de plus de 50 % des apports en Cr, Cu, Pb et Cd, 20 % pour Fe, Ni, Zn des teneurs relevées dans la baie de Chesapeake, milieu naturel semblable à la rade de Brest. Notre étude a porté plus particulièrement sur le nord-est de la rade où nous nous trouvons en présence des chantiers de réparation navale, des activités des ports de commerce et militaire et où les rejets industriels et urbains apportés par l'Elorn ne sont pas non plus négligeables.

...

Parallèlement à ce travail de terrain, nous avons étudié en laboratoire l'un des principaux paramètres influant sur la sorption du cuivre sur un sédiment : le facteur "granulométrique".

Notre étude géochimique comprend donc deux grands chapitres :

- étude spatio-temporelle des métaux Cu - Pb.- Zn dans la phase sédimentaire du N.E. de la rade de Brest.
- recherche en laboratoire d'une loi de "sorption" liant la concentration en cuivre au diamètre de particule sédimentaire

I. ACCUMULATION SPATIO-TEMPORELLE DU CUIVRE AU NE DE LA RADE

1. Le sédiment : indicateur de pollution

Les traces métalliques dans le milieu marin peuvent être recherchées sur l'eau, la matière en suspension ou les sédiments pour être comparées aux teneurs dites "normales" des milieux considérés.

- . les mesures à court terme faites dans l'eau ne sont pas, dans la plupart des cas, concluantes. Des changements dans les eaux de rejets, des introductions irrégulières sont responsables des variations parfois erronées des teneurs observées.
- . il en est de même pour la matière en suspension qui a une grande capacité de sorption pour les ions métalliques et qui peut contenir des quantités considérables de matières particulaires minérales et organiques (par exemple, complexes métalliques-aminoacides, pesticides, détergents ...). Par des mesures continues à long terme sur l'eau et la matière en suspension, il est possible de définir des cycles annuels. Jusqu'à présent, en rade de Brest, ce type de mesures a été fait sur un nombre limité de stations ne permettant pas de connaître l'état exact du milieu.
- . aussi, l'examen des sédiments semble-t-il être la meilleure solution possible du problème. Les sédiments sont formés par l'accumulation de nombreuses couches successives de matière, chacune d'elles caractérisant une qualité propre de l'eau. Les couches de matériaux à forte granulométrie représentent un lit formé lors de courants très forts, les couches à très fine

granulométrie sont constituées de matière en suspension déposées dans des courants très faibles ou inexistantes. L'analyse des sédiments fins donnera une valeur moyenne pour certains polluants déposés sur une longue période. Ceci est spécialement vrai pour les métaux lourds qui sont fortement adsorbés par les argiles minérales et la fraction organique sédimentaire. L'analyse des sédiments de surface peut ainsi donner rapidement un état de la rade. De plus, en recherchant les concentrations en profondeur, il est possible aussi de rechercher la vitesse d'accumulation des métaux rejetés dans le milieu.

2. Examen du site

2.1. Campagne de prélèvement de sédiments

Tous les prélèvements ont été effectués à l'aide de la vedette Sainte-Anne-du-Portzic du CNEOX, durant les mois d'avril à juin 1976. Le matériel utilisé a été de deux sortes :

- Cône Berthois : il comprend 3 cônes reliés les uns aux autres par un câble lesté. Ce système, par simple "écrémage", permet des prélèvements de surface très bien localisés. Il est utilisé quand les fonds marins, ou la géographie du site ne permettent pas l'application de carottier. Ce système, d'un emploi facile, nous a été très utile pour des prélèvements importants dans les zones très proches des quais où l'accès de la vedette s'avérait délicat, et dans certaines zones caillouteuses à faible taux de sédimentation empêchant le piquage de tout carottier.

- Carottier Kullenberg : il nous a permis d'effectuer sans problème des carottes de 6 cm de diamètre et de 0,80 m à 1,20 m de longueur. La partie superficielle du sédiment présentant bien sûr le maximum d'intérêt dans l'accumulation des traces métalliques récentes.

Remarque : Tous les points notés "S" représentent des sédiments de surface prélevés au "cône Berthois" . Les points notés "c" représentent des carottages "Kullenberg".

2.2. Points de prélèvements (voir figures 1 et 2)

La partie nord-est de la rade a avant tout été explorée. Des prélèvements d'eaux et de sédiments ont été réalisés essentiellement suivant trois radiales :

- AA' : radiale : cale de radoub n° 2 - Pointe d'Armorique.
Points : S₂, S₆, S₈, C₃₄, C₄, C₇, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₄, C₁₅, S₁₇, S₁₈.
- BB' : radiale; cale de radoub n° 2 - Pointe Marloux. Points : S₇, C₁₈, C₁₃, C₂₀, C₂₁.
- CC' : radiale : banc du Corbeau - chenal de l'Elorn. Points : C₁₂, C₂₀, C₂₃, C₂₈, C₂₇, C₂₆, C₂₅, C₂₄, S₂₄.

En dehors de ces radiales, d'autres prélèvements d'eaux et de sédiments superficiels ont été effectués pour permettre de mieux définir les zones de dissémination en rade :

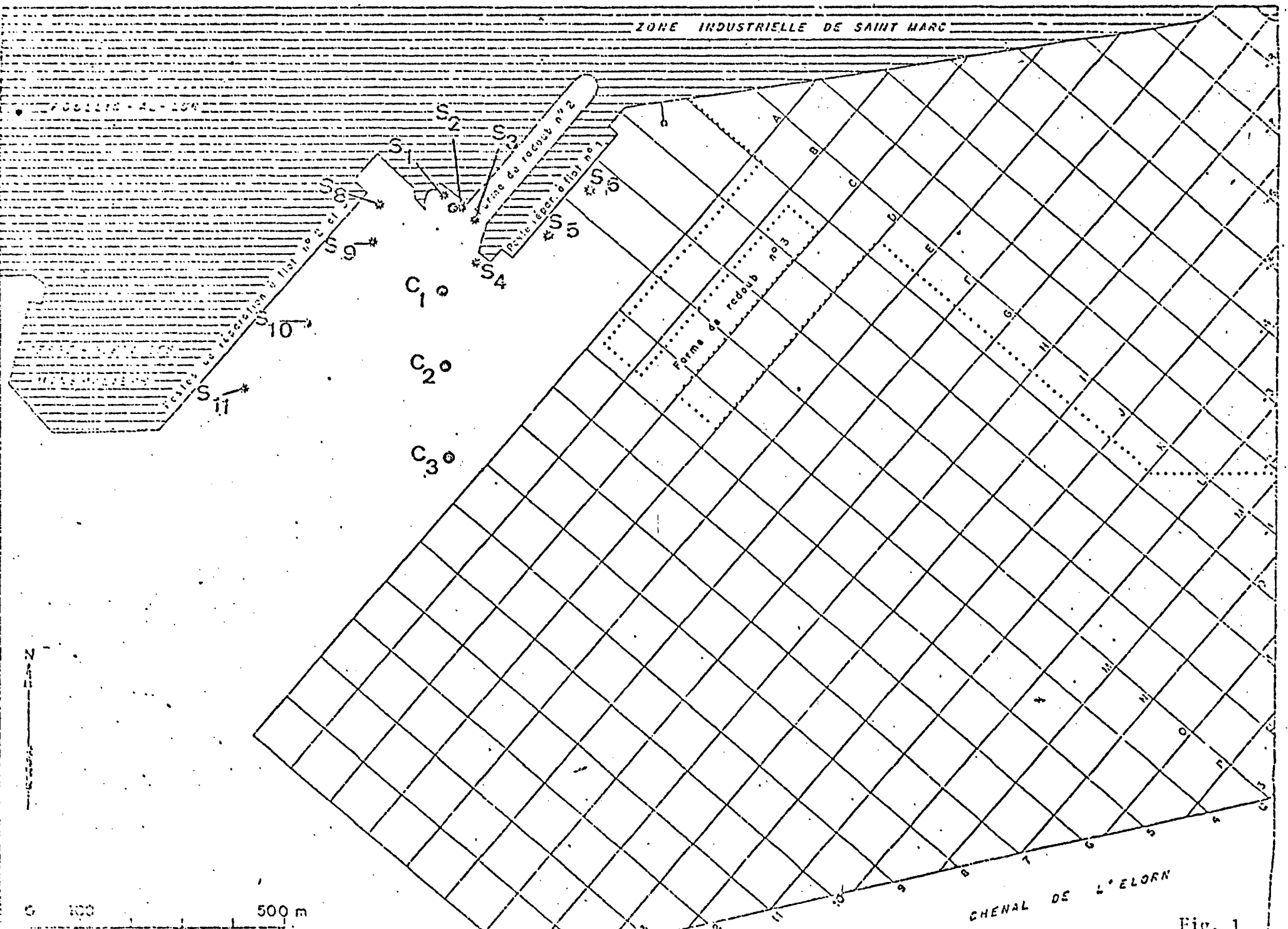
- S₁ à S₁₁ : points proches de la cale de radoub n° 2.
- S₁₄ : port militaire
- S₁₅ - S₁₆ : points proches des postes de réparation à flot n° 2 et 3
- S₁₉ : Port de Tinduff
- S₂₀ : Pointe de Rostiviec.
- S₂₁ : Anse de Daoulas
- S₂₂ : bassin n° 2 du port de commerce
- S₂₃ : milieu de la rade de Brest
- S₂₄ : "la Grève", Forest-Landerneau

Tous ces sites sont représentés sur les cartes en annexe.

3. Analyse chimique du sédiment

Dans la phase sédimentaire, les éléments métalliques

ZONE INDUSTRIELLE DE SAINT MARC



CHENAL DE L'ELORN

Fig. 1

peuvent faire partie intrinsèque des minéraux constitutifs ou être adsorbés à la surface des grains, soit par des phénomènes de sorption pure, soit par l'intermédiaire d'hydroxydes ou de matière organique. Dans le cas qui nous intéresse, l'action possible sur la faune et la flore, c'est la partie mobilisable de ces éléments qui doit être considérée, donc la fraction adsorbée.

Dans le but d'homogénéiser les résultats que l'on veut comparatifs, l'analyse chimique a été faite sur le sédiment tamisé à 63 μ après avoir évalué ce pourcentage de particules. Le traitement du sédiment a été le suivant :

sédiment brut humide

+

séchage 60° C → calcul de la perte en eau à 60° C

+

tamisage à 63 μ → calcul du % fraction < 63 μ

+

attaque acide HNO₃ sur 1 g de fraction < 63 μ

+

analyse de Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Mn par absorption atomique directe

+

résultats en mg métal/kg sédiment sec (ppm)

On pèse 1 g de matériau sec que l'on attaque à chaud par 10 ml d'acide nitrique concentré suprapur pendant 5 heures. Après évaporation à sec, reprise par de l'acide nitrique normal, et filtration, les solutions de 50 ml obtenues sont analysées directement par spectrophotométrie d'absorption atomique classique.

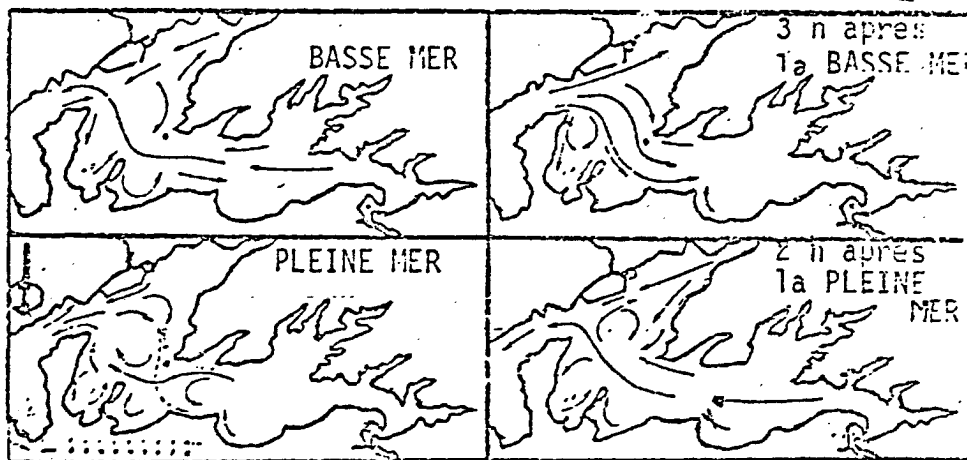
N.B. : La même préparation a été utilisée par tous les sédiments traités. On notera aussi que l'on n'a pas procédé à une destruction de la matière organique (par H₂O₂ par exemple) : les résultats obtenus tiennent compte du sédiment tel qu'il se présente dans le milieu naturel.

4. Analyse des carottages

Le but de ce travail n'est pas de refaire une étude sédimentologique de la rade de Brest. De nombreuses publications sont parues sur ce sujet (Auffret, 1968). Néanmoins le dépouillement des carottes a permis de faire quelques observations intéressantes concernant l'aspect, la couleur, l'odeur et la granulométrie des matériaux récupérés. La rade de Brest est constituée de nombreuses anses qui sont des lieux de décantation privilégiés pour les masses d'eaux turbides qui subissent l'influence de la houle et des courants.

Direction des principaux courants :

Cette planche montre l'évolution de la direction et de la trajectoire des courants de surface au cours d'une marée. Il n'y a que peu de données concernant les courants de fonds. Il semble, d'après les quelques mesures effectuées, qu'ils sont souvent orientés en sens inverse des courants de surface. Dans les rias, à certains moments de la marée, les courants de fond sont nuls, ce qui provoque la formation d'une lentille d'eau immobile, qui est le site de décantation des particules en suspension.



(d'après les expériences sur maquette du Laboratoire de Chatou et la carte de pilotage du port de Brest).

La zone vaseuse de l'Elorn devient sableuse dans le goulet. Cette sédimentation sableuse est intimement liée aux facteurs biologiques qui fournissent une partie, voire l'essentiel des matériaux grossiers sous forme de maerl. Dans le cas d'une sédimentation mixte (minérale et organogène), les courants remaniant de tels dépôts, enrichissent la surface en éléments grossiers par enlèvement de la fraction fine. Ces éléments grossiers constituent ainsi une couche protectrice

de la vase qui subsiste souvent sous un revêtement de sables coquilliers. Ainsi s'explique, malgré les courants, le caractère généralement vaseux de la sédimentation en rade.

La majorité des carottes prélevées mettent en évidence une couche de vase noirâtre d'épaisseur variable sur un support de sables fins ou de sables coquilliers ou encore d'argiles limoneuses jaunâtres associées à du maerl. Le pourcentage de fraction fine inférieure à 63μ est très variable et est fonction du site et de la profondeur. Nous avons étudié le pourcentage de fraction fine $< 63 \mu$ dans trois zones (voir tableaux et graphiques en annexe) :

- Zone C₁, C₂, C₃, C₄ proche de la cale de radoub n° 2

La couche de vase de surface est importante, de 20 à 50 cm, très noirâtre, nauséabonde. Elle montre la présence de sulfures, témoins d'un milieu très réducteur. La matière organique se trouve en très grande quantité, associée à des particules sédimentaires très fines ; le pourcentage de particules $< 63 \mu$ est élevé (70 à 95 %) ; et reste à peu près constant ou tend même à s'élever dans les vases de surface prélevées dans cette zone où sont déversées les eaux de rejets usées contenant les fortes teneurs en cuivre provenant directement de la cale n° 2. Cette ceinture englobe les sites : C₁, C₂, C₃, C₃₁, C₃₂, C₃₃, C₃₄, C₃₅, C₃₇.

- zone couvrant la radiale BB', en dehors de la zone des quais. Dans cette zone, la couche de vase noirâtre superficielle observée près de la cale a presque disparu. Les carottes sont uniquement constituées d'éléments grossiers : sables coquilliers englobant des argiles jaunâtres mélangées à du maerl. Les courants sont très actifs dans cette zone : la fraction fine $< 63 \mu$ est très faible en surface : 10 à 25 %. De plus on observe sur les carottes C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₉ prélevées dans cette zone, une diminution notable du pourcentage de particules fines dans les sédiments

de surface (10 %) par rapport aux sédiments du fond (30 %).

- Zone de l'embouchure de l'Elorn : C₂₄, C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈, C₂₉.

L'Elorn transporte de grandes quantités de matières vers la rade.

L'eau contient des substances solides très variables par leur courbe de distribution. Le transport des particules les plus fines

- la vase, - comprenant les grains de taille inférieure à 20 μ -

se fait sur de grandes distances sous l'action des courants relativement faibles d'eaux douces et marines. Les dépôts se

font bien sûr dans les endroits où les mouvements des masses d'eaux sont les plus faibles (anses de Kerhuon et de Camfrout). Dans cette

zone, les vases épaisses sont associées à des apports considérables en matières organiques. Le pourcentage de particules fines < 63 μ

reste important : 40 à 70 %.

5. Considérations sur la dissémination superficielle des métaux dans la partie nord-est de la rade

Les couches superficielles de sédiments déposés sont en général les plus contaminées et dans une certaine mesure, le profil de la teneur d'un sédiment en métaux lourds peut donner d'importantes indications sur l'enrichissement et la dissémination de ces traces métalliques dans le milieu. Ainsi Galloway (1972) a pu tracer une carte de la contamination en cuivre des sédiments superficiels au voisinage de Los Angeles : près des débouchés d'égoûts, il relève dans ces sédiments des teneurs en cuivre de l'ordre de 500 ppm (par rapport au poids sec) alors que l'eau ne contient guère que 5 à 10 ppb. Grâce aux nombreuses valeurs obtenues sur les sédiments de la rade de Brest, il nous a été possible de représenter sur les cartes les variations des concentrations en cuivre - plomb - zinc - chrome - manganèse en partant de la zone de rejet constituée par la cale de radoub n° 2. Suivant ces valeurs obtenues, et transmises sur les figures 3 à 7, plusieurs zones peuvent être définies :

...

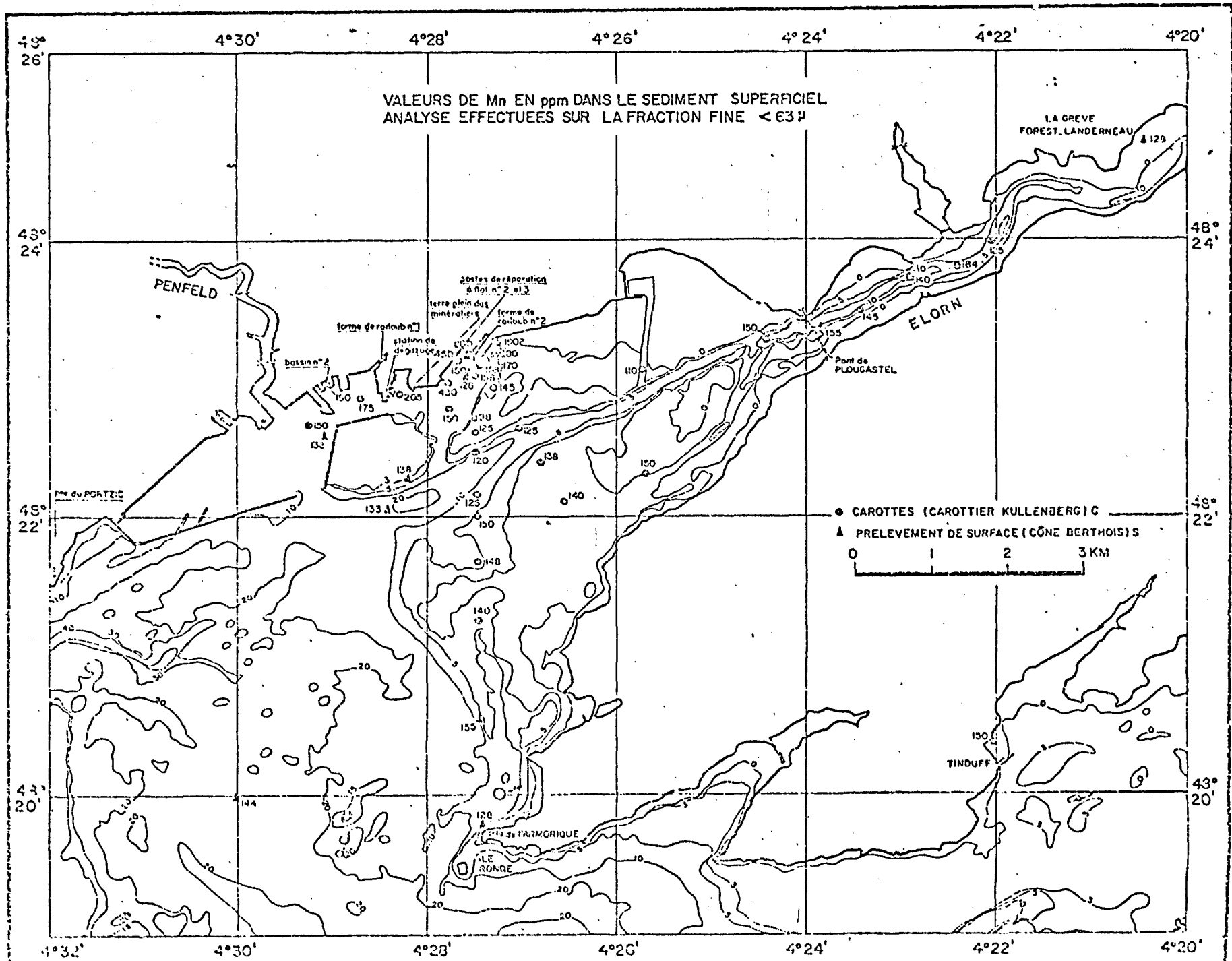


Fig. 7

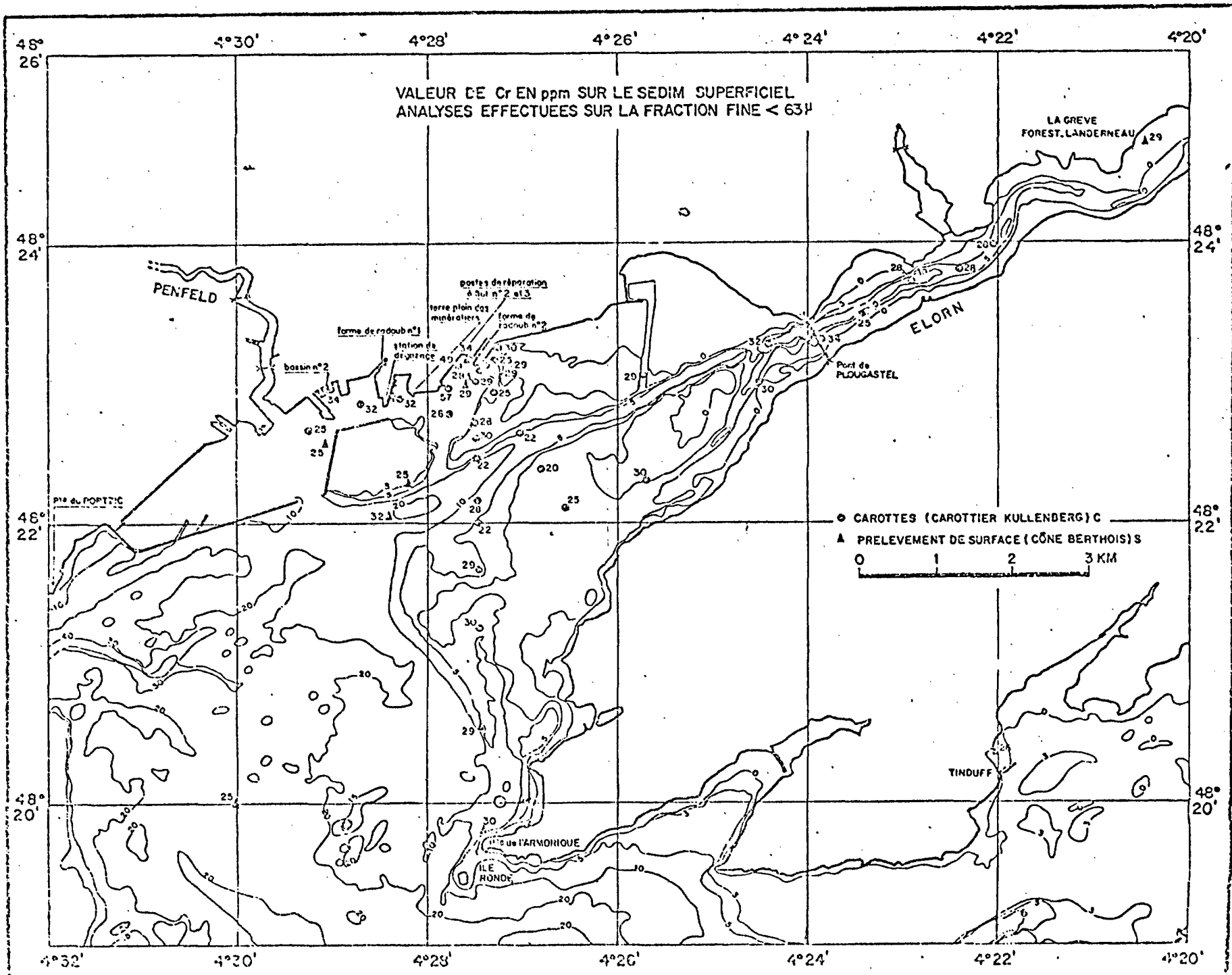
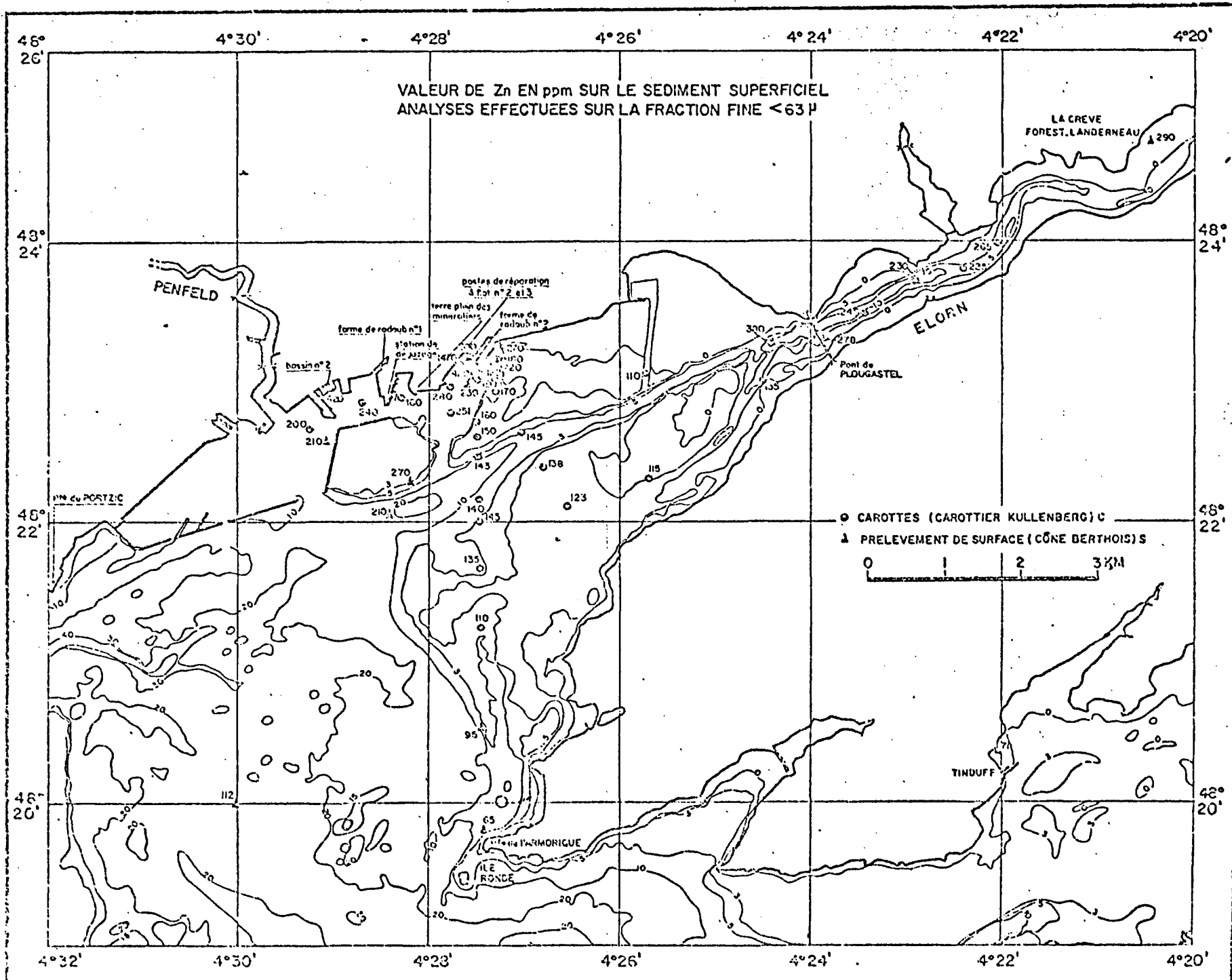


Fig. 6



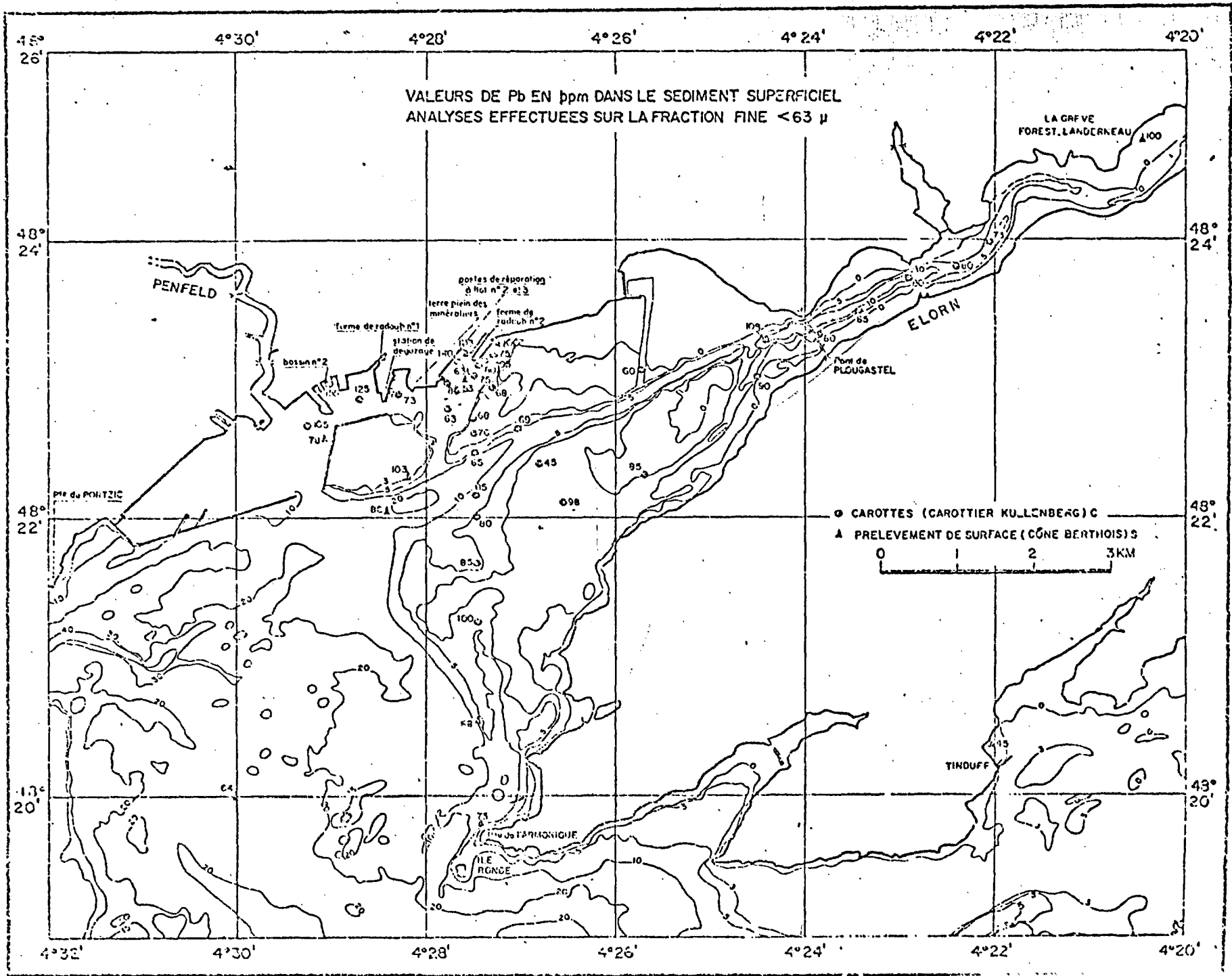


Fig. 4

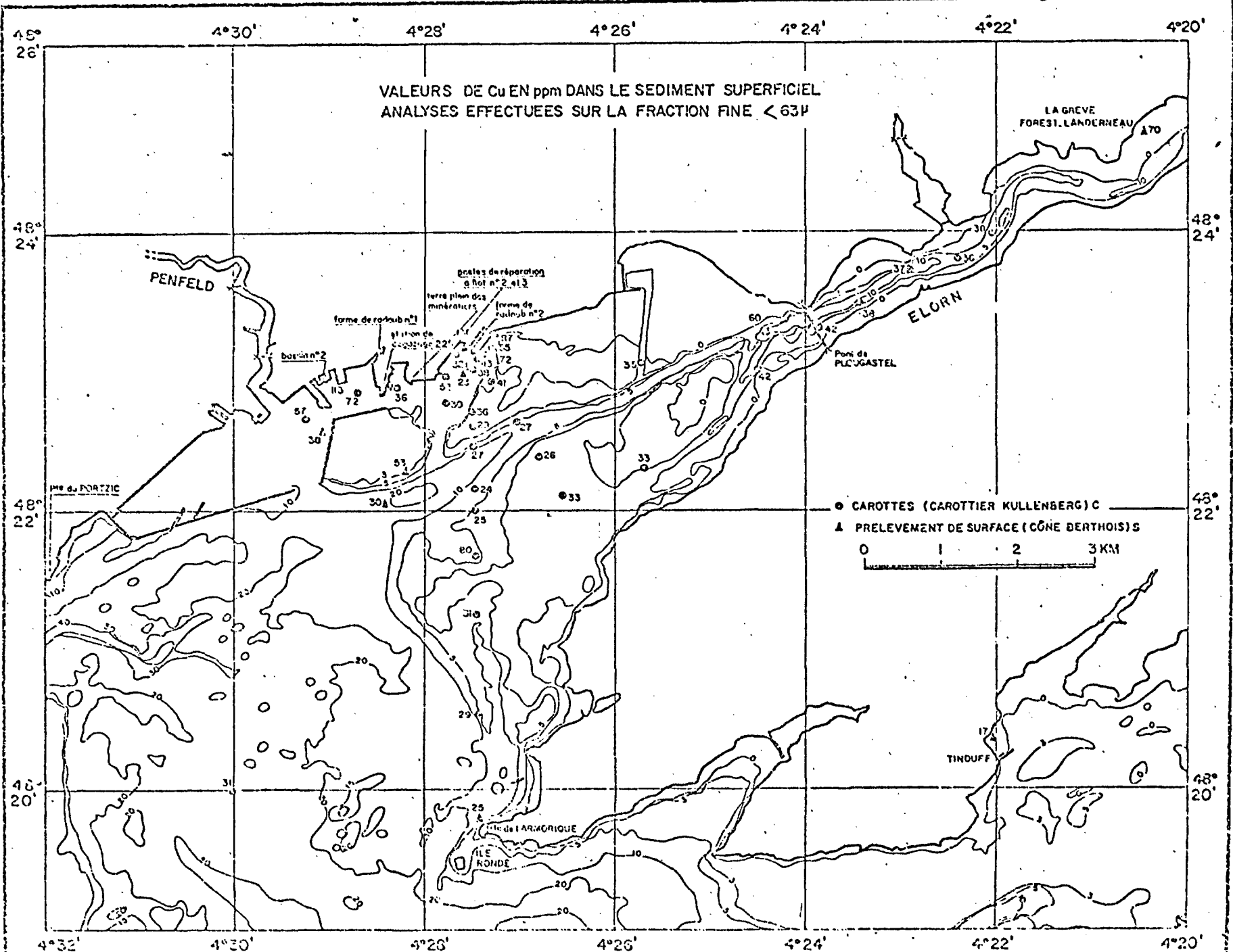


Fig. 3

5.1. Zone proche de la cale de radoub

Les schémas 8 et 9 précisent les valeurs obtenues près de la cale n° 2 et des postes de réparation à flot n° 1, 2 et 3. Les teneurs en cuivre restent supérieures à 800 ppm dans un rayon de 20 m, face à l'entrée de la cale. Ces teneurs s'abaissent assez rapidement à 200 ppm à 100 m. Notons que les teneurs en cuivre dans la ceinture bordant l'ensemble des quais du port de commerce varient de 50 à 200 ppm. Rapidement la concentration en cuivre s'abaisse, comme l'indiquent les figures 8 et 9.

Si les valeurs en cuivre sont très élevées dans cette zone, il faut remarquer que les teneurs en Zn, Pb, Cd, Mn, Cr sont aussi bien supérieures à la normale : 100 à 200 ppm pour Pb, 200 à 800 ppm pour Zn, 1 à 2 ppm pour Cd, 200 à 300 ppm pour Mn, 34 à 44 ppm pour Cr.

5.2. Zone éloignée de la rade (radiales AA', BB' et CC')

Nous avons représenté sous forme schématique les concentrations en cuivre relevées dans le sédiment superficiel suivant les trois radiales AA', BB', CC' définies précédemment.

5.2.1. Radiale AA' (figure 10) : met en évidence une brutale diminution des concentrations en cuivre. La concentration en Cu s'abaisse de 1 000 ppm près de la cale à 38 ppm au point C₄, situé à 200 m de la cale. La concentration en cuivre ne cesse ensuite de diminuer jusqu'au chenal de l'Elorn (points C₂₁ et C₁₃) où elle n'atteint plus que 20 ppm. Ensuite elle remonte légèrement à 30 ppm pour rester à peu près constante jusqu'à la pointe d'Armorique. Les valeurs du coefficient α varient pour Cu entre 20 à 50 aux abords de la cale pour ensuite osciller entre 1 et 2. Les concentrations en cuivre près de la cale sont de 20 à 50 fois plus fortes que la normale tandis qu'ensuite elles ne dépassent que de 1,5 à 2 fois la concentration de 20 ppm choisie comme teneur en cuivre d'un sédiment non pollué. Les autres métaux suivent les mêmes évolutions que le cuivre; Pb décroît de 200 ppm à 70 ppm, Zn de 500 ppm à 150 ppm.

5.2.2. Radiale BB' (figure 11)

Nous retrouvons pour cette radiale les mêmes conclusions que précédemment, les teneurs en cuivre très élevées près des quais (300 ppm) s'abaissent régulièrement vers une valeur minimale de 22 ppm dans le chenal. Les teneurs remontent légèrement du chenal vers la pointe Marlcux sans dépasser toutefois 40 ppm. Ces constatations sont aussi valables pour les autres métaux.

Le tableau suivant peut résumer l'examen de ces deux radiales.

Evolution des concentrations en ppm des métaux lourds dans la rade de Brest

	Concentrations "normales" pour un sédiment marin	Abords des quais et cale de radoub	Zone 200 à 500 m	Chenal
Cu	20 - 80	800 à 1 000	40 à 60	20 à 25
Pb	20 - 80	180 à 250	70 à 80	65 à 70
Cd	0,5 - 1	1 à 2	< 1	< 1
Zn	70 - 150	900 à 1 000	150 à 200	120 à 150
Cr	-	34 à 44	30	25
Mn	-	200 à 300	150 à 160	120 à 140

5.2.3. Radiale CC' (figure 2)

Cette radiale met en évidence des teneurs croissantes en cuivre lorsqu'on remonte le chenal de l'Elorn. Ces teneurs passent de 25 ppm (point C₁₂) au banc du Corbeau à 57 - 40 ppm sur le banc de Keraliou (points : C₂₅, C₂₈, C₂₇). Les teneurs montent brutalement de 40 ppm (point C₂₅) à 70 ppm (S₂₄) lorsqu'on remonte l'Elorn. Ceci est aussi valable pour tous les autres métaux.

La figure 1.3 montre l'évolution des concentrations en métaux lorsqu'on remonte l'Elorn, en partant du Pont de Plougastel. Les teneurs en Cr, Mn restent à peu près constantes tandis que les valeurs en Cu, Pb, Zn montent progressivement. Ceci est surtout très net pour le cuivre (40 ppm au point C₂₈ - 70 ppm au point S₂₄). On rejoint ici certaines observations faites par G. Muller et U. Forstner (1974) concernant les métaux lourds de la fraction argileuse des sédiments de l'Elbe. Ils observent une décroissance régulière des métaux Cd - Pb - Cu - Cr - Zn sur les sédiments se trouvant dans la zone de mixage des matières en suspension de la rivière Elbe fortement polluée en métaux lourds, et des matières faiblement chargées en métaux de la mer du Nord, cette décroissance étant minimale en milieu marin.

De même, d'après De Groot et De Goeij (1971), les sédiments prélevés sur la côte de la mer du Nord au nord de l'embouchure du Rhin sont beaucoup moins contaminés bien qu'ils proviennent en partie du delta.

6. Evolution des teneurs en traces métalliques en fonction de la profondeur

Le tracé des courbes liant les concentrations en métaux à la profondeur du sédiment met en évidence une certaine continuité ou discontinuité des valeurs suivant les sites examinés. Il est notoire de remarquer en premier lieu que dans chaque site étudié, les métaux (et surtout Cu, Pb, Zn) semblent suivre la même loi d'accumulation, expliquant la même allure de courbes. Il est possible d'interpréter ces évolutions qui sont bien sûr directement liées aux positions des sites eux-même et surtout aux modifications physico-chimiques intervenant dans les milieux.

Nous avons ainsi défini trois zones essentielles d'accumulation :

Fig. 10

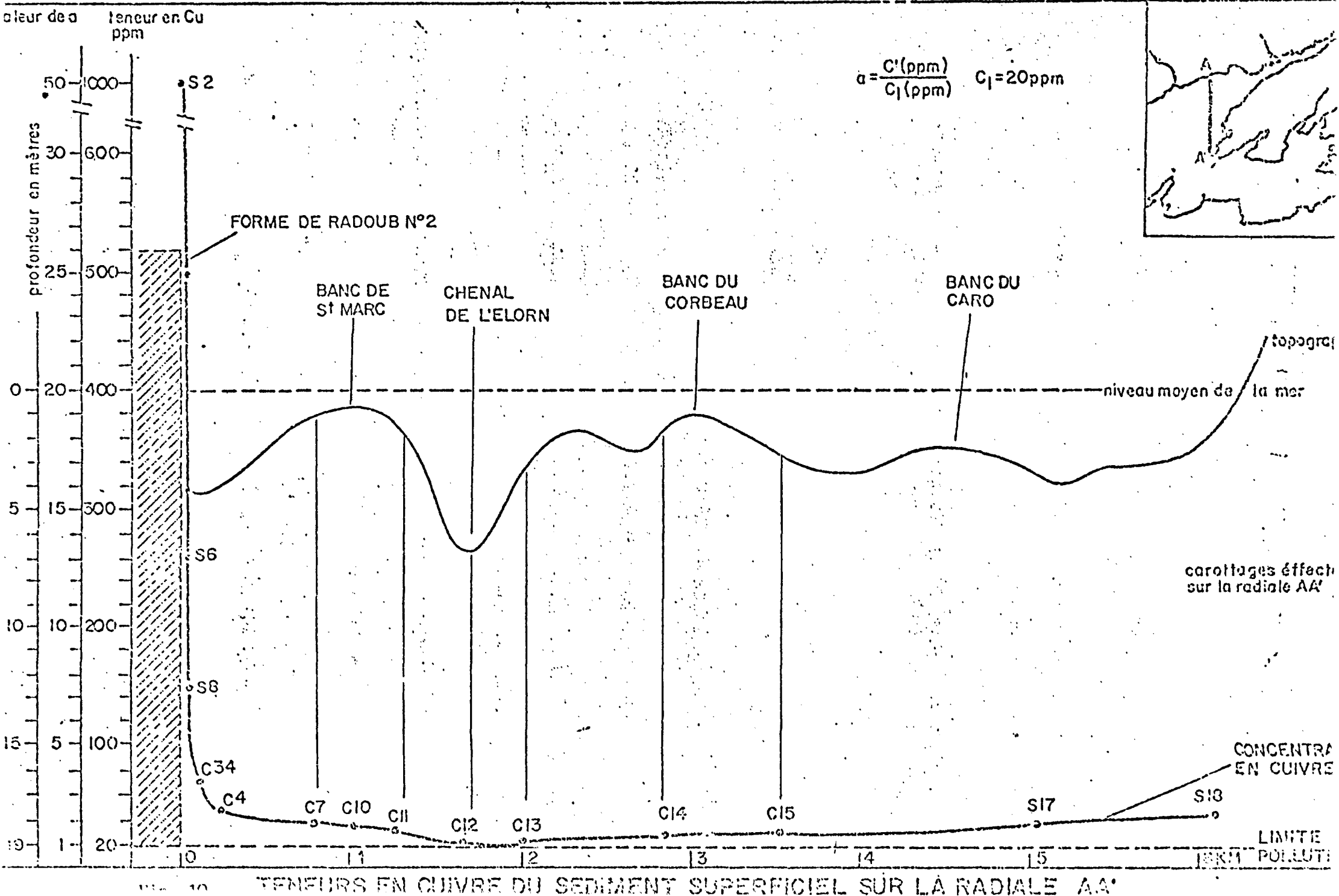


Fig. 11

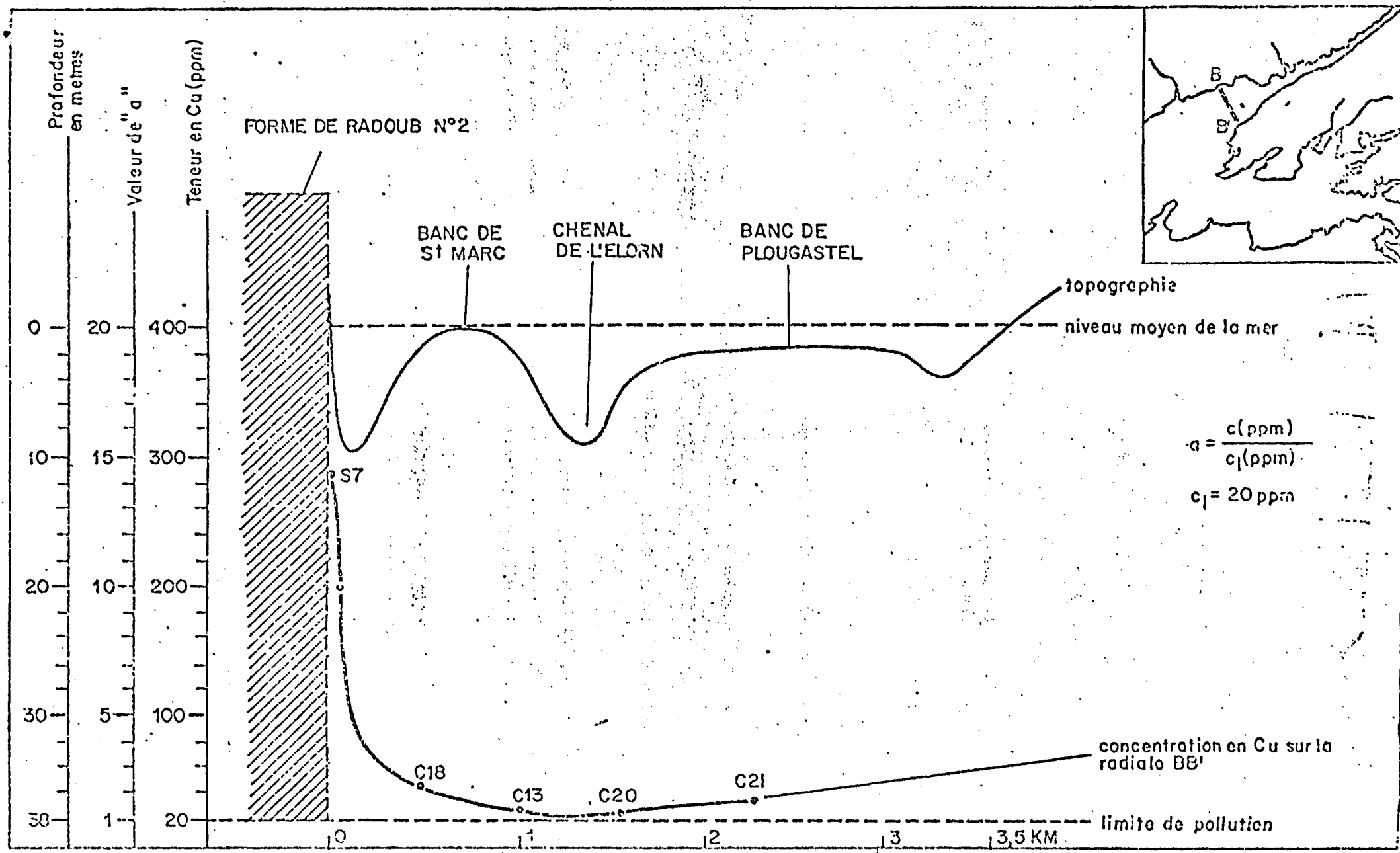
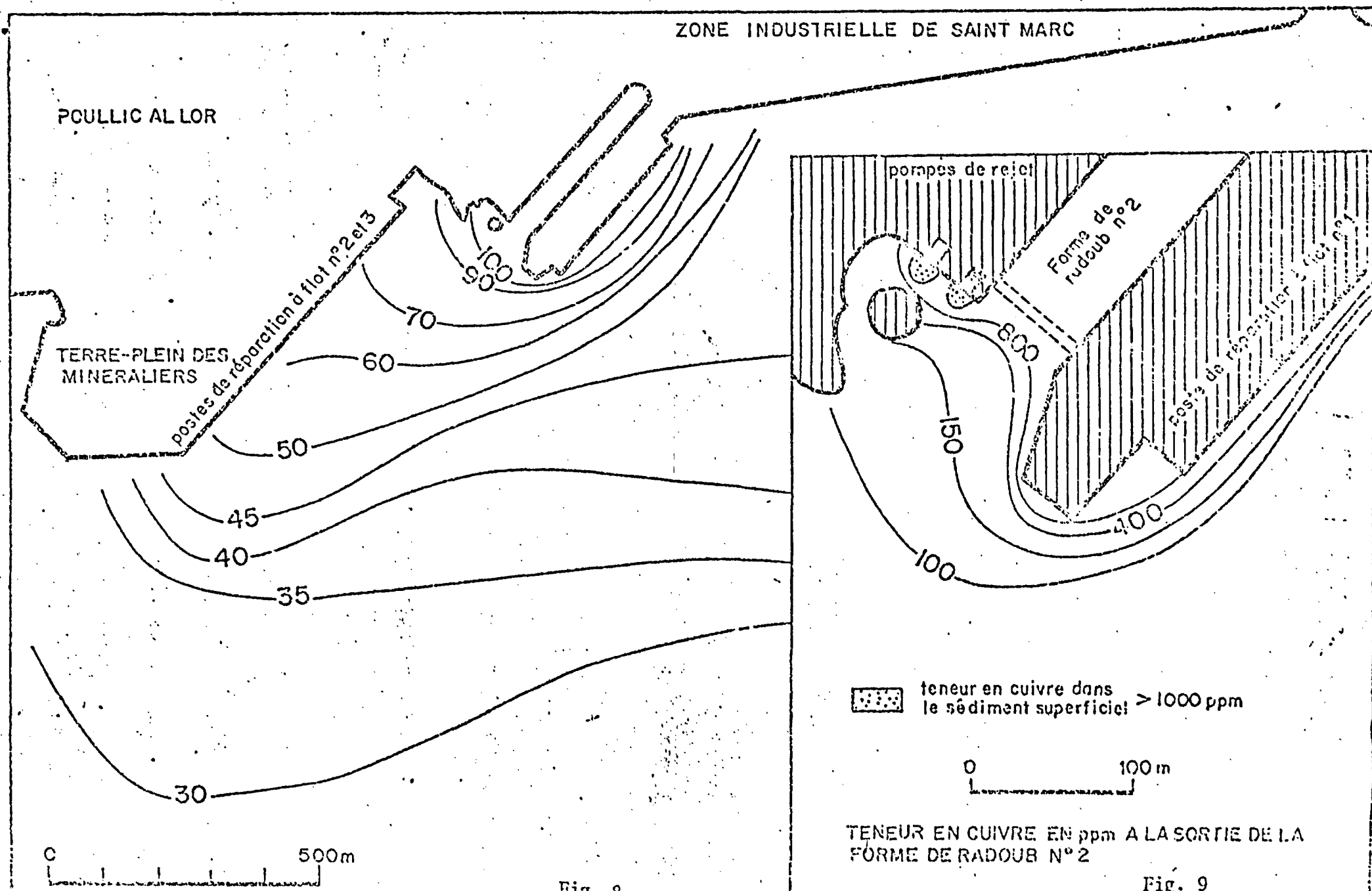


Fig. 11. TENEURS EN CUIVRE DU SEDIMENT SUPERFICIEL SUR LA RADIALE BB'

TENEUR EN CUIVRE DANS LE SEDIMENT SUPERFICIEL PRES DE LA CALE DE RADOUB N°2 (EN ppm)



teneur en cuivre dans le sédiment superficiel > 1000 ppm

0 100 m

TENEUR EN CUIVRE EN ppm A LA SORTIE DE LA FORME DE RADOUB N° 2

Fig. 9

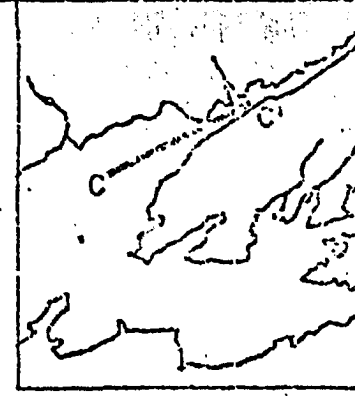
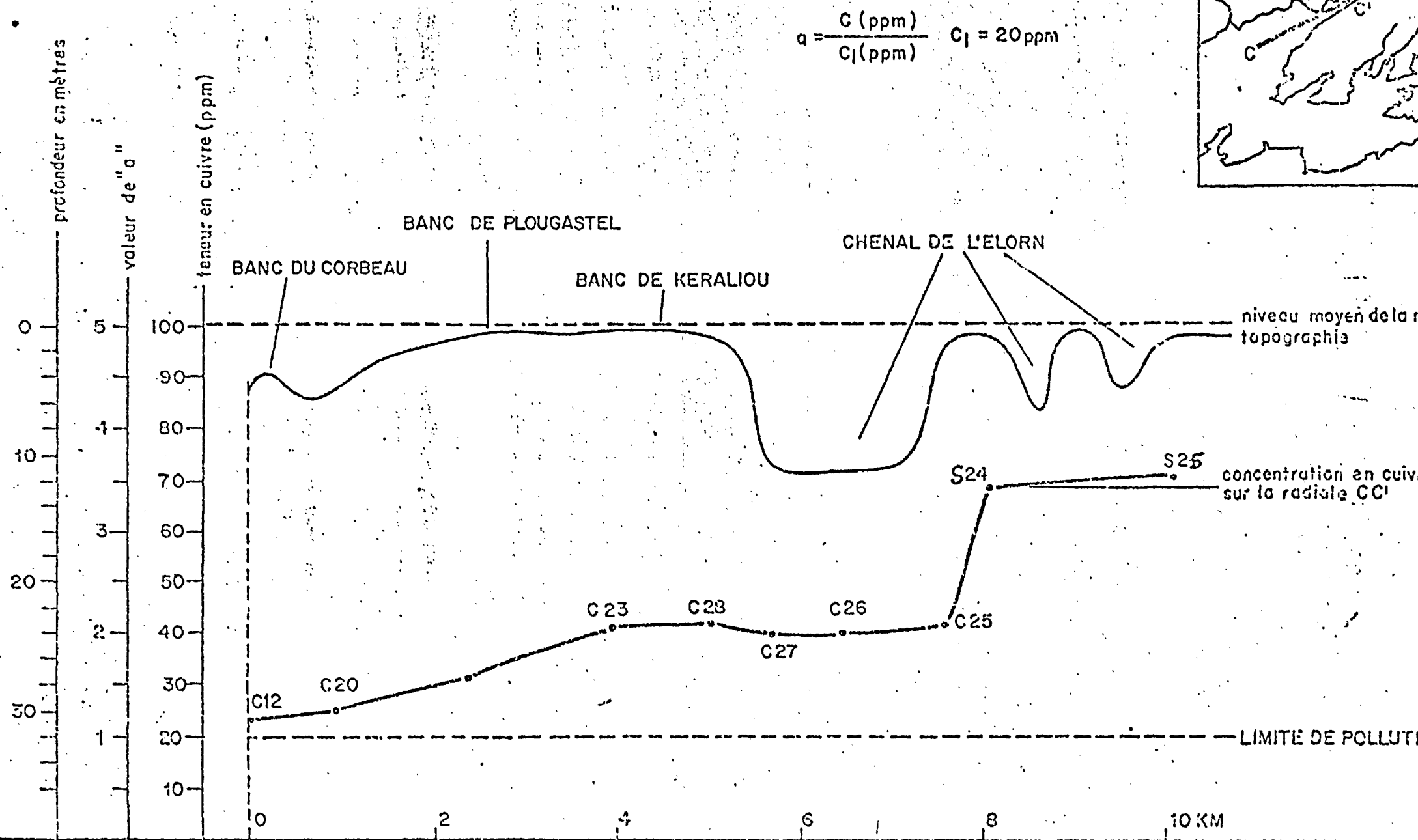
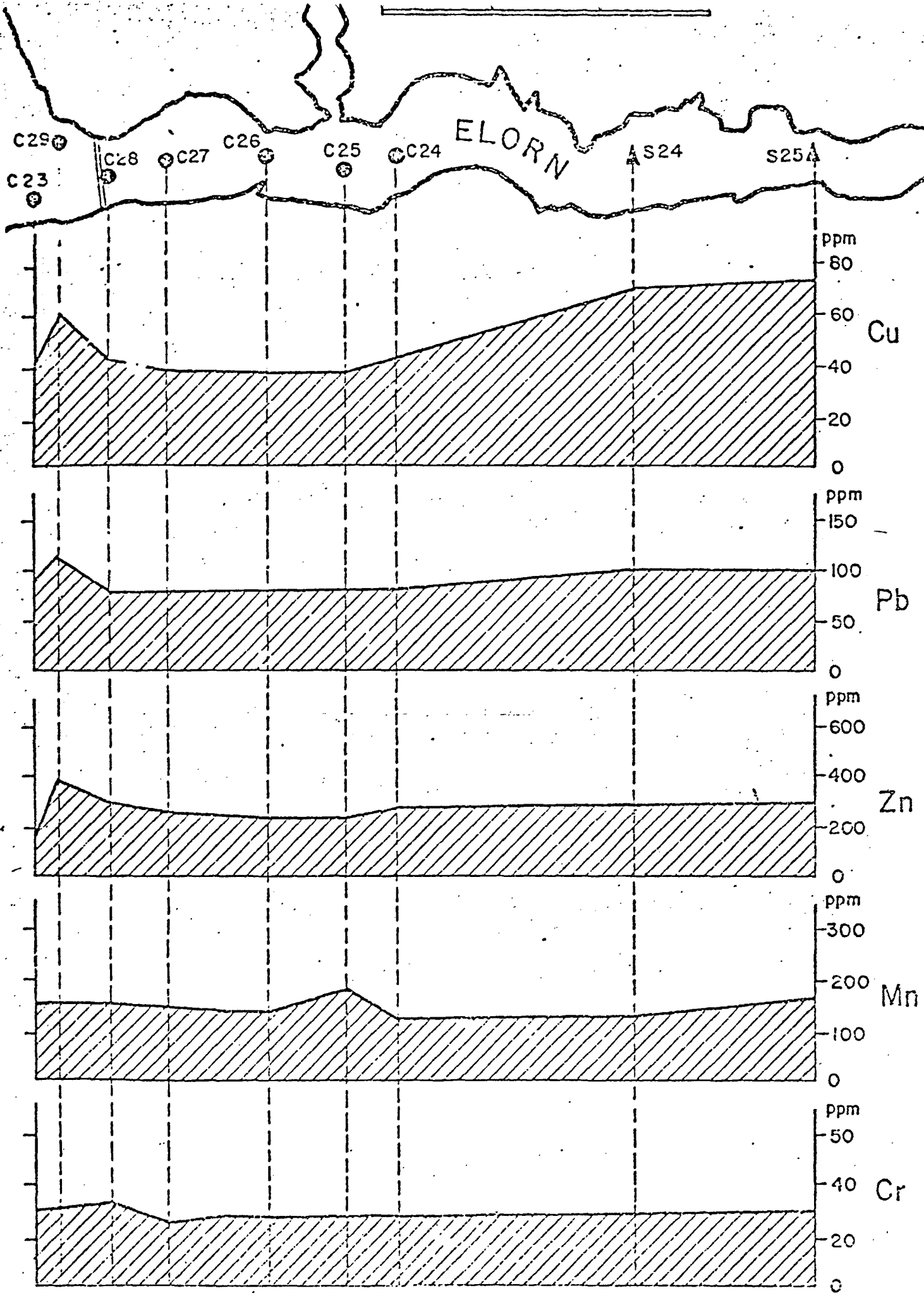


Fig. 12. TENEUR EN CUIVRE DU SEDIMENT SUPERFICIEL SUR LA RADIALE CC'



CONCENTRATIONS EN METAUX LOURDS DANS LA FRACTION $< 63 \mu$ DES SEDIMENTS DE L'ELORN.

- Zone 1 : - Zone à forte accumulation en traces métalliques qui peut être traduite par une progression soit régulière, soit irrégulière des concentrations au fur et à mesure qu'on remonte du fond vers le sédiment superficiel. Cette région recouvre les abords des quais du port et les environs proches de la cale de radoub.

- Zone 2 : - Zone à accumulation modérée et régulière au-delà de la ceinture de vases chargées, précédemment décrite.

- Zone 3 : - Zone d'accumulation relativement élevée, cependant assez irrégulière constituée par les sédiments de l'Elorn. Les concentrations métalliques sont ici étroitement liées aux teneurs fluctuantes en matière en suspensions et matières organiques contenues dans les eaux douces de ce cours d'eau ; ces matières proviennent de l'érosion des sols grossie par les apports importants des bourgades environnantes (toiturés, rejets d'eaux usées ...).

Nous pouvons expliciter chacune de ces trois zones en observant les tableaux et courbes transcrites en annexe relatives aux nombreux sites examinés.

6.1. Zone 1

- Points proches de la cale de radoub : C₁, C₂, C₃, C₄, C₃₇, C₅₂

En ces points, l'accumulation sédimentaire est importante. L'élévation des concentrations en cuivre et à un degré moindre en plomb et zinc est très régulière. Les teneurs en surface sont en moyenne de 120 ppm pour Cu, 180 ppm pour Pb et 410 ppm pour Zn. A 20 cm de profondeur, les teneurs en Cu, Pb, Zn sont respectivement de l'ordre de 40 ppm, 100 ppm, 180 ppm. Les concentrations en Cu et Pb sont deux fois plus élevées que celles observées à 5 cm de profondeur dans les sites précédents. Le tableau suivant rassemble les données chiffrées relevées dans cette zone :

sites	CUIVRE				PLOMB				ZINC			
	60-80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60-80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60-80 cm	20 cm	5 cm	0 cm
C ₁	18	43	76	113	35	100	113	180	80	170	315	410
C ₂	12	35	34	60	35	80	85	85	80	180	200	210
C ₃	-	23	65	66	-	63	83	88	-	110	210	230
C ₄	-	12	31	38	-	30	73	75	-	70	154	190
C ₃₇	20	66	70	72	35	167	137	125	95	228	240	240
C ₃₈	10	47	57	57	25	130	157	105	70	182	270	200

Evolution des concentrations en Cu, Pb, Zn en ppm en fonction de la profondeur.

Dans certains sites, tels C₃₄, C₃₅, C₃₆, C₃₇, C₃₈ les concentrations en Cu, Pb, Zn relevées varient très irrégulièrement avec la profondeur. Cette discontinuité dans l'accumulation peut s'expliquer par les fréquents mixages de vases en ces endroits lors de l'accostage des pétroliers aux quais de réparations à flot n° 1 et 2, et des entrées et sorties des bateaux dans le port de Commerce. Les teneurs en traces métalliques en ces points restent très élevées par rapport à la normale. Cette évolution irrégulière des concentrations en fonction de la profondeur est particulièrement nette dans les carottes C₃₄ et C₃₆.

6.2. Zone 2 : Points C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₉, C₃₂. Dans cette zone, les concentrations en Cu, Pb, Zn restent inférieures respectivement à 20 ppm, 50 ppm et 80 ppm au-dessous de 20 cm de profondeur. L'élévation de concentration est modérée et régulière dans les 20 centimètres de sédiment superficiel. Elle devient brutale dans les 5 centimètres de surface. Le tableau suivant chiffre parfaitement ces évolutions :

Sites	CUIVRE				PLOMB				ZINC			
	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm	60 - 80 cm	20 cm	5 cm	0 cm
C ₇	-	12	31	38	-	30	73	75	-	60	154	190
C ₈	-	16	29	30	-	38	63	63	-	72	150	151
C ₁₀	12	14	18	29	38	45	60	76	54	80	125	160
C ₁₂	-	11	13	24	-	35	45	85	-	82	92	140
C ₁₇	11	21	50	43	25	48	83	80	45	72	140	182
C ₁₈	11	14	20	41	35	28	50	68	52	66	75	170
C ₁₉	13	15	15	27	35	53	60	69	52	45	50	145
C ₂₉	11	10	43	60	25	25	90	108	75	84	117	380
C ₃₂	12	11	11	55	37	30	42	75	42	75	75	180

Evolution des concentrations en Cu, Pb, Zn en ppm, en fonction de la profondeur.

Notons que les carottes C₂₀, C₂₁, C₂₂, C₂₃, C₂₄ montrent une diminution de concentration des traces métalliques dans le sédiment superficiel alors que la contamination semblait progressive et régulière de - 20 cm à - 1 cm.

6.3. Zone 3 : Points situés à l'embouchure de l'Elorn : C₂₃, C₂₄, C₂₅, C₂₆. Cette zone très vaseuse, à fort degré de sédimentation, caractérisée par des mélanges incessants d'eaux douces et marines, présentent des teneurs en traces métalliques élevées (du fait des apports importants d'eaux douces turbides chargées en métaux). Les concentrations varient en moyenne de 15 à 70 ppm pour Cu, 40 à 150 ppm pour Pb, 70 à 300 ppm pour le zinc. Ces valeurs sont donc bien plus élevées que les valeurs normales adoptées après recherches bibliographiques

...

7. Courbe de distribution des mesures (figure 14)

L'examen des divers tableaux et schémas précédents montre des valeurs s'éloignant très peu de la normale.

La courbe de distribution des mesures faites pour le cuivre représentée par la figure 14 met en évidence 70 % des valeurs comprises dans la fourchette 20-80 ppm, zone où le sédiment peut encore être considéré comme peu pollué. Cependant les valeurs supérieures à 20 ppm dénotent l'influence de l'activité humaine. De plus, cette courbe de distribution présente des valeurs très élevées = ceci est la trace d'une pollution importante. Cette accumulation en métaux lourds (surtout cuivre) est très importante aux abords de la cale, mais demeure pour l'instant très localisée comme l'indiquent les schémas 8 et 9. Elle influence très peu les sédiments éloignés de la cale.

8. Résultats des analyses d'eaux superficielles

Bien que nous ayons souligné l'importance du sédiment en tant qu'indicateur de pollution, il nous a semblé intéressant de réaliser des prélèvements d'eaux de surface tout au long des campagnes de carottages. En effet, une variation élevée de la composition de l'eau de surface serait la preuve d'une pollution très importante : ni la dilution énorme résultant du volume d'eau concerné, ni les mouvements de marées n'auraient alors fait disparaître cette pollution ponctuelle. Rappelons que la rade de Brest représente un volume moyen de $2,275 \cdot 10^9$ m³; le rapport de variation de ce volume peut atteindre 1,6 en vives eaux.

Les échantillons d'eaux ont été analysés directement par polarographie impulsionnelle à redissolution anodique. Cette méthode électrochimique a l'avantage de doser les métaux sous leur forme ionique, c'est à dire la plus toxique.

▨ Mesures qui révèlent une pollution par Le Cuivre

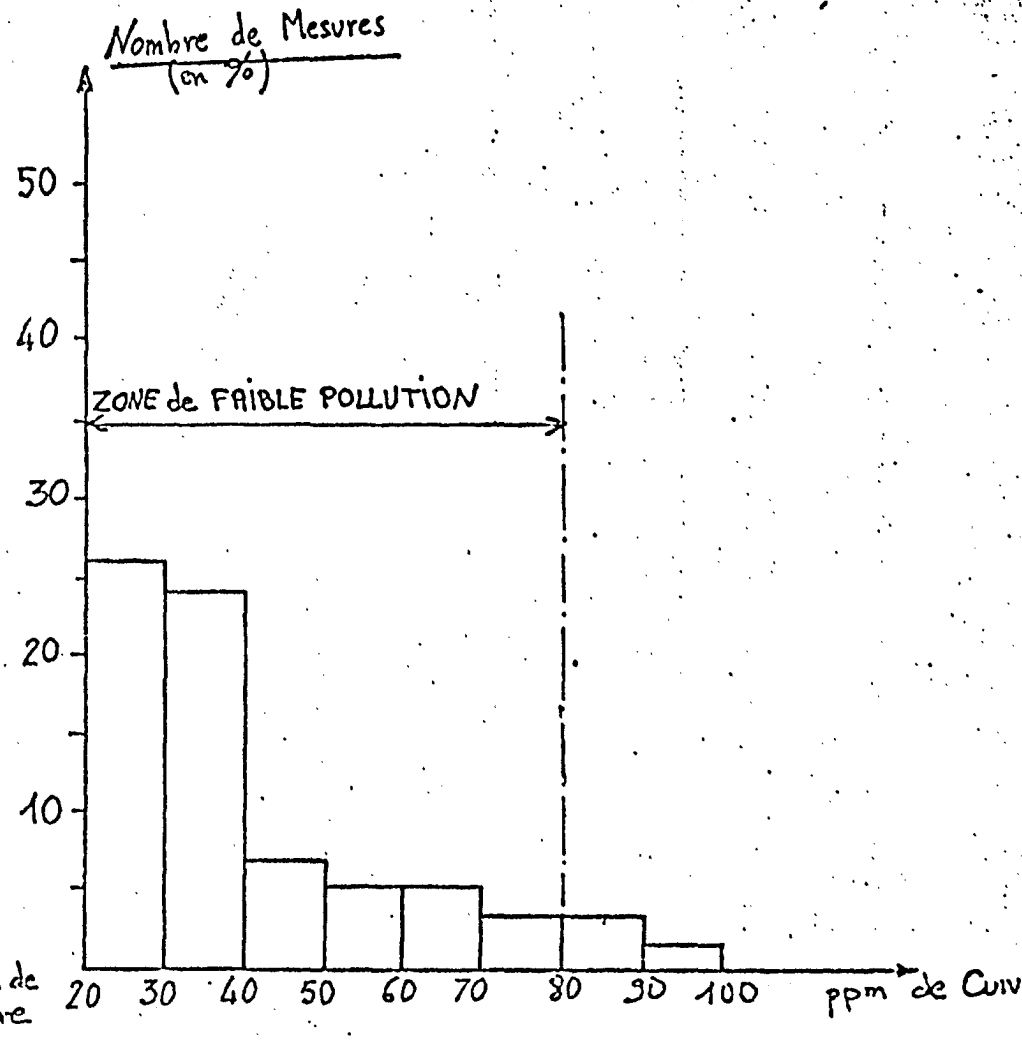
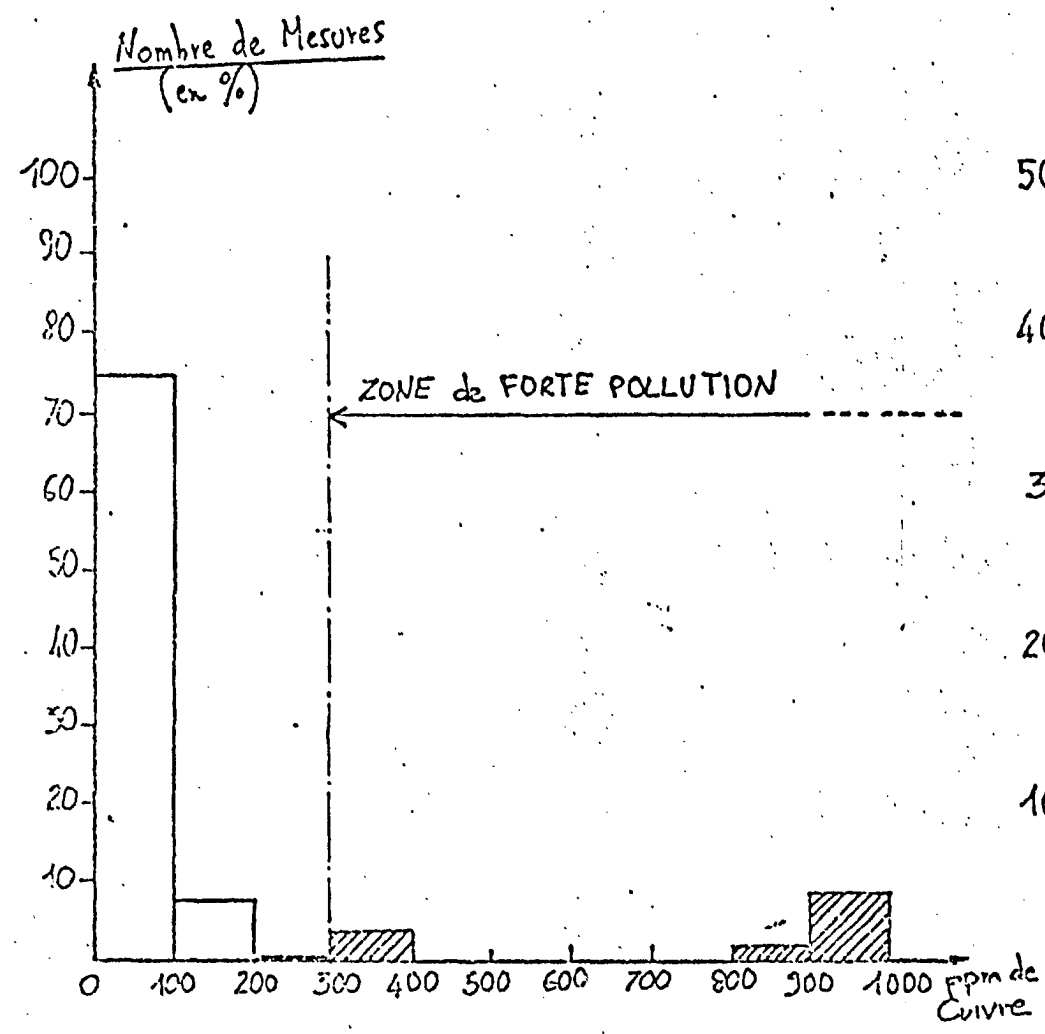


FIG. 14: Courbes de Distribution des mesures effectuées

• Echantillons d'eau de mer de surface	Echantillons bruts - métal sous forme ionique en µg/l			Echantillons acidifiés - métal total en µg/l			% de métal sous forme non ionique		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
La Grève, Forêt-Landerneau	1	0,42	0,1	2,6	1,2	0,31	62	65	68
Pointe Amorique	2,4	0,34	0,009	7,5	1,1	0,36	68	70	75
Ste-Anne-du-Portzic	2,8	0,32	0,12	6,5	1,2	0,42	57	73	72
Port du Tinduff	0,7	0,25	0,07	2,3	0,61	0,20	70	59	65
1 Ecluse forme de radoub n° 2	120	4,2	0,45	174	8,1	1,1	31	48	59
2 Ecluse " "	99	3,5	0,32	173,5	11,6	0,96	43	70	67
C ₃₁ (surface)	32	1,8	0,21	65,2	4,7	0,70	51	62	70
C ₁ (surface)	19	0,98	0,11	40,4	2,8	0,37	53	65	70
C ₅ (surface)	6	0,54	0,1	15	1,3	0,23	60	59	56
C ₂₈ (Elorn, Pont de Pleugastel)	3,8	0,36	0,08	10	1,4	0,30	62	74	71
C ₄ (surface)	3,1	0,45	0,2	7,5	1,0	0,64	59	55	69
C ₁₁ (surface)	1,9	0,15	0,07	5,9	0,39	0,16	68	62	56
C ₃₀ (surface)	2,3	0,21	0,1	7,2	0,51	0,22	68	59	54
C ₃₈ (surface)	3,8	0,19	0,13	9,1	0,47	0,36	58	60	63
S ₂ (surface)	0,95	0,12	0,05	2,9	0,26	0,08	67	54	60
S ₂₂ (port de Commerce, eau de surface)	4,5	0,38	0,19	10	1,2	0,38	55	70	50
C ₂₂ (surface)	2,0	0,15	0,08	5,2	0,48	0,16	62	69	50
S ₃ (surface)	5,4	0,63	0,23	13,2	1,7	0,88	59	63	75

Résultats

Le tableau (p. 25) montre une moyenne de concentrations obtenues en divers points de la rade. Les plus fortes concentrations en cuivre (100 ppb) dans les eaux de surface sont relevées près de l'Ecluse, au niveau des pompes de rejet. Les teneurs sont très fluctuantes dans cette zone et liées étroitement aux heures de rejet des eaux usées. Partout ailleurs, les concentrations de surface sont homogènes et normales. Les métaux rejetés dans le milieu sont vite adsorbés (50 à 70 % des métaux Cu - Pb - Ca sont sous forme ionique) et arrivent rapidement par les processus de sédimentation sur le fond. Notons que partout les valeurs en cadmium restent faibles (inférieures à 0,4 µg/l).

9. Conclusions

Cette étude des concentrations métalliques sur le sédiment de la rade de Brest a permis de tirer quelques conclusions intéressantes :

- Elle a permis de mettre en évidence une zone aux concentrations en Cu - Pb - Zn très élevées (20 à 50 fois supérieures aux concentrations généralement trouvées dans les sédiments marins). Cette zone reste toutefois très bien localisée autour de la cale n° 2. La dissémination des traces dans la partie N.E. de la rade est très régulière. Les teneurs superficielles minimales en cuivre (20 ppm) sont observées dans le chenal sur la radiale BB'.
- La partie N.E. de la rade présente donc un aspect normal avec toutefois des teneurs plus élevées sur les bancs vaseux où la sédimentation des particules fines est favorisée.
- L'embouchure de l'Elorn reste une zone assez complexe. Du mixage des eaux douces turbides apportées par l'Elorn et des eaux marines à forte salinité peuvent naître divers processus physicochimiques d'adsorption et de désorption des traces métalliques, directement

41

liés aux facteurs climatiques agissant sur le milieu. Dans des travaux futurs, il semble intéressant de clarifier le comportement des éléments traces apportés par l'Elorn à leur arrivée dans le milieu marin. D'autre part, les interactions métal-matière organique-sédiment restent un problème très intéressant à étudier : elles gèrent directement les équilibres physico-chimiques, un déséquilibre poussé de ces apports pourrait être très néfaste pour la faune et la flore du milieu. I. Thornton (1975) a bien mis en évidence la corrélation existant entre l'accumulation en métaux lourds par les huîtres et la composition des vases estuariennes d'Angleterre.

- Considérant le pourcentage de particules fines des fractions sédimentaires on peut constater l'étroite liaison existant entre la taille des particules et les concentrations métalliques adsorbées. Le chenal de l'Elorn en milieu marin est une zone à faible pourcentage de particules fines lié à des teneurs en métaux les plus faibles. Ceci s'explique par la présence d'un fort pourcentage en éléments grossiers sur le fond ; les particules fines présentant la capacité maximale d'accumulation étant transportées par les courants sur les bancs vaseux qui eux sont très propices à la "sorption" de grandes quantités de métaux.
 - Tous les métaux analysés semblent suivre une loi d'accumulation identique dans toutes les carottes étudiées, quels que soient le site et la profondeur.
 - Les zones à forte accumulation en matière organique sont aussi les zones où les teneurs en traces métalliques sont les plus élevées. La matière organique, de par ses propriétés, est un agent favorisant la sorption des métaux sur le sédiment du fond. L'étude bibliographique faite dans la deuxième partie de ce rapport le montrera.
- ...

- Quant aux teneurs en cuivre relevées dans les eaux marines superficielles, elles restent en général normales (1 à 4 ppb) à l'exception de quelques points très fluctuants, dans la zone de réparation navale (4 à 60 ppb). Les concentrations en métaux traces dans l'eau sont très irrégulières et très difficiles à contrôler du fait de la rapide sédimentation en milieu marin. Il en résulte un transport rapide des traces dans la phase sédimentaire. Ceci fait l'objet de la deuxième partie du travail, réalisé en laboratoire.

D'autre part, le pourcentage en cuivre sous forme non ionique dans le milieu reste élevé (60 à 80 %). Il en est de même pour le cadmium et le plomb.

- Les recherches au niveau sédimentaire ont ainsi permis rapidement de donner un état de pollution en traces métalliques de la rade de Brest.

II. ETUDE EN LABORATOIRE DE LA SORPTION DU CUIVRE SUR UN SEDIMENT NATUREL

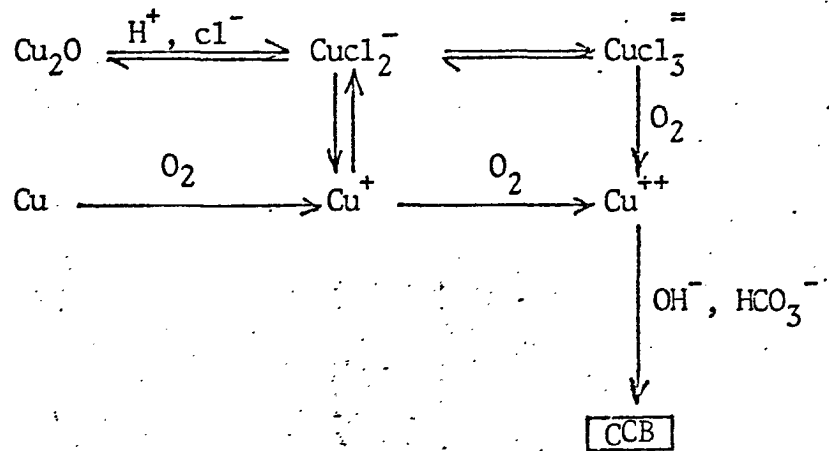
La première partie a mis en évidence la faible dissémination du cuivre dans les sédiments du fond, même si les teneurs sont très élevées au point de rejet. On peut donc penser que le sédiment sorbe la grande majorité du cuivre mis en solution. C'est dans ce but de prospective qu'il a paru intéressant d'étudier en laboratoire la fixation du cuivre sur les sédiments marins.

L'étude de la sorption du cuivre par une vase naturelle est un problème complexe. En effet, le matériau considéré - la vase - n'est pas un corps chimique parfaitement déterminé, de composition constante. De plus, l'état du cuivre dans l'eau de mer et les sédiments n'est pas non plus parfaitement défini. Il est donc nécessaire de connaître sa nature avant de suivre son

mode de sorption sur le sédiment naturel.

1. Nature du cuivre en eau de mer

Le mécanisme de dissolution de l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et du cuivre métal dans l'eau de mer est connu :



Le carbonate cuivrique basique (CCB) est un mélange complexe de carbonate de cuivre CuCO_3 , d'hydroxyde cuivrique $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de chlorure cuivrique CuCl_2 . Tous les auteurs sont d'accord pour penser que l'état d'oxydation du cuivre dans le milieu marin est + 2. Il est intéressant de connaître l'entité chimique exacte qui possède ce degré d'oxydation et qui va intervenir comme espèce sorbée par le sédiment pélagique.

- M. Odier et V. Plichon, dans leur étude polarographique, ont déterminé les formes exactes du cuivre dans l'eau de mer. Par études des variations de pH , des équilibres entre différentes espèces et des complexations possibles, ils affirment que les espèces chimiques présentes sont : Cu^{2+} , CuCl^+ , et $[\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2 \text{OH}]^-$ (l'état d'oxydation reste + 2 dans toutes ces espèces).
- B.I. Collins suppose dans certains cas l'existence des espèces $\text{Cu}(\text{OH})^+$, CuO et $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

On peut conclure qu'en milieu marin, le cuivre est présent à l'état d'oxydation + 2. Il s'y trouve associé à des ions chlorures, carbonates et hydroxydes. L'espèce qui réagira lors de la sorption sur le sédiment sera une combinaison de ces différentes entités:

Il est de plus probable que la sorption du cuivre à l'état d'oxydation + 2 passera par un stade de formation de complexes "argile-espèce chimique" difficiles à appréhender de par leur "non-stoechiométrie probable" et leurs compositions variables.

2. Analyse bibliographique des divers facteurs agissant sur la sorption du cuivre sur le sédiment marin

De nombreux facteurs peuvent intervenir lors de la sorption des métaux lourds sur un sédiment : ils doivent être recherchés à trois niveaux :

- sédiment : Les propriétés physico-chimiques du matériau lui-même et du milieu aqueux
 - . nature du sédiment : granulométrie
 - . turbidité du milieu, pH, salinité.
- métal : Les propriétés des métaux lourds
 - . forme chimique (cation - oxyde - sulfure - chlorure ...)
 - . concentration des métaux.
- composés chimiques étrangers : Les composés organiques étrangers peuvent aussi influencer de par leur matière, leur composition, leur concentration (ex. : détergents).

Nous avons fait une analyse bibliographique de ces divers paramètres en étudiant d'abord plus particulièrement le facteur "granulométrie".

2.1. Facteur granulométrique

- A.J. De Groot (1971), en étudiant la nature et le déplacement des sédiments du Rhin et de l'Ems, a trouvé une relation linéaire entre la teneur en métaux lourds (Pb, Cu, Co, Fe, Mg) et le pourcentage de la fraction inférieure à 16 microns dans le sédiment (% exprimé par rapport à la teneur en CaCO_3 dans le sédiment sec).

- Dans des travaux moins récents, il a montré une association préférentielle du mercure avec les sédiments fins.
- N.V.N. Durgaprasada Rao et M. Poornachandra Rao (1973) observent une teneur en métaux lourds élevée dans la fraction inférieure à 4 microns des sédiments prélevés sur la côte est de l'Inde.
- D'après C.H. Nelson et ses collaborateurs (1975), la concentration en mercure des sédiments du N.E. de la mer de Behring augmente avec la diminution de la taille des particules. En passant progressivement d'un diamètre de 2 mm à 0,44 mm, la concentration en mercure est multipliée par 120 !
- Selon D.N. Riemer et S.J. Tooth (1970), la fraction colloïdale - particules inférieures à 2 μ - est responsable de l'adsorption du cuivre. Elle reste de 100 % pour des teneurs inférieures à 3 ppm et décroît lentement ensuite, de manière différente selon qu'il s'agit de kaolinite, illite et montmorillonite.
- Pour G.E. Reinson (1975), travaillant sur des sédiments australiens, les concentrations élevées en Fer, Vanadium, Ti, Cr, sont le reflet de la forte proportion de la fraction fine présente dans les sédiments étudiés.
- A. Horowitz (1974) sur des sédiments provenant des îles Faroes et de l'Islande, montre que l'augmentation de la concentration des métaux lourds avec la diminution de la taille des particules est assez faible, même si celle-ci semble être une tendance générale pour le Li, Cu, Pb, Zn, Mn.
- A. Renzoni, E. Bacci et L. Falciai (1973) mettent en évidence une relation quantitative entre la concentration en mercure et le diamètre des particules. Si y est la concentration en milligrammes par kilo (ppm) de mercure et si $x = \log \frac{1}{\bar{d}}$ avec \bar{d} = diamètre moyen des particules, on trouve :

$y = bx + a$ avec a compris entre 0,04 et 0,17 et b compris entre 0,1 et 0,74, en fonction du lieu de prélèvement.

En accord avec H.V. Leyland et ses collaborateurs, ils admettent que la concentration naturelle du mercure ne dépend pas de la taille des particules. En conséquence, les écarts observés résultent de l'activité humaine. On peut donc choisir b comme indicateur de pollution. Pour $b = 0$, on a $y = \text{constant}$, ce qui représente bien un sédiment naturel chez Leyland et Renzoni. Les valeurs de b trouvées ici (0,1 ; 0,75 ; 0,74) sont le reflet d'une pollution, différente suivant les sites examinés. Notons que le domaine de validité de cette loi est assez restreint. La taille des particules est comprise entre 0,1 mm et 1,5 mm. C'est la seule loi quantitative que nous ayons trouvée dans les articles récents ; elle concerne des particules de diamètre supérieur à 100 μ .

- A.S. Jones (1972 - 1973) trouve une corrélation entre la concentration en Cu, Pb, Zn et Cd, avec la taille moyenne des particules sédimentaires. La concentration en métaux augmente quand on passe du sable fin aux sédiments grossiers puis fins.

2.2. Les autres facteurs

Il paraît difficile d'étudier tous les facteurs intervenant dans la sorption des métaux lourds sur le sédiment naturel. Cependant, il a paru important de résumer les principaux paramètres influant cette "sorption" et leurs actions spécifiques à partir des travaux déjà réalisés.

- M. Robin et F. Ottmann (1973) ont étudié très complètement la fixation du mercure sur les sédiments estuariens (30) et arrivent aux conclusions suivantes :
 - . L'équilibre d'adsorption est déplacé vers une fixation plus forte quand la concentration initiale de mercure augmente.
 - . La fixation de mercure est forte pour les faibles turbidités et un palier se dessine pour une turbidité de 1 g/l.

- . La fixation du mercure est rapide (elle nécessite environ 2 heures)
- . La fixation diminue légèrement quand le pH augmente.
- . L'augmentation de la salinité diminue la fixation et provoque même la désorption du mercure fixé sur les sédiments.

Dans cette étude, sont mis en évidence les paramètres suivants :

- x La concentration initiale de métal lourd,
- x Le pH du milieu
- x la salinité du milieu
- x la turbidité du milieu

Un grand nombre de publications montre aussi le rôle important tenu par le facteur "organique" dans la fixation du métal lourd :

- Selon C.D. Gregor (1972), la présence de composés à action complexante dans le limon, en particulier la présence de composés possédant des groupements carboxyliques et thiols (fréquents dans les limons anoxiques et dans les zones où les fermentations sont actives) tend à augmenter la fixation, cependant la présence de ces mêmes composés dans la phase aqueuse agit en sens opposé.
- En vue de connaître le mécanisme de la contamination des sédiments, on a essayé de déterminer en quelle mesure tel élément était lié de préférence à la fraction minérale argilo-lumineuse ou à la fraction organique. Des études réalisées par MacKay, Halcrow et Horton (1972) dans l'embouchure de la Clyde, tendent à montrer que le plomb, le cuivre, l'étain, le chrome et le zinc sont associés surtout à la matière organique, alors que le cobalt et le fer le sont beaucoup moins, et que le nickel et le manganèse sont associés à la fraction minérale du sédiment.

...

- D.N. Rieter et S.J. Toth (1970) prouvent que l'acide humique fixe plus de Ca que les argiles courantes (montmorillonite, illite et kaolinite).
- J. Ferguson et B. Bubela (1974) peuvent affirmer que le phénomène le plus quantitatif de "sorption" des métaux lourds est la fixation du métal par la matière organique. Utilisée par les organismes vivants, cette matière organique est responsable de la concentration en métaux lourds dans ceux-ci. Le procédé de "sorption" passe par la formation de différents complexes métalliques dont la nature dépend du rapport : taux de métal/taux de carbone organique.
- Les interactions métal-matières organiques ont été étudiées par A. Nissenbaum et D.J. Swaine (1976) dans une publication récente. Le tableau suivant résume les intervalles de concentration en traces métalliques trouvés dans les substances humiques des sédiments marins:

* La fraction organique se compose essentiellement de substances humiques. Par oxydation de ces substances, on obtient surtout des acides phénoliques, aliphatiques. Ceci tend à prouver que les substances humiques sont en grande partie des structures aromatiques (Schnitzer, 1969, 1971, 1972) reliées entre elles par liaison hydrogène. Les substances marines contiennent cependant des composés aliphatiques et hétérocycliques. Nissenbaum (1972) indique que les substances humiques marines contiennent 50 % seulement de groupement carboxyl et phénol, mais contiennent beaucoup plus d'azote et de soufre (composé hétérocyclique) que les substances humiques terrestres. Nissenbaum (1973) estime que les acides humiques marins proviennent de la condensation de type Maillard à partir d'amino-acides, d'hydrates de carbonnes, peut-être de phénols, et de groupes alcools en quantités non négligeables (M.A. Rashid, L.M. King, 1970).

	Valeurs en ppm **
Co	60 - 1 000
C ₂	60 - 200
Cu	600 - 3 500
Mn	8 - 100
Mo	20 - 3 000
Ni	100 - 1 000
Pb	30 - 600
Zn	0 - 3 000

Concentrations des traces métalliques sur les substances humiques de sédiments marins.

** Ces valeurs sont des valeurs minimales car l'extraction n'a pu être totale, certaines liaisons métal-substances organiques étant très fortes.

Ainsi, les substances humiques apparaissent comme un "porteur" de sédiments non négligeables. Cependant, on peut différencier le rôle de l'acide humique et des sulfures dans le filtrat de Péroxyde comme le montre le tableau suivant :

Rôle des acides humiques et des sulfures dans la fixation des métaux sur les sédiments :

Métal	% métal fixé sur les acides humiques		% métal fixé sur les sulfures	
	Moyenne des mesures	Fourchette des valeurs mesurées	Moyenne des mesures	Fourchette des valeurs mesurées
Cu	100	-	0	-
Zn	81	(50-100)	19	(0-50)
Mo	70	(40-100)	30	(0-60)
Co	0	-	100	-
Ni	13	(0-50)	87	(70-100)
Fe	1	(0-2)	99	(98-100)

On peut donc en déduire que par la matière organique se fixe une partie du cuivre sur les sédiments marins. Ainsi, Foster et Hunt (1975) trouvent une relation entre la concentration en cuivre et le % de matière organique contenue dans le sédiment. Cependant, étant donnée la faible quantité de matière organique décelée dans les sédiments étudiés, ils expliquent la forte teneur en cuivre par l'adsorption de celui-ci sur les sédiments par l'intermédiaire de l'oxyde de Fer hydraté. Ainsi, existe-t-il une corrélation entre la concentration en cuivre adsorbé et la teneur en Fe. Le "facteur organique" n'est donc pas le seul paramètre chimique à intervenir.

L'étude réalisée par H.V. Leyland, transcrite dans "Trace metals and metal organic interactions" concernant les sédiments du lac Michigan, résume les principaux paramètres intervenant dans la sorption des métaux sur un sédiment : on peut avoir adsorption directe par le sédiment d'espèces complexées présentes dans l'eau de mer. Pour le plomb par exemple, on a $Pb(OH)_2$ et $PbCO_3$. Pour le cuivre on a Cu^{2+} , $CuCl^+$ et $[Cu(HCO_3)_2OH]$

- Le "facteur organique" est important dans la complexation des métaux lourds. Il intervient surtout par les acides humiques et fulviques qui sont capables de fixer fortement les métaux lourds. Cependant, il faut tenir compte de la composition de ces substances humiques et différencier les propriétés de celles-ci dans un environnement terrestre ou marin.
- Les oxydes hydratés sont aussi responsables de la "sorption" des métaux lourds. En particulier les oxydes hydratés de fer, manganèse et aluminium sont capables de fixer les cations métalliques. Ainsi MnO_2 fixe irréversiblement les cations suivant Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

- Les organismes aquatiques concentrent fortement les métaux lourds. Le mécanisme de cette concentration est essentiellement un échange d'ions ou une sorption par complexation. On remarquera ici que l'affinité des organismes vivants pour les métaux lourds est étroitement liée à celle de la matière organique pour ces mêmes éléments.

3. Courbe de "sédimentation" - courbe de "concentration"

3.1. Généralités

Nous avons vu que le métal rejeté dans le milieu marin arrive rapidement au niveau sédimentaire par des processus de précipitation et d'adsorption.

Pour étudier quantitativement le phénomène de sorption du cuivre sur les particules sédimentaires, il est nécessaire de connaître la loi de répartition du métal sur les différentes classes granulométriques du sédiment. L'utilisation des courbes de masse et de concentration pour l'étude de la sorption du cuivre sur le sédiment naturel peut être envisagé. La recherche de la courbe de sédimentation repose sur la notion de "vitesse limite" acquise au bout d'un certain temps dans un milieu fluide par une particule soumise à une force constante. La courbe de sédimentation est la courbe qui donne la répartition de la masse du sédiment en fonction de la vitesse de chute v . La loi de Stokes permet de relier la vitesse au diamètre de particule à condition que la géométrie de ces particules soit sphérique et que les particules soient indépendantes. Dans un premier temps, nous avons supposé les particules sphériques. Dans ce cas, nous pouvons appliquer la relation :

$$v = \frac{(\mu - \mu_0) g}{18 \eta} D^2$$

...

D : diamètre de particules (mm)
 μ : masse volumique du sédiment
 μ_0 : masse volumique du liquide
g : accélération de la pesanteur
 η : coefficient de viscosité
v : vitesse de chute (mm/s)

Nous ne décrirons pas ici les diverses méthodologies applicables pour ce travail. Nous avons utilisé la technique de la "Pipette d'Andreasen" reprise par Berthois et Auffret, qui consiste à prélever au temps t et à un certain niveau h de la suspension, un certain volume de particules. Il est aisé d'obtenir par pesées successives la courbe cumulée de masse en fonction de la vitesse de sédimentation. De même l'analyse du cuivre sur les diverses fractions prélevées permet d'obtenir une courbe cumulée de masse de cuivre adsorbée en fonction de la vitesse de sédimentation. Nous pouvons alors composer et étudier les deux courbes de sédimentation et de concentration en fonction de la vitesse de chute des particules ou de leur diamètre. Ces essais ont été réalisés en milieu statique en laboratoire en utilisant une vase prélevée dans le chenal de l'Elorn. Lors de la sédimentation, les interactions entre particules sont importantes. Pour éviter la formation ou la destruction d'agrégats, phénomènes qui entravent la vitesse de chute, nous avons choisi des concentrations en vase (0-40 μ) de 2 g/l et 5 g/l, en prenant soin de défloculer le système par un ajout d'hexamétaphosphate de sodium à 1,5 g/l. Notons que le système est alors idéal pour l'étude de la relation concentration en cuivre adsorbée en fonction du diamètre de particule.

3.2. Lois de marquage (voir thèse H. Bougault, 1970).

Il est possible de définir une classe granulométrique du matériau par un intervalle de vitesse (v, v + dv) de masse dm et de concentration dc.

- Un marquage sera massique si la quantité de cuivre adsorbée ne dépend pas de la classe granulométrique :

On aura donc :

$$\frac{dc}{dm} = \frac{C}{m} = \text{cte} \quad (1)$$

$$\text{avec : } dm = \beta \mu D^3 dN \quad (2)$$

β : coefficient de forme

μ : masse volumique

dN : nombre de particules de la classe

En partant de (1), on a :

$$\frac{dc}{c} = \frac{\beta \mu D^3}{m} dN$$

$$\text{soit : } \frac{dc}{dN} = \beta \mu \frac{c}{m} D^3$$

pour un marquage massique, on utilisera donc la relation

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^3} \quad \text{avec } K = \beta \mu \frac{c}{m}$$

- Une sorption sera surfactive si la quantité de cuivre adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique du sédiment.

On montre facilement qu'à volume global constant, la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules.

$$\frac{c}{m} = k \frac{1}{D}$$

par le même raisonnement que précédemment on arrive à :

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^2}$$

De façon plus générale, une sorption donnée pourra répondre à une loi du type :

$$\boxed{\frac{dc}{dN} = KD^\alpha} \quad (3)$$

Le coefficient α déterminera la nature de la sorption du cuivre
 si $\alpha = 3$ la sorption sera "massique"
 si $\alpha = 2$ la sorption sera "surfactive"

Détermination de α

Il est possible de déterminer graphiquement la valeur de α . D'après la courbe de concentration F, pour un volume donné dV , on a :

$$dc = c \frac{dF}{dV} dV \quad (4)$$

La courbe de sédimentation F donne :

$$dm = m \frac{dF}{dV} dV \quad (5)$$

avec (2) on peut écrire :

$$dm = m \frac{dF}{dV} dV = \beta \mu D^3 dN$$

$$d'où : dN = m \frac{dF}{dV} \cdot \frac{1}{\beta \mu D^3} \cdot dV \quad (6)$$

(4) et (6) donnent :

$$\frac{dc}{dN} = \frac{C}{m} \cdot \frac{dF}{dV} \beta \mu D^3 \quad (6 \text{ bis})$$

en composant (3) et (6 bis) on a :

$$K D^\alpha = \frac{C}{m} \frac{dF}{d\Gamma} \beta \mu D^3$$

$$\text{soit : } \frac{dF}{d\Gamma} = \frac{m}{c} \frac{1}{\beta \mu} K D^{\alpha - 3} \quad (7)$$

avec la loi de Stokes : $v = \frac{1}{18} \frac{\mu - \mu_0}{\eta} g D^2$, l'expression (7) devient :

$$\frac{dF}{d\Gamma} = \frac{m}{c} \frac{1}{\beta \mu} K \left[\frac{18 \eta}{(\mu - \mu_0) g} \right]^{\frac{\alpha-3}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad \alpha-3$$

$$\text{soit : } \frac{dF}{d\Gamma} = Z v^{\frac{\alpha-3}{2}}$$

$$\text{ou : } \log \frac{dF}{d\Gamma} = \frac{\alpha - 3}{2} \log v + \log C$$

A condition que μ , β , η , K puissent être considérés indépendants de la vitesse de chute, la courbe traduisant $\log \frac{dF}{d\Gamma}$ en fonction de $\log v$ est une droite de pente $\frac{\alpha - 3}{2}$.

Les courbes F et Γ sont obtenues expérimentalement.

On porte alors pour une valeur de la vitesse de chute, la valeur de F en fonction de la valeur de Γ correspondante. Graphiquement, on obtient $\frac{dF}{d\Gamma}$ en calculant pour différentes valeurs de v , la pente de la courbe $F = f(\Gamma)$. Il suffit ensuite de porter $\log \frac{dF}{d\Gamma}$ en fonction de $\log v$ pour obtenir une droite de pente $p = \frac{\alpha - 3}{2}$ d'où on tire : $\alpha = 2 p + 3$.

Rappelons que les courbes de sédimentation Γ et de concentration ont été tracées en milieu eau douce (A) et marine (B) pour un sédiment naturel prélevé dans l'Elorn tamisé à 40μ (figure 15). On peut donc attribuer une concentration en cuivre pour chaque taille de particules comprise entre 40μ et 2μ (voir figures 16 et 17).

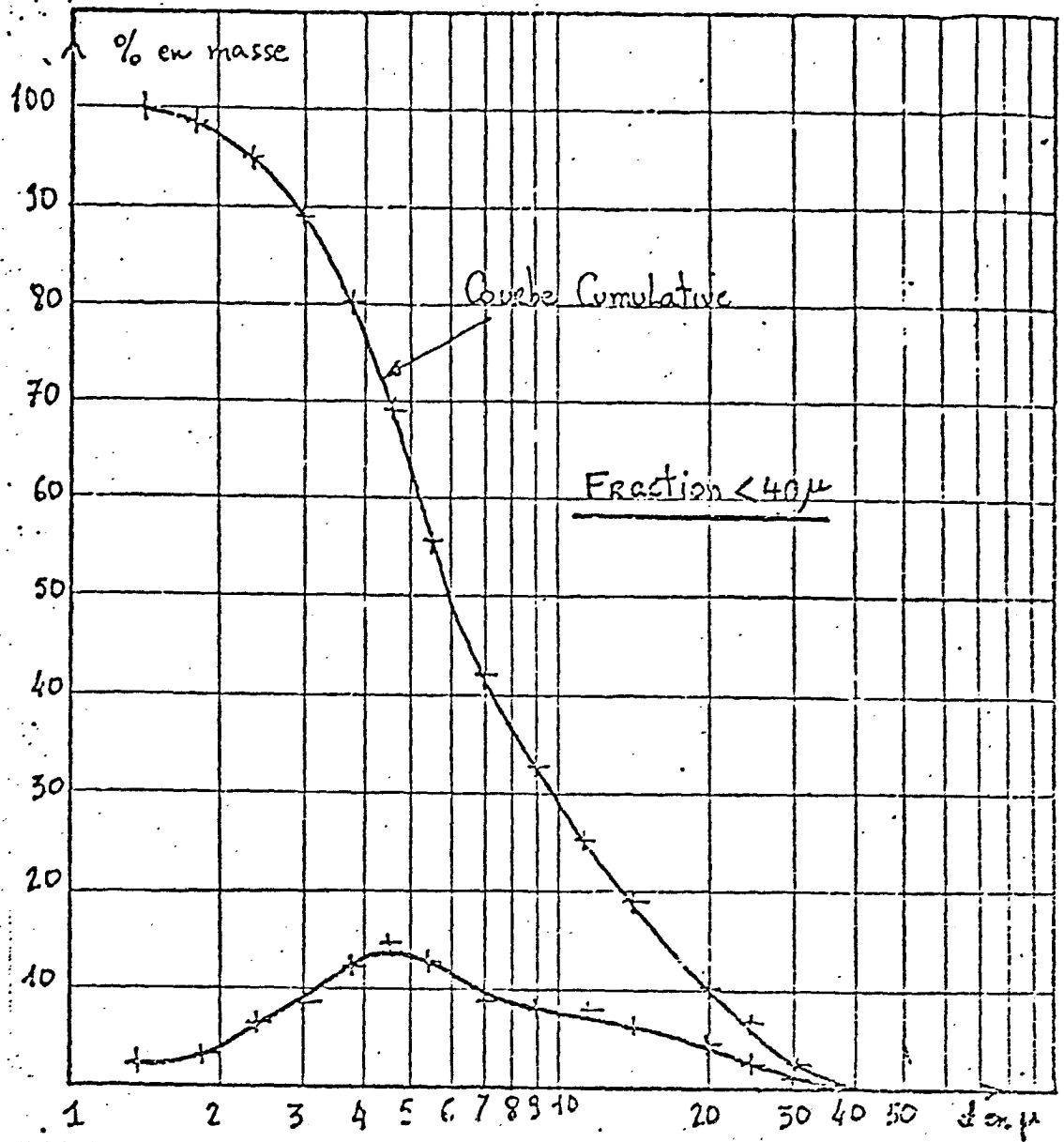


Fig. 15

Répartition granulométrique du sédiment ($< 40 \mu$) de l'Elorn étudié (compteur Coulter).

Fig. 16 : Essai en milieu eau douce.

Sédiment naturel de l'Elorn ($< 40 \mu$)

A1 : courbe de répartition en concentration de Cu dans le sédiment (sans ajout)

A2 : courbe de répartition en concentration de Cu dans le sédiment après ajout de 1 ppm Cu.

A3 : courbe de répartition due au Cu ajouté seul.

$C_{\text{sédiment}}$: 4,8 g/l

Agent défloculant (hexamétaphosphate de sodium) $c = 1,5$ g/l

$\frac{A}{\% \text{ Cu}}$
concentration
tion de Cu

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

A3

A2

A1

Courbe de sédimentation moyenne

0.005

0.01

0.05

0.1

0.5

1

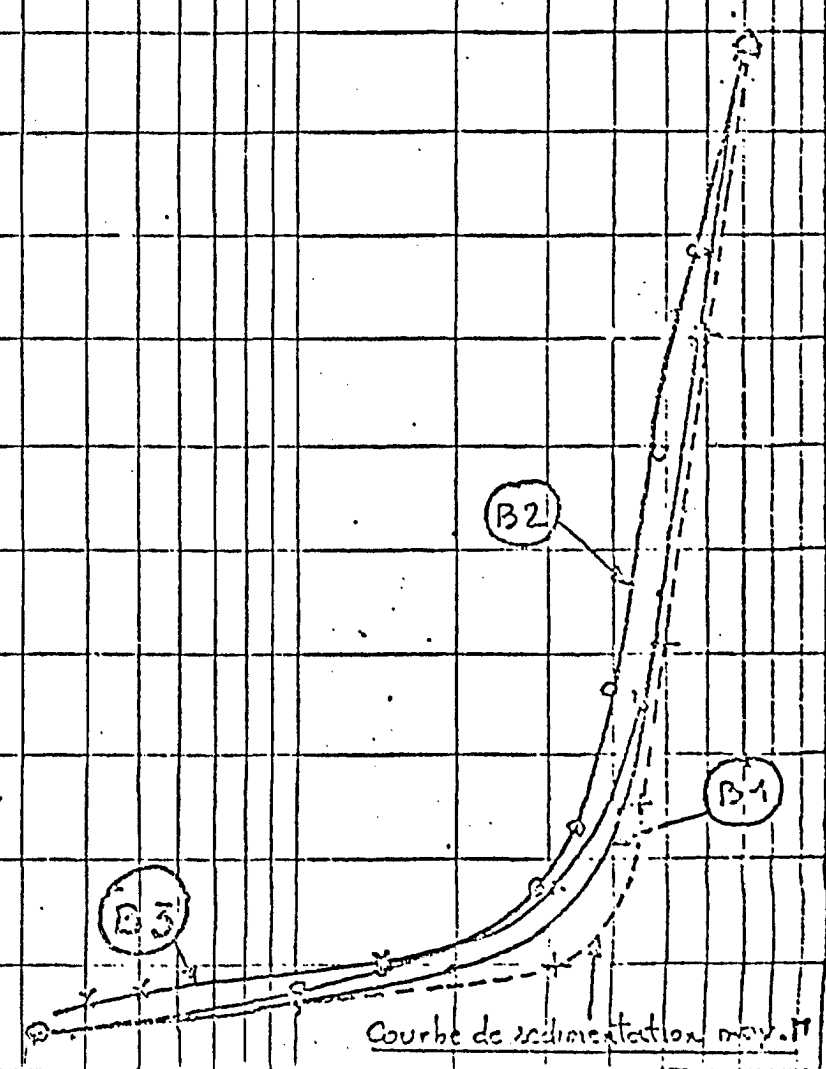
Fig. 17 : Essai en milieu eau de mer.

Sédiment naturel de l'Elorn (< 40 μ)
B1 : courbe de répartition de concentration de Cu dans le sédiment (sans ajout)
B2 : courbe de répartition de concentration de Cu dans le sédiment (après ajout de Cu) : 1 ppm.
B3 : courbe de répartition due au Cu ajouté seul
 $C_{\text{sédiment}}$: 4,8 g/l
 $C_{\text{m ajouté}}$: 1 mg/l
agent défloculant (hémamétaphosphate de Na) : 1,5 g/l

% en
concentration
de Cu.

100
80
60
40
20
0

0,005 0,01 0,05 0,1 0,5 1



Concentration du sédiment naturel : 4,8 g/l
 Concentration en Cu ajouté : 1 ppm
 Concentration en Cu dans le sédiment
 naturel avant introduction de 1 mg/l
 de Cu⁺⁺ 92 ppm

On conclut qu'on arrive à : $\frac{dc}{dN} = KD^{2,5}$

ou $\frac{dc}{dm} = K' D^{-0,5}$

Cas de l'eau douce

Dans le cas de l'eau douce (salinité ~ 0), nous obtenons :

$$\frac{dF}{dr} = 0,34 v^{-0,25} \text{ avec un écart type} = 0,03$$

Le domaine d'application moyen de cette loi correspond à des particules dont la vitesse de chute varie de 0,5 à 0,001 mm/s. donc de taille variant de 25 à 1 microns.

Dans ce domaine, la loi est très bien définie. Pour les particules de taille 25 à 40 microns, il semble que α devienne plus petit.

Cas de l'eau de mer

Dans le cas de l'eau de mer (salinité 35 g/l), les variations des résultats sont plus importantes. Cependant, le phénomène reste identique. Nous trouvons encore une valeur moyenne $\alpha = 2,5$. La loi obtenue est la suivante :

$$\frac{dF}{dr} = 1,15 v^{-0,25}$$

Il est donc possible de calculer le rapport des vitesses associées à la même valeur de $\frac{dF}{dr}$, c'est à dire à un même rapport des taux de sédimentation et de concentration en cuivre. On trouve un rapport de 50 : la sédimentation en eau de mer est donc 50 fois plus rapide que la sédimentation en eau douce sur les essais réalisés.

Interprétation de la loi trouvée

On a donc trouvé une loi intermédiaire entre l'adsorption "massique" et l'adsorption "surfactive".

On imagine mal un phénomène d'adsorption massique partielle qui pourrait amener ce résultat. Il n'y a pas de raison pour que l'adsorption s'arrête à ce niveau. D'autres phénomènes interviennent. Il est admis qu'une quelconque suspension de vase est soumise à des phénomènes de "floculation - défloculation" qui peuvent modifier considérablement les propriétés des particules élémentaires lors de la sorption du cuivre. Ces phénomènes de floculation tendent à disparaître lorsque le diamètre des particules augmente. En particulier, ils ne sont plus sensibles pour des particules d'un diamètre supérieur à 30 microns. On explique alors que l'adsorption massique par floculation perd de son importance pour les grosses particules, le coefficient α diminue et tend vers 2 (sorption de surface).

La floculation, très nette en eau de mer, tend à la superposition de la courbe de concentration et de la courbe de masse (sorption massique). Le coefficient α tend alors vers 3. Le milieu naturel marin est en général beaucoup plus flocculant du fait de la salinité importante de telle sorte que les courbes tendent vraisemblablement à se rapprocher et ceci d'autant plus que les particules seront petites ($v < 10^{-4}$ cm/s).

De nombreux essais de laboratoire ont montré qu'un sédiment pélagique fin agit comme "agent nettoyeur" d'une eau polluée par des traces de cuivre. Il concentre fortement le cuivre (88 %) dans un rapport de 500 pour des concentrations dans l'eau variant de 0 à 1 ppm. La vitesse de sorption est de

plus très rapide. 2 heures après la mise en contact du sédiment et de l'eau de mer polluée, 98 % du cuivre se trouve déposé. Ces constatations semblent tout à fait vérifiées au niveau de la cale de radoub. Lors des rejets d'eaux usées contenant Cu, on observe une brutale sédimentation expliquant les fortes teneurs dans les sédiments et des teneurs relativement faibles dans les eaux de surface. (sédiment : 1 000 ppm ; eau : valeur moyenne 0,050 ppm) Dans cette zone, le rapport de concentration sédiment/eau, en ce qui concerne le cuivre, est de l'ordre de 20 000. Les vases peuvent ensuite bien sûr être transportées dans la rade par le jeu des courants et des marées et suivre des passages préférentiels. Les analyses dans les diverses carottes étudiées mettent en évidence une dissémination très régulière à partir de la zone considérée "très polluée" et une accumulation évidente sur les bancs vaseux qui sont peu remués.

Notons que les entrées-sorties des pétroliers remettent sans nul doute certaines vases en suspension, mais ces vases se resédimentent localement très rapidement. Les concentrations en cuivre dans l'eau de mer tendent très rapidement à redevenir normales. Nous avons vu que l'adsorption du cuivre sur le sédiment était supérieure à 95 % pour des concentrations en Cu^{++} variant de 0 à 1 ppm dans l'eau.

Désorption et risque de resolubilisation

Le métal adsorbé, non toxique, peut sous l'action de certains processus physicochimiques être remis en solution et donc redevenir toxique pour la flore et faune marine.

- Un sédiment transporté dans un milieu où la salinité augmente rapidement peut être sujet à des réactions d'échange de cations, les ions Ca^{++} et Na^+ se fixant aux dépens des ions métalliques Cu^{++} , Zn^{++} qui sont ainsi libérés. Ceci peut arriver dans des zones où les sédiments par des phénomènes hydrologiques brutaux, sont

charriés dans un milieu très salin. Toutefois ceci est peu probable. Le phénomène n'a pas été observé dans la rade de Brest.

- Sous l'action de certains produits organiques complexants (NTA par exemple) (Grégor, 1972) le sédiment peut libérer certains cations métalliques. Ceci peut se produire lors d'une arrivée brutale et abondante de détergents. Notons que les teneurs moyennes en détergents anioniques de la rade varient de 5 à 10 $\mu\text{g/l}$. Les concentrations maximales rencontrées sont de l'ordre de 35 à 40 $\mu\text{g/l}$ aux embouchures de l'Elorn et de l'Aulne.

Conclusion

Jusqu'à présent, les métaux lourds analysés sur les sédiments de la rade ne présentent aucun danger direct sinon pour la faune benthique (voir étude biologique) aussi longtemps qu'ils y resteront adsorbés. Nous savons qu'un sédiment a une capacité d'accumulation en cations métalliques très importante. Les sédiments de la rade de Brest sont encore bien loin de leur saturation. Le risque peut cependant demeurer. Qu'arriverait-il si, brutalement, tous ces métaux précipités ou sorbés sur le fond, se remettaient en solution, sous l'action en particulier d'agents organiques synthétiques ? Le milieu sans doute en pâtirait. Il convient donc de poursuivre cette surveillance qui peut être facilement contrôlée au niveau sédimentaire. Il semble aussi souhaitable d'élargir les contrôles et études aux composés organiques et organo-métalliques entrant dans le milieu. Ce travail est évidemment très complexe, mais il permettrait de faire un bilan global des apports en polluants minéraux et organiques et d'étudier de plus près les phénomènes régissant les équilibres physico-chimiques du milieu.

I. ETAT DE POLLUTION DE LA RADE DE BREST PAR L'ANALYSE DU CUIVRE
DANS LES ORGANISMES MARINS.

Pour tenter de déterminer l'influence de la réparation navale sur les concentrations du cuivre dans les organismes marins, nous avons récolté le maximum d'espèces, par dragage ou par collecte à la côte.

Dans un premier temps, nous comparerons les différents résultats entre eux, pour les organismes de la rade, et hors de celle-ci. Nous essayerons de dégager les zones où les organismes présentent les concentrations les plus élevées en considérant chacun des grands groupes systématiques (algues, spongiaires, crustacés...). Dans un deuxième temps nous comparerons ces résultats à ceux relevés dans la littérature scientifique traitant de ce sujet.

1. Concentration du cuivre dans les organismes prélevés dans et hors de la rade de Brest.

Sur les tableaux suivants sont reportées les concentrations du cuivre, exprimées en fonction du poids frais et du poids sec, pour les différentes espèces prélevées aux différents points dont la situation géographique est indiquée sur la carte (Fig. n° 18). La totalité des espèces que nous avons analysées, une centaine environ, ne peut pas être présente pour chacun des points. En effet, la plupart des espèces seront différentes selon qu'elles sont récoltées directement à la côte, donc vivant dans la zone de balancement des marées, ou qu'elles sont récoltées par dragage, étant donc immergées en permanence. De même, pour les espèces collectées directement à la côte, celles-ci seront différentes selon que le site considéré est une zone abritée ou une zone soumise à de très fortes perturbations courantologiques ou à l'influence directe des vagues par exemple.

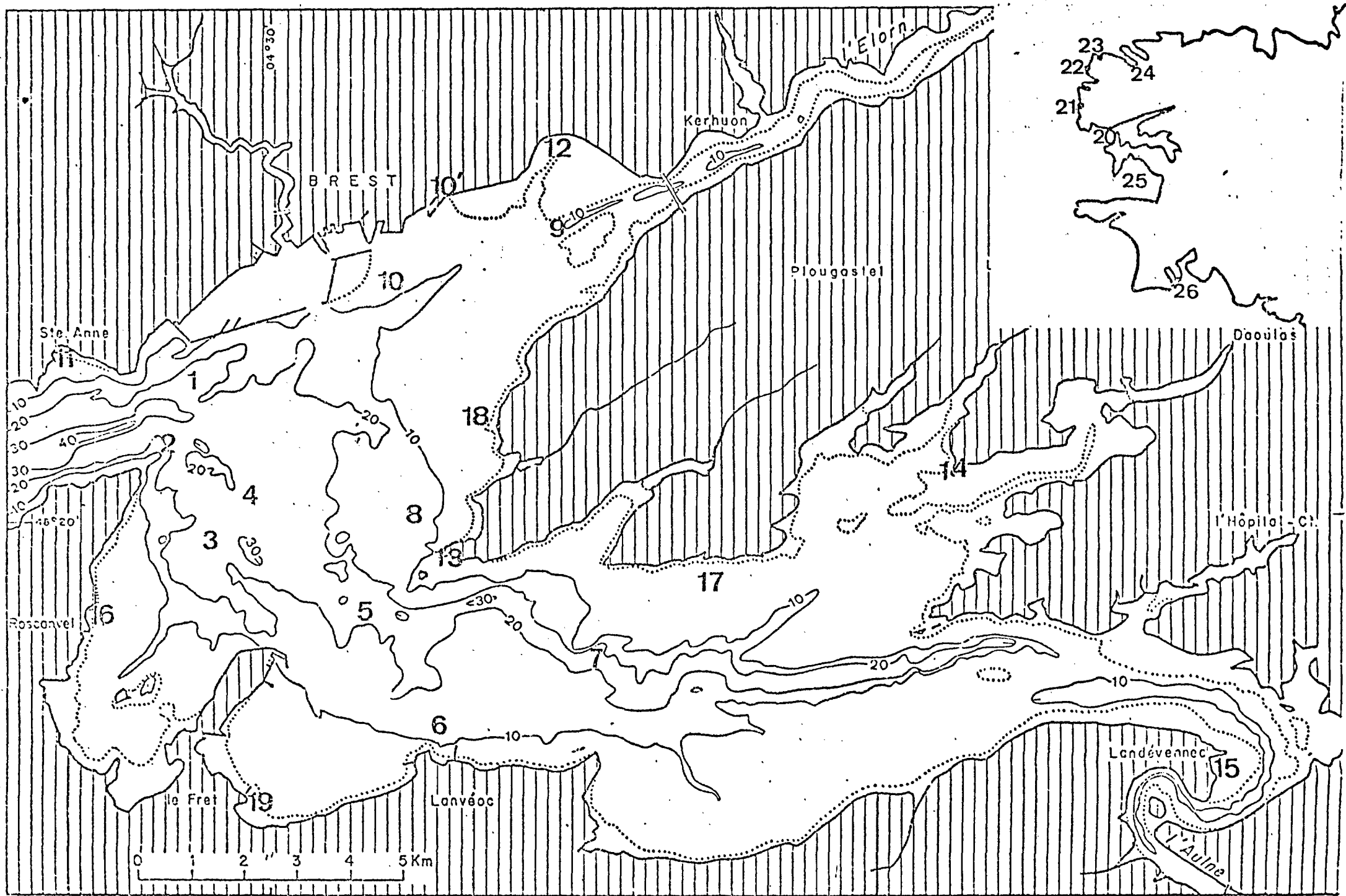


Fig. 10. Sites de collecte des organismes marins.

(voir figure n° 18)

Point n°	Lieu de prélèvement			
1	Coordonnées 21'3	30'8	fond 20 m	Face à la Maison Blanche.
2	Coordonnées 20'7	31'6	fond 33 m	La Cormorandière.
3	Coordonnées 20'	30'7.8	fond 26 m	Coffre de Roscanvel.
4	Coordonnées 20'10	30'10	fond 35 m	→ 25 m.
5	Coordonnées 19'2	28'3	fond 28 m	→ 24 m. Entre Ile Longue et Ile Ronde
6	Coordonnées 17'8.9	26'8	fond 12 m	→ 21 m. Digue de Lanvéoc.
7	Coordonnées 18'30	25'20	fond 30 m	→ 17 m. Chenal entre Pen ar Vir et Pointe Doubidy.
8	Coordonnées 20'6	27'50	fond 13 m	→ 9 m.
9	Coordonnées Chenal du Pont de Plougastel fond 12 m → 11 m.			
10	Coordonnées face à la cale de Radoub fond 11 m → 11 m.			
10'	Intérieur de la cale de Radoub.			
11	Plage de Ste-Anne du Portzic.			
12	Anse du Moulin Blanc (Palaren).			
13	Pointe d'Armorique (l'Arvor).			
14	Rostiviec.			
15	Landévennec.			
16	Roscanvel (Qvelern).			
17	Le Tinduff.			
18	Banc de Kerhaliou.			
19	Ile Longue.			
20	Pointe du Minou.			
21	Plage de Kerhornou.			
22	Anse de Melon.			
23	Rochers entre Kersaint et Portsall.			
24	Aber Benoit.			
25	Baie de Douarnenez.			
26	Ile Tudy.			
27	Cherbourg.			

- Les Algues

Ces organismes ont été analysés pour 13 sites différents. Différentes espèces ont pu être obtenues simultanément pour des sites intérieurs et extérieurs à la rade.

Les sites de prélèvement présentant les concentrations de cuivre les plus élevées pour les différentes espèces sont les suivants (nous ne prenons en considération que les résultats les plus significatifs) :

<i>Enteromorpha intestinalis</i>	: 12
<i>Ulva lactuca</i>	: 10, 12, 15
<i>Enteromorpha</i> sp.	: 15
<i>Ascophyllum nodosum</i>	: 11, 12
<i>Fucus serratus</i>	: 11, 12, 15
<i>Fucus spiralis</i>	: 11, 12
<i>Fucus vesiculosus</i>	: 12, 15
<i>Laminaria digitata</i>	: 12, 11, 25
<i>Laminaria saccharina</i>	: 10
<i>Pelvetia canaliculata</i>	: 15
<i>Chondrus crispus</i>	: 11
<i>Gigartina stellata</i>	: 11
<i>Rhodomymeria palmata</i>	: 11

Il ressort de ce tableau que pour quatre sites de prélèvement, les concentrations de cuivre dans les algues sont plus élevées que pour les autres sites. Il est à remarquer que ces quatre sites correspondent à des zones relativement urbanisées : 10 (ville de Brest, cale de radoub), 11 (Sainte-Anne-du-Portzic), 12 (anse du Moulin Blanc), 15 (Landévennec).

- Les Mollusques

Différentes espèces de mollusques ont pu être récoltées, qui représentent 27 sites de prélèvement situés dans et hors de la rade de Brest. L'interprétation des résultats s'avère délicate car, chez ces organismes, les concentrations des métaux en général, et du cuivre en particulier, sont intimement liées à la physiologie de ces organismes, de même qu'il a été démontré chez certaines espèces, plus particulièrement les huîtres, des variations saisonnières.

ALGUES et PLANTE MARINE

	2		3		5		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		21		22		23		25				
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F					
<u>ALGUES</u>																																					
<u>Chlorophyceae</u>																																					
Codium tomentosum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Enteromorpha compressa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,7	1,0	5,9	0,9	14,7	2,2	8,0	-	-	-	-	
Enteromorpha intestinalis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,1	1,1	21,4	3,3	-	-	7,1	0,8	-	-	8,1	1,2	5,5	0,6	-	-	-	-	5,2	0,7	-	-	-	-	
Ulva lactuca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,9	-	21,9	3,9	9,1	1,5	14,4	2,8	10,3	1,2	8,7	1,1	15,2	2,6	7,4	0,7	7,0	0,6	-	-	6,5	-	-	-	-	-	
Enteromorpha sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,5	2,0	-	-	28,6	9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<u>Phaeophyceae</u>																																					
Aucophyllum nodosum	13,0	3,4	13,8	3,5	-	-	-	-	5,1	0,5	-	-	-	-	27,8	-	34,2	-	4,3	0,5	6,6	2,3	7,7	2,3	6,7	2,5	-	-	6,7	2,2	5,5	-	-	-	-	-	
Chorda filum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,7	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chordaria flagelliformis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,5	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fucus serratus	-	-	-	-	11,3	3,8	-	-	-	-	-	-	-	-	60,1	19,4	27,8	9,3	8,4	3,0	6,1	2,1	10,9	2,8	5,7	1,4	3,8	1,0	-	-	2,7	-	-	-	-	-	
Fucus spiralis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,5	-	20,7	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	0,9	4,3	1,1	3,3	0,5	-	-	-	-	
Fucus vesiculosus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,3	-	7,2	3,1	4,4	1,5	10,4	2,7	6,1	2,0	8,4	2,3	-	-	2,3	-	-	-	-	-	
Laminaria digitata	12,5	1,6	8,1	1,0	-	-	10,4	2,0	9,0	1,1	-	-	13,4	1,6	25,5	6,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,3	1,1	76,5	20,5	-	-
Laminaria saccharina	-	-	8,7	2,1	-	-	4,6	0,7	-	-	-	-	10,8	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	-	-	-	
Himantalia elongata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,9	0,7	-	-	-	-	-	-	3,6	0,7	-	-
Pelyetia canaliculata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,5	3,0	-	-	8,7	2,6	23,0	11,2	3,9	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sargassum parasdica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,9	3,7	
<u>Rhodophyceae</u>																																					
Cyrtoclonium purpurum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ceramium sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	66,4	6,8	38,5	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chondrus crispus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	110,7	36,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Corralina officinalis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2	1,2	-
Gigartina stellata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70,3	23,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,3	-	-	-
Gracilaria verrucosa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Griffithsia flocculosa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,6	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Plumaria elegans	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,5	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Rhodomenia palmata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53,9	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	1,1	-	-	-	-	3,7	0,4	-	-	
<u>PLANTE MARINE</u>																																					
Zoostera sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

CONCENTRATIONS DU CUIVRE EXPRIEMES EN FONCTION DU POIDS FRAIS ET DU POIDS SEC CHEZ LES ORGANISMES MARINS.

- ECHINODERMES - CHORDES - POISSONS -

	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10'		11		13		14		15		16		25			
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F				
<u>ECHINODERMES</u>																																		
<u>Asterides - Ophiurides</u>																																		
Asteria rubens	7,9	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Astropecten irregularis	9,1	2,4	15,7	4,7	-	-	6,4	2,0	7,9	2,4	-	-	10,5	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Marthasteria glacialis	25,7	8,0	-	-	6,0	1,6	8,8	2,3	-	-	-	-	8,8	2,3	18,3	5,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ophiura sp	-	-	6,8	3,2	-	-	11,1	5,0	8,1	3,7	-	-	4,8	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Palmipes membranaceus	12,2	3,5	-	-	32,2	10,8	27,1	9,1	21,6	7,6	-	-	20,5	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
<u>Oursins</u>																																		
Echinus esculentus	6,9	2,0	-	-	-	-	7,7	2,3	4,8	-	5,4	2,0	6,9	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Paracentrotus lividus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	2,3	5,5	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Psannechinus miliaris	-	-	18,2	8,8	3,8	0,8	7,9	2,8	8,6	3,9	7,6	2,7	4,3	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Spatangus purpurens	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Spherechinus granulatus	-	-	-	-	3,9	1,3	4,2	1,6	-	-	4,7	2,0	-	-	6,7	2,2	6,5	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
<u>CHORDES</u>																																		
<u>Ascidies</u>																																		
Ciona intestinalis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,0	0,5	-	-	
Phallusa manillata	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,4	1,1	-	-	-	-	-	-	-	20,5	1,5	-	-	25,7	1,7	-	-	26,8	4,9	
<u>POISSONS</u>																																		
Atherina presbyter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12000	2200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Blenius pholis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	0,8	-	-	
Calyoninus lyra	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Centronotus gunnellus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,4	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	1,0	-	-	-	
Clupea spratus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Enchelyopus cimbrius	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Gadus luscus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Gobius niger	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Gobius paganellus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Labrus sp	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Solea solea	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Syngnathus acus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,4	4,4
Dicentrurus labrax	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,6	3,0

Des résultats présentés, nous ne pouvons pas, comme cela a pu être fait dans le cas des algues, dégager des sites où les concentrations de cuivre paraissent plus élevées. Toutefois, quelques remarques peuvent être faites :

- Pour l'espèce *Patella vulgata*, les concentrations les plus élevées sont observées pour les sites 11 (Sainte-Anne-du-Portzic) et 12 (anse du Moulin Blanc). La même remarque peut être faite pour l'espèce *Cardium edule*.

- Pour la seule espèce que nous avons pu prélever dans la cale de radoub, *Patella vulgata*, les teneurs en cuivre sont très largement supérieures à celles déterminées pour les organismes provenant des autres sites.

- Dans tous les cas, les concentrations de cuivre dans les mollusques prélevés hors de la rade (points 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27) sont soit sensiblement égales, soit inférieures aux plus faibles concentrations observées chez les mêmes organismes provenant de la rade. Ceci est plus particulièrement évident dans le cas des huîtres *Crassostrea gigas*.

Une analyse détaillée de l'espèce *Pecten maximus* (coquille Saint-Jacques) a été effectuée. Au cours de cette étude nous avons analysé chaque organe. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant. Quatre sites de prélèvement ont été considérés : les baies de Saint-Brieuc et de Douarnenez, la rade de Brest et le port de commerce. Il ressort de ce tableau que pour les coquilles prélevées dans le port de commerce, pour chacun des organes analysés, branchies, gonades, hépatopancréas, manteau et muscles, les concentrations de cuivre sont supérieures à celles observées, pour les mêmes organes, chez les organismes provenant des autres sites. Pour les coquilles provenant de la rade de Brest, les valeurs sont sensiblement identiques ou légèrement supérieures à celles observées pour les coquilles provenant de Saint-Brieuc et de Douarnenez (muscle par exemple).

- Spongiaires, Coelentérés, Vers, Crustacés

Pour ce qui concerne les spongiaires, peu d'informations émergent des résultats obtenus. En effet, ceux-ci sont peu nombreux

	BRANCHIES		GONADES		HEPATO-PANCREAS		MANTEAU		MUSCLE	
	ppmCu / pds sec	ppmCu / pds frais	Cu S	Cu F	Cu S	Cu F	Cu S	Cu F	Cu S	Cu F
Baie de St-Brieuc	18,0	2,4	14,9	3,0	12,7	3,9	12,3	2,0	3,2	0,1
Rade de Brest	13,6	1,8	16,8	3,4	27,0	8,5	11,7	2,0	5,9	1,1
Baie de Douarnenez	14,7	2,0	12,6	2,3	12,5	3,6	7,2	1,0	2,2	0,1
Port de commerce	41,3	4,0	34,4	6,5	91,1	18,8	21,9	2,3	12,0	2,1

CONCENTRATIONS DU CUIVRE EXPRIMEES EN FONCTION DU POIDS FRAIS ET DU POIDS SEC
DANS DIFFERENTS TISSUS ET ORGANES DE COQUILLES ST-JACQUES, *PECTEN MAXIMUS*,
PRELEVEES DANS DIFFERENTS SITES.

Pour les coelentérés, et plus particulièrement pour l'espèce *Actina equina*, comme nous avons pu l'observer pour les algues, les concentrations les plus élevées sont observées pour les sites 11 et 12. De même, pour *Anemonia sulcata*, les concentrations les plus élevées sont observées pour le site 11.

L'interprétation des résultats dans le cas des crustacés est délicate. En effet, chez ces organismes les concentrations de cuivre sont l'objet de variations cycliques au cours de leur vie. Ces variations sont en relation directe avec les mues de l'organisme. De plus, les crustacés, bien que benthiques pour la plupart sont également pélagiques et possèdent de ce fait le pouvoir de se déplacer, et donc de fuir ou d'éviter des sites qui pourraient leur être toxique. Nous remarquerons simplement que pour *Crangon vulgaris* et *Carcinus maenas*, les valeurs les plus élevées sont observées pour le site 11.

- Les Echinodermes

Ceux-ci ne peuvent être obtenus que par dragage. Ces organismes ne vivent que dans des sites constamment immergés. Nous ne pouvons dans ce cas que comparer un nombre restreint de sites (1 à 9). Nous constatons que les valeurs observées sont peu homogènes pour une même espèce. Certains sites présentent des valeurs plus fortes pour une espèce que pour une autre. Ces valeurs sont inversées pour un autre site. C'est ainsi que pour *Astropecten irregularis* les valeurs les plus fortes sont observées au point 2 ; pour *Marthasteria glacialis* : point 1 ; pour *Ophiura* sp : point 4 ; pour *Palmipes membranaceus* : points 3 et 4 ; pour *Psammechinus miliaris* : point 2. Pour les autres espèces et les autres sites, les valeurs observées ne sont pas significativement différentes les unes des autres. Nous remarquerons toutefois, sans préjuger de la signification de ces résultats que les points 1, 2, 3 et 4, qui présentent l'une ou l'autre des espèces pour lesquelles les concentrations de cuivre sont plus élevées, sont situés dans une même zone la sortie de la rade, vers le goulet.

- Les Ascidies

Les analyses effectuées sont trop peu nombreuses pour que nous puissions dégager des informations exploitables dans le cadre

de notre étude. Les valeurs obtenues pourront toutefois être comparées à celles relevées dans la littérature scientifique.

- Les Poissons

Plus que les crustacés, les poissons ne sont que peu représentatifs de la zone où ils ont été capturés. En effet, comme nous le verrons par ailleurs, ceux-ci sont dans une certaine mesure autonomes vis-à-vis des masses d'eau, et présentent un pouvoir "d'évitement" des sites pollués.

Les informations issues de l'analyse des poissons sont de ce fait délicates à interpréter. Toutefois, l'analyse de spécimen prélevés dans la cale de radoub, *Atherina presbyter*, *Clupea spratus* et *Gadus lucus*, montre que chez ces poissons la concentration du cuivre est très élevée, et pouvait atteindre 12 000 ppm, exprimés en fonction du poids sec chez *Atherina presbyter*. Cependant, comme nous le verrons par ailleurs, la cale de radoub n'est pas le site naturel de ces organismes. Ceux-ci ayant été entraînés dans cette cale sous l'effet des courants d'entrée de l'eau.

2. Comparaison des résultats avec ceux relevés dans la littérature scientifique.

Déterminer si une zone marine ou un site côtier est pollué ne peut se faire que par comparaison avec des résultats obtenus pour des sites et des zones supposées non polluées, qui peuvent être considérées comme des zones ou des sites de référence. La détermination et le choix de ces sites et zones sont délicats. Nous pouvons toutefois supposer que les points que nous avons choisi en dehors de la rade, et plus particulièrement les points 21, 22, 23 et 24 peuvent être considérés comme sites de référence. En effet, nous avons pu constater, principalement pour les algues que les concentrations de cuivre mesurées pour les points 10, 11, 12 et 15 étaient supérieures à celles observées pour les points extérieurs à la rade et précédemment cités. Il était également utile de comparer les résultats obtenus à ceux relevés dans la littérature scientifique.

Il était impossible de pouvoir comparer systématiquement toutes les espèces analysées dans le cadre de notre étude. En effet, dans la plupart des cas, où ces espèces n'ont pas été l'objet d'analyse ailleurs que dans notre étude, et nous ne retrouvons pas de ce fait de valeur dans la littérature scientifique, ou bien, une espèce analysée en Europe n'existe pas en Australie ou aux Etats-Unis par exemple. Pour cette raison, lorsqu'il ne nous a pas été possible de comparer des espèces identiques, nous avons considéré dans cette étude bibliographique les espèces les plus proches génériquement de celles que nous avons analysées. De même, nous ne pouvons pas comparer toutes nos mesures à celles relevées dans la littérature scientifique lorsque peu de valeurs concernant une espèce sont rapportées. Au cours de cette étude, nous ne considérons que les espèces et les genres pour lesquels un nombre relativement important (>4-5) de mesures ont été effectuées. Les valeurs ne comportant qu'une mesure, et non pas une fourchette de concentrations dans le tableau sont données à titre purement indicatif.

Sur le tableau suivant sont indiquées les valeurs relevées dans la littérature scientifique. Nous n'avons considéré que les travaux relativement récents, présentant, plus que les travaux anciens, une sécurité certaine des résultats. En effet, les méthodes d'analyse utilisées avant la mise au point de la spectrophotométrie d'absorption atomique ou l'activation neutronique n'offraient que très peu de sécurité quant à la précision et la validité des résultats.

Les différentes valeurs reportées sont exprimées en fonction du poids frais ou en fonction du poids sec. En effet, certains auteurs n'expriment les concentrations des métaux qu'en fonction de l'une ou l'autre de ces variables.

Les sites de prélèvement, indiqués par un chiffre sont répertoriés (voir tableau).

- Les Algues

Les algues vertes (Chlorophyceae) : les recherches bibliographiques nous ont permis d'obtenir des valeurs pour le genre *Enteromorpha* essentiellement. Pour ce genre, les valeurs observées (dans la littérature scientifique) sont comprises entre

ESPECE	ORIGINE	Concentration poids frais (ppm)	Concentration poids sec (ppm)	REFERENCE
ALGUES				
<u>Algues vertes</u>				
Enteromorpha sp	6	-	7,9 - 16,6	BOJANOWSKI, 1973
Enteromorpha intestinalis	28	-	25	TERRILL, 1973
Enteromorpha prolifera	16	-	7,6	SAENKO et col., 1976
Codium yesoensis	16	-	1,2	" "
<u>Algues brunes</u>				
Fucus vesiculosus	1	-	3,8 - 14,3	HALCROW et col., 1973
" "	5	-	1,7 - 14,3	FUGE et JAMES, 1973
" "	6	-	4 - 9,4	BOJANOWSKI, 1973
" "	28	-	19 - 30	TERRILL, 1973
" "	8	-	1,7 - 25,5	FUGE et JAMES, 1974
Fucus spiralis	8	-	8,9	" "
" "	28	-	22 - 57	TERRILL, 1973
Laminaria cichorioides	16	-	4	SAENKO et col., 1976
Laminaria japonica	16	-	0,9	" "
Sargassum pallidum	16	-	4,3	" "
Sargassum fulvellum	25	-	3,6 - 13,1	KIM et WON, 1974
Chorda filum	16	-	1,4	SAENKO et col., 1976
Pelvetia vrichtii	16	-	1,6	" "
Pelvetia canaliculata	28	-	25	TERRILL, 1973
Ascophyllum nodosum	28	-	40 - 90	" "
<u>Algues rouges</u>				
Rhodophyceae sp	6	-	14,2 - 36,8	BOJANOWSKI, 1973
Chondrus yendoii	16	-	6,1	SAENKO et col., 1976
PLANTES MARINES				
Zostera marina	6	-	9 - 33,5	BOJANOWSKI, 1973
Zostera asiatica	16	-	1,6	SAENKO et col., 1976
COELENTERES				
Alcyonium digitatum	9	-	4,2	JONES et MATHARU, 1974
Alcyonium couchii	9	-	5,4	" "
POLYCHETES				
Nereis diversicolor	27	-	28 - 1142	BRYAN et HUMMERSTONE, 1971
CRUSTACES				
Palaemon sp	26	13 - 25	-	VINOGRADOV, 1952
Crangon allmani	1	-	56 - 112	HALCROW et col., 1973
Clibanarius strigaminus	7	15,8	-	EUSTACE, 1974
Cancer irroratus	24	19,9	66,8	MARTIN, 1974
Carcinus maenas	26	-	40,6	VINOGRADOV, 1952
MOLLUSQUES				
<u>Lamellibranches</u>				
Mytilus edulis	3	0,2 à 28	-	NIELSEN et NATHAN, 1975
" "	7	3,1	-	EUSTACE, 1974
" "	17	-	9,6	SEGAR et col., 1971
Mytilus galloprovincialis	18	5,1 - 79,4	-	FWLER et OREGIONI, 1976
Crassostrea gigas	19	-	200 - 6480	BOYDEN et ROMERIL, 1974
" "	20	4 - 113	-	THROWER et EUSTACE, 1973 (a)
" "	21	7,1 - 29	-	WON, 1973
" "	22	21 - 124	-	THROWER et EUSTACE, 1973 (b)
Crassostrea virginica	4	-	50 - 300	FRAZIER, 1975
" "	10	3 - 260	-	HUG-JETT et col., 1973
" "	13	-	50 - 450	DRIFMEYER, 1974
" "	23	-	2208	GREIG et col., 1975
Crassostrea angulata	14	139 - 221	-	PASCUAL et ESTABLIER, 1974
" "	15	-	200 - 2176	ESTABLIER, 1969
Crassostrea glomerata	3	40	-	NIELSEN et NATHAN, 1975
Crassostrea commercialis	11	3 - 48	-	MACLAY et col., 1975
Ostrea lutaria	3	11	-	NIELSEN et NATHAN, 1975
Ostrea angasi	7	-	50 - 300	EUSTACE, 1974
Ostrea gigas	12	35 - 505	-	IKUTA, 1967
Ostrea spinosa	12	44 - 722	-	" "
Ostrea circumpecta	12	35 - 165	-	" "
Pecten novezealandiae	3	1,5	-	NIELSEN et NATHAN, 1975
Pecten maximus	17	3,3	-	SEGAR et col., 1971
Chlamys septemradiata	1	33	-	HALCROW et col., 1973
Glycymeris glycymeris	17	-	5,7	SEGAR et col., 1971
Cardium edule	17	-	11	" "
<u>Gastéropodes</u>				
Buccinum undatum	1	-	189	HALCROW et col., 1973
" "	17	-	180	SEGAR et col., 1971
Crepidula formicata	17	-	270	" "
Patella vulgata	17	-	7,7	" "
" "	19	-	20,2 - 28,5	BOYDEN et ROMERIL, 1974
" "	28	-	35 - 62	TERRILL, 1973
ECHINODERMES				
<u>Astéridés-Ophiuridés-CrinoIdés</u>				
Patiriella regularis	7	31,4	-	EUSTACE, 1974
Coscinasterias calanaria	7	10,4	-	" "
Martinstheria glacialis	9	-	4,9	JONES et MATHARU, 1974
Asteria sp	26	-	1,3 - 24,5	VINOGRADOV, 1952
Martinstheria sp	26	-	-	" "
<u>Echinidés</u>				
Paracentrotus sp	26	-	1,3 - 24,5	VINOGRADOV, 1952
Echinus sp	26	-	-	" "
ASCIDIÉS				
Ascidie sp	26	-	11 - 400	VINOGRADOV, 1952
Ciona sp	26	-	-	" "

ORIGINE DES PRELEVEMENTS

1. Grande-Bretagne, Firth of Clyde.
2. Grande-Bretagne, Bristol channel.
3. Nouvelle-Zélande.
4. Etats-Unis, Chesapeake Bay, embouchure de la Rhode river.
5. Grande-Bretagne, Bristol channel.
6. Pologne, Mer Baltique, Baie de Gdansk.
7. Australie, Tasmanie, Estuaire du Derwent.
8. Grande-Bretagne, Pays de Galles, Cardigan Bay.
9. Grande-Bretagne, Coast of Lundy.
10. Etats-Unis, Chesapeake Bay.
11. Australie, différents estuaires de Nouvelle-Galles du Sud.
12. Japon, nombreux sites côtiers.
13. Grande-Bretagne, estuaire de la Lower James River.
14. 15. Espagne, nombreux points de la côte de Cadix.
16. URSS, Bay de Vostok.
17. Grande-Bretagne, Mer d'Irlande.
18. France, nombreuses stations de Méditerranée N.O.
19. Grande-Bretagne, Pays de Galles, Bristol channel.
20. Australie, Tasmanie, Derwent et Tamar estuary.
21. Corée.
22. Australie, Tasmanie.
23. USA, Connecticut, Housatonic et Brandford.
24. Canada, Nouvelle-Ecosse.
25. Corée.
26. Non précisé.
27. Différents estuaires du Sud-Ouest de la Grande-Bretagne.
28. Grande-Bretagne, Bristol channel.

7,6 ppm et 25 ppm/poids sec. Nous pouvons constater que toutes les teneurs en cuivre observées dans la rade pour ce genre sont comprises entre ces deux valeurs. Les valeurs observées aux points 12 et 15 sont cependant situées dans la limite supérieure de cette fourchette.

Les algues brunes (Phaeophyceae) : pour *Ascophyllum nodosum*, les valeurs observées dans la rade de Brest sont toutes inférieures à celles rapportées par TERRILL (1973). Pour *Fucus vesiculosus*, les différentes valeurs observées dans la littérature scientifique sont comprises entre 1,7 et 25,5 ppm. Toutes les valeurs observées dans la rade de Brest sont comprises dans la partie inférieure de cette fourchette, exceptées les valeurs relatives au point 12. Pour *Fucus spiralis*, les valeurs relevées vont de 8,9 ppm à 57 ppm. Les valeurs obtenues dans la rade sont comprises dans cette fourchette. Si nous considérons le genre *Fucus* dans son ensemble, nous voyons que les valeurs rapportées dans la littérature scientifique vont de 1,7 à 57 ppm/poids sec. Les valeurs obtenues pour *Fucus serratus* au point 11 correspondent à la partie supérieure de cette fourchette.

Les algues rouges : peu de valeurs ont été rapportées dans la littérature scientifique. Toutefois, considérant l'ensemble de cette classe, les valeurs rapportées sont comprises entre 6,1 et 36,8 ppm/poids sec. Nos propres valeurs sont, pour le point 11, supérieures à ces valeurs. Pour les points 10 et 12 les valeurs sont comprises dans la partie supérieure de cette fourchette.

- Les Coelentérés et les Vers

Très peu de valeurs concernant la classe de coelentérés sont reportées dans la littérature internationale. Nous n'avons en effet relevé que deux mesures pour le genre *Alcyonium*, ce qui ne nous permet pas d'établir une comparaison suffisamment rigoureuse avec nos propres mesures.

Pour ce qui concerne les vers, BRYAN et HUMMERSTONE (1971) notent que chez *Nereis diversicolor* les concentrations de cuivre pouvaient varier de 28 à 1142 ppm. Pour une espèce de la même famille, *Hermione histrix*, les seules valeurs obtenues pour le point 6 sont inférieures à cette fourchette.

- Les Crustacés

Comme nous l'avons précisé par ailleurs, peu d'informations peuvent être obtenues à partir des résultats de l'analyse des concentrations du cuivre, celles-ci présentant une grande variabilité naturelle chez ces organismes.

- Les Mollusques

Les moules (genre *Mytilus*) : les concentrations exprimées en fonction du poids frais, relevées dans la littérature scientifique varient de 0,2 à 79,4 ppm. Toutes les valeurs observées dans le cadre de notre étude, aux points 6, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 et 26 sont comprises dans la partie inférieure de cette fourchette.

Les huîtres (genre *Ostrea* et *Crassostrea*) : pour ces organismes, de très nombreuses analyses ont été effectuées. Ceci est en rapport direct avec l'intérêt commercial que représentent ces espèces. Pour les huîtres creuses (genre *Crassostrea*), les valeurs relevées dans la littérature scientifique sont comprises entre 3 et 260 ppm/poids frais. Par rapport au poids sec ces valeurs sont comprises entre 50 et 2200 ppm (certaines valeurs reportées vont jusqu'à plus de 6000 ppm). Nous pouvons constater que toutes les valeurs obtenues, points 17, 18, 24, 26 et 25, sont situées à la limite inférieure de cette fourchette. La même constatation peut être faite pour les valeurs les plus élevées que nous avons obtenues, et qui concernaient les huîtres creuses provenant de l'intérieur de la rade (points 17 et 18).

Pour les huîtres plates (genre *Ostrea*), nous n'avons des valeurs que pour un seul point (18). La concentration de cuivre obtenue pour ce point correspond à une moyenne. Dans la littérature scientifique les valeurs obtenues varient de 11 à 500 ppm/poids frais. Comme dans le cas de l'huître creuse, nous constatons que les valeurs obtenues pour la rade de Brest sont comprises dans la limite inférieure de cette fourchette.

Pour les mollusques du type coquille Saint-Jacques (genre *Pecten*), les deux valeurs relevées dans la littérature internationale sont 1,5 et 3,3 ppm/poids frais. Toutes les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude sont comprises dans cette fourchette.

Pour le genre *Patella*, les valeurs relevées dans la littérature internationale sont comprises entre 7,7 ppm et 62 ppm/poids sec. Toutes les valeurs que nous avons obtenues sont comprises dans cette fourchette, ou parfois même inférieures (points 16 et 23)

Pour les genres *Chlamys*, *Glycimeris*, *Cardium*, *Buccinum* et *Crepidula* nous n'avons trouvé que des valeurs ponctuelles. Nous constatons cependant que nos propres valeurs sont dans la majorité des cas inférieures ou proches des valeurs observées.

- Les Echinodermes

Pour les étoiles de mer (genre *Asteria* et *Marthasteria*), les concentrations de cuivre relevées dans la littérature varient de 1,3 ppm à 24,5 ppm/poids sec. Pour les oursins (genre *Paracentrotus* et *Echinus*), ces valeurs varient de 1,3 ppm à 24,5 ppm/poids sec. Dans tous les cas, nos résultats sont compris dans cette fourchette.

- Les Ascidiés

Très peu de travaux ont été consacrés à ces organismes. VINOGRADOV (1952) note toutefois que leur teneur en cuivre est comprise entre 11 et 400 ppm/poids sec. Les rares exemplaires que nous avons analysés sont situés dans la partie inférieure de cette fourchette.

- Les poissons

Nous n'avons relevé dans la littérature scientifique aucune valeur relative aux espèces que nous avons analysées. Il ressort cependant que les valeurs anormales que nous avons trouvées concernent les poissons prélevés dans la cale de radoub.

II. EFFET DU CUIVRE SUR LES ORGANISMES MARINS.

Il est reconnu depuis longtemps que la plupart des métaux appartenant à la classe des éléments de transition sont toxiques pour les organismes vivants. Il est également connu que chacun de ces métaux est toxique à des degrés divers. Pour ce qui concerne le cuivre, WOOD (1973) classe ce métal parmi les plus toxiques. BRYAN (1971) détermine une classification des métaux en fonction de leur toxicité pour les organismes marins. Cette classification, universellement admise, est la suivante (toxicité décroissante) :

Classe 1 : mercure, argent, cuivre

Classe 2 : zinc, plomb

Classe 3 : chrome, nickel, cobalt

L'appartenance du cuivre à la classe des métaux les plus toxiques fait que l'action de ce métal sur les organismes marins a été l'objet de nombreuses recherches.

Dans ce chapitre nous envisagerons l'action du cuivre sur les organismes marins à travers les résultats issus de nos propres expériences, et à travers les résultats issus d'une étude bibliographique de la littérature scientifique traitant de ce sujet, et parmi laquelle nous avons tenté de faire ressortir les travaux et les résultats les plus significatifs.

L'action des toxiques sur les organismes marins est encore de nos jours relativement mal connue, malgré les nombreux travaux traitant de ce sujet qui ont été effectués. Différents paramètres peuvent être adoptés pour quantifier la toxicité d'un produit. La plupart d'entre eux font référence aux concentrations du toxique dans l'eau de mer nécessaires pour entraîner la mort des organismes. Les autres paramètres s'appuient sur le comportement de certaines fonctions physiologiques (respiration, croissance, reproduction par exemple) des organismes en contact avec des concentrations non létales de toxique.

.../...

Le cuivre et la mortalité des organismes marins.

Ces expériences ne prennent en compte que deux paramètres : la concentration du toxique dans l'eau de mer et le temps de contact nécessaire entre l'organisme ou le toxique pour que 50 % ou 100 % de la population soumise à la contamination meure. C'est ainsi que :

DL50 - 24 exprime la concentration (DL = Dose Létale) pour que 50 % d'une population meure en 24 heures.

DL50 - 48 exprime la concentration (DL = Dose Létale) pour que 50 % d'une population meure en 48 heures.

Le cuivre et les modifications physiologiques.

Les expériences traitant de ces problèmes ont pour but de déterminer les concentrations à partir desquelles une fonction vitale de l'organisme (croissance, reproduction, activité respiratoire...) peut être affectée sans que l'organisme meure. En effet, il est indispensable de savoir que des concentrations non létales pour les organismes peuvent condamner à long terme une population monospécifique si par exemple la physiologie de l'organisme est modifiée de façon à affecter la reproduction de cet organisme, qui peut être bloquée ou produire des oeufs ou des larves non viables. Un écosystème pourra de ce fait être gravement perturbé si la population affectée par le toxique constitue un échelon trophique essentiel de cet écosystème. Sans aller jusqu'à considérer des perturbations graves, sinon irréversibles d'un écosystème, l'action des toxiques peut présenter un aspect non négligeable lorsque l'espèce qui subit des perturbations dans sa reproduction ou dans sa croissance présente un intérêt économique certain (mollusques, crustacés, poissons par exemple).

Dans le présent chapitre, les deux grands groupes de paramètres, létalité et modifications physiologiques, sont pris en considération pour essayer de déterminer quel est l'impact du cuivre sur les organismes marins. L'étude bibliographique qui compose une partie de ce chapitre a été effectuée à partir des travaux les plus significatifs traitant de ce sujet.

- Les Algues

Peu de travaux ont été effectués sur les algues pluricellulaires. Il est en effet difficile de déterminer si une algue du type *Fucus* ou *Laminaria* est morte ou non. Toutefois, BRYAN (1971) montre que pour *Laminaria digitata* la croissance est inhibée pour des concentrations de 0,050 ppm, et réduite pour des concentrations de 0,011 ppm.

Pour les algues unicellulaires de l'espèce *Exuviaella mariae-lebouriae*, BERLAND et col. (1976) montrent qu'une concentration de cuivre de 0,02 ppm est létale. Ces mêmes auteurs montrent qu'une concentration de cuivre de 0,01 ppm inhibait la croissance de certaines souches d'algues monocellulaires (*Phorphyridium marinum*, *Exuviaella mariae-lebouriae*, *Thalassiosira pseudonana*).

MANDELLI (1969) au cours d'une étude portant sur 8 espèces unicellulaires montre que la croissance de certaines espèces telles que *Coccochloris elebans* était affectée pour des concentrations de 0,03 ppm. ERICKSON et col. (1970) mettent en évidence une inhibition de la croissance des espèces phytoplanctoniques *Galbana* sp. et *Chlorella* sp pour des concentrations de cuivre de 0,05 ppm.

- Les Hydrozoaires

KARBE (1972) montre que des concentrations de 0,05 ppm de cuivre entraînent des dommages au niveau des tissus pour *Eirene viridula*. Le seuil de tolérance admis par cet auteur pour cette espèce est de 0,03 ppm.

- Les Crustacés

D'AGOSTINO et FINNEY (1974) mettent en évidence une inhibition de la croissance des larves du Copépode *Tigriopus japonicus* pour des concentrations de cuivre de 0,060 ppm. Ces auteurs mettent également en évidence un effet synergique du cuivre et du cadmium sur la croissance de ce copépode pour des concentrations respectives de 0,0064 ppm et 0,0044 ppm.

HUECK et ADEMA (1968) montrent que des concentrations de 0,018 ppm entraînaient des troubles dans les taux de reproduction de *Daphnia magna*.

Pour les balanes de l'espèce *Balanus crenatus*, une concentration de 0,23 ppm est létale ; une concentration de 0,16 ppm entraîne une décroissance de l'activité de cet organisme (PYEFINCH et MOTT, 1948).

Pour *Artemia salina*, la DL50 - 6 h est égale à 1 ppm (BROWN et AHSANULLAN, 1971).

CONNOR (1972) étudie la toxicité du cuivre sur des espèces de crustacés décapodes *Carcinus maenas* (crabe vert), *Crangon crangon* (crevette) et *Homarus gammarus* (homard). Pour les larves de ces organismes les résultats de cet auteur sont les suivants :

<i>Carcinus maenas</i>	: DL50 - 35 h	→	0,1 ppm
	DL50 - 6h30	→	0,33 ppm
<i>Crangon crangon</i>	: DL50 - 54 h	→	0,33 ppm
	DL50 - 29 h	→	1 ppm
<i>Homarus americanus</i>	: DL50 - 48 h	→	0,1 ppm
	DL50 - 24 h	→	0,33 ppm
	DL50 - 4 h	→	1 ppm

Il ressort de ces résultats que les larves de ces espèces présentent des résistances différentes au cuivre.

En effet, une concentration de 0,33 ppm par exemple sera létale pour 50 % des larves du crabe vert en 6h30, alors que ce temps, pour un même effet, sera respectivement de 24 h et de 54 h pour les larves de homard et celles de crevette.

CONNOR (1972) montre également que l'action toxique du métal est différente selon que l'organisme contaminé est une larve ou un adulte. Pour cet auteur, le cuivre est 187 fois plus toxique pour les larves de *Carcinus maenas* que pour l'adulte. Ce rapport est de 89 pour *Crangon crangon*.

.../...

- Les Polychètes

Mc LUSKY et PHILLIPS (1975) montrent que 50 % d'une population de *Phyllodoce maculata* meurt en 9 jours pour une concentration de cuivre de 0,08 ppm. L'espèce *Ophyotrocha labronica* présente une sensibilité plus grande puisque 50 % de mortalité sont obtenus en 70 heures pour une concentration de 0,05 ppm (BROWN et AHSANULLAN, 1971). Des concentrations beaucoup plus faibles peuvent entraîner des modifications physiologiques. C'est ainsi que REISH et col. (1974) montrent que des concentrations de 0,01 ppm de cuivre entraînaient la formation de larves morphologiquement anormales de l'espèce *Capitella capitata*.

RAYMONT et SHIELDS (1963) montrent que pour *Nereis virens* plus de 50 % d'une population meurt en 5 jours pour une concentration de cuivre de 0,249 ppm. Pour une concentration de 0,112 ppm, les premières mortalités apparaissent au bout de 16 jours.

- Les Mollusques

Les mollusques présentent une résistance diverse à une contamination de leur milieu par le cuivre. C'est ainsi que *Busycon canaliculatum* a une tolérance limite de 54 à 77 jours pour des concentrations de cuivre comprises entre 0,2 et 0,5 ppm (BETZER et YEVICH, 1975). Ces auteurs considèrent que cet organisme possède une très bonne résistance au cuivre. Cependant, à des doses inférieures aux doses létales, le cuivre a pour action d'endommager les cellules branchiales, et donc peut être de modifier le comportement de l'organisme à long terme.

SHUSTER et PRINGLE (1968) mettent en évidence chez *Mercenaria mercenaria* une mortalité de 63 % de la population en 15 semaines pour des concentrations de cuivre de 0,025 ppm. Cette mortalité est de 75 % en 15 semaines pour des concentrations de 0,050 ppm.

MACINNES et THURNBERG (1973) montrent que l'intensité respiratoire de *Nassarius obsoletus* est affectée de façon significative par un contact de 3 à 5 heures avec une solution de cuivre de 0,25 ppm.

CALABRESE et col. (1973) étudient l'action de nombreux métaux sur les larves d'huîtres *Crassostrea virginica*. La classification des métaux en fonction de leur toxicité confirme celles décrites précédemment ; du plus toxique vers le moins toxique : mercure > argent > cuivre > zinc > nickel > plomb > cadmium > arsenic > chrome > manganèse. Pour les larves de *Crassostrea virginica*, DL50 - 48 h = 0,103 ppm.

Un problème présentant un intérêt économique certain concerne le "greening" des huîtres. Ce phénomène est assez mal connu bien qu'il ait été déterminé comme étant la conséquence d'une forte accumulation du cuivre par les huîtres. Les causes de ce "greening" sont incertaines. Il a cependant été constaté qu'il se produisait pour des concentrations de cuivre soluble supérieures à 0,025 ppm.

- Les Echinodermes

Des travaux importants ont été effectués sur les larves de l'oursin *Paracentrotus lividus* (BOUGIS, 1967). Des concentrations de cuivre de 0,050 ppm sont considérées comme létales. Pour des concentrations de 0,030 ppm de cuivre les oeufs de *Paracentrotus lividus* présentaient un développement anormal et produisaient de ce fait des larves non viables. Pour la même espèce, des concentrations de 0,01 ppm inhibent le développement larvaire.

- Les Poissons

Pour ces organismes, les expériences traitant de la toxicité du cuivre ont été effectuées pour des espèces d'eau douce et pour des espèces marines.

Les expériences sur les jeunes saumons *Salmo salar* sont relativement nombreuses. ZITKO et col. (1973) montrent que DL50 - 100 h est de 0,025 ppm. Ce temps décroît en fonction de la concentration. Pour 1 ppm la DL50 = 10 heures. Les chiffres obtenus par SPRAGUE et col. (1965) pour la même espèce de saumon sont légèrement supérieures à ceux déterminés par ZITKO et col. SPRAGUE considère des concentrations de 0,048 ppm comme létales. Ce même auteur observe que pour des concentrations de cuivre de 0,024 ppm les jeunes saumons présentent des troubles dans leur comportement migratoire.

Chez le vairon d'eau douce, *Pimephales promelas*, MOUNT (1968) montre, par des expériences d'une durée supérieure à 11 mois que la ponte est totalement inhibée pour des concentrations de cuivre dans l'eau comprises entre 0,014 et 0,034 ppm. Mc KIM et BENOIT (1974) montrent que chez la truite *Salvelinus fontinalis*, des concentrations de cuivre inférieures à 0,0094 ppm n'avaient aucun effet sur la mortalité, la croissance et la reproduction. Chez la plie, *Pseudopleuronectes americanus*, des concentrations de 0,18 ppm affectent le système branchial (BRYAN, 1971).

Pour des poissons d'eau douce, tel que la carpe *Cyprinus carpio*, DL50 - 24 h = 2,1 ppm, DL50 - 96 h = 0,81 ppm. Pour le poisson *Fundulus diaphanus*, DL50 - 24 h = 2,1 ppm, DL50 - 96 h = 0,81 ppm.

Il ressort de l'analyse des résultats précédemment exposés que le cuivre présente un degré de toxicité variable selon les organismes. Les résultats que nous avons personnellement obtenus au cours de brèves expériences traitant de la toxicité de la peinture antifouling à base de cuivre montrent que le vertébré *Dicentrarchus labrax* (bar) était plus résistant que des organismes invertébrés tels que *Mytilus edulis* (moule), *Carcinus maenas* (crabe vert), *Nereis diversicolor* (gravette), *Artemia salina* (artémie).

Pour une même espèce, la toxicité du cuivre varie en fonction du stade de développement de l'organisme considéré. BRYAN (1971) a en effet montré que les larves de crustacés étaient plus sensibles que les adultes. Nous avons également pu constater que le cuivre pouvait être toxique sans toutefois entraîner la mort de l'organisme. Il faut cependant noter que la plupart des auteurs expérimentent pendant des périodes relativement courtes. Or, au cours de cette période, et pour une concentration donnée, l'organisme pourra survivre en présentant une modification de sa physiologie, se traduisant par des variations d'ordre respiratoire par exemple. Toutefois, si l'expérience devait être poursuivie, il n'est pas certain que la concentration de cuivre testée, considérée comme non létale pour un temps t ne le soit pas pour un temps t' ($t' > t$). L'expérience que nous avons mis en oeuvre pour tester la toxicité du cuivre vis-à-vis des moules (*Mytilus edulis*) montre que

L'action létale de ce métal peut s'exercer pour des concentrations relativement faibles. En effet, dans le cas de la moule, si pour 0,3 ppb 50 % de la population meurt en 6 jours, pour une concentration de 0,020 ppm, il est nécessaire de mener l'expérience pendant 40 jours pour obtenir 50 % de mortalité. Certains individus ne mourront qu'après plus de 60 jours de contact avec le polluant. L'action du cuivre à faible concentration est confirmée par les travaux précédemment cités, et en particulier ceux de BRYAN (1971) qui montrent une action du cuivre sur la croissance de l'algue *Laminaria digitata* pour des concentrations aussi faibles que 0,011 ppm. Des concentrations de 0,02 ppm sont considérées comme létales pour certaines algues unicellulaires (BERLAND et coll., 1976). Pour le mollusque *Mercenaria mercenaria*, 63 % de la population meurt en 6 semaines pour des concentrations de cuivre de 0,025 ppm, alors que pour des concentrations de 0,010 ppm, la croissance des larves d'oursin est inhibée.

La toxicité d'un métal, et les modalités selon lesquelles le métal agit sur les organismes marins sont complexes. Toutefois, différents paramètres qui influencent la toxicité d'un métal ont été cernés. Ces paramètres sont synthétisés sur le tableau suivant.

L'influence de ces différents paramètres sur la toxicité des métaux a été peu étudiée, et les travaux auxquels nous avons fait référence dans l'analyse bibliographique ne traitent à peu près exclusivement que de l'influence de la concentration du cuivre sur la mortalité ou sur les variations du comportement physiologique des organismes. La conclusion essentielle que nous pouvons tirer de cette analyse est que le cuivre a une action toxique sur les organismes pour des concentrations faibles, très peu supérieures à celles observées dans des eaux marines non polluées.

Dans ces eaux, les teneurs normales de cuivre généralement comprises entre 0,0005 et 0,005 ppm (0,5—5 ppb) selon que l'on considère des eaux du large ou des eaux côtières (RILEY et TAYLOR, 1968). Les résultats des travaux concernant les concentrations de cuivre dans l'eau prélevée en différents points de la rade montrent que, excepté à la proximité immédiate de la cale de radoub les valeurs trouvées sont comprises dans cette

PARAMETRES

Forme physico-chimique du métal dans l'eau	- Soluble } ion } complexé } chélaté
	- Particulaire } précipité } adsorbé
Présence d'autres métaux ou toxiques	- Effets antagonistes - Effets additifs - Effets synergiques
Facteurs influençant la physiologie des organismes et certainement la forme physico-chimique du métal	- Salinité - Température - Oxygène dissous - pH - Lumière (?)
Etat physiologique et de développement de l'organisme	- Evènements particuliers du cycle de vie (mue, métamorphose) - Etat de développement (larves, adultes) - Taille des organismes - Acclimatation aux métaux

FACTEURS INFLUENCANT LA TOXICITE DES METAUX VIS-A-VIS DES ORGANISMES
MARINS (D'après BRYAN, 1971).

échelle de 0,5 à 5 ppb. Or, si nous considérons les concentrations les plus faibles mises expérimentalement en évidence, comme ayant un effet toxique sur les organismes marins, et précédemment décrites, nous constatons qu'une augmentation de la concentration du cuivre dans les eaux de la rade (bien que celles-ci paraissent, excepté à la proximité immédiate de la cale de radoub, comme normales) par un facteur de 2 à 10 en fonction des sites considérés aurait un effet néfaste sur certains organismes marins, sans préjuger de l'importance de cet effet.

Ceci est confirmé par le fait que la proximité immédiate de la cale de radoub, où les concentrations en cuivre sont élevées, paraît totalement abiotique pour ce qui concerne la macrofaune. En effet, les différents dragages que nous avons effectués dans cette zone ne nous ont permis de récolter aucune espèce marine susceptible d'être analysée. Dans cette zone n'ont été récoltés que des fragments d'espèces (coquilles vides, morceau d'algues), visiblement étrangers à cette zone et apportés très certainement par les courants. Les espèces marines analysées, correspondant au point 10, ont été récoltées par un trait de drague effectué face à la cale de radoub, à une distance approximative de 200 à 800 mètres de celle-ci. La fin de la zone dépourvue de macrofaune benthique est donc située entre 200 et 800 mètres de la cale de radoub. Ceci confirme les observations faites dans la partie géochimique de ce travail, quant aux concentrations de cuivre dans l'eau et dans les sédiments. La macrofaune benthique trouve à proximité immédiate de la cale de radoub des conditions d'environnement telles qu'elle ne peut s'y développer. Nous avons prélevé des organismes dans la cale de radoub même, une espèce de crevette et plusieurs espèces de poissons. Nous ferons remarquer à ce sujet qu'il s'agit là d'espèces pélagiques possédant, contrairement aux espèces sessiles, telles que les algues *Laminaria*, *Fucus*..., le pouvoir de se déplacer dans la masse d'eau ou d'être entraînées par de forts courants. Le milieu naturel de ces espèces ne peut en aucune façon être la cale de radoub, par le simple fait que celle-ci est l'objet de remplissages et désemplissages successifs. Nous avons constaté que la concentration du cuivre était très élevée particulièrement chez les poissons. La contamination de ceux-ci semblait être récente, et externe à l'organisme, puisque au cours de la minéralisation des organismes en vue de leur analyse nous avons pu constater que le cuivre était

accumulé sur les écailles des poissons, c'est-à-dire en position externe à l'organisme. Ce fait est à rapprocher de ceux observés au cours de l'étude géochimique montrant une adsorption quasi immédiate du cuivre par les sédiments. Les écailles des poissons possèderaient un fort pouvoir d'adsorption du cuivre, expliquant les fortes teneurs observées chez des poissons n'ayant séjourné qu'un temps très certainement bref dans la cale de radoub.

CONCLUSIONS.

Les analyses de la concentration du cuivre ont été effectuées pour divers organismes marins, de même qu'une analyse de la toxicité de ce métal. Des résultats de ces recherches, nous pouvons faire les observations suivantes :

1- Pour toutes les espèces analysées, excepté celles prélevées directement dans la forme de radoub n° 2, les concentrations de cuivre sont comprises dans la "fourchette" des valeurs considérées comme normales.

2- La proximité immédiate de la forme de radoub, jusqu'à une distance de 200 à 800 mètres de celle-ci, est une zone abiotique. Ces résultats confirment l'état de pollution de ce site (voir analyses hydro-géochimiques).

3- L'analyse au niveau des organes de coquilles Saint-Jacques montre un gradient de concentration du cuivre en fonction du site de prélèvement : baie de Douarnenez - baie de Saint-Brieuc < rade de Brest < port de commerce.

4- D'une façon générale, pour les espèces les plus caractéristiques, mollusques et surtout algues, les concentrations de cuivre, bien que normales, sont supérieures chez les organismes prélevés dans la rade, à celles mesurées pour les organismes extérieurs.

5- A l'intérieur de la rade, certains sites présentent, spécialement pour les algues, des concentrations de cuivre plus élevées que pour d'autres sites. Ceux-ci correspondent à la partie nord de la rade : Sainte-Anne-du-Pörtzic, la zone située en face du

port de commerce et de la forme de radoub, et l'anse du Moulin Blanc. Un quatrième site présentant des concentrations de cuivre dans les algues supérieures à celles observées par ailleurs est Landévennec. Ces quatre sites correspondent à des zones urbanisées. Il est toutefois possible que pour le site de Landévennec, les concentrations de cuivre observées soient liées au déversement des eaux de l'Aulne et au mixage des eaux douces avec l'eau de mer.

6- Le cuivre est un élément toxique. Son action sur les organismes marins peut être néfaste pour des concentrations à peine deux fois supérieures aux concentrations rencontrées dans des eaux de mer côtière considérées comme normales.

CONCLUSIONS GENERALES

Les études hydro-géochimiques et biologiques du cuivre dans la rade de Brest nous permettent de tirer certaines conclusions

1- La proximité immédiate de la forme de radoub (environ 500 mètres) est une zone polluée. Ceci se traduit par différents facteurs :

- Teneurs en cuivre élevées dans le sédiment (20 à 50 fois supérieures aux teneurs normales).

- Teneurs en cuivre élevées dans l'eau (de 2 à 10 fois supérieures aux teneurs normales). La fluctuation des concentrations dans l'eau est liée au rythme du désempilage de la cale de radoub.

- Absence de macrofaune (algues, crustacés, mollusques ...) dans cette zone.

2- Au-delà de cette zone, les concentrations de cuivre dans le sédiment, l'eau et le matériel biologique, sont comprises dans la fourchette des concentrations considérées comme normales dans la littérature scientifique.

3- Bien que pour le matériel biologique l'ensemble des valeurs observées pour la rade de Brest (sauf la proximité immédiate de la forme de radoub n° 2 qui est abiotique, et pour la cale de radoub elle-même) soit normal, les valeurs observées pour le nord de la rade (Sainte-Anne-du-Portzic, port de commerce, anse du Moulin Blanc) sont supérieures à celles observées par ailleurs.

4- Les analyses de sédiment dans le port de commerce montrent que les concentrations de cuivre sont sensiblement égales ou mêmes supérieures aux plus hautes valeurs considérées comme normales.

5- Les deux conclusions précédentes nous permettent de penser que si, dans l'état actuel de nos connaissances et abstraction faite de la proximité de la forme de radoub, des problèmes de pollution par le cuivre devaient se présenter, le site géographique préférentiel en serait la partie nord de la rade, et plus précisément le port de commerce et une ceinture autour de celui-ci.

6- Les analyses effectuées dans la tranche sédimentaire par l'intermédiaire des carotages effectués jusqu'à la pointe de l'Armorique montrent que la partie superficielle du sédiment, correspondant à un dépôt récent, possède des concentrations en cuivre supérieures à la partie profonde correspondant à un dépôt plus ancien. L'observation des concentrations du cuivre dans les 10 premiers centimètres superficiels montre que, la tendance de l'évolution des concentrations est à l'augmentation. Les mêmes observations sont faites pour le zinc et le plomb.

7- Le cuivre est un élément toxique. Les analyses et recherches traitant de sa toxicité nous ont permis de constater que celui-ci pouvait avoir des effets néfastes sur certains organismes à partir des concentrations dans l'eau, sensiblement égales à 0,01 ppm (10 ppb). Cette concentration est à peine 2 fois plus élevée que certaines d'entre elles, qui bien que considérées comme normales, sont rencontrées dans différents sites de la rade de Brest.

8- La présente étude constitue essentiellement un constat. Elle a permis de mettre en évidence différents problèmes qui nécessiteraient d'être résolus pour apporter une meilleure compréhension des phénomènes liés à la dispersion du cuivre et d'autres éléments tracés dans la rade de Brest. Parmi ces problèmes, ceux qui nous paraissent comme étant les plus importants pour étayer l'aspect prédictif de notre travail sont les suivants :

- Evaluation dans le temps de la fixation du cuivre au niveau de la tranche sédimentaire, en fonction des apports de cuivre dans la rade.

- Détermination des apports de cuivre et autres éléments traces dûs à la forme de radoub d'une part et aux rivières Elorn et Aulne d'autre part.

- Etude des zones de mixage des eaux, influence des apports organiques sur la précipitation et redissolution du cuivre.

- Action du cuivre sur les organismes marins.
Recherches de tests permettant d'évaluer la toxicité chronique de ce métal à doses sublétales (ce dernier programme de recherche constitue une action actuellement en cours au CNEXO).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDREASEN, A., 1929. Koll, Z.T., 48, 175.
- AUFFRET, G.A. et L. BERTHOIS, 1968. Extrait des Cahiers Océanographiques, 20.
- BERLAND, B.R. et Col., 1976. C.r. Acad. Sci. Paris, 282, 633-636.
- BERTHOIS, L., 1968. Cours de Sédimentologie Dynamique. Tome I.
- BERTHOIS, L., 1968. Analyse microcranulométrique des sédiments. Ed. C.D.V.
- BETZER, S.B. et P.P. YEVICH, 1975. Biol. Bull., 148, 16-25.
- BOJANOWSKI, R., 1973. Oceanologia, 2, 81-152.
- BOUGAULT, H., 1970. Thèse de Docteur Ingénieur, Paris.
- BOUGIS, P., 1967. Helgolander Wiss. Meeresunters, 15, 59-68.
- BOYDEN, C.R. et M.G. ROMERIL, 1974. Mar. Pollut. Bull., 5, 74-78.
- BROWN, B. et M. AHSANULLAN, 1971. Mar. Pollut. Bull., 2, 182-187.
- BRYAN, G.W., 1971. Proc. Roy. Soc. London B., 177, 389-410.
- BRYAN, G.W. et L.G. HUMMERSTONE, 1971. J. mar. Biol. Ass. U.K., 51, 845-863.
- CALABRESE, A. et Col., 1973. Mar. Biol., 18, 162-166.
- COLLINS, B.I., 1973. Geoch. Cosmoch. Acta, 37, 69-75.
- CONNOR, P.M., 1972, Mar. Pollut. Bull., 3, 36-38.
- CROQUETTE, J., 1976. Réparation navale. Rapport CNEXO.
- D'AGOSTINO, A. et C. FINNEY, 1974. Pollution and Physiology of Marine Organisms. Academic Press.
- DRIFMEYER, J.E., 1974. J. Wash. Acad. Sci., 64, 292-294.
- DURGAPRASADA, R. et R. POORNACHANDRA, 1973. Mar. Geol., 15, 43-48.
- ERICKSON, S.J. et Col., 1970. J. Wat. Pollut. Cont. Fed., 42, 270-278.
- ESTABLIER, R., 1969. Invest. Pesq., 33, 335-343.
- EUSTACE, I.J., 1974. Aust. J. mar. Freshwat. Res., 25, 205-220.
- FERGUSON, J. et B. BUDELA, 1974. Chem. Geol., 13, 163-186.

- FOSTER, P. et D. HUNT, 1975. Mar. Geol., 18, 13-21.
- FOWLER, S.W. et B. OREGIONI, 1976. Mar. Pollut. Bull., 7, 26-29.
- FRAZIER, J.M., 1975. Chesapeake Sc., 16, 162-171.
- FUGE, R. et K.H. JAMES, 1973. Mar. Chem., 1, 281-293.
- FUGE, R. et K.H. JAMES, 1974. Mar. Pollut. Bull., 5, 9-12.
- GALLOWAY, J.N., 1972. Mar. Pollut. Bull., 3, 78-79.
- GREGOR, C.D., 1972. Envir. Sci. Techn., 6, 278-279.
- GREIG, R.A. et Col., 1975. Mar. Pollut. Bull., 6, 72-73.
- De GROOT, A.J., 1971. North Sea Science, M.I.T. Press.
- De GROOT, A.J. et col., 1971. Geol. Mijnb., 50, 393-398.
- HALCROW, W. et Col., 1973. J. mar. Biol. Ass. U.K., 53, 721-739.
- HELZ, G.R., 1976. Geochem. Cosmochem. Acta, 40, 573-580.
- HOROWITZ, A., 1974. Mar. Geol., 17, 103-122.
- HUECK, H.J. et D.M. ADEMA, 1968. Helgolander Wiss. Meeresunters, 17, 188-199.
- HUGGETT, R.J. et Col., 1973. Nat. Res., 7, 451-460.
- IKUTA, K., 1968. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 34, 117-122.
- JONES, G.B. et H.S. MATHARU, 1974. Lundy Field Soc., June 1974, 36-39.
- JONES, A.S., 1972. Mar. Geol., 12, 313-333.
- JONES, A.S., 1973. Mar. Geol., 14, 1-9.
- KARBE, L., 1972. Mar. Biol., 12, 316-328.
- KIM, C.Y. et J.H. WON, 1974. Bull. Korean Fish Soc., 7, 169-178.
- LEYLAND et Col., 1972. Trace metals and metal organic interactions in natural waters. Ann. Arbor. Sci. Publishers.
- Mac INNES, J.R. et F.P. THURNBERG, 1973. Mar. Pollut. Bull., 4, 185-186.
- Mac KAY, D.W. et Col., 1972. Mar. Pollut. Bull., 3, 7-10.
- Mac KAY, N.J. et Col., 1975. Aust. J. mar. Freshwat. Res., 26, 31-44.
- MANDELLI, E.F., 1969. Texas Univ. Mar. Sci. Inst., 14, 47-57.
- MARTIN, J.L., 1974. Mar. Biol., 28, 245-251.
- MARTIN, J.L. et J.L. CHARLOU, 1976. Rapport CHEXO.

- Mac KIM, J.M. et D.A. BENOIT, 1974. J. Fish. Res. Board Can., 31, 449-452.
- Mac LUSKY, D.S. et C.N. PHILLIPS, 1975. Estuar. Coast. Mar. Sci., 3, 103-108.
- MOUNT, D.I., 1968. Wat. Res., 2, 215-223.
- MULLER, G. et FORNSNTER, 1974. Environm. Geol., 1, 33-39.
- NELSON et Col., 1975. Mar. Geol., 18, 809-816.
- NIELSEN, S.A. et A. NATHAN, 1975. New Zealand J. mar. Freshwat. Res 9, 467-481.
- NISSENBAUM, A. et I.R. KAPLAN, 1972. Limnol. Oceanogr., 17, 570-582
- ODIER, M. et V. PLICHON, 1971. Anal. Chim. Acta, 55, 209-220.
- PASCUAL, E. et R. ESTABLIER, 1974. Inv. Pesq., 38, 387-395.
- PYEFINCH, K.A. et J.C. MOTT, 1948. J. exp. Biol., 25, 276-298.
- RASHID, M.A. et L.H. KING, 1970. Geochem. Cosmochem. Acta, 34, 193-201.
- RAYMONT, J. et J. SHIELDS, 1963. Int. J. Air Wat. Poll., 7, 435-443.
- REINSON, G.E., 1975. Mar. Geol., 19, 297-314.
- REISH, D.J. et Col., 1974. Mar. Pollut. Bull., 5, 125-126.
- RENZOZI, A. et Col., 1973. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 31, 17-45.
- RIEMER, D.M. et S.J. TOTH, 1970. J. Am. Wat. Wks Ass. (AWWA).
- RILEY, J.P. et D. TAYLOR, 1968. Anal. Chim. Acta, 40, 479-485.
- ROBIN, M. et F. OTTMAN, 1976. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 22, 37-44.
- SAENKO et Col., 1976. Mar. Biol., 34, 169-176.
- SCHNITZER, M., 1971. Organic compounds in aquatic environment, 297-315.
- SCHNITZER, M., 1972. Proc. Int. Meet., "Humic Substances", Nieuwersenis, 293-310.
- SCHNITZER, M. et J.G. DESJARDINS, 1969. Can. J. Soil Sci., 49, 151-158.
- SEGAR, D.A. et Col., 1971. J. mar. Biol. Ass. U.K., 51, 131-136.
- SPRAGUE, I.B. et Col., 1965. Int. J. Air Wat. Poll., 9, 531-543.
- SHUSTER, C.N. et B.H. PRINGLE, 1969. Proc. Natn. Shellfish Ass., 59, 91-103.

TERRILL, N.W., 1973. Master in Sciences Thesis, Bristol University.

THROWER, S.J. et I.J. EUSTACE, 1973a. Food Tech. Austral., 545-553.

THROWER, S.J. et I.J. EUSTACE, 1973b. Austral. Fish., October 1973, 7-10.

VINOGRADOV, A.P., 1953. The elementary composition of marine organisms. Yale University Press.

WON, J.H., 1973. Bull. Korean Fish. Soc., 6, 1-19.

WOOD, J.M., 1973. Rev. Intern. Oceanogr. Med., 31, 7-16.

ZITKO, P. et Col., 1973. Bull. Environ. Contamin. Toxicol., 10, 265-271.

ANNEXE

Tableaux et spectres représentant les évolutions des concentrations métalliques dans le sédiment en fonction de la profondeur des carottes.

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		cu	pb	zn	cd	Mn	Cr
C₁							
0 - 1	76	113	180	410	<1	275	37
3 - 5	89	76	113	315	"	225	29
7 - 9	73	38	93	170	"	263	32
11 - 13	94	38	103	165	"	337	34
15 - 17	86	38	103	190	"	328	34
20 - 22	90	43	100	170	"	295	32
28 - 30	75	28	75	140	"	193	28
36 - 38	59	27	68	125	"	225	30
58 - 60	75	14	40	85	"	140	30
85 - 87	71	18	35	80	"	165	35
C₂							
0 - 1	80	60	85	210	1	175	30
3 - 5	71	34	85	200	<1	183	28
7 - 9	72	35	80	190	1	170	29
15 - 17	77	35	30	180	1,2	168	30
28 - 30	69	44	100	195	1	175	29
48 - 50	31	18	45	95	1,6	135	30
78 - 80	34	12	35	80	<1	128	24
108 - 110	59	12	28	75	<1	188	22
C₃							
0 - 1	50	66	88	250	<1	170	34
3 - 5	62	65	85	210	<1	160	30
7 - 9	72	55	80	150	<1	163	29
15 - 17	48	23	63	110	1	163	29
38 - 40	41	11	35	75	<1	113	24

CAROTTES C₄, C₇, C₈, C₁₀

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 µ	Concentrations en ppm						
		Cu	Pb	Zn	cd	Mn	Cr	
C ₄	0 - 1	62	38	75	190	<1	158	29
	3 - 5	71	31	73	154	1,2	150	29
	7 - 9	66	22	50	112	1,6	140	29
	15 - 17	58	12	30	70	<1	135	22
	28 - 30	64	10	28	64	<1	95	18
C ₇	0 - 1	16	36	68	160	1,2	98	28
	7 - 9	15	18	50	122	1,8	78	24
	15 - 17	19	14	43	95	4,3	138	30
	38 - 40	32	14	40	82	4,3	140	29
	68 - 70	35	11	35	75	1,6	113	25
C ₈	0 - 1	51	30	63	151	<1	150	28
	3 - 5	38	29	63	150	1	115	24
	7 - 9	45	22	50	128	<1	120	24
	20 - 22	16	16	38	72	<1	125	25
C ₁₀	0 - 1	10	29	76	160	2,6	125	50
	3 - 5	14	18	60	125	1,2	113	29
	7 - 9	31	14	45	85	1,6	145	32
	28 - 30	27	14	45	80	1,6	48	24
	65 - 66	30	12	38	51	1	163	30

CAROTTES C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm						
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr	
<u>C₁₁</u>	0 - 1	29	27	65	143	<1	120	22
	3 - 5	25	18	40	112	"	115	20
	7 - 9	23	11	25	62	"	100	18
	20 - 22	25	37	102	165	"	150	24
	48 - 50	32	15	35	77	"	113	24
<u>C₁₂</u>	0 - 1	10	24	85	140	2,4	125	28
	3 - 5	11	13	45	92	<1	65	18
	7 - 9	18	11	35	84	1	138	28
	22 - 24	47	11	35	82	<1	140	28
	48 - 50	55	13	35	78	1,2	135	29
<u>C₁₃</u>	0 - 1	22	25	80	115	<1	150	22
	3 - 5	30	22	75	138	"	158	28
	7 - 9	47	18	47	103	"	165	28
	18 - 20	37	13	35	84	"	145	29
	38 - 40	16	28	82	108	"	125	25
<u>C₁₄</u>	0 - 1	23	30	85	185	<1	148	29
	3 - 4	22	50	183	175	"	180	32
	5 - 6	50	23	97	145	"	128	28
	34 - 35	23	15	35	81	2,4	143	30
	59 - 60	24	14	37	75	2,2	155	32

CAROTTES C₁₅, C₁₇, C₁₈

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₁₅</u>							
0 - 1	23	31	100	110	<1	140	30
3 - 4	21	34	95	115	<1	135	25
6 - 7	42	11	30	45	1	135	28
11 - 12	31	17	55	52	<1	140	28
49 - 50	55	11	32	43	1,6	130	28
<u>C₁₇</u>							
surface	64	43	80	182	<1	158	29
0,5 - 1	77	55	83	144	<1	155	28
4 - 4,5	76	50	83	140	1	143	28
14 - 15	82	40	88	137	<1	160	53
20 - 21	79	21	48	72	1,2	153	31
40 - 41	48	16	43	63	1,6	135	28
81 - 82	72	11	25	45	<1	135	21
<u>C₁₈</u>							
surface	49	41	68	170	<1	145	25
0,5 - 1	55	34	63	125	<1	115	28
5 - 6	64	20	50	75	<1	120	30
13 - 14	59	18	45	68	<1	115	30
25 - 26	51	14	28	66	1,6	110	28
46 - 47	51	11	30	54	<1	133	28
74 - 75	73	11	35	52	1,6	113	30

CAROTTES C₁₉, C₂₀, C₂₁

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63µ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₁₉</u> surface	15	27	69	145	<1	125	22
0,5 - 1	24	24	63	123	1,2	110	20
5 - 6	26	15	50	50	1,2	120	30
16 - 17	33	20	53	65	2,6	138	28
33 - 34	46	9	30	40	1,8	113	28
45 - 46	60	10	35	45	2,1	125	28
72 - 73	66	13	35	52	1,6	123	25
<u>C₂₀</u> surface	15	26	75	138	<1	138	20
0,5 - 1	21	30	95	152	"	135	24
4 - 5	22	18	58	84	"	140	25
10 - 11	25	16	44	76	"	130	28
24 - 25	25	16	38	71	1,2	165	28
35 - 36	28	13	38	65	1,2	163	30
54 - 55	71	13	35	54	<1	140	29
<u>C₂₁</u> surface	12	35	98	125	<1	140	25
1 - 2	56	53	135	164	"	158	15
4 - 5	38	40	130	146	"	135	28
14 - 15	42	23	38	85	"	158	29
29 - 30	40	19	38	74	"	175	30
55 - 56	33	19	38	74	1,8	158	28

CAROTTES C₂₂, C₂₃, C₂₄

C₂₂

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	28	33	85	115	<1	150	30
0,5 - 1	70	45	100	128	"	158	35
4 - 5	27	45	123	132	"	155	30
7 - 8	43	45	123	128	"	200	24
9 - 10	25	26	68	69	"	145	24
37 - 38	32	16	35	54	1	155	30
70 - 72	35	13	35	52	<1	150	29

C₂₃

surface	15	42	90	135	<1	153	30
0,5 - 1	24	50	100	144	"	155	30
6 - 7	68	65	135	172	"	158	25
12 - 13	41	60	150	170	"	155	30
15 - 17	16	37	90	112	"	145	28
55 - 56	37	12	36	64	"	133	28

C₂₄

surface	55	38	73	265	<1	125	28
1 - 1,5	>95	49	93	280	"	158	34
5 - 6	"	53	100	290	"	153	24
14 - 15	"	47	88	250	1	153	52
20 - 21	"	38	80	240	"	150	28
40 - 41	"	58	103	280	<1	118	22
68 - 70	"	67	123	286	"	140	29
107 - 109	"	30	123	190	"	155	30

CAROTTES C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈

C₂₅

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	58	36	80	225	1	184	28
0,5 - 1	>95	38	123	220	<1	170	30
5 - 6	"	69	123	260	"	145	29
23 - 24	"	63	113	310	"	145	28
40 - 41	"	62	123	280	"	168	33
80 - 81	"	74	145	250	"	145	31
surface	25	37	80	230	<1	140	28
0,5 - 1	36	50	85	270	"	143	30
5 - 6	51	63	155	275	"	173	28
8 - 9	40	25	80	180	"	143	27
19 - 20	28	15	35	115	"	150	28
27 - 28	29	15	30	106	"	150	28
surface	29	38	85	245	<1	145	25
0,5 - 1	22	25	25	112	"	110	25
11 - 12	20	12	20	84	"	100	25
31 - 32	66	10	20	76	"	90	20
53 - 54	39	26	75	124	"	115	22
58 - 59	45	44	85	266	"	135	30
surface	22	42	80	278	<1	155	34
0,5 - 1	33	46	75	254	"	150	30
6 - 7	31	49	105	380	"	145	61
13 - 14	39	31	110	295	"	150	27
26 - 27	14	10	20	95	"	43	11

C₂₆

C₂₇

C₂₈

CAROTTES C₂₉, C₃₀

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₂₉</u> surface	-	60	103	380	-	150	-
0,5 - 1	37	45	100	312	<1	153	34
3 - 4	39	43	90	295	"	155	30
4 - 5	89	13	30	117	"	122	23
9 - 10	69	11	25	98	"	113	23
29 - 30	64	10	25	84	"	100	21
49 - 50	70	10	25	84	"	120	26
69 - 70	75	12	25	88	"	125	25
89 - 90	39	11	25	75	"	118	23
110 - 112	62	16	25	64	"	125	26
<u>C₃₀</u> surface	-	35	60	110	<1	125	29
0,5 - 1	11	93	75	180	"	138	34
3 - 4	18	47	50	130	1,2	133	25
7 - 8	19	55	40	115	<1	123	25
10 - 11	17	22	50	90	<1	110	25
19 - 20	18	19	50	85	3,2	145	34
39 - 40	25	10	37	78	<1	118	30
58 - 60	36	10	35	75	2,2	131	34

CAROTTES C₃₁, C₃₂

C₃₁

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 µ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
surface	-	87	100	270	<1	190	35
0,5 - 1	88	50	90	260	2,1	280	36
3 - 4	75	55	60	224	<1	159	25
9 - 10	89	71	105	286	2,2	182	29
19 - 20	89	85	85	264	<1	155	25
39 - 40	93	30	75	144	"	171	29
75 - 76	95	95	50	82	"	181	29
78 - 79	55	55	30	68	"	146	25
108 - 110	47	47	27	64	"	126	25
129 - 130	88	88	50	64	"	168	30
<hr/>							
<u>C₃₂</u>							
surface	-	55	75	180	<1	180	25
0,5 - 1	39	54	75	180	"	172	27
2 - 3	19	19	60	124	1	150	25
5 - 6	11	11	42	75	3,2	142	28
6 - 7	38	14	30	72	1,7	142	25
15 - 16	27	11	30	75	<1	65	12
30 - 32	27	10	30	70	<1	131	25
48 - 50	27	12	57	72	4	142	27

CAROTTES C₃₃, C₃₄, C₃₅

Profondeur (cm)	% Fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₃₃</u>							
surface	-	72	95	220	<1	170	29
0,5 - 1	88	63	90	202	"	164	27
4 - 5	85	55	85	184	"	155	27
9 - 10	93	35	92	110	"	171	25
19 - 20	93	41	82	123	"	188	28
24 - 25	96	54	95	148	"	198	26
29 - 30	91	19	45	83	"	159	26
44 - 45	80	16	42	78	"	159	26
65 - 66	92	14	32	71	"	159	29
<u>C₃₄</u>							
surface	-	225	140	1470	<1	460	49
0,5 - 1	87	65	70	625	"	312	42
4 - 5	83	63	87	438	"	367	33
8 - 9	81	58	100	375	"	500	30
9 - 10	75	50	100	180	"	505	49
16 - 17	88	26	55	114	"	445	15
22 - 24	97	33	93	177	"	487	18
25 - 26	92	43	122	184	"	675	35
49 - 50	38	34	55	105	"	168	25
<u>C₃₅</u>							
surface	-	52	85	280	<1	430	57
0,5 - 1	23	50	63	268	"	515	36
7 - 8	32	44	112	207	"	512	42
11 - 12	42	15	30	98	"	230	28
30 - 31	82	11	32	85	"	215	27
40 - 41	36	9	30	68	"	111	22
44 - 45	82	27	45	96	"	250	50

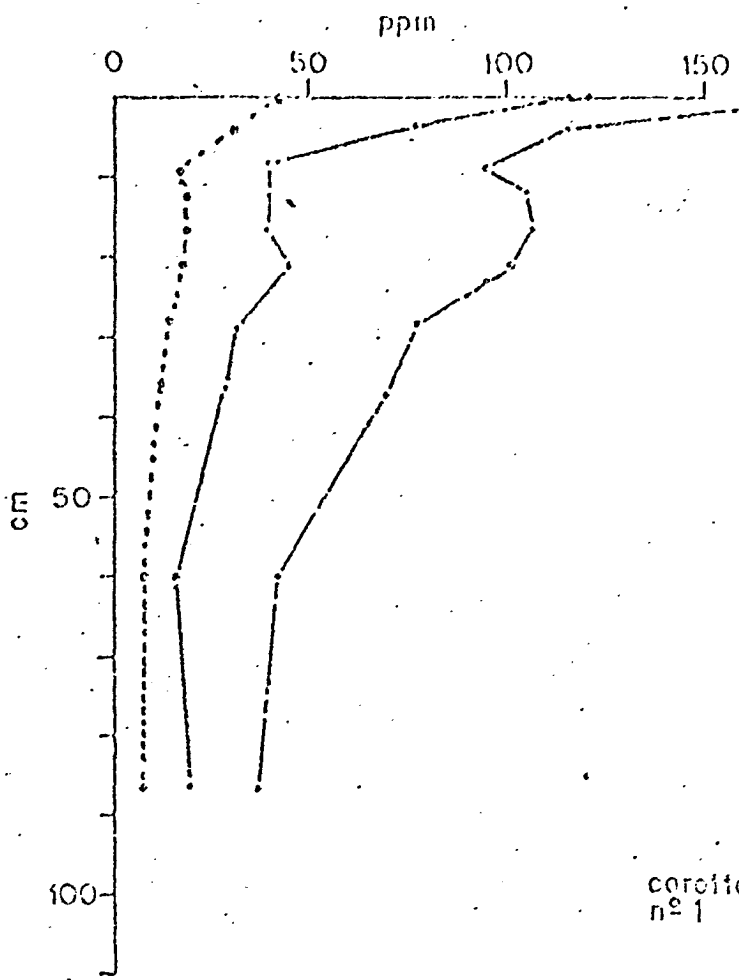
CAROTTES C₃₆, C₃₇, C₃₈

Profondeur (cm)	% fraction fine < 63 µ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
<u>C₃₆</u>							
surface	-	36	75	160	<1	205	32
0,5 - 1	84	50	105	210	"	205	29
9 - 10	89	30	70	145	"	194	22
19 - 20	85	46	82	186	"	163	25
38 - 39	92	23	72	118	"	163	30
52 - 53	84	43	152	162	"	218	25
<u>C₃₇</u>							
surface	-	72	125	240	<1	175	52
0,5 - 1	92	60	95	232	1	185	34
8 - 9	79	76	137	245	<1	164	31
24 - 25	66	66	167	228	"	168	32
39 - 40	64	55	167	212	"	168	32
41 - 43	74	13	37	88	"	155	28
52 - 53	73	49	127	206	"	164	30
69 - 70	77	20	35	95	"	135	24
<u>C₃₈</u>							
surface	-	57	105	200	<1	150	25
0,5 - 1	55	57	100	195	"	155	30
7 - 8	41	57	157	270	"	163	30
19 - 20	35	47	130	192	"	168	30
31 - 32	47	13	45	85	"	146	26
49 - 51	82	12	27	72	"	145	27

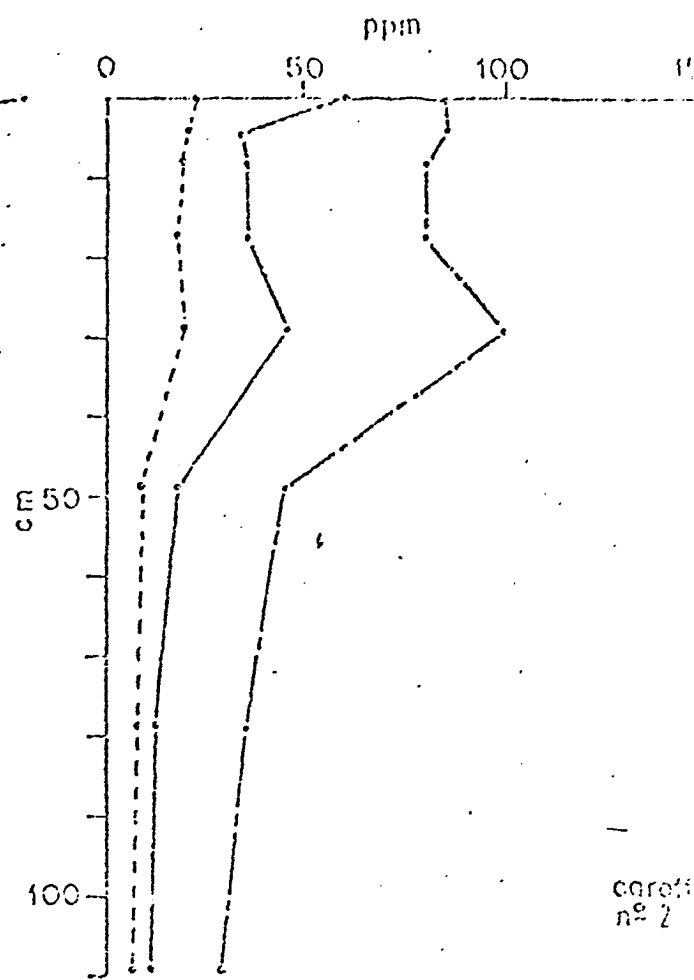
Sédiments superficiels prélevés au cône Berthois

Echantillons	% fraction fine < 63 μ	Concentrations en ppm					
		Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Cr
S ₁	-	900	183	800	<1	270	42
S ₂	-	985	213	775	1,6	230	44
S ₃	-	1125	213	775	1	215	44
S ₄	-	270	215	800	1,8	245	30
S ₅	-	250	210	925	1	230	39
S ₆	-	260	128	750	1,2	150	34
S ₇	-	141	100	290	<1	280	35
S ₈	-	131	103	300	"	200	34
S ₉	-	138	103	280	"	223	39
S ₁₀	-	65	80	170	"	218	30
S ₁₁	-	58	88	270	"	300	34
S ₁₂	-	53	103	270	2,4	138	25
S ₁₃	-	30	88	210	1,2	133	32
S ₁₄	-	38	78	210	<1	138	25
S ₁₅	49	32	63	420	"	150	28
S ₁₆	56	23	53	230	"	128	29
S ₁₇	37	29	89	95	"	155	29
S ₁₈	-	25	75	65	"	128	30
S ₁₉	-	17	45	171	1,5	150	28
S ₂₀	-	17	45	106	2,5	144	25
S ₂₁	-	19	92	115	2,2	162	32
S ₂₂	71	115	155	420	<1	190	34
S ₂₅	-	31	64	112	<1	144	25
S ₂₄	-	70	100	290	<1	128	29

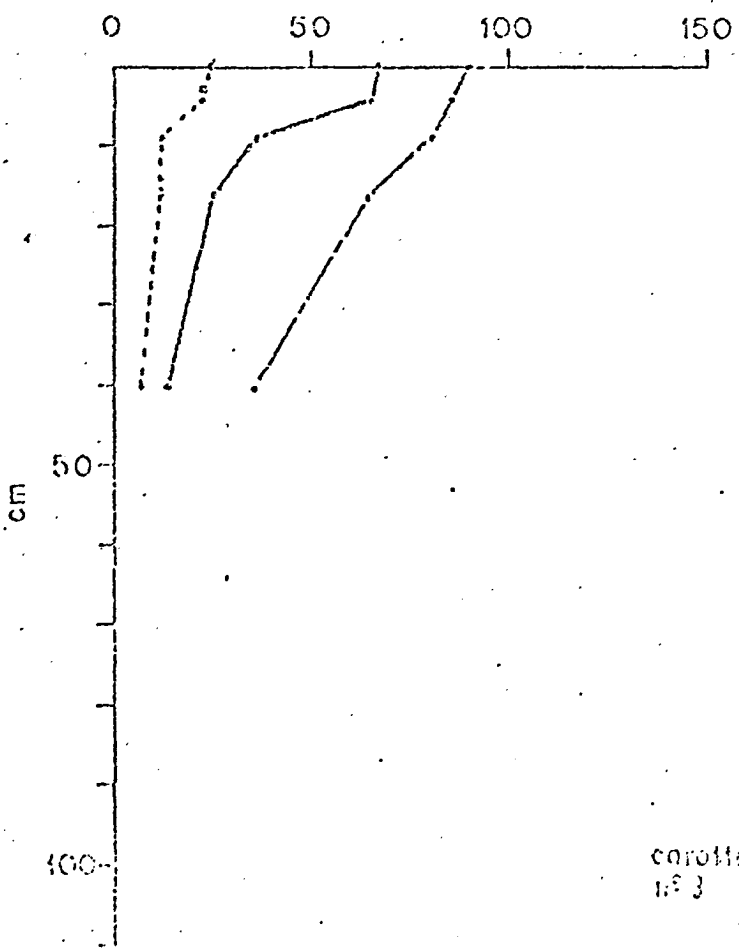
N.B. Les points S₂₀ (Pointe de Rostivice) et S₂₁ (Anse de Daoulas) ne sont pas représentés sur les cartes.



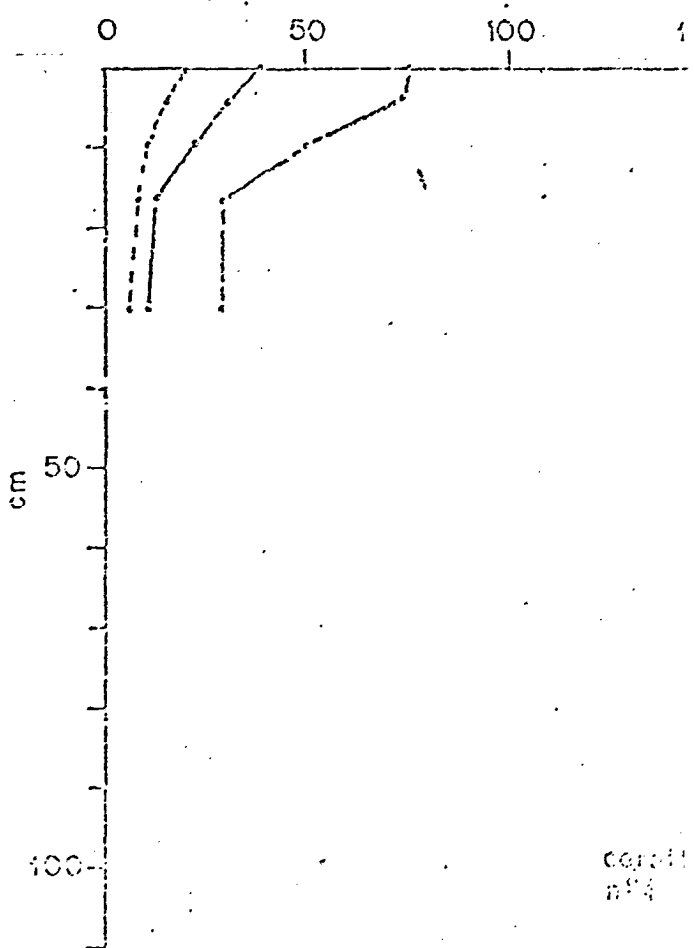
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

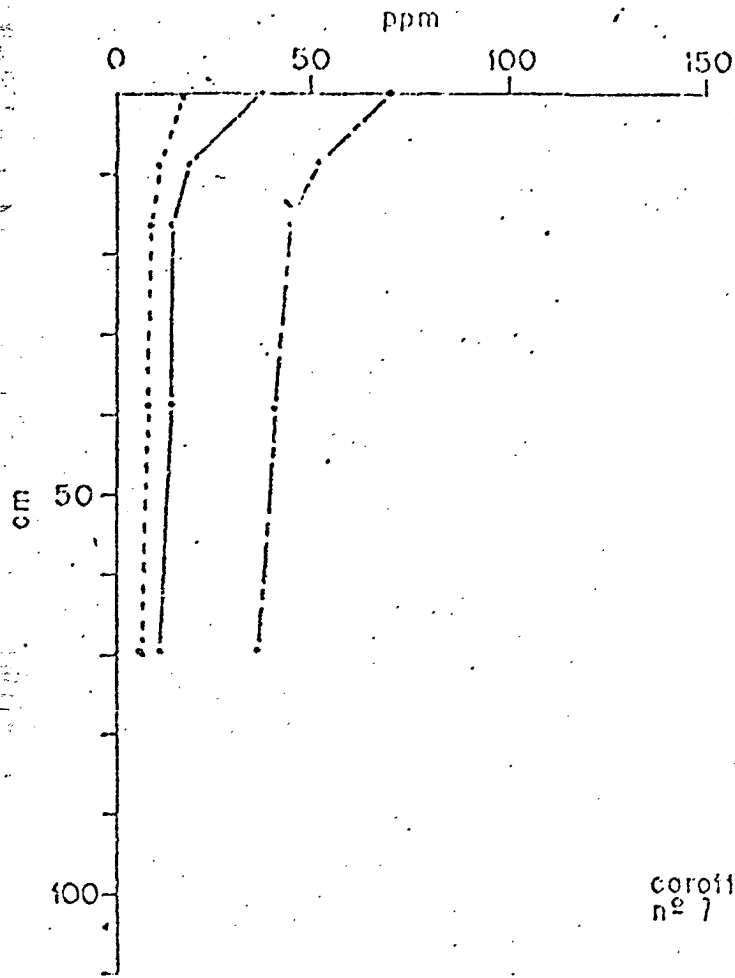


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

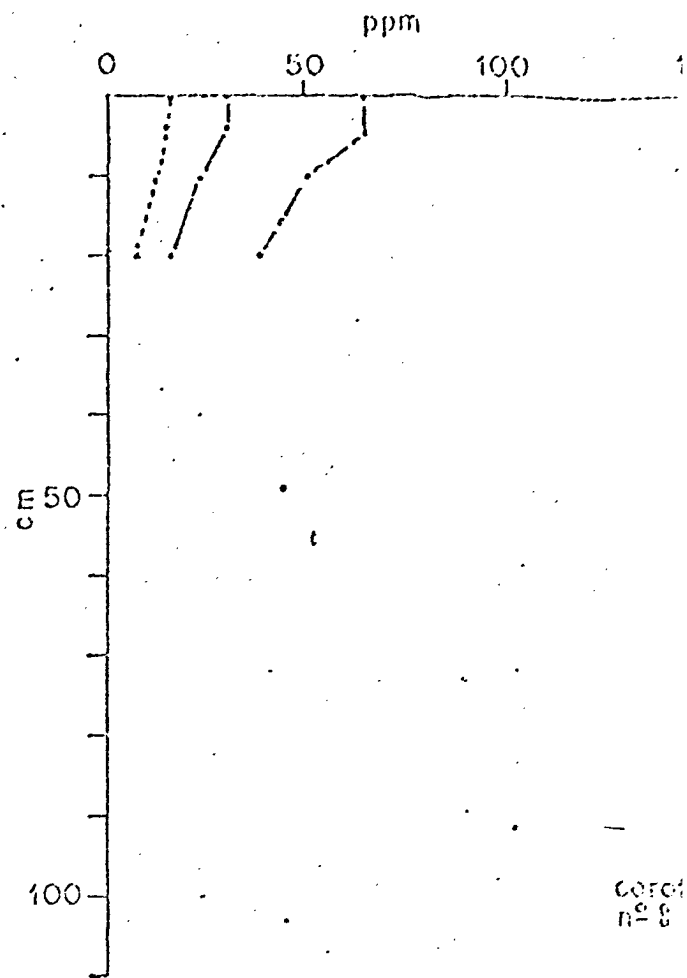


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

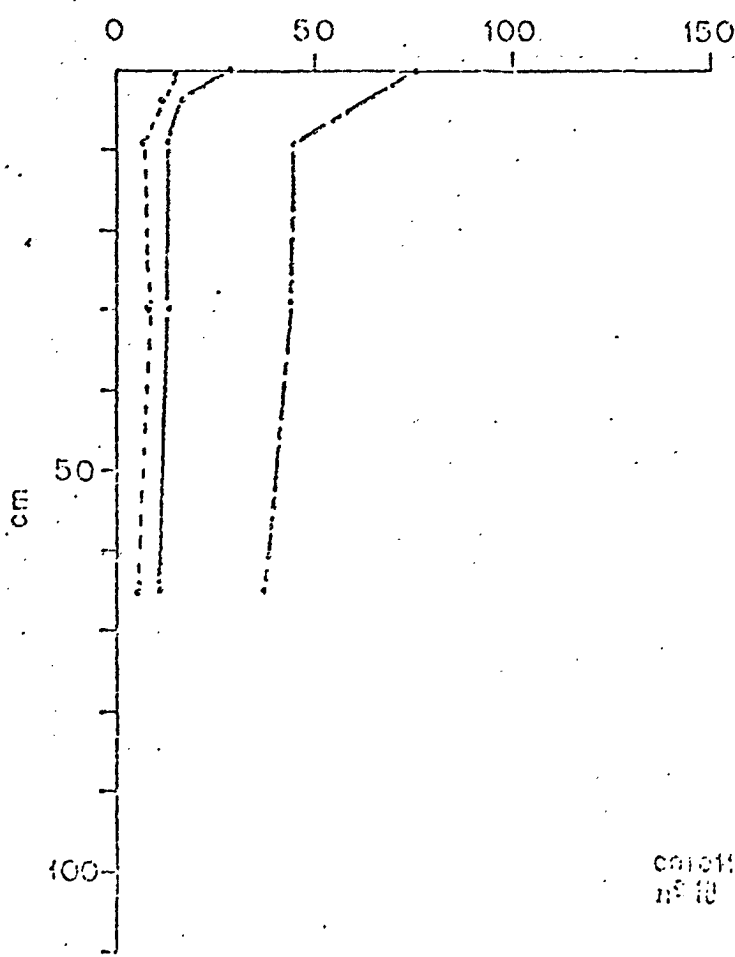
Cu
Pb
Zn



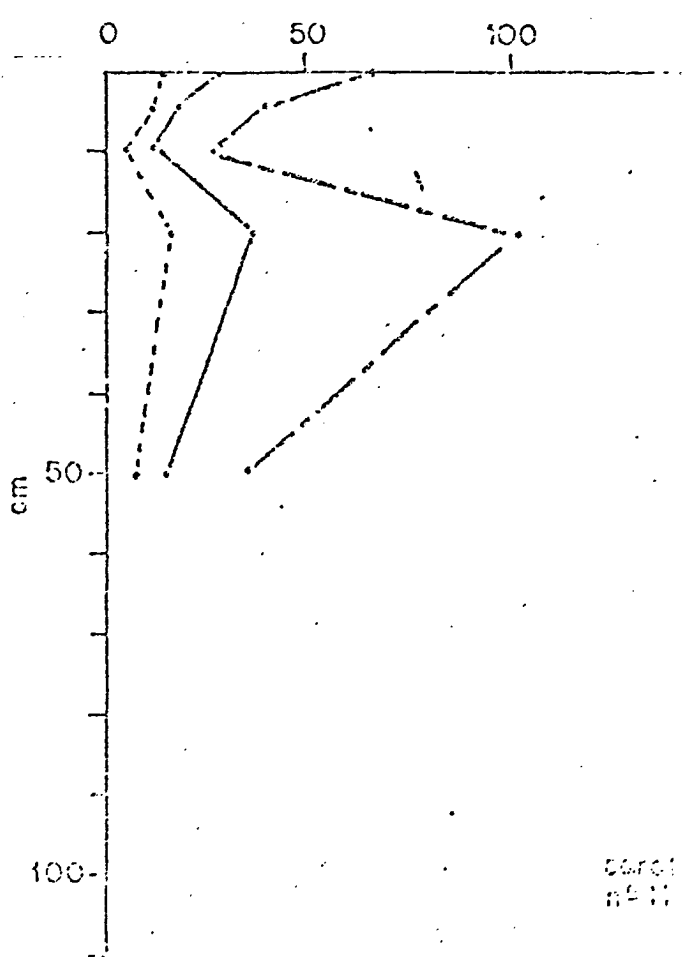
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 20



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

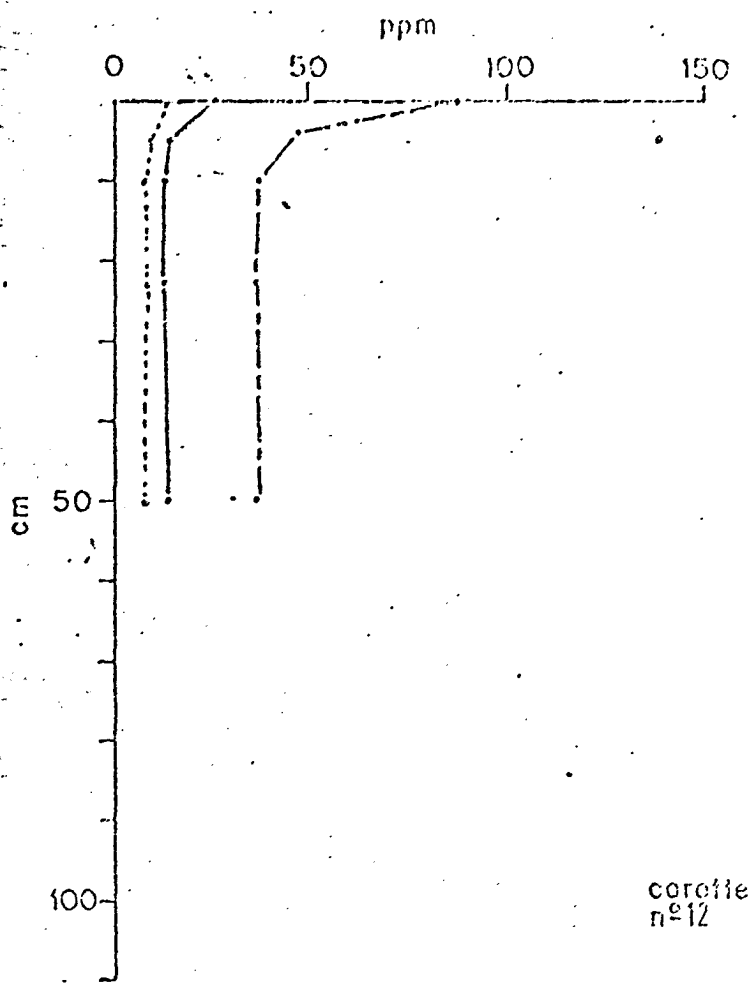


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

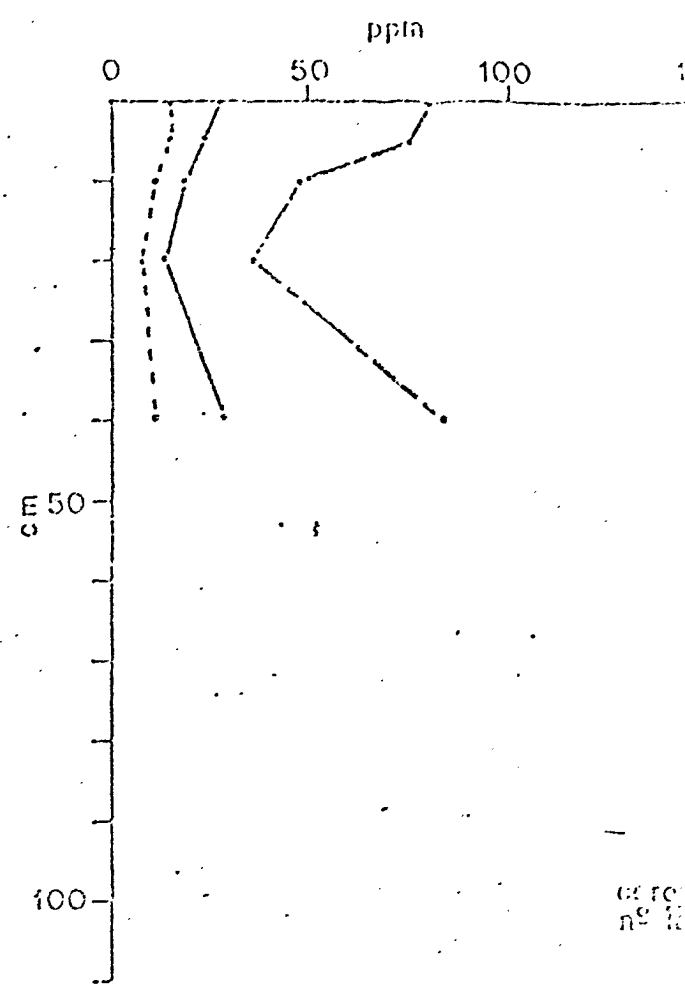


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

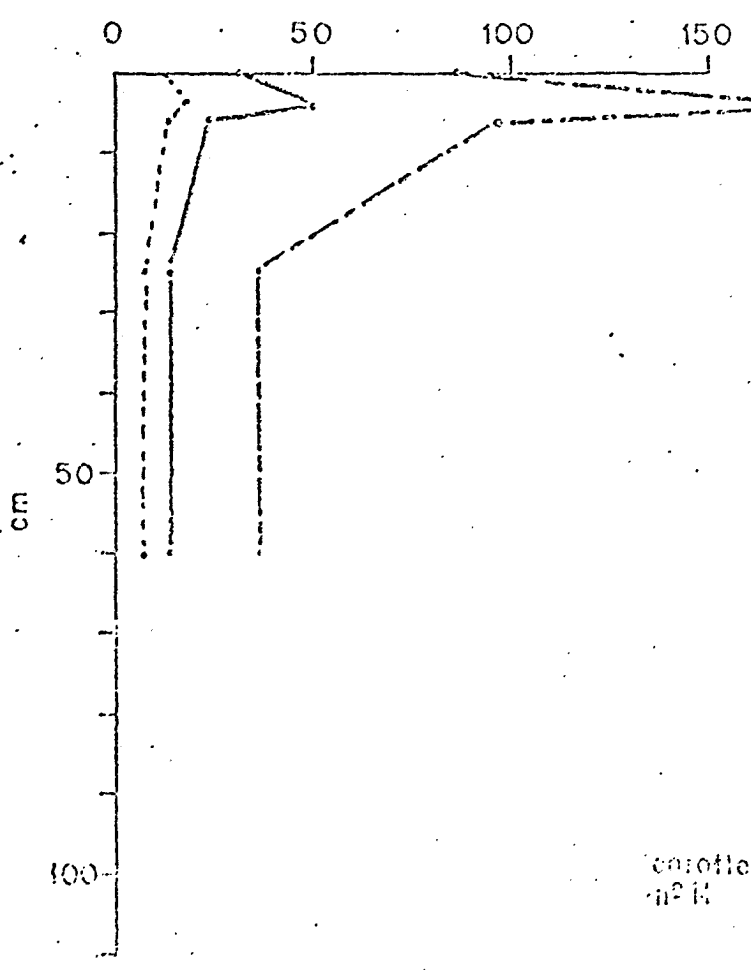
Cu ———
Pb - - - -
Zn ·····



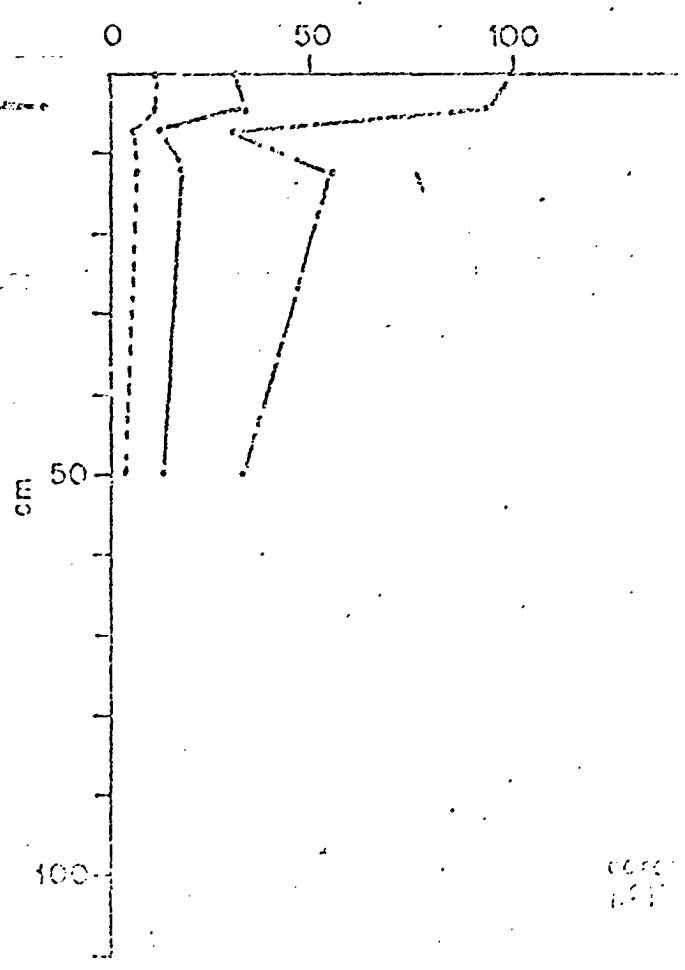
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

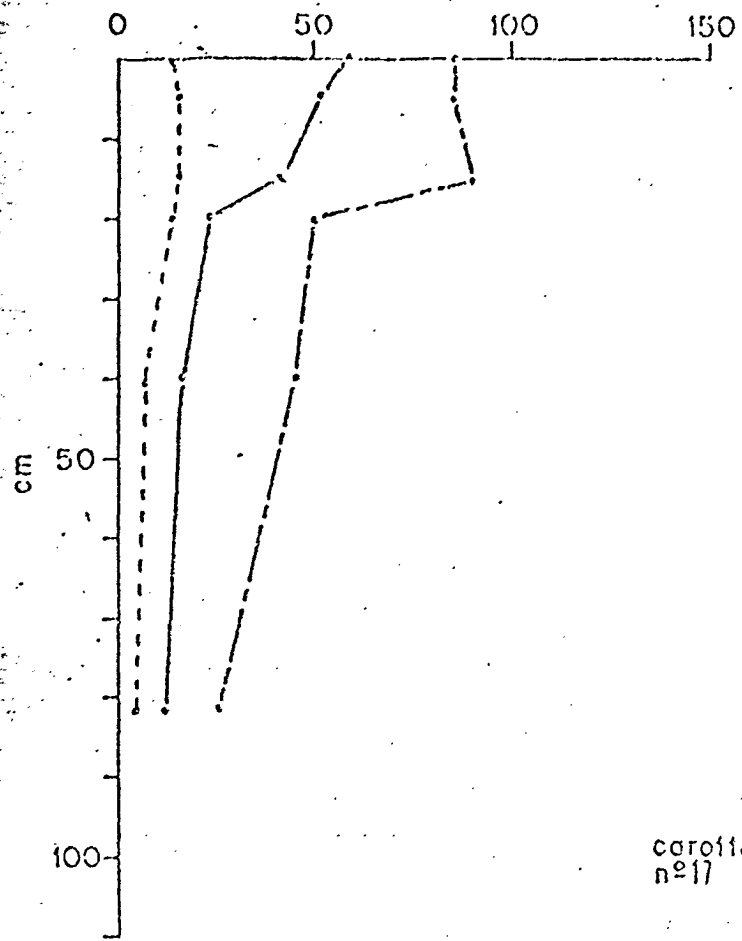


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

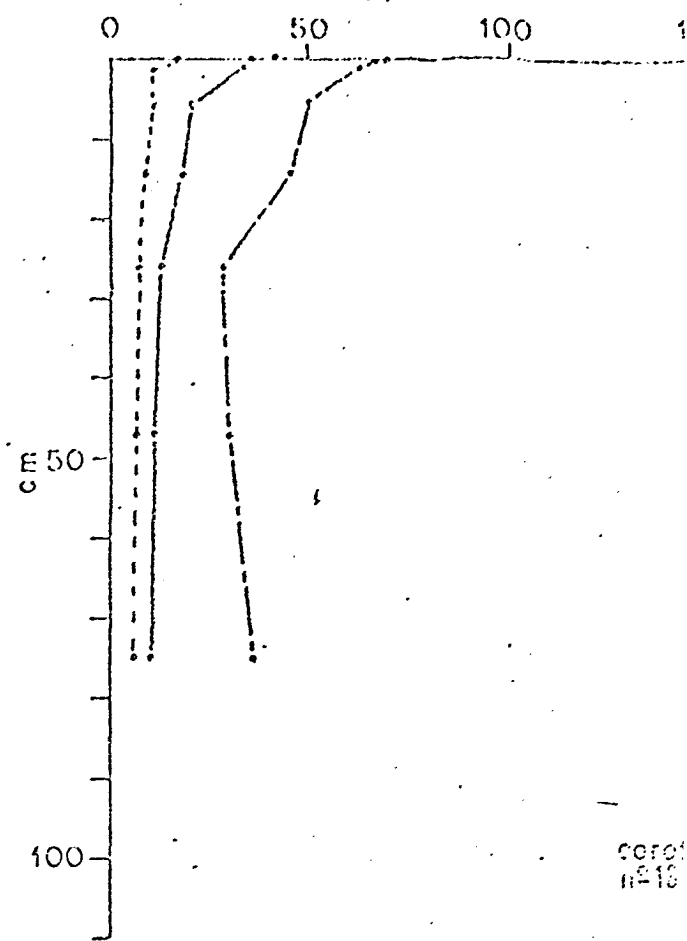


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

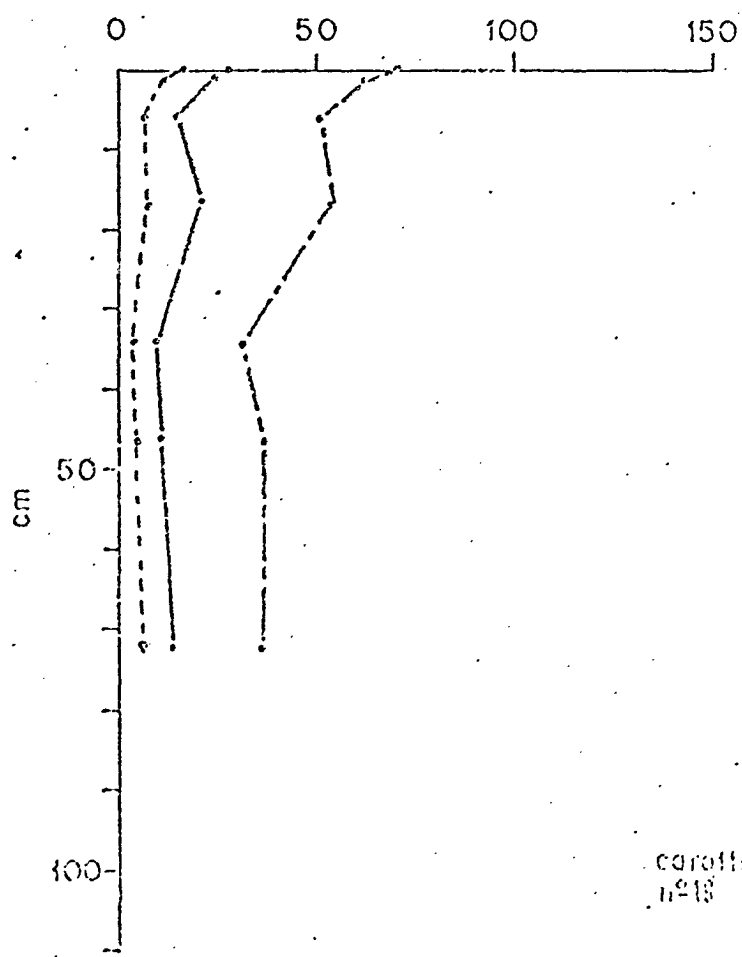
Cu
Pb
Zn



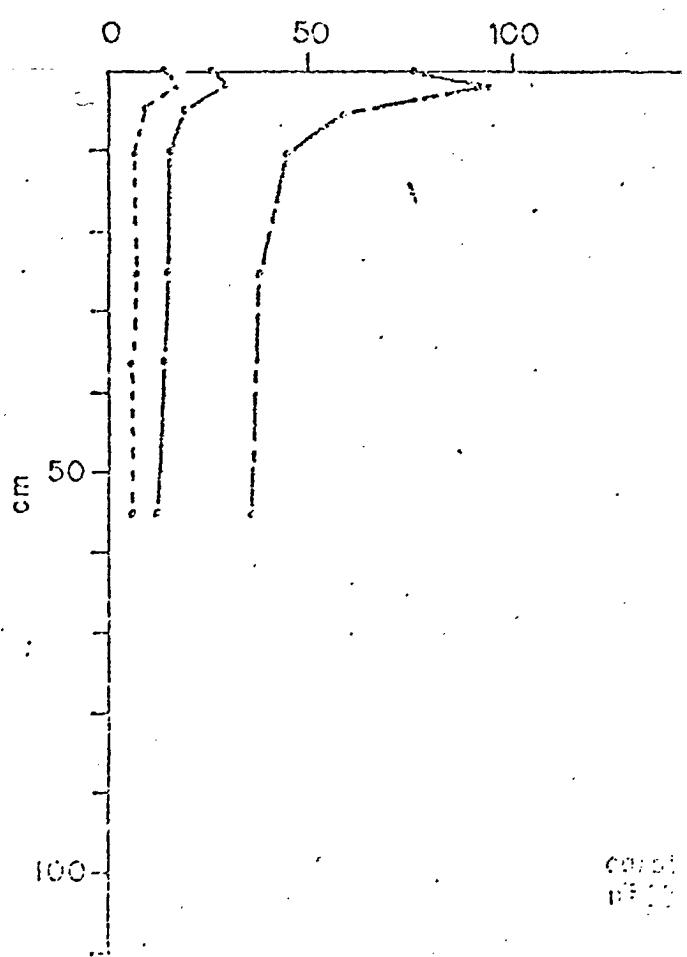
pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

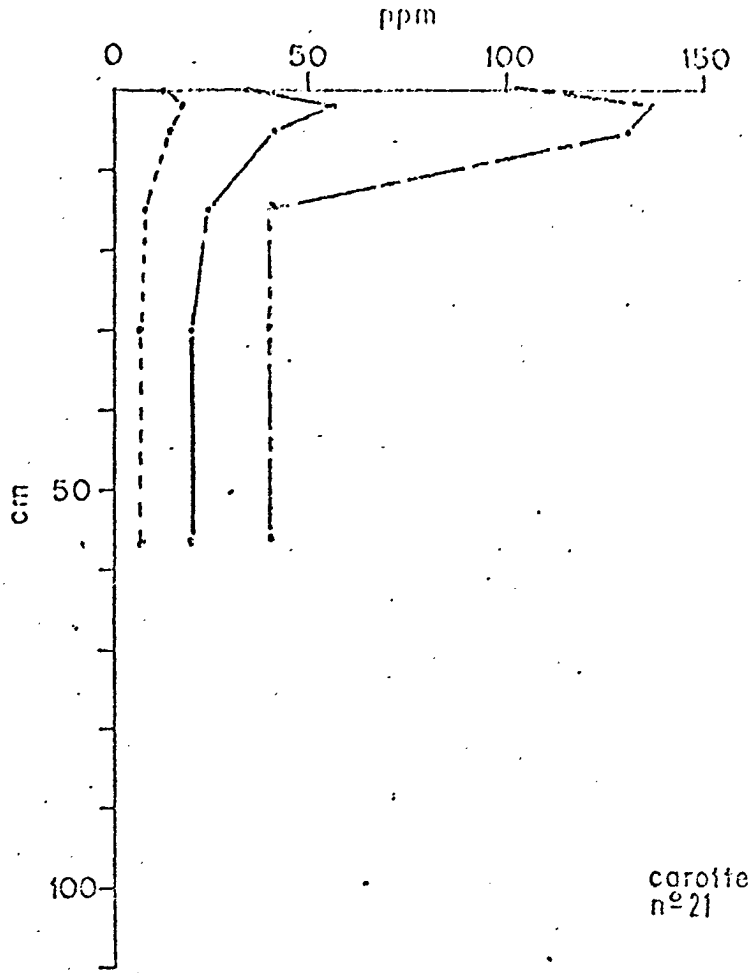


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

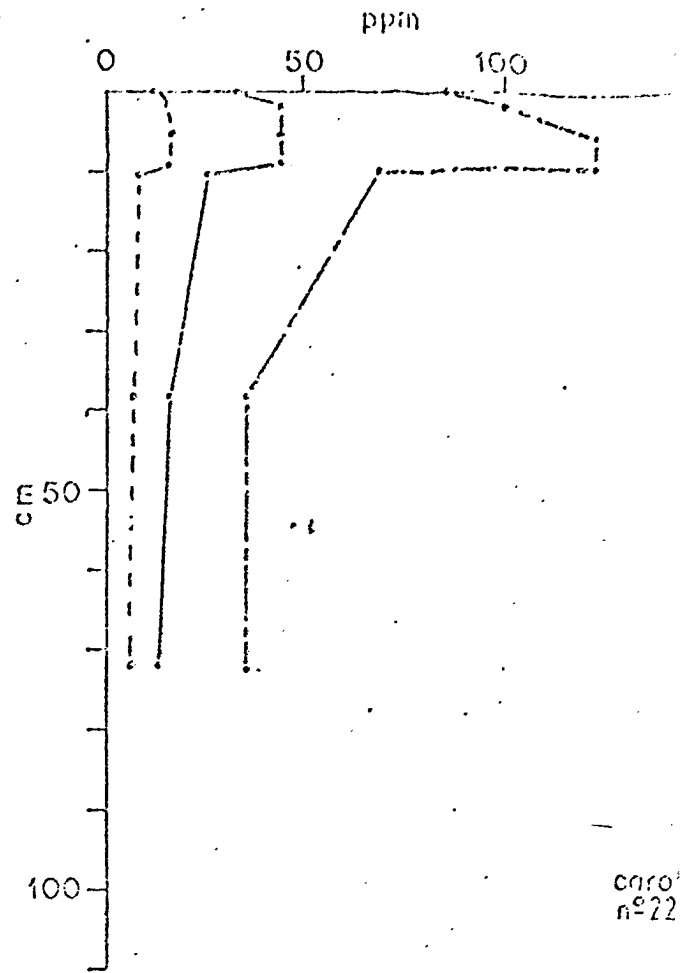


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

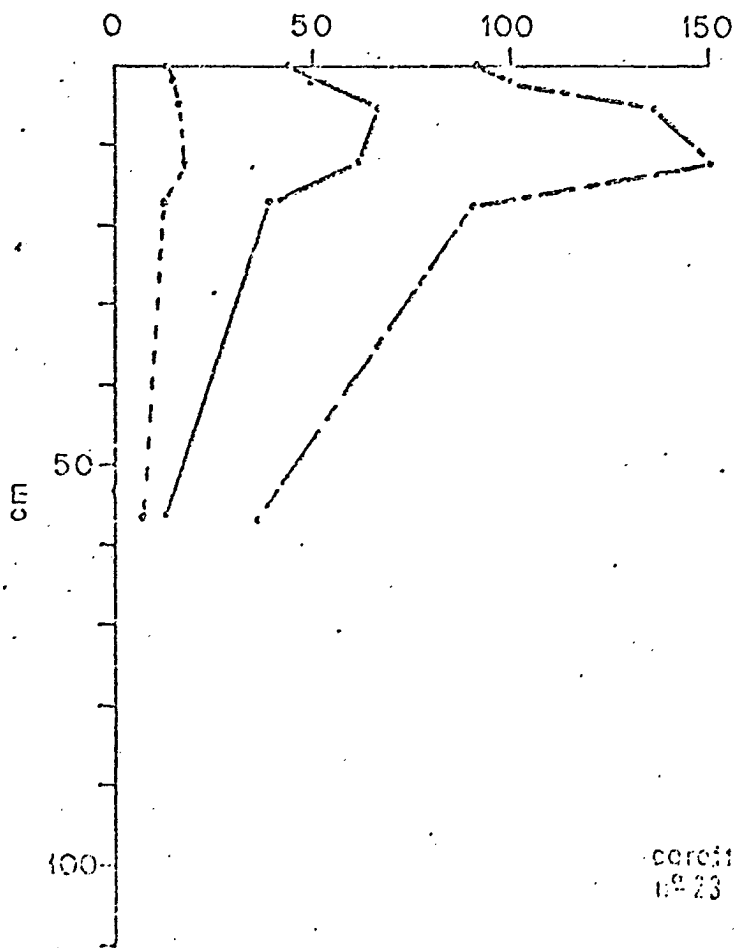
Cu
 Pb
 Zn



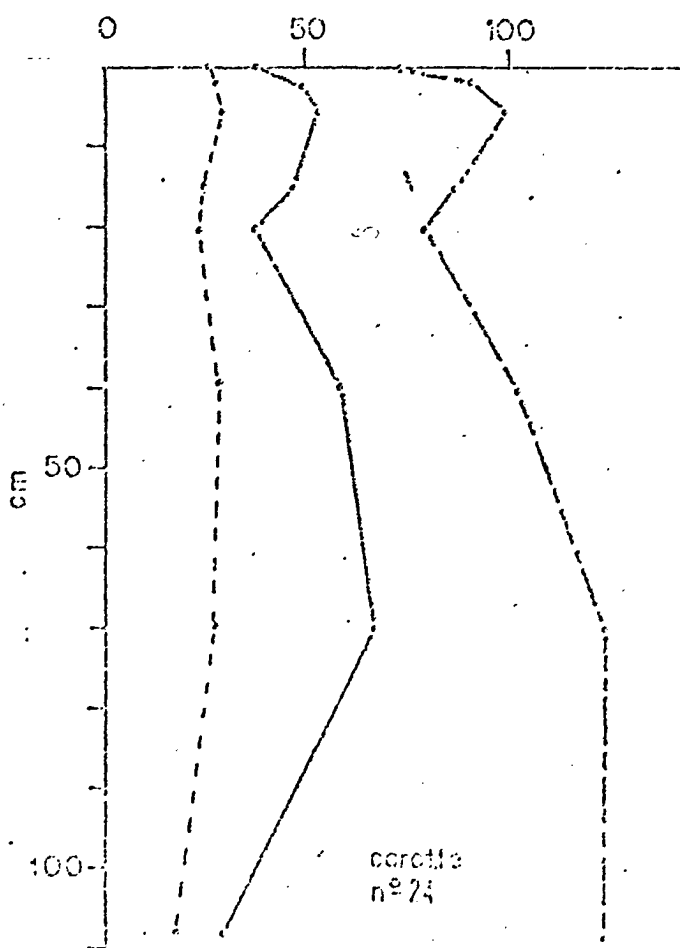
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

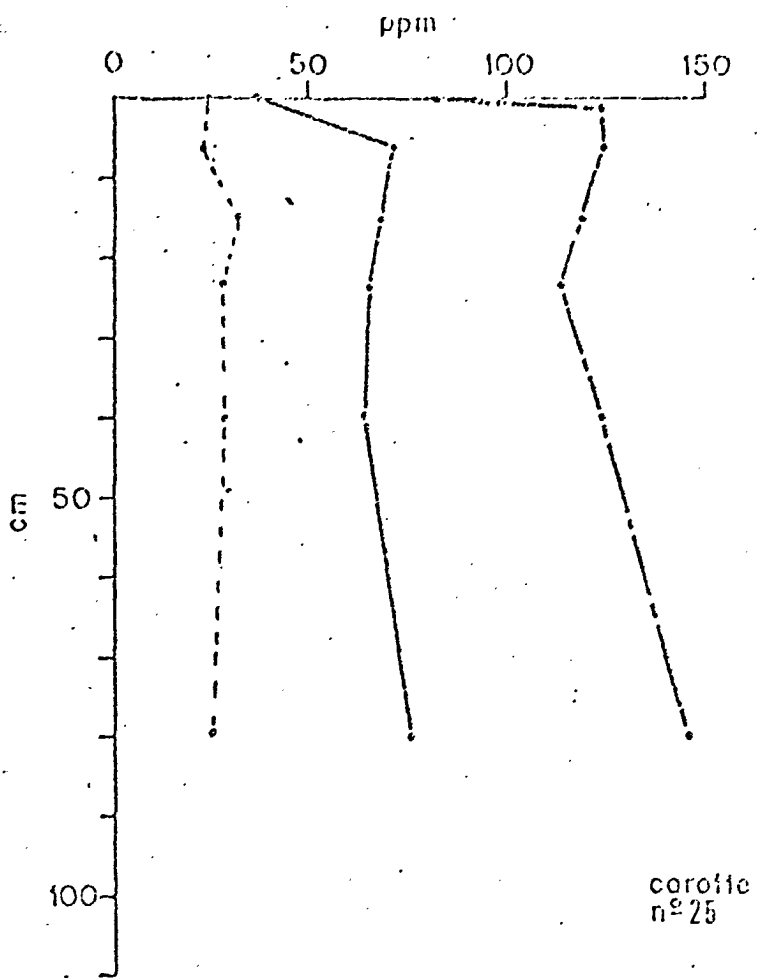


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

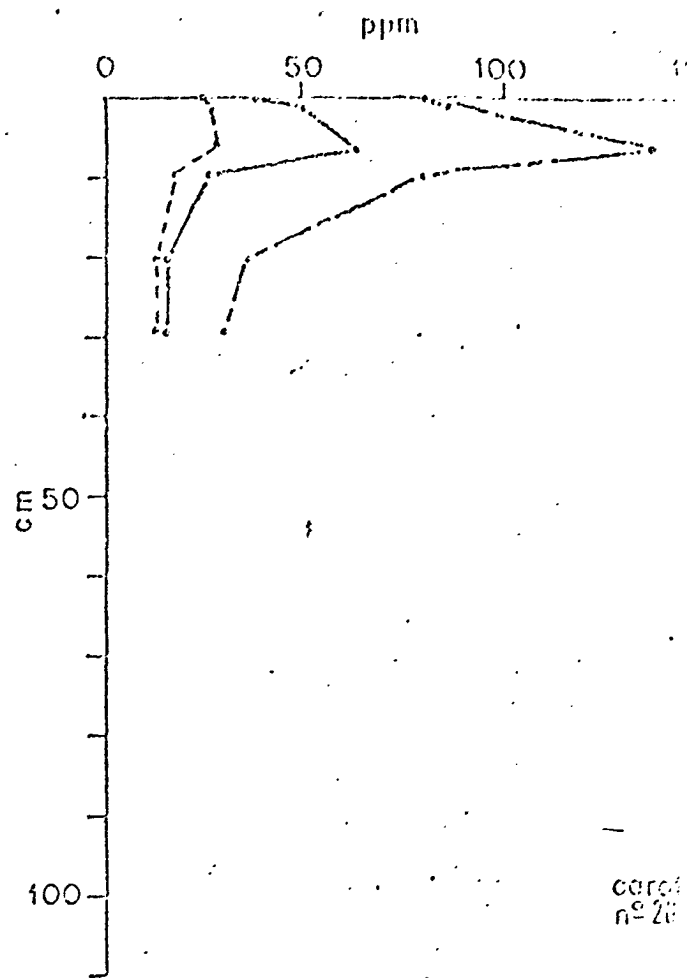


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

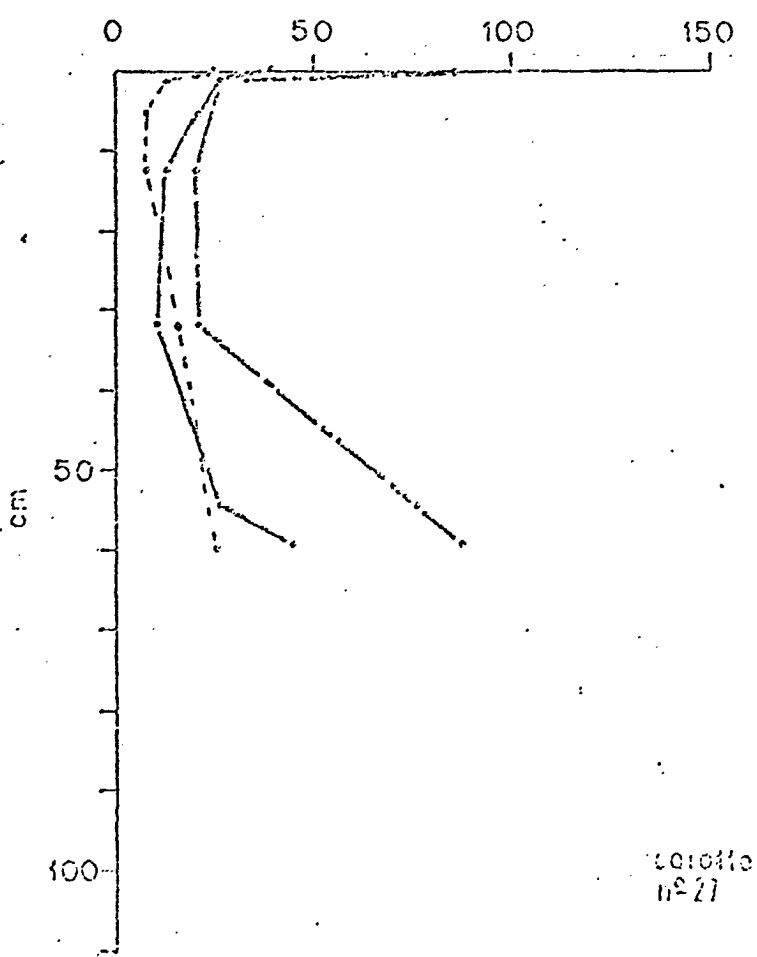
Cu
Pb
Zn



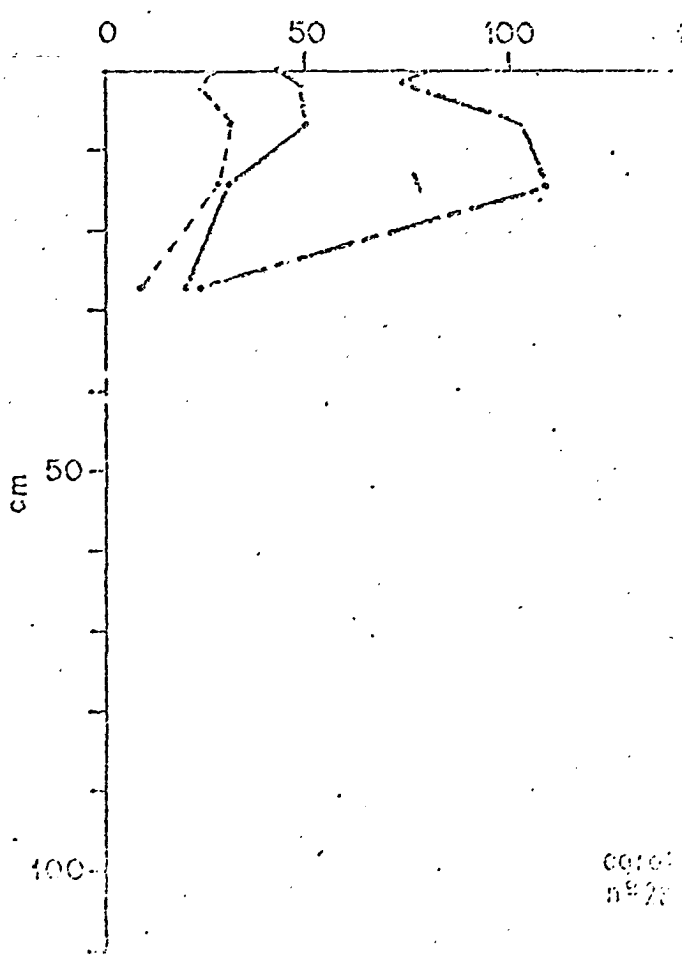
pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

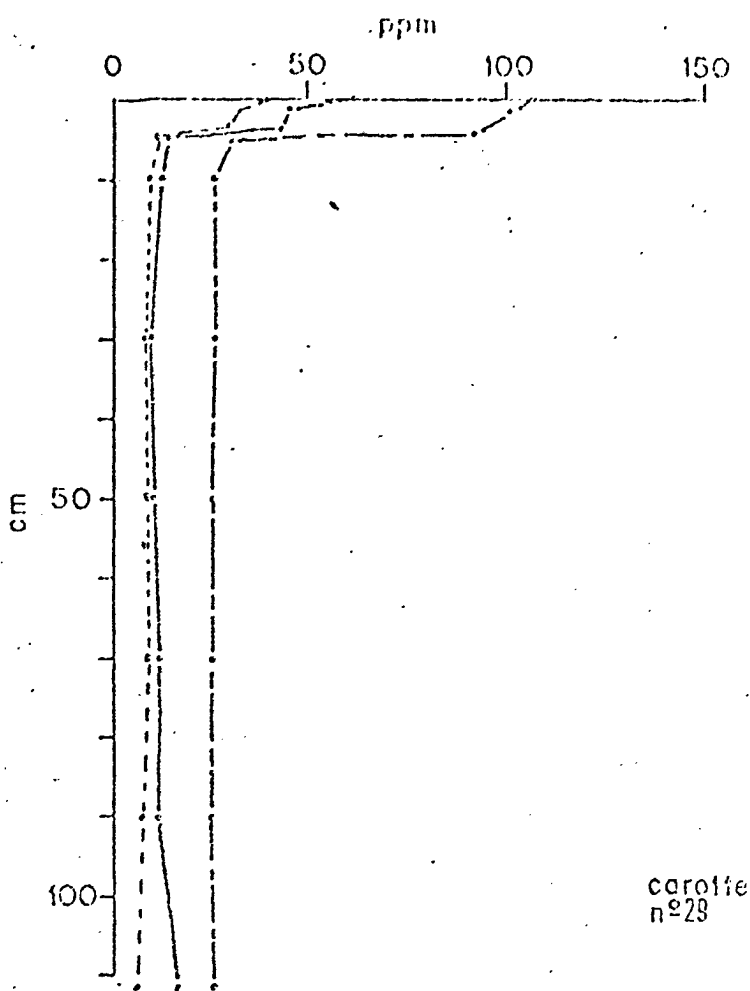


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

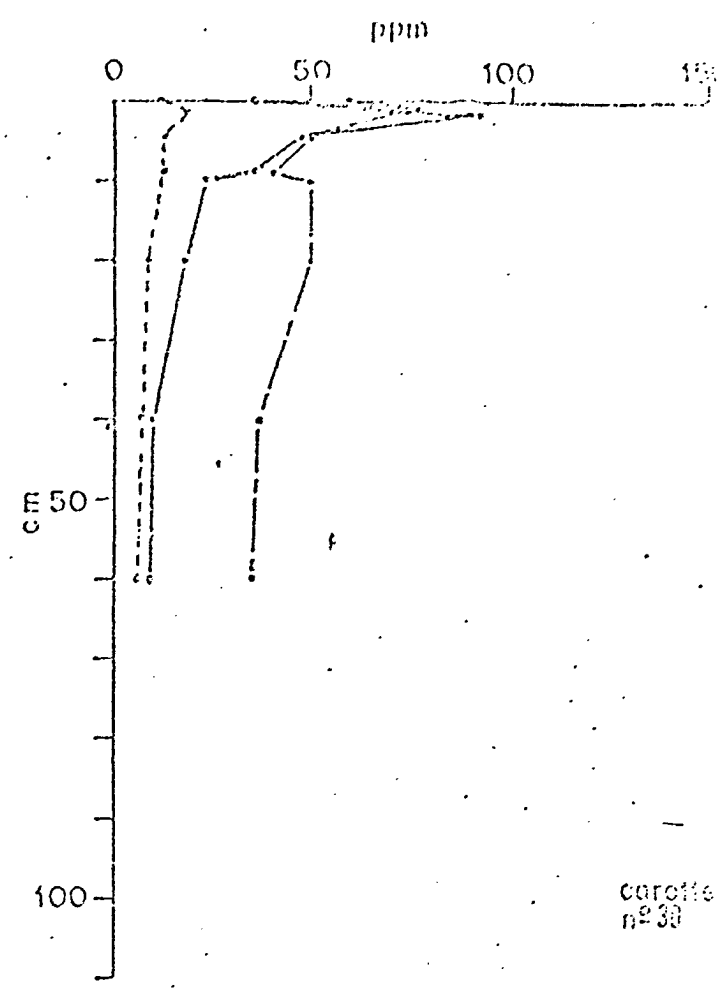


pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10

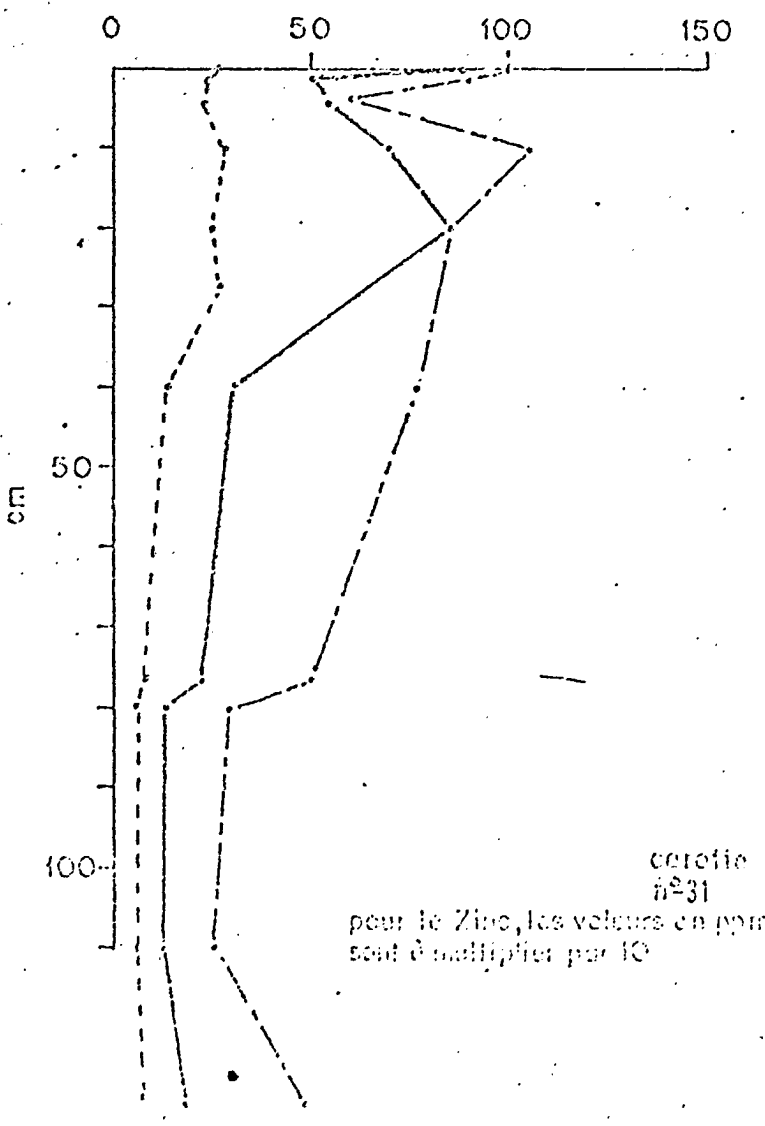
Cu
Pb
Zn - . - .



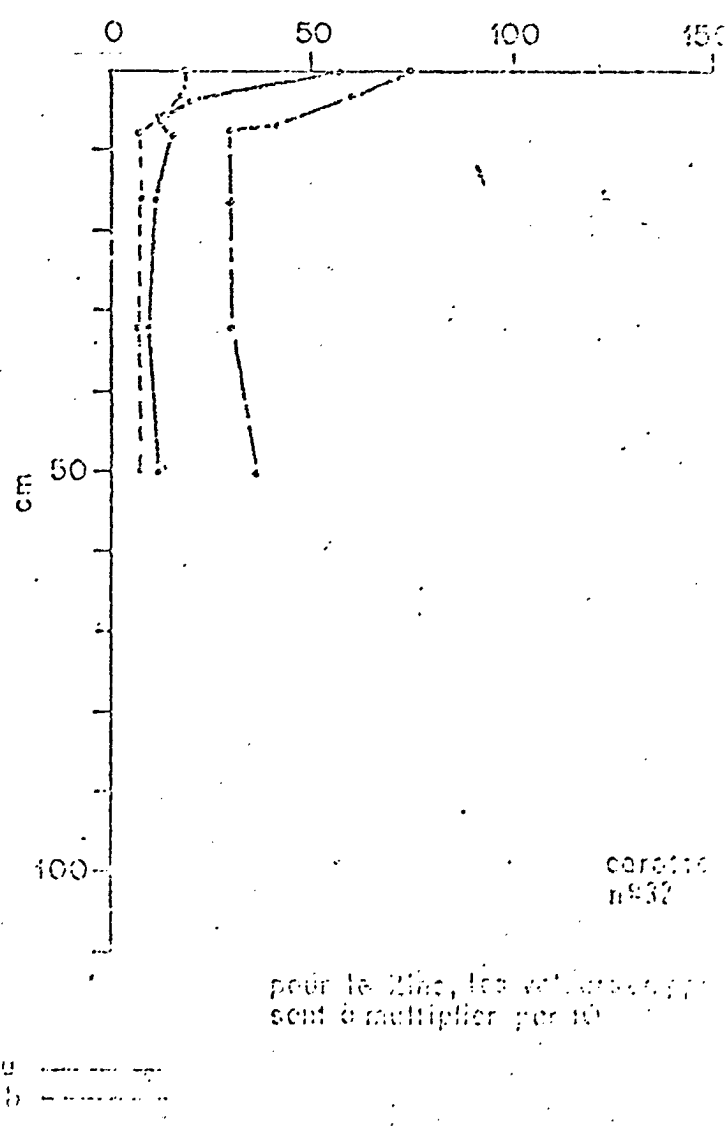
pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

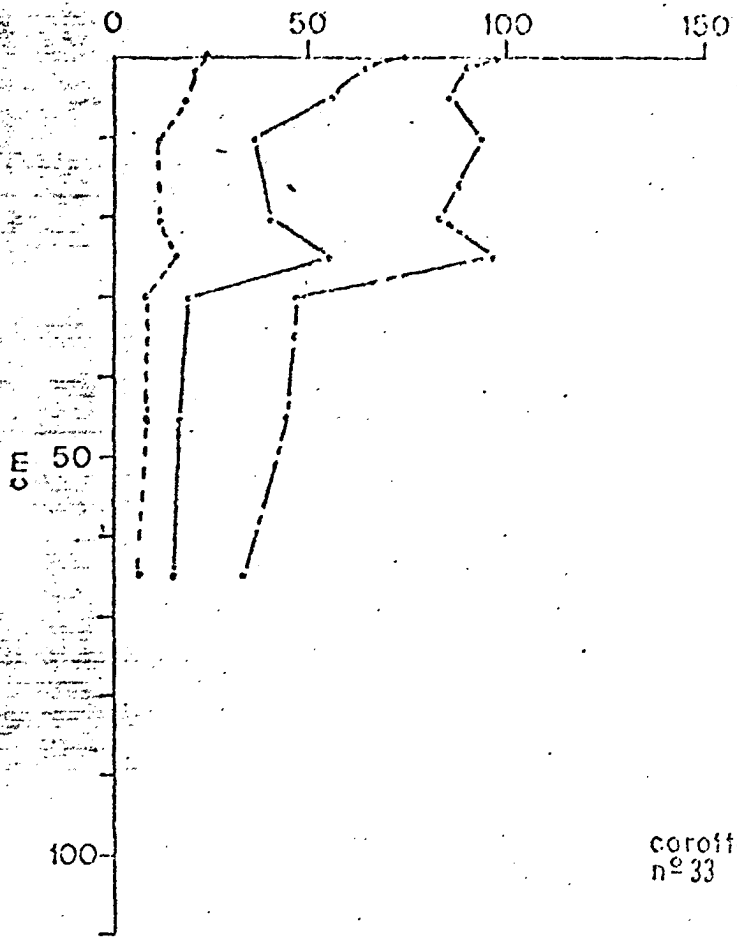


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

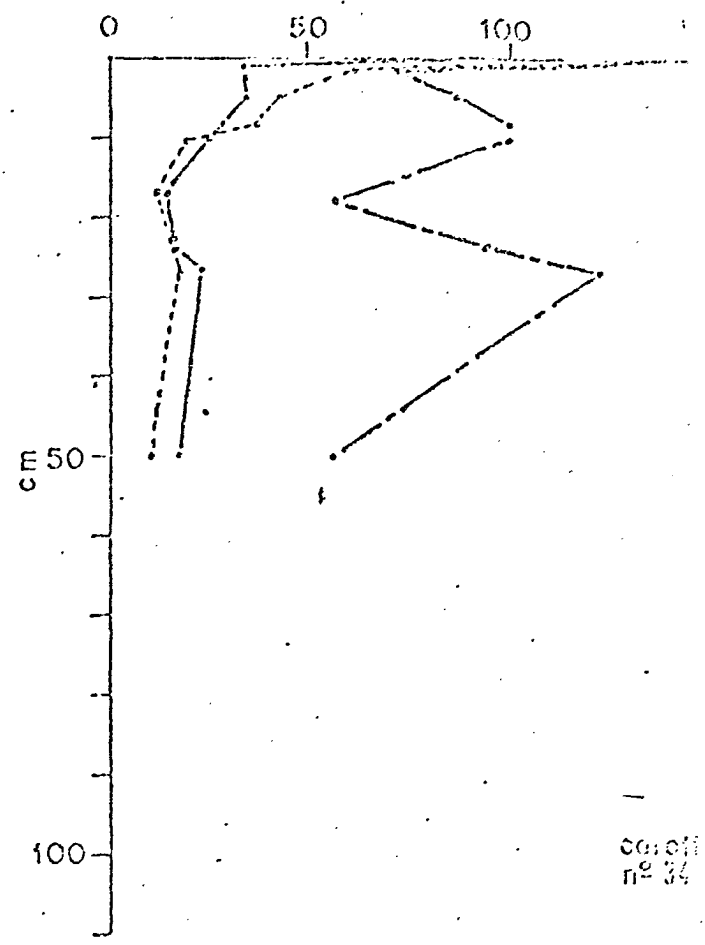


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

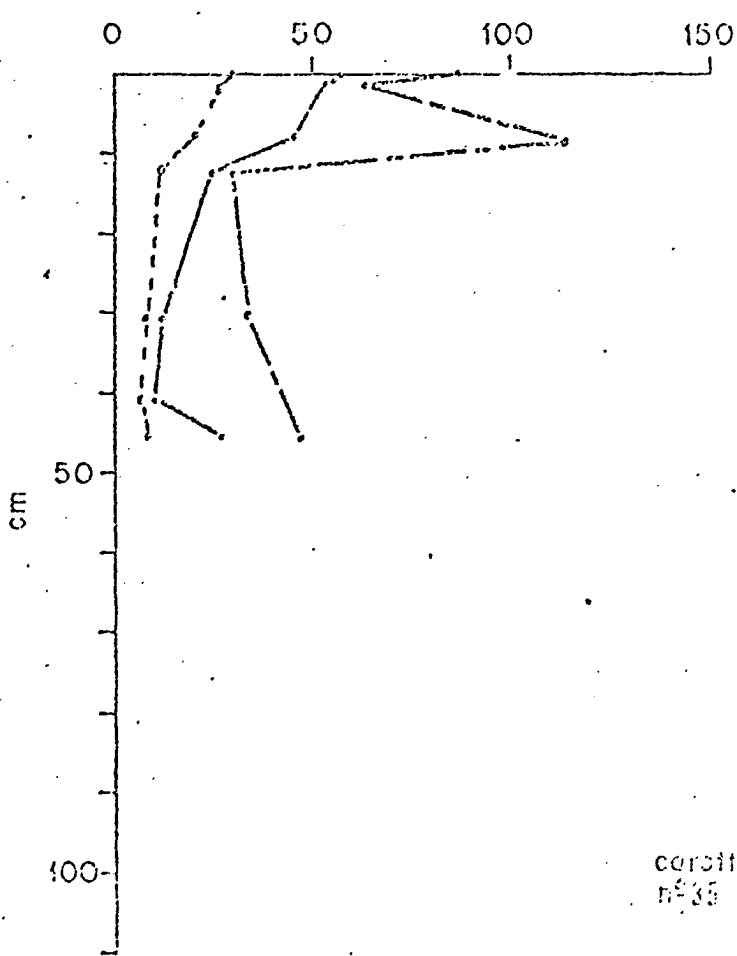
Cu ———
 Pb - - - -
 Zn ·····



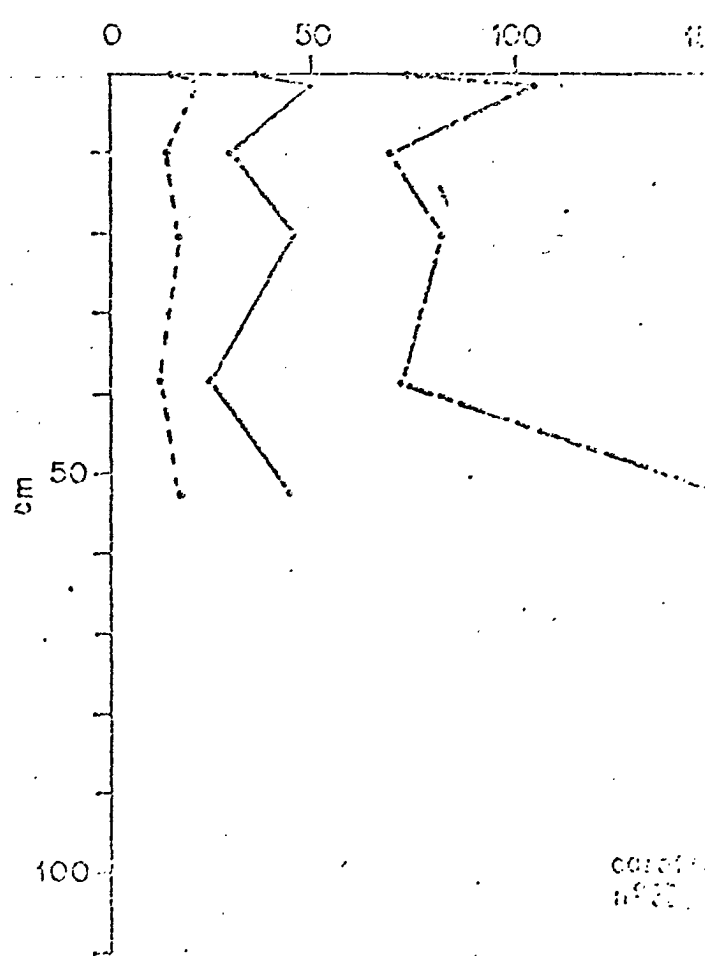
pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

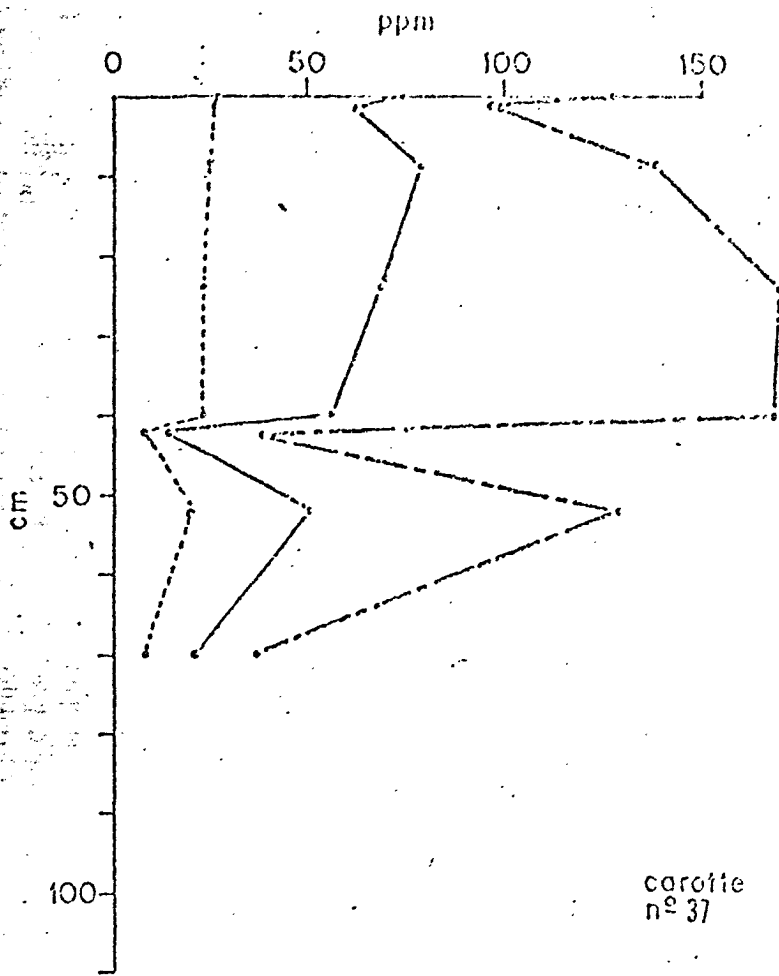


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

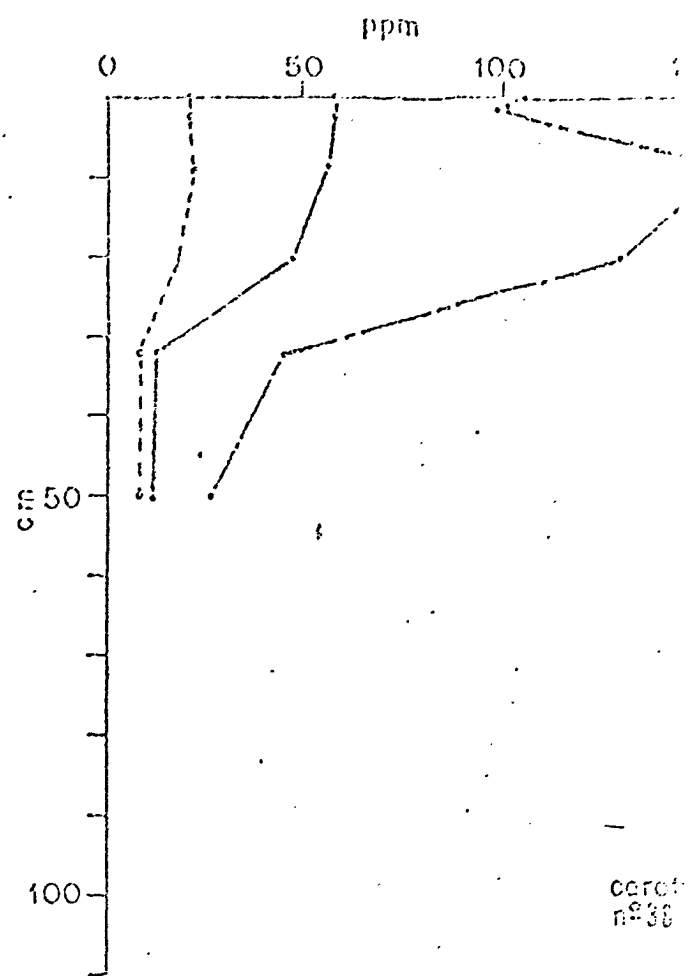


pour le Zinc, les valeurs en ppm sont à multiplier par 10

Cu
 Pb
 Zn



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10



pour le Zinc, les valeurs en ppm
sont à multiplier par 10