

Substances humiques
Estuaire
Variations saisonnières
Carbone organique
Fluorescence
Humic substances
Estuary
Seasonal variations
Organic carbon
Fluorescence

Comportement conservatif des substances humiques dans un estuaire macrotidal. Composition des phases particulaire et dissoute

Seïf NOUREDDIN *, Pierre COURTOT

Laboratoire d'Océanographie Chimique, Département Chimie, Électrochimie et Photochimie Moléculaires, UA n° 322, CNRS, Faculté des Sciences et Techniques, 6, avenue Le Gorgeu, 29287 Brest Cedex, France.

* Adresse actuelle : Centre de Recherche Marine, Université Tishreen, Lattaquie, Syrie.

Reçu le 4/7/88, révisé le 7/12/88, accepté le 23/1/89.

RÉSUMÉ

Les teneurs en substances humiques dissoutes (SHD) et en substances humiques particulaires (SHP) ont été déterminées, par mesure de fluorescence, lors de treize campagnes de prélèvement effectuées entre février 1985 et février 1986, dans l'estuaire de l'Élorn (France). Les teneurs mises en évidence sont comprises entre 0,05 et 3 mg. C/l pour les SHD et entre 0,01 et 1,5 mg. C/l pour les SHP. Les SHD représentent jusqu'à 65 % de la matière organique dissoute (MOD), alors que les SHP représentent jusqu'à 80 % de la matière organique particulaire (MOP) de l'estuaire de l'Élorn. Le comportement des SHD et des SHP est conservatif quelle que soit la période de l'année; leur distribution dans les eaux estuariennes est donc principalement gouvernée par les processus de mélange entre les eaux fluviales riches en matière humique et les eaux marines pauvres; le comportement conservatif écarte par ailleurs toute hypothèse d'une formation *in situ* de ces substances, tout au moins, en quantité notable qui puisse influencer sur leur répartition dans les eaux estuariennes. Les études relatives à la qualité de ces différents composés montrent une composition différente en acides humiques et fulviques dans les phases dissoute et particulaire; elles indiquent que les acides fulviques constituent une part majoritaire dans la constitution des SHD, alors qu'ils présentent une contribution similaire à celle des acides humiques dans la constitution des SHP.

Oceanologica Acta, 1989, 12, 4, 381-391.

ABSTRACT

Conservative behaviour of humic substances in a macrotidal estuary.
Composition of particulate and dissolved phases

Dissolved humic substances (DHS) and particulate humic substances (PHS) were determined by fluorescence measurement during thirteen sampling cruises between February 1985 and February 1986 in the Elorn river estuary (Brest, France). DHS concentrations are found between 0.05 and 3.00 mg.C/l and PHS between 0.01 and 1.50 mg.Cl. Up to 65% of dissolved organic matter (DOM) is composed of DHS, whereas PHS can contribute 80% of particulate organic matter (POM) in the Elorn estuary. The behaviour of DHS and PHS is conservative, whatever the season of the year: their distribution in estuarine waters is mainly determined by mixing processes between river waters with high, and marine waters with poor, humic content. The demonstration of conservative behaviour of humic substances is consequently in disagreement with any *in situ* flocculation or formation of these substances, at least in noticeable proportions. Spectroscopic studies (IR, fluorescence) show different

proportions of humic, compared with fulvic, acids in dissolved and particulate phases: our results point to a major proportion of fulvic acids in DHS, whereas the contributions of fulvic and humic acids in the composition of PHS are similar.

Oceanologica Acta, 1989. 12, 4, 381-391.

INTRODUCTION

Du point de vue chimique, biologique et hydrodynamique, les estuaires représentent une zone de transition de grande importance; ils sont en particulier le lieu privilégié par lequel s'effectue le transfert de la matière organique (MO) des sols et des rivières vers la mer; compte tenu de son importance, ce système a suscité l'intérêt des chercheurs, afin de dégager les lois et règles importantes gouvernant les phénomènes de dilution, de production, de floculation ou de précipitation des matériels organiques.

Les substances humiques (SH) s'avèrent être les composants majeurs de la matière organique; ces macromolécules d'origine naturelle jouent un rôle écologique important dans les processus de régulation de la biocénose, par voie directe ou indirecte, comme vecteur de molécules organiques simples et d'éléments métalliques (Manskaya et Drozodova, 1968; Mantoura *et al.*, 1978; Rashid *et al.*, 1970); elles peuvent, en outre, catalyser certaines réactions chimiques en stabilisant les charges électroniques (Schindler *et al.*, 1976).

Les substances humiques présentent deux origines différentes dans les eaux naturelles: terrestre et marine. Duursma (1974) étudie la possibilité de formation *in situ* des substances fluorescentes, à partir de produits de dégradation phytoplanctoniques; cette contribution semble être peu importante dans les zones côtières, alors qu'elle deviendrait prépondérante en mer ouverte. Thurman *et al.* (1982) mettent en évidence l'existence de SH d'origine exclusivement microbiologique, dans certains milieux particuliers, non soumis à des apports détritiques; de même, Oliver et Visser (1980) obtiennent, *in vitro*, des composés fluorescents de type humique à partir de microorganismes cultivés dans un milieu approprié. Cependant l'importance relative de cette composante par rapport aux apports terrigènes dans les systèmes côtiers reste discutée.

Des travaux effectués *in vitro* montrent qu'une partie de la matière organique dissoute (3 à 11%) est éliminée de la solution, lorsque la salinité augmente au cours de la transition estuarienne. Selon Sholkovitz (1976), cette fraction correspond approximativement à 60% des AH. De même, Eckert et Sholkovitz (1976) mettent en évidence les effets séparés de NaCl, MgCl₂ et CaCl₂ sur la floculation des AH de rivières et trouvent que cette coagulation augmente en présence de NaCl, MgCl₂ et CaCl₂ dans cet ordre. Cependant, les mesures effectuées *in situ* par plusieurs chercheurs, en utilisant des méthodes de mesure directes ou indirectes, affirment que la quasi majorité des SH, ou de façon plus générale la matière organique, traverse les zones estuariennes sans être affectée par les processus de

consommation, adsorption, floculation, production *in situ* ou encore dissolution de matériel particulaire (Berger *et al.*, 1984; Ilahude, 1984; Laane, 1982; Mantoura et Woodward, 1983). C'est pour mieux comprendre le rôle joué par les substances humiques dans de tels systèmes, et leur éventuel impact sur le cycle biologique, chimique et géologique, que nous nous sommes intéressés à l'étude de leur comportement dans les milieux estuariens (Noureddin *et al.*, 1987; Noureddin, 1988).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Campagnes de prélèvement

Les principaux résultats présentés dans cet article ont été acquis au cours de treize campagnes effectuées dans l'estuaire de l'Élorn, de février 1985 à février 1986. Les échantillons d'eau ont été prélevés à 7 stations (fig. 1). Les stations 1 et 2 sont situées à Landerneau et la station 7 se trouve dans l'anse du Moulin Blanc, dans la rade de Brest; ces stations extrêmes permettent d'examiner le flux de matières étudiées à l'entrée et à la sortie du système. Les autres points sont répartis le long de l'estuaire. Les dates ont été choisies en tenant compte du coefficient de marée. Les prélèvements étant effectués à pleine mer et à coefficient de marée relativement constant, les évolutions observées seront liées au cycle annuel biologique, hydrologique, chimique ou géochimique de l'écosystème, sans être attribuées à un artefact dû aux conditions hydrographiques de prélèvements. Le temps écoulé entre le prélèvement à la station 1 et le prélèvement à la station 7 est compris entre 3 et 4 heures.

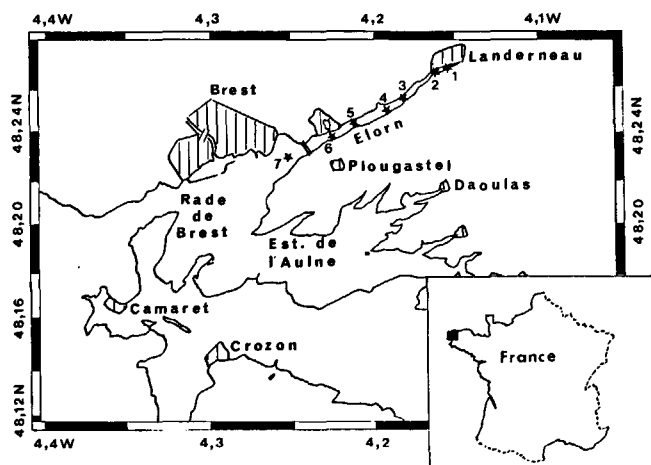


Figure 1

Localisation géographique de stations de prélèvement dans l'estuaire de l'Élorn

Location of oceanographic stations in the Elorn river estuary.

Prélèvements et filtration

En ce qui concerne les stations 1 et 2, les prélèvements sont réalisés à l'aide d'une bouteille en verre coloré. Dans l'estuaire, les prélèvements sont effectués à l'aide d'une pompe électrique (Lenze Disco-Vertellgetriebe, type 11602, RFA), équipée d'un tube de CPV renforcé de 10 m de longueur et 3 cm de diamètre intérieur. Les prélèvements sont couramment réalisés à des immersions entre 30 et 50 cm, pour toutes les stations; de plus, un échantillonnage un peu plus profond (-5 m) est pratiqué aux stations 5, 6 et 7.

Après une filtration à 200 µm, destinée à éliminer les divers éléments de grande taille, l'eau est filtrée sous vide (<20 torr) sur des filtres Whatman GF/C (1 µm), préalablement pyrolysés à 450°C pendant 4 heures, pour séparer la matière organique dissoute de la matière organique particulaire. Afin de conserver les échantillons et d'éviter l'évolution de la concentration des substances étudiées après le prélèvement, tous les échantillons destinés à l'étude de la matière organique sont traités par une solution saturée de chlorure mercurique, à raison de 1 ml pour chaque litre d'eau.

Méthodes analytiques

Le carbone organique dissous (COD) est mesuré sur un analyseur Dohrmann DC80, avec une précision de 0,1 à 0,25 mg.C/l. Les teneurs en carbone organique particulaire (COP) sont déterminées à l'aide d'un analyseur CHN Perkin Elmer (modèle 240), avec une précision de ± 1 µg.C/l. La salinité est déterminée par la méthode volumétrique de Knudsen (méthode dite de Mohr-Knudsen), avec une précision de $\pm 0,01$. Les débits fluviaux et les données pluviométriques sont respectivement fournis par le Service Hydrologique Centralisateur (Nantes) et la Station Météorologique de Guipavas.

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectrophotomètre PYE UNICAM SP 2000 en pastille de KBr. Les analyses élémentaires sont réalisées au Service Central d'Analyses (CNRS).

Dosage des substances humiques

Concentration des substances humiques dissoutes

Les résines commerciales Amberlite contiennent des impuretés organiques qui doivent être éliminées avant utilisation. Afin de purifier la résine Amberlite XAD-2, elle est traitée à reflux au Soxhlet par de l'acétonitrile, puis de l'acétone (4 h pour chaque solvant).

Les colonnes de résine sont préparées de la manière suivante : 8 ml de résine traitée sont introduits dans une colonne en polyéthylène (type Economo-Column de Bio-Rad), où ils restent maintenus par un tampon en laine de verre, préalablement nettoyée et pyrolysée à 450°C pendant 10 heures. La colonne subit des rinçages successifs par 50 ml de soude 0,2 N, de l'eau Milli-Q, de l'acide chlorhydrique 0,01 N et de l'eau Milli-Q. Au terme de ces opérations les colonnes ne présentent

aucune impureté fluorescente qui interfère avec l'émission des SH, et elles sont prêtes à l'emploi.

L'échantillon est amené à pH 2, à l'aide d'HCl concentré. Il est ensuite passé sur la colonne de résine avec un débit d'1 ml/mn (soit 0,125 lit colonne/mn). Le débit est maintenu constant grâce à une pompe péristaltique (Gilson-2 Minipuls). L'eau est récupérée à la sortie de la colonne et son volume est mesuré de nouveau.

Les SHD adsorbées sur la XAD-2 sont rincées par 50 ml d'eau acidifiée à pH 2, et sont ensuite désorbées par 50 ml de soude 0,2 N. L'extrait est dégazé à l'azote pendant 10 minutes et gardé au réfrigérateur à 4°C, en attendant la mesure de la fluorescence, qui a lieu dans les quelques jours qui suivent.

Extraction des substances humiques particulières

La technique utilisée pour extraire les SHP de la matière en suspension est inspirée de la méthode utilisée en pédologie. Elle fait appel à l'extraction sodique, en (ou sans) présence de pyrophosphate de sodium (Berger *et al.*, 1984; Ilahude, 1984; Pempkowiak et Kupryszewski, 1980).

La matière organique particulaire retenue sur les filtres est décarbonatée dans un dessiccateur pendant 12 heures, en présence de vapeurs d'HCl. Les SHP sont ensuite extraites directement des filtres par 2 fois 15 ml de NaOH 0,2 N (1 heure pour chaque extraction), à l'aide d'un agitateur mécanique. Les extraits obtenus après centrifugation sont dégazés à l'azote (10 minutes), et gardés à l'obscurité à 4°C, en attendant la mesure de leur intensité de fluorescence.

Mesure de fluorescence

Lors de la mesure de fluorescence, l'extrait alcalin est transféré dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique. La mesure a lieu à température ambiante et dans les conditions suivantes :

- longueur d'onde d'excitation 270 nm;
- largeur de fente d'excitation 10 nm;
- largeur de fente d'émission 20 nm.

La hauteur de pic obtenu est couramment mesurée à 420 nm pour les SHD à 385 nm pour les SHP et à 400 nm pour les SHS, les AFS et les AHS.

Les extraits examinés étant suffisamment concentrés, les spectres de fluorescence ne sont pas corrigés des effets Rayleigh, Raman et Tyndall, ni pour la variation de la sensibilité de l'appareil en fonction de la longueur d'onde à l'observation.

Pour la réalisation de ces mesures, un spectrofluorimètre Hitachi Perkin-Elmer modèle MPF-3 est utilisé. Il est équipé d'un arc à xénon Osram XBO 150 W.

Blanc, étalonnage et limite de détection

Le blanc de toutes les opérations analytiques est effectué et la fluorescence des extraits obtenus est mesurée, cette dernière ne présentant aucune émission qui interfère avec celle des SH étudiées. L'étalonnage des mesures de fluorescence est effectué selon le mode précédemment décrit. La limite de détection est de 100 µg.C/l et la précision de la méthode est de 10%.

Nous avons choisi comme étalons des SHD, des AFS et des SHS extraits du même milieu d'étude et avec les mêmes procédures d'extraction, pour calibrer nos mesures de fluorescence. Ce choix paraît être apte à donner une meilleure évaluation de ces substances car, d'après l'état actuel de nos connaissances, pour un estuaire donné, les paramètres d'absorption et de fluorescence ne changent pas de l'amont à l'aval (Berger, 1984). Nous obtenons des corrélations linéaires entre nos SH standard et le bisulfate de quinine, dont les

solutions sont préparées dans de l'acide sulfurique 0,005 M et l'intensité de fluorescence est mesurée à 447 nm pour une excitation située à 270 nm. Pour une intensité de fluorescence d'1 mg/l de BSQ égale à 316,5 mfl, 1 mg/l de C humique donne respectivement 12,5; 4,5; 10,4; 9,0 et 7,0 mfl pour les SHD, SHP, AFS et SHS. Par conséquent, la fluorescence de 0,1 mg/l de BSQ est équivalente à celle d'environ 2,5; 7,0; 3,0; 3,5 et 4,5 mg.C/l de SHD, de SHP, d'AFS, d'AHS et de SHS.

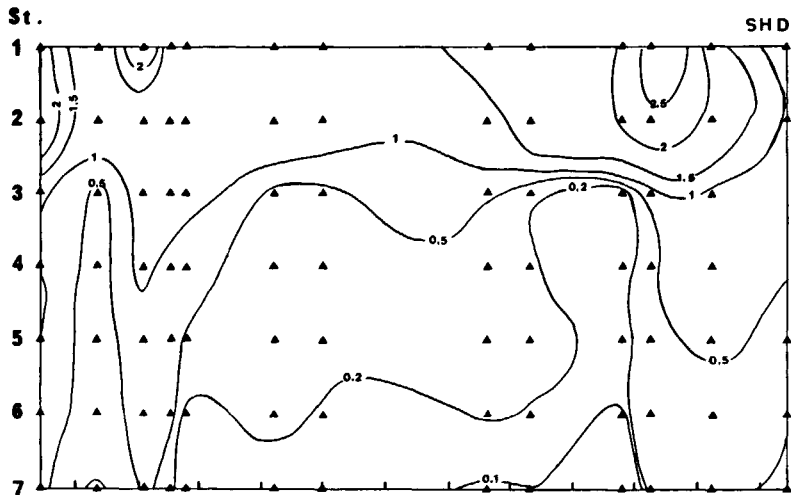
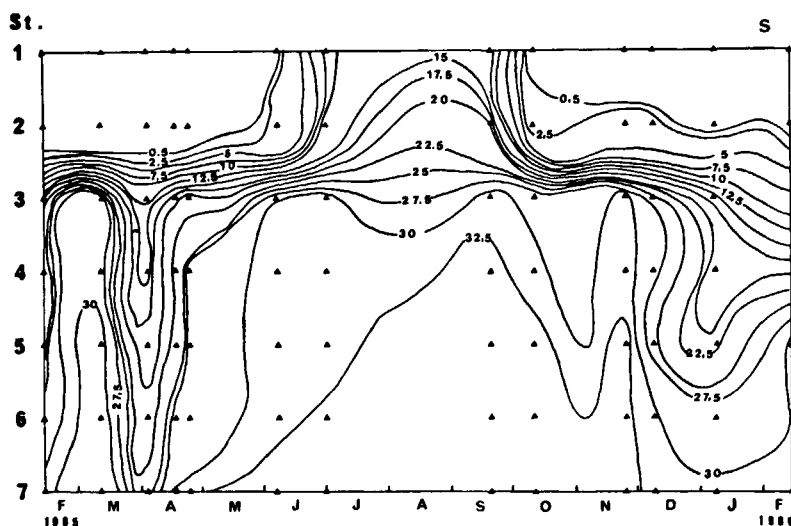
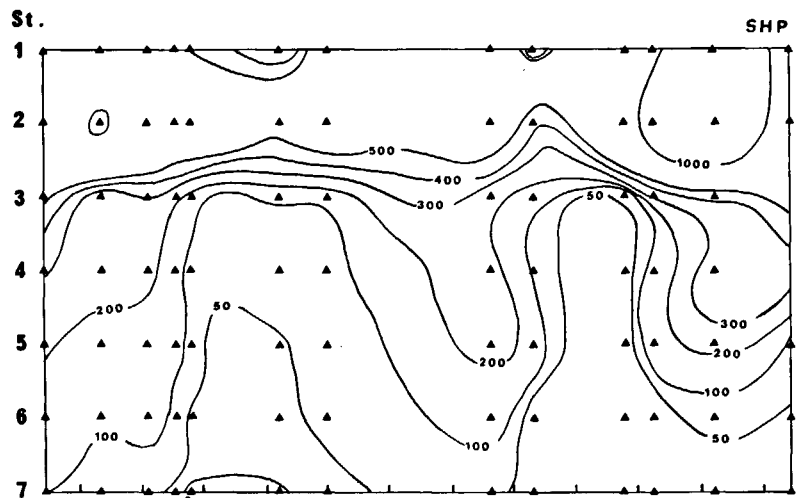


Figure 2

Variations spatio-temporelles des SHD (mg.C/l), des SHP ($\mu\text{g.C/l}$) et de la salinité dans les eaux superficielles de l'estuaire de l'Elorn.

Space-time variations of DHS (mg.C/l), PHS ($\mu\text{g.C/l}$) and salinity in superficial waters of the Elorn river estuary.



RÉSULTATS ET DISCUSSION

Variations spatio-temporelles

Les variations spatio-temporelles des substances humiques dissoutes et particulaires, dans les eaux superficielles de l'estuaire de l'Élorn, sont représentées sur la figure 2. Les teneurs mises en évidence varient entre 0,05 et 3 mg.C/l pour les SHD et entre 0,01 et 1,5 mg.C/l pour les SHP.

Dans l'Élorn fluviale (station 1), les concentrations de SHD sont comprises entre 0,7 et 3 mg.C/l (fig. 3); ces valeurs sont en accord avec celles mesurées par d'autres chercheurs dans d'autres rivières : Ertel *et al.* (1986) rapportent des teneurs comprises entre 1,1 et 5,8 mg.C/l pour les SHD de l'Amazonie, et Ilahude (1984) rapporte des concentrations de l'ordre de 1,3 et 4,9 pour l'Aulne. Les apports automnaux et hivernaux sont à l'origine des maxima observés en février, début mars et en décembre. Le maximum de décembre a lieu au début de la période de crue fluviale (fig. 4); il est par conséquent associé au drainage du bassin versant; bien que le débit de la rivière continue, par la suite, à augmenter sous l'effet de la pluie, les nouvelles quantités d'eaux, déversées à l'estuaire, deviennent moins chargées en matériels humiques dissous. De même, le maximum noté début avril est attribué à l'augmentation de débit observée à cette période et signalée aussi pour les autres constituants organiques étudiés.

En rade de Brest (station 7), les teneurs relevées en SHD sont inférieures à 1 mg.C/l (fig. 3) et varient entre 0,05 et 0,75 mg.C/l; elles présentent par ailleurs les mêmes variations que celles qui sont observées à la station 1.

Les concentrations de SHP relevées dans l'Élorn fluvial sont comprises entre 250 et 1500 $\mu\text{g.C/l}$ (fig. 5). Pempkowiak et Kupryszewski (1980) rapportent des valeurs légèrement supérieures pour les SHP de la Vistule (450 et 2 200 $\mu\text{g.C/l}$). Les valeurs les plus élevées sont rencontrées en période hivernale, quelque temps après celles des SHD. Deux autres maxima sont observés en avril et en septembre. Le premier résulte de l'augmentation de débit de la rivière, alors que le deuxième peut être attribué aux pluies estivales associées à un niveau très réduit de l'eau.

A la station 7, la gamme des concentrations de SHP devient très réduite. Les SHP varient alors entre 10 et 100 $\mu\text{g.C/l}$. L'influence marine très forte à cette station fait que les maxima observés à la station 1, comme dans le secteur estuarien, s'affaiblissent beaucoup ou même disparaissent.

Dans la partie estuarienne, la situation est similaire aux deux limites : les SHD et les SHP varient selon un gradient de concentration installé entre les zones amont et aval de l'estuaire. Trois minima sont observés en mars, en période estivale et en novembre; ils sont attribués à la pénétration plus accentuée des eaux de l'Iroise, caractérisées par des teneurs en substances humiques totales inférieures à 100 $\mu\text{g.C/l}$ (résultats non publiés).

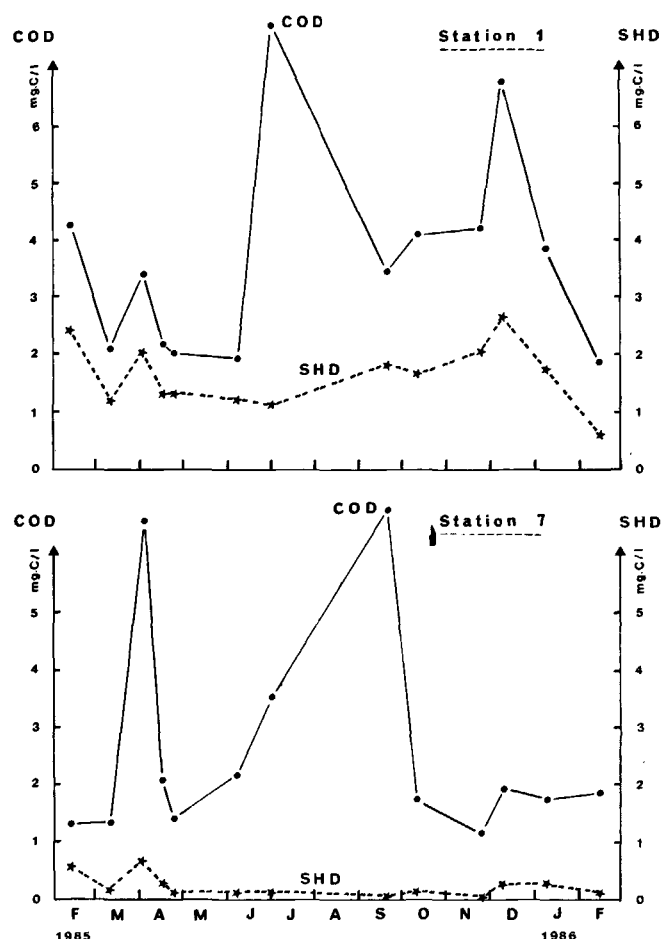


Figure 3
Variations saisonnières des SHD et du COD aux limites amont (station 1) et aval (station 7) de l'estuaire de l'Élorn.
Seasonal variations of DHS and DOC at the upstream (station 1) and downstream (station 7) limits of the Elorn river estuary.

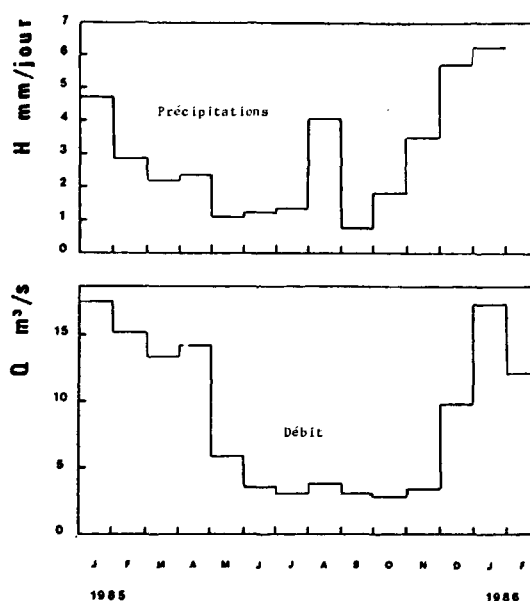


Figure 4
Variations des précipitations et du débit de la rivière de l'Élorn, enregistrées pendant la période d'étude
River flow and rainfall in the Elorn basin during the study period.

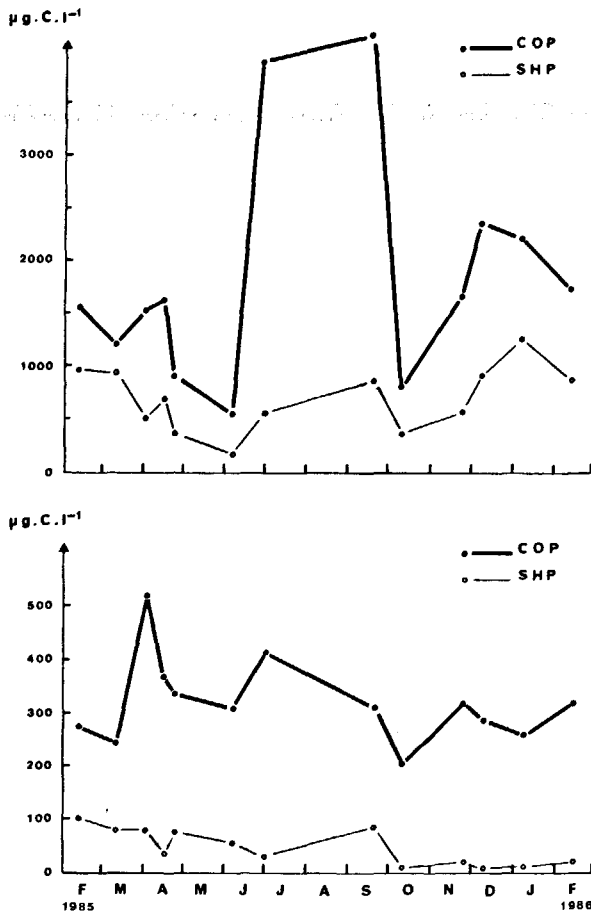


Figure 5
Évolutions saisonnières des SHP et du COP aux limites amont (station 1) et aval (station 7) de l'estuaire de l'Élorn.
Seasonal variations of PHS and POC at the upstream (station 1) and downstream (station 7) limits of the Elorn river estuary.

Diagrammes de mélange SH-salinité

La distribution des SHD et des SHP dans l'estuaire de l'Élorn varie linéairement avec la salinité quelle que soit la période de l'année; les diagrammes de mélange SHD-S et SHP-S sont respectivement représentées sur les figures 6 et 7. Le tableau 1 donne les caractéristiques des régressions linéaires obtenues pour chacune de nos campagnes de prélèvements. Les coefficients de corrélation indiquent que ces substances se comportent de manière conservative; ceci suggère que leur répartition dans les eaux estuariennes est principalement gouvernée par le processus de mélange entre l'eau fluviale riche en matière humique et l'eau marine pauvre en cette matière. Ces résultats sont en accord avec ceux de Berger (1984), de GRECO I.C.O. (1984), d'Ilahude (1984) et de Laane (1981), qui mettent également en évidence un comportement conservatif de matériels humiques dans les estuaires de la Gironde, de la Loire, de la rade de Brest et de l'Ems-Dollart.

Les figures 8 et 9 représentent respectivement les variations saisonnières des SHD et des SHP, calculées à partir des équations de la régression linéaire (tab. 1). La comparaison de ces variations avec le débit de la rivière (fig. 4) nous permet d'apprécier les apports automnaux et hivernaux à l'estuaire. En effet, c'est

en période de crue que les SH trouvent leurs valeurs maximales. Le drainage des SH du bassin versant vers la rivière accompagné de l'augmentation de débit explique la croissance des teneurs en SH durant cette période. Par contre, en période d'étiage, nous obtenons des concentrations minimales de SH. Conformément aux résultats d'Ilahude (1984), de Laane (1981), de Mantoura et Woodward (1983) et de Tipping et Woof (1983), ce comportement saisonnier semble être le même pour plusieurs systèmes côtiers, mettant ainsi en évidence l'influence appréciable des apports terrestres sur ces systèmes. Les eaux de pluie et de ruissellement jouent par ailleurs un rôle important sur le transport de la matière humique des sols vers l'estuaire. Ainsi, le maximum trouvé au mois de septembre s'expliquerait par les fortes précipitations qui ont eu lieu en août. Ce maximum est donc engendré par l'injection des nouvelles quantités de SH, associées à un volume très réduit de l'eau à cette période de l'année.

Importance des SH au sein de la matière organique

Les SHD représentent jusqu'à 65% de la matière organique dissoute de l'estuaire de l'Élorn (tab. 2). Ce rapport trouve ses valeurs maximales dans l'Élorn fluvial, où il varie entre 30 et 65%, avec une moyenne annuelle de 46%. Les valeurs relevées pour d'autres rivières sont en accord avec les notres; Pempkowiak et Kupryszewski (1980) trouvent, par exemple, que la matière humique dissoute représente de 35 à 65% de

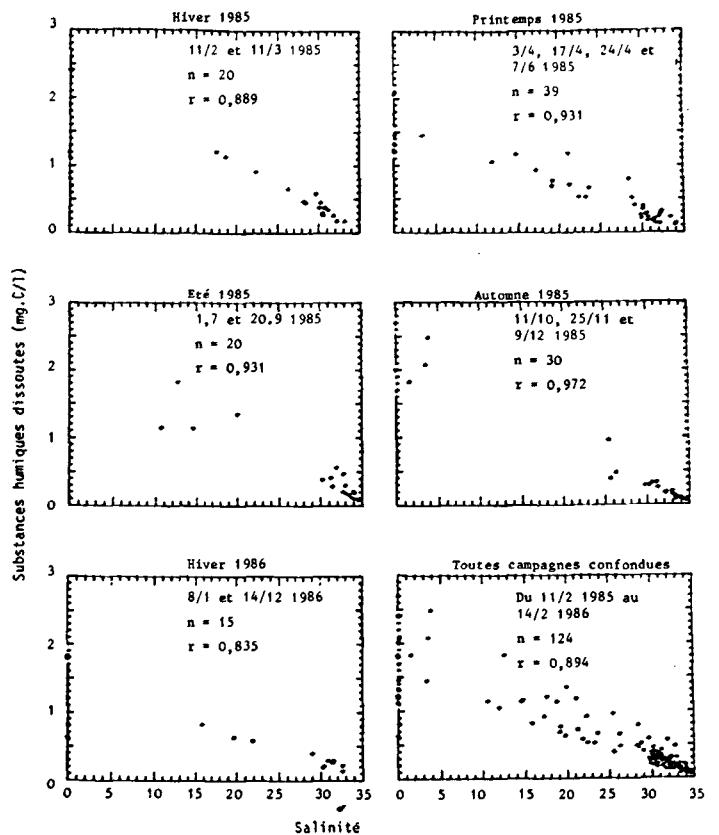


Figure 6
Diagrammes de mélange SHD-salinité dans l'estuaire de l'Élorn.
Relationship between dissolved humic substances and salinity in the Elorn river estuary.

Tableau 1
Équations de la régression linéaire entre salinité et substances humiques
Linear regression between salinity and humic substances

Date	SHD=AS+B				SHP=AS+B			
	A	B	r	n	A	B	r	n
11/02/1985	-0,06475	2,383	0,996	9	-0,03057	0,981	0,974	9
11/03/1985	-0,02837	1,170	0,984	10	-0,02884	1,019	0,994	10
03/04/1985	-0,04511	1,723	0,945	9	-0,01717	0,515	0,983	9
17/04/1985	-0,03959	1,311	0,983	10	-0,02381	0,722	0,973	10
24/04/1985	-0,03443	1,362	0,866	10	-0,01540	0,529	0,928	10
07/06/1985	-0,03550	1,392	0,980	10	-0,00941	0,372	0,845	10
01/07/1985	-0,04577	1,718	0,984	10	-0,02508	0,882	0,996	10
20/09/1985	-0,07705	2,848	0,985	10	-0,03524	1,343	0,985	10
11/10/1985	-0,04992	1,795	0,996	10	-0,01091	0,413	0,972	10
25/11/1985	-0,06033	2,136	0,996	10	-0,01998	0,703	0,970	10
09/12/1985	-0,07902	2,712	0,987	10	-0,03324	1,090	0,968	10
08/01/1986	-0,04754	1,720	0,986	10	-0,04271	1,306	0,970	10
14/02/1986	-0,01749	0,719	0,975	5	-0,02652	0,876	0,997	5

la MOD de la Vistule en Pologne; de même, Ertel *et al.* (1986) trouvent que le rapport SHD/MOD est compris entre 43 et 71 % dans l'Amazone.

Dans la zone estuarienne, le rapport CHD/COD (CHD = carbone humique dissous) décroît pour trouver des valeurs souvent comprises entre 5 et 50 %, avec une moyenne annuelle de l'ordre de 25 % dans la partie médiane et de 12 % dans la partie aval. En période estivale, ce rapport varie entre 1 et 20 %, à l'exception de deux valeurs qui se situent entre 30 et 50 %, observées en septembre à l'amont de l'estuaire.

Les SHP représentent entre 5 et 80 % de la MOP présente dans l'estuaire de l'Élorn. Le tableau 2 donne

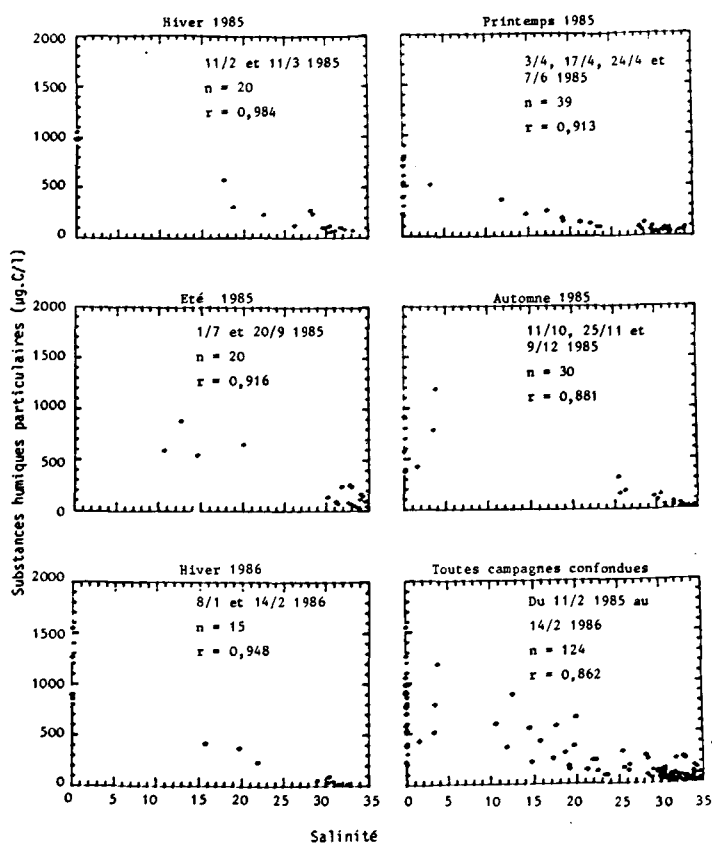


Figure 7
Diagrammes de mélange SHP-salinité dans l'estuaire de l'Élorn.
Relationship between particulate humic substances and salinity in the Elorn river estuary.

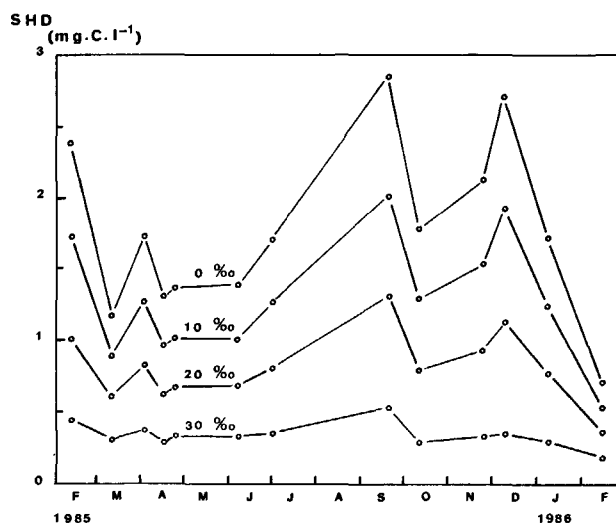


Figure 8
Variations saisonnières des SHD, extrapolées des équations de régression linéaire
Seasonal variations of dissolved humic substances calculated from linear regression.

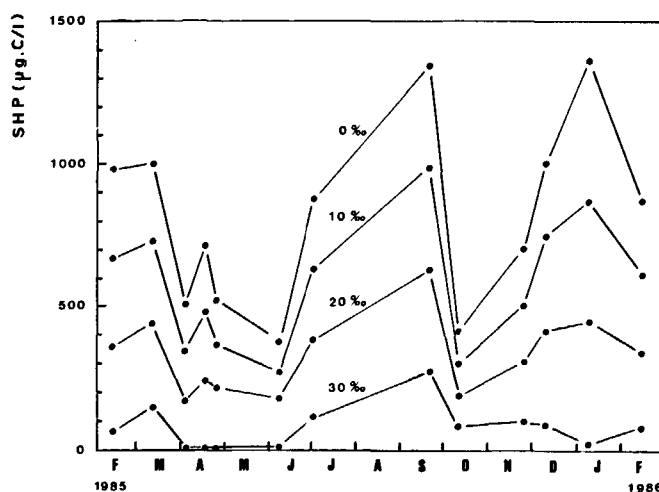


Figure 9
Variations saisonnières des SHP, extrapolées des équations de régression linéaire.
Seasonal variations of particulate humic substances calculated from linear regression.

Tableau 2

Valeurs moyennes des rapports (CHD/COD) * 100 and (CHP/COP) * 100 dans les différentes parties de l'estuaire de l'Élorn.
Average values of (DHC/DOC) * 100 and (PHC/POC) * 100 ratios in different parts of the Elorn river estuary.

Date	(CHD/COD) * 100			(CHP/COP) * 100		
	Partie amont (St. 1 & 2)	Partie médiane (St. 3 & 4)	Partie aval (St. 5 à 7)	Partie amont (St. 1 & 2)	Partie médiane (St. 3 & 4)	Partie aval (St. 5 à 7)
11-02-1985	56,4	33,1	20,5	59,8	39,4	35,5
11-03-1985	50,7	23,8	17,7	79,9	40,0	25,5
03-04-1985	58,8	30,0	20,4	36,1	26,0	14,3
17-04-1985	54,4	33,5	18,3	54,6	24,3	13,4
24-04-1985	60,8	57,8	11,2	49,3	19,4	16,2
07-06-1985	58,9	15,6	12,1	33,2	14,9	11,9
01-07-1985	18,5	11,4	04,8	17,5	13,0	07,0
20-09-1985	44,8	15,3	02,8	18,7	16,6	17,8
11-10-1985	40,2	13,9	04,8	42,0	17,0	11,1
25-11-1985	39,4	10,1	06,5	28,6	10,0	08,1
09-12-1985	31,6	26,5	11,0	45,6	26,4	11,2
08-01-1986	39,5	24,1	20,6	45,8	31,0	11,5
14-02-1986	34,0	-	12,4	43,4	-	28,3

les valeurs moyennes du rapport CHP/COP (CHP = carbone humique particulaire), dans les différentes parties de l'estuaire. Ce rapport dépend des apports externes injectés dans le système estuarien, de leur charge en matière organique détritique, plus spécialement de la proportion de SHP et de l'activité biologique de l'écosystème. Étant donné que la matière organique détritique et la matière organique vivante interviennent simultanément dans la composition de la matière organique particulaire, l'augmentation d'une classe fait baisser la contribution de l'autre. Le rapport CHP/COP marque en juillet ses valeurs les plus basses de l'année (7 à 18%). Les valeurs maximales sont mises en évidence en fin de période hivernale, sous l'effet de la crue fluviale et en raison de l'activité biologique réduite.

Dans la partie amont, le rapport CHP/COP varie entre 16 et 80%, avec une moyenne annuelle de 43%. Ces valeurs sont supérieures à celles trouvées dans la Vistule par Pempkowiak et Kupryszewski (1980) qui relèvent des valeurs comprises entre 15 et 40%, avec une moyenne annuelle de l'ordre de 24%. Cette différence peut être attribuée à la nature de la partie amont de l'estuaire (surtout à la station 2), où le sédiment est vaseux et la profondeur souvent inférieure à 1 m. Le renversement de courant y provoque une remise en suspension de la vase riche en matière humique. C'est pourquoi, nous obtenons parfois des teneurs en matière organique supérieures à celles observées à la station 1, alors que la salinité est sensiblement la même. De même, les spectres de fluorescence révèlent pour certains échantillons (les plus chargés) un deuxième maximum de fluorescence situé aux grandes longueurs d'onde (environ 460 nm pour une excitation à 270 nm). Étant attribué aux acides humiques de la phase sédimentaire, ce maximum n'est pas pris en considération et les concentrations de SHP sont uniquement déduites du maximum observé entre 410 et 420 nm. Rien cependant n'assure que ce dernier soit à l'abri d'une éventuelle composante fulvique ou même humique sédimentaire.

Dans la partie aval, le CHP représente le plus souvent entre 5 et 40% du COP, avec une moyenne annuelle de l'ordre de 15%.

Deux facteurs peuvent être à l'origine de la diminution des rapports CHD/COD et CHP/COP observée entre les limites amont et aval de l'estuaire : la contribution de matériel organique autochtone non-fluorescent et les rejets organiques localisés à l'amont de l'estuaire, qui sont essentiellement constitués de substances organiques simples (non-humiques ; Noureddin, 1988). En période estivale, lorsque la production de la matière organique d'origine biologique devient plus marquée, la classe des substances organiques simples présente une contribution plus importante au sein de la matière organique, ce qui engendre une diminution considérable de ces rapports.

Importance des SHP au sein de la matière humique totale

Le tableau 3 représente les valeurs moyennes du rapport SHP/SHT, relevées dans les différentes parties de l'estuaire de l'Élorn. Ce rapport varie d'une manière générale entre 10 et 55%, reflétant bien la contribution du COP au sein du COT (5 à 54%). Les variations saisonnières obtenues ont un caractère aléatoire. On constate, par ailleurs, une perte d'une partie de SHP au cours de leur passage dans l'estuaire, ce qui explique la diminution du rapport SHP/SHT souvent observée entre l'amont et l'aval de l'estuaire.

Tableau 3

Valeurs moyennes du rapport (SHP/SHT) * 100 dans les différentes parties de l'estuaire de l'Élorn.

Average values of (PHS/THS) * 100 ratios in different parts of the Elorn river estuary.

Date	Partie amont (stations 1 et 2)	Partie médiane (stations 3 et 4)	Partie aval (stations 5 à 7)
11-02-1985	29,1	26,7	15,6
11-03-1985	46,5	35,8	28,6
03-04-1985	25,0	20,6	10,9
17-04-1985	38,0	20,1	14,9
24-04-1985	29,8	10,2	26,7
07-06-1985	20,7	22,8	15,3
01-07-1985	33,3	22,0	22,2
20-09-1985	32,6	32,5	31,1
11-10-1985	18,5	27,3	20,1
25-11-1985	24,8	25,0	16,5
09-12-1985	28,8	26,2	14,5
08-01-1986	43,7	35,4	21,3
14-02-1986	55,1	-	20,9

Dans l'Élorn fluvial, les SHP représentent entre 20 et 55% des SHT. Les valeurs rapportées par Pempkowiak et Kupryszewski (1980) pour la Vistule sont comprises entre 15 et 30%. La remise en suspension à partir du sédiment sous l'influence des courants de marée est à l'origine des valeurs plus importantes du rapport dans l'estuaire de l'Élorn que dans d'autres systèmes côtiers.

Dans la partie estuarienne, le rapport varie entre 10 et 30%. Ces valeurs étant généralement plus faibles que celles relevées à l'amont de l'estuaire, elles reflètent un appauvrissement en SH des matières en suspension. Par ailleurs, ces valeurs sont plus importantes que celles rapportées par Courtot *et al.* (1985), pour l'estuaire de l'Élorn; la raison est sans doute due à l'utilisation d'un étalon différent.

Comparaison entre les SHD et les SHP

Une différence intéressante est notée entre les spectres de fluorescence de substances humiques dissoutes et ceux de substances humiques particulaires. En effet, avec une excitation à 270 nm, les SHP présentent un maximum d'émission à 385 nm, alors que le maximum d'émission des SHD se trouve entre 410 et 420 nm, soit un déplacement bathochrome de 30 nm environ. Cette différence se retrouve régulièrement dans les spectres obtenus pour les échantillons de nos campagnes; elle a été également observée par Ilahude (1984) lors d'une étude des substances humiques de la rade de Brest. Une différence encore plus importante a été rapportée par Visser (1983) travaillant sur des eaux douces du Québec: un déplacement bathochrome de 94 nm, entre les acides humiques de haut poids moléculaire (PM > 75 000 daltons, un maximum d'émission placé à 418 nm) et les acides fulviques de poids moléculaire inférieur à 75 000 daltons (maximum d'émission à 512 nm). Par contre, Laane (1982) indique que la fraction fulvique d'une eau extraite de l'estuaire de l'Ems-Dollart émet à un maximum de 500 nm (excitation à 350 nm), alors que la fraction humique a son maximum d'émission à 510 nm; il signale cependant que les eaux de cet estuaire présentent un fort contenu en matières organiques, qui peuvent interférer sur la fluorescence.

Bien que nous n'ayons pas de données sur la répartition en masses moléculaires des substances humiques, les résultats acquis lors d'une étude spectroscopique de ces molécules nous conduisent à proposer une composition différente pour la fraction particulaire de celle de la fraction dissoute des substances humiques de l'estuaire de l'Élorn; les SH apportées par l'Élorn semblent avoir une proportion plus importante d'acides humiques dans la fraction particulaire que dans la fraction dissoute. La comparaison des spectres infrarouges obtenus pour les SHD, les AFD et les AHD de l'estuaire de l'Élorn nous permet en effet d'affirmer que les AFD sont majoritaires dans la fraction de SHD, d'où la grande similitude de leurs spectres moléculaires (fig. 10); par contre, les SHP présentent un spectre infrarouge intermédiaire entre celui des AFP et celui des AHP

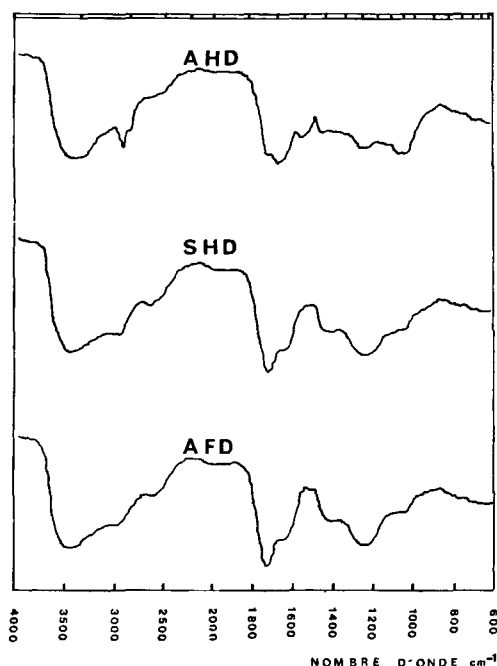


Figure 10
Spectres infrarouges des SHD, des AFD et des AHD, présents dans l'estuaire de l'Élorn.

Infrared spectra of DHS, DFA and DHA extracted from Elorn estuarine waters.

(fig. 11), ce qui suggère une contribution quasi-égale de chaque composante. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Mantoura et Woodward (1983) qui estiment que les AFD représentent plus de 80% des SHD déversées de différentes rivières qui débouchent au canal de Bristol; de même, Laane (1981) démontre que les fractions de substances humiques de

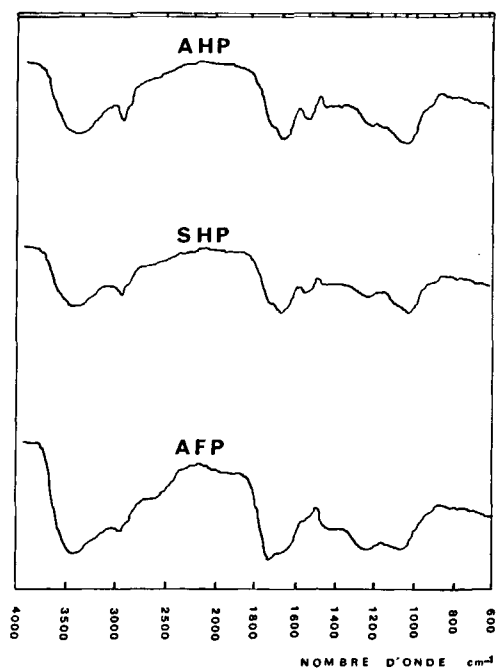


Figure 11
Spectres infrarouges des SHP, des AFP et des AHP, présents dans l'estuaire de l'Élorn.

Infrared spectra of PHS, PFA and PHA extracted from Elorn estuarine waters.

PM inférieur à 500 et à 10 000 daltons représentent respectivement 39-76% et 61-96% de la fluorescence totale des SHD de l'estuaire de l'Ems-Dollart. Pempkowiak et Kupryszewski (1980) évaluent, par ailleurs, à 50% d'acides fulviques et à 50% d'acides humiques la composition des SHP de la Vistule.

DISCUSSION

Le comportement conservatif des substances humiques dans l'estuaire de l'Élorn implique que les différents processus de perte ou de formation de ces matériels soient quantitativement négligeables, par rapport aux quantités importantes injectées à l'entrée de l'estuaire qui gouvernent, par la suite, la distribution des substances humiques sur le long de l'estuaire. En accord avec les travaux de Berger *et al.* (1984), de Laane (1982) et de Mantoura et Woodward (1983), ceci suggère que la majeure partie de la matière humique traverse les estuaires sans flocculer, contrairement aux suggestions de Fox (1983) et de Sholkovitz (1976) qui mettent en évidence la flocculation des SH, à l'aide d'expériences réalisées *in vitro* en milieu modèle (simulation des conditions estuariennes par ajouts successifs de sels).

Pour mieux comprendre cette divergence de résultats, nous rappelons que les propriétés colloïdales des acides humiques et leur solubilité limitée dans les solutions électrolytes (Theng *et al.*, 1968) sont à l'origine de ce phénomène de flocculation dont l'impact dépend de l'importance des AH au sein des SH et de la nature même de ces différents composés. Si les SH terrestres sont dominées à plus de 70% par les AH, dont le poids moléculaire est souvent supérieur à 20 000 daltons (Schnitzer et Khan, 1972), la situation s'inverse en milieu estuarien, où les acides fulviques (composés de poids moléculaire plus faible $PM \approx 10^3$ et de grande solubilité dans l'eau de mer) se retrouvent dominants au sein des substances humiques. Des études qualitatives menées par Nouredin (1988) indiquent par ailleurs

une présence importante d'enchaînements aliphatiques dans la structure des substances humiques dissoutes et particulaires dans cet estuaire; ceci démontre que ces composés ne sont pas essentiellement terrestres, mais plutôt mixtes.

En outre, le temps de séjour des eaux douces dans l'estuaire de l'Élorn, évalué par L'Yavanc (1983) à 2-4 jours pour des conditions moyennes de crue et d'étiage, n'est pas non plus favorable pour observer de tels phénomènes d'ordre chimique ou biologique (production, décomposition,...). Il est toutefois impossible d'affirmer que ces phénomènes n'existent pas du tout, mais il semble que leur impact sur le cycle géochimique des SH demeure négligeable dans l'écosystème estuarien.

CONCLUSION

Les SH dissoutes et particulaires présentent un comportement conservatif, quelle que soit la période de l'année. Leur distribution dans le secteur estuarien est donc essentiellement gouvernée par les processus de mélange entre l'eau de rivière riche en matière humique et l'eau de mer pauvre en cette matière. Les teneurs maximales observées en SH ont lieu en période de crue fluviale, en raison des apports latéraux aboutissant à l'estuaire, via la rivière, après un lessivage des sols. Il y a, par ailleurs, un décalage dans le temps entre le maximum des SHP et celui des SHD. Les SHP résistent mieux au drainage et leur « arrachement » des sols prend plus de temps que les SHD. D'autre part, la composition des SHD se révèle différente de celle des SHP. Les AF constituent en fait une part majoritaire dans la constitution des SHD, alors qu'ils présentent une contribution similaire à celle des acides humiques pour constituer les SHP. D'où la différence des spectres de fluorescence obtenus pour les SHD et les SHP, avec un déplacement bathochrome de maximum d'émission de l'ordre de 30 nm.

RÉFÉRENCES

- Berger P. (1984). Étude de la matière organique complexe fluorescente dissoute dans les estuaires de la zone tempérée. *Thèse Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux-I*, 186 pp.
- Berger P., R. W. P. M. Laane, A. G. Ilahude, M. Ewald et P. Courtot (1984). Comparative study of dissolved fluorescent matter in four west-European estuaries. *Oceanologica Acta*, 7, 3, 309-314.
- Courtot P., A. G. Ilahude, S. Noureddin et L. Chevolut (1985). Comportement conservatif des substances humiques particulières dans la rade de Brest. *Océanis*, 11, 5, 429-436.
- Duursma E. K. (1974). The fluorescence of dissolved organic matter in the sea. In: *Optical aspects of oceanography*, N. G. Jerlov et E. Steemann-Nielsen, Éditeurs, Academic Press, 11, 237-256.
- Eckert J. M. et E. R. Sholkovitz (1976). The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes. *Geochim. cosmochim. Acta*, 40, 847-848.
- Ertel J. R., J. I. Hedges, A. H. Devol, J. E. Richey et M. Ribeiro de N. G. (1986). Dissolved humic substances of the Amazon river system. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 4, 739-754.
- Fox L. E. (1983). Geochemistry of humic acid during estuarine mixing. R. F. Christman et E. T. Gjessing, Éditeurs, in: *Aquatic and terrestrial humic materials*, Ann. Arbor, Michigan, USA, 538 pp.
- GRECO I.C.O. (1984). Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien : stratégies d'échantillonnage et de recherche élaborées en Loire (France). *Oceanologica Acta*, 7, 2, 191-207.
- Ilahude A.G. (1984). Fluorescence studies of humic materials in the Rade de Brest. *Thèse de 3^e cycle, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France*, 163 pp.
- Laane R. W. P. M. (1981). Composition and distribution of dissolved fluorescent substances in the Ems-Dollart estuary. *Neth J. Sea Res.*, 15, 1, 88-89.
- Laane R. W. P. M. (1982). Chemical characteristics of the organic matter in the waterphase of the Ems-Dollart estuary. *Thèse Publ. Versl. 6, BOEDE*, 134 pp.
- L'Yavanc J. (1983). Étude Hydrologique de l'estuaire de l'Élorn. Rapport interne, IFREMER, 29 pp.
- Manskaya S. M. et T. V. Drozdova (1968). *Geochemistry of organic substances*. J. Shapiro et I. A. Breger, traducteurs et éditeurs, Pergamon, Oxford, 347 pp.
- Mantoura R. F. C. et E. M. S. Woodward (1983). Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn estuary: chemical and geochemical applications. *Geochim. cosmochim. Acta*, 47, 1293-1309.
- Mantoura R. F. C., A. Dixson et J. P. Riley (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. coast. mar. Sci.*, 6, 387-408.
- Noureddin S. (1988). Contribution à l'étude de la matière organique dans le milieu marin côtier : classe des substances humiques. *Thèse de Doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale, Brest*, 240 pp.
- Noureddin S., L. Chevolut, W. Senior et P. Courtot (1987). Étude des substances humiques dissoutes dans la rade de Brest. *Océanis*, 13, 4-5, 395-403.
- Oliver B. G. et S. A. Visser (1980). Chloroform production from the chlorination of aquatic humic material: the effect of molecular weight, environment and season. *Wat. Res.*, 14, 1137-1141.
- Pempkowiak J. et G. Kupryszewski (1980). The input of organic matter to the Baltic from the Vistula river. *Oceanology*, 12, 79-98.
- Rashid M. A., C. H. King et J. Leonard (1970). Major oxygen containing functional groups in humic and fulvic acid fraction isolated from contrasting marine environments. *Geochim. cosmochim. Acta.*, 34, 193-201.
- Schindler J. E., D. J. Williams et A. P. Zimmerman (1976). Investigation of extra cellular electron transport by humic acids. In: *Environmental biogeochemistry*, J. O. Nriagu, Éditeur, Ann Arbor Science, Michigan, 1, 109-115.
- Schnitzer M. et S. U. Khan (1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker Inc., New York, 327 pp.
- Sholkovitz E. R. (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. cosmochim. Acta*, 40, 831-845.
- Theng B. K. G., J. R. H. Wake et A. M. Posner (1968). The fractional precipitation of soil humic acid by ammonium sulfate. *Pl. Soil*, 29, 2, 305-316.
- Thurman E. M., R. L. Wershaw, D. J. Malcolm et D. J. Pinckney (1982). Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, 4, 27-35.
- Tipping E. et C. Woof (1983). Seasonal variations in the concentrations of humic substances in a soft-water lake. *Limnol. Oceanogr.*, 28, 1, 168-172.
- Visser S. A. (1983). Fluorescence phenomena of humic matter of aquatic origin and microbial cultures. In: *Aquatic and terrestrial humic materials*, R. F. Christman et E. T. Gjessing, Éditeurs, Ann Arbor, Michigan, USA, 538 pp.