

# Accumulation de sels nutritifs dans la microcouche de surface: influence possible des facteurs abiotiques et biotiques du milieu

Microcouche marine de surface  
Sels nutritifs  
Eaux côtières  
État d'agitation de la mer  
Activité biologique

Sea surface microlayer  
Inorganic nutrients  
Coastal waters  
Sea surface conditions  
Biological activity

Y. De Souza Lima

U.R.A. C.N.R.S. n° 41, Centre d'Océanologie de Marseille, Station Marine d'Endoume, rue de la Batterie-des-Lions, 13007 Marseille, France.

Reçu le 22/2/84, révisé le 13/6/84, accepté le 20/6/84.

## RÉSUMÉ

Des échantillons de la microcouche de surface, prélevés par le rouleau de Harvey, ont été analysés pour les sels minéraux dissous, l'activité du système de transfert d'électrons (ETS) et l'activité photosynthétique ( $^{14}\text{C}$ ).

La microcouche se caractérise par des teneurs en sels nutritifs et une activité ETS significativement plus élevées que dans les eaux immédiatement sous-jacentes. Par contre, l'activité photosynthétique ne présente pas de différence significative entre les deux couches étudiées.

Les facteurs de concentration sont de même ordre de grandeur ( $\text{FC} \approx 2,0$ ) pour les phosphate, nitrate et nitrite, mais plus faible pour le silicate ( $\text{FC} = 1,4$ ).

Les variations des concentrations en sels nutritifs semblent, surtout en surface, évoluer en sens inverse de la salinité, ceci indiquant peut-être l'origine continentale d'une partie de telles ressources trophiques.

Seul le FC de phosphate, avec les plus fortes valeurs en présence de slicks, semble varier en fonction de l'état d'agitation de la mer et avoir une tendance à diminuer en fonction de la vitesse du vent.

Parmi les quatre formes étudiées, seuls le phosphate et le nitrate présentent une relation directe avec les paramètres estimatifs de l'activité biologique dans la microcouche de surface. D'autre part, les activités biologiques constatées à différentes périodes de l'année, n'expliquent pas totalement les enrichissements en nitrilites dans la couche de surface.

Les plus faibles valeurs de l'indice de productivité ( $^{14}\text{C}/\text{Chl.}a$ ) ainsi que les plus faibles valeurs du rapport  $^{14}\text{C}/\text{ETS}$  dans la microcouche pourraient signifier que la consommation de sels nutritifs y est moins importante. D'autre part, les fortes valeurs de l'activité ETS ainsi que sa relation avec les teneurs en carbone organique particulaire et les produits de dégradation de la chlorophylle, les phéopigments, peut indiquer qu'une fraction de ces sels nutritifs trouve son origine dans le processus de minéralisation de la matière organique présente dans les eaux d'extrême surface.

*Oceanol. Acta*, 1985, 8, 1, 47-58.

## ABSTRACT

Dissolved inorganic nutrient enrichments in the sea surface microlayer: possible effects of abiotic and biotic environmental factors.

Water samples collected from the sea surface microlayer, by means of Harvey's rotating drum device, were analysed for dissolved inorganic nutrients, respiratory electron transport system (ETS) activity and photosynthetic activity ( $^{14}\text{C}$ ). Comparison of the results with those from underlying waters (0.50 m) showed significantly higher amounts of nutrient chemicals and higher ETS activity. Photosynthetic activity was comparable to that in the bulk water.

Results of mean concentration factors are rather similar for phosphate, nitrate, nitrite ( $FC \approx 2.0$ ) and of smaller magnitude for silicate ( $FC = 1.4$ ).

Evidence of land-derived influence is seen in the negative correlation between nutrient concentrations and salinity values in the surface microlayer. Microlayer enrichments seem to be affected by surface roughness and wind speed for phosphate only, the highest values being associated with slicks.

Amongst the four dissolved nutrient species only the phosphate and nitrate appear to be directly associated with microorganism activity. However, it would appear that biological activity evaluated during different periods of the year cannot wholly explain nutrient enrichments found in the microlayer.

The observed lower ratios of  $^{14}C/Chl.a$  and  $^{14}C/ETS$  in the microlayer could add credence to the argument that those nutrient chemicals have a lower rate of uptake and utilization than in the underlying waters.

The high values of ETS activity as well its relation to particulate organic carbon and phaeopigments could suggest that, in the microlayer region, at least a fraction of these inorganic nutrients has its origin in the mineralization processes of the organic matter.

*Oceanol. Acta*, 1985, 8, 1, 47-58.

## INTRODUCTION

L'interface océan-atmosphère constitue une zone de discontinuité où se produisent des phénomènes importants d'échanges. Si depuis longtemps il a été reconnu que la microcouche de surface présente des caractéristiques différentes de celles des eaux sous-jacentes, ce n'est que depuis quelques années que des efforts continus ont été faits pour préciser les particularités de ce milieu. Ceci peut s'expliquer par les nombreuses difficultés que présente son étude, parmi lesquelles l'extrême variabilité de ce milieu résultant de processus abiotiques et biotiques. L'un des problèmes majeurs est celui d'un échantillonnage quantitatif de la microcouche, dû, non seulement à des difficultés de récolte, mais aussi à sa forte hétérogénéité, celle-ci s'accroissant dans les zones estuariennes et côtières (Hamilton, Clifton, 1979; Owen *et al.*, 1979; Van Vleet, Williams, 1980).

L'enrichissement en substances dissoutes et en particules est un phénomène fréquemment observé dans la microcouche de surface. Pour ces deux phases, des teneurs plus élevées en carbone et azote organique ont été observées dans la microcouche par rapport aux eaux sous-jacentes (Williams, 1967; Nishizawa, 1971; Marty, Saliot, 1974; Wallace, Duce, 1978; Meyers, Kawka, 1982; De Souza Lima, Romano, 1983; Carlson, 1983).

Dans le cas des sels nutritifs, leur accumulation dans la microcouche de surface peut constituer un facteur favorable au développement des micro-organismes, en particulier des phytoplanctons, qui comme le signalent d'autres travaux ont une tendance à s'y accumuler (Taguchi, Nakajima, 1971; Hardy, 1971; Brockmann *et al.*, 1976; Manzi *et al.*, 1977; Wandschneider, 1979; Hardy, Valett, 1981; De Souza Lima, 1982).

Malgré le rôle important que jouent ces ressources trophiques minérales relativement peu de travaux ont été réalisés dans la microcouche en milieu naturel (Goering, Menzel, 1965; Williams, 1967; Daumas, 1974; Volostnykh, 1979; Lyons *et al.*, 1980; Chapman, Liss, 1981; Danos *et al.*, 1983).

Les mécanismes d'accumulation dans cette microcouche sont contrôlés par de nombreux facteurs. Parmi ces facteurs on peut citer le rôle des rayons u.v. dans les processus photochimiques (Liss, 1975) étant donné que le spectre lumineux est à peu près complet dans les premiers millimètres de la colonne d'eau. Par temps calme, le processus de diffusion moléculaire et de différence de densité contrôlent l'accumulation de substances à l'interface; dans certaines conditions, les convergences de circulation envisagées par Langmuir (1938) et Woodcock (1944), peuvent aussi constituer des mécanismes importants dans le transfert de matière à l'interface (Dietz, Lafond, 1950). D'autres processus tels que le drainage par les bulles (Baylor *et al.*, 1962; Blanchard, 1975; Garrett, 1967) ou les apports fluviaux et atmosphériques (Hoffman *et al.*, 1974; Wallace, Duce, 1975) jouent aussi un rôle important sur le plan des apports à la microcouche de surface. Pour une revue de ces processus, cf. Liss (1975) et Hunter (1980).

En fait, l'enrichissement de sels minéraux dans la microcouche peut aussi avoir comme origine probable une minéralisation de la matière organique par des micro-organismes présents dans la microcouche ainsi qu'une utilisation différentielle entre le phytonecton et le phytoplancton des eaux sous-jacentes (Chapman, Liss, 1981).

Dans ce travail je me suis intéressée plus particulièrement à la distribution de sels minéraux dissous

(phosphate, nitrate, nitrite et silicate) dans les eaux d'extrême surface par rapport aux eaux sous-jacentes. Étant donnée l'importance de ces nutrilites pour le premier échelon des chaînes alimentaires marines, nous les avons confrontés à un faisceau de paramètres tant biologiques (activité ETS et photosynthétique) que physicochimiques (salinité et température), en cherchant à déceler leur origine dans la microcouche ainsi que les processus d'accumulation.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les prélèvements de la microcouche de surface ont été effectués entre mai 1979 et juin 1980 (tab. 1) au moyen du rouleau de Harvey (1966), dans la partie sud du Golfe de Marseille, connue sous le terme de « Rade d'Endoume » (De Souza Lima, 1981). Le rouleau est constitué d'un cylindre en Afcodur de 40 cm de diamètre et de 60 cm de longueur animé d'un mouvement de rotation par un moteur électrique alimenté par une batterie. Le film de surface de 60 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Harvey, 1966) s'adhère au cylindre par capillarité et est recueilli par une gouttière en caoutchouc qui râcle le cylindre sur toute sa longueur. Les eaux sous-jacentes (0,50 m) ont été prélevées par pompage au moyen d'un tuyau de longueur calibrée. Les échantillons de la microcouche et de l'eau sous-jacente ont été analysés pour le phosphate selon Murphy et Riley (1962), nitrate selon Wood *et al.* (1967), nitrite selon Bendschneider et Robinson (1952) et silicate selon Mullin et Riley (1955). Toutes les mesures, à l'exception de celles de phosphate, ont été effectuées sur un auto-analyseur Technicon. Pour pouvoir différencier la microcouche de surface de la couche sous-jacente, des mesures de salinité ont été effectuées au moyen d'un salinomètre Hytech (modèle 6220).

Les pigments chlorophylliens ont été évalués selon la méthode fluorimétrique de Yentsch et Menzel (1963) modifiée par Holm-Hansen *et al.* (1965). Les mesures de l'assimilation de  $^{14}\text{C}$  ont été effectuées d'après la méthode de Steemann-Nielsen (1952). L'incubation a été réalisée *in situ* pendant 4 heures, à l'interface et à 0,50 m de profondeur dans des flacons de 140 ml, clairs et sombres placés dans une position horizontale par rapport à la surface de la mer. Pour chaque flacon, on injecte, au temps zéro ( $t = 0$ ) de l'incubation, 1 ml d'une solution de  $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$  correspondant à une activité de 4  $\mu\text{Ci.ml}^{-1}$ . La radioactivité incorporée a été déterminée par scintillation liquide et la mesure du  $\text{CO}_2$  dissous de l'eau de mer nécessaire pour le calcul d'incorporation a été effectuée directement par la méthode de Van Slyke et Neil (1924). La mesure de l'activité du système transporteur d'électrons (ETS) a été réalisée selon la méthode de Packard (1971) modifiée par Kenner et Ahmed (1975 *a; b*). Les échantillons ont été analysés immédiatement après filtration sous vide partiel ( $-20 \text{ cmHg}$ ) ou alors

Tableau 1

Date, heure des sorties effectuées en mer et conditions de prélèvement.

*Sampling condition data.*

| Sortie | Date       | Heure (T.U.) | Vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) | Etat de la mer | Présence de slick |
|--------|------------|--------------|----------------------------|----------------|-------------------|
| 1      | 09.05.1979 | 7 h 00       | 4                          | Calme          | +                 |
| 2      | 01.06.1979 | 7 h 00       | 2                          | Calme          | +                 |
| 3      | 06.06.1979 | 12 h 00      | 3                          | Petit clapot   | -                 |
| 4      | 07.06.1979 | 7 h 00       | 6                          | Clapot         | -                 |
| 5      | 07.06.1979 | 11 h 00      | 9                          | Petit clapot   | -                 |
| 6      | 19.06.1979 | 7 h 00       | 5                          | Petit clapot   | -                 |
| 7      | 19.06.1979 | 12 h 00      | 3                          | Clapot         | -                 |
| 8      | 21.06.1979 | 7 h 00       | 0                          | Calme          | +                 |
| 9      | 21.06.1979 | 11 h 00      | 7                          | Clapot         | -                 |
| 10     | 21.06.1979 | 22 h 00      | 8                          | Clapot         | -                 |
| 11     | 05.07.1979 | 7 h 00       | -                          | Calme          | +                 |
| 12     | 05.07.1979 | 11 h 00      | -                          | Calme          | -                 |
| 13     | 05.07.1979 | 16 h 00      | -                          | Petit clapot   | -                 |
| 14     | 05.07.1979 | 21 h 00      | -                          | Petit clapot   | ?                 |
| 15     | 29.08.1979 | 6 h 30       | 3                          | Calme          | -                 |
| 16     | 30.08.1979 | 7 h 30       | 0                          | Calme          | -                 |
| 17     | 30.08.1979 | 12 h 00      | 5                          | Clapot         | -                 |
| 18     | 05.09.1979 | 6 h 30       | 2                          | Calme          | -                 |
| 19     | 05.09.1979 | 7 h 30       | 2                          | Calme          | +                 |
| 20     | 07.09.1979 | 7 h 00       | 1                          | Calme          | +                 |
| 21     | 12.09.1979 | 7 h 00       | 1                          | Calme          | +                 |
| 22     | 12.09.1979 | 11 h 00      | 2                          | Calme          | -                 |
| 23     | 12.09.1979 | 16 h 00      | 4                          | Petit clapot   | -                 |
| 24     | 12.09.1979 | 22 h 00      | 2                          | Calme          | -                 |
| 25     | 13.09.1979 | 3 h 00       | 1                          | Calme          | -                 |
| 26     | 13.09.1979 | 7 h 00       | 0                          | Calme          | +                 |
| 27     | 04.12.1979 | 8 h 00       | 0                          | Calme          | -                 |
| 28     | 04.12.1979 | 11 h 00      | 0                          | Calme          | -                 |
| 29     | 04.12.1979 | 14 h 00      | 5                          | Calme          | -                 |
| 30     | 04.12.1979 | 17 h 00      | 0                          | Calme          | -                 |
| 31     | 04.12.1979 | 20 h 00      | 2                          | Calme          | ?                 |
| 32     | 04.12.1979 | 23 h 00      | 2                          | Calme          | ?                 |
| 33     | 05.12.1979 | 2 h 00       | 2                          | Calme          | ?                 |
| 34     | 05.12.1979 | 5 h 00       | 2                          | Calme          | ?                 |
| 35     | 05.12.1979 | 8 h 00       | 1                          | Clapot         | -                 |
| 36     | 25.03.1980 | 8 h 00       | 12                         | Petit clapot   | -                 |
| 37     | 26.03.1980 | 8 h 00       | 1                          | Petit clapot   | -                 |
| 38     | 26.03.1980 | 10 h 00      | 0                          | Petit clapot   | -                 |
| 39     | 20.05.1980 | 7 h 00       | 2                          | Clapot         | -                 |
| 40     | 23.06.1980 | 7 h 00       | 0                          | Calme          | -                 |

stockés à  $-190^\circ\text{C}$  dans l'azote liquide jusqu'au moment du dosage. Deux témoins ont été réalisés, un témoin réactif correspondant à la réduction de l'INT en absence de tout échantillon, et un témoin pigment pour chaque échantillon sans l'addition des substrats.

Des informations concernant la vitesse du vent aux heures de prélèvements ont été fournies par la station météorologique la plus proche (Pomègues) située à sensiblement 4 milles de la zone de prélèvement et à 80 m d'altitude. Des observations concernant l'état de la mer ont été faites visuellement au moment des prélèvements et une classification a été employée pour décrire la surface de la mer: slick, calme sans slick et clapot (tab. 1).

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont été traités statistiquement par des méthodes non-paramétriques, étant donné que les conditions pour les tests paramétriques ne sont pas remplies pour la majorité des cas. La comparaison des données entre la microcouche et 0,50 m a été effectuée par le test « U » de Mann et Whitney (Siegel, 1956). La

corrélation entre deux variables a été faite par le coefficient de corrélation de rang (rk) de Kendall (Siegel, 1956; Kendall, 1962).

## RÉSULTATS

### Sels minéraux dissous

Les teneurs en phosphate dans la microcouche de surface présentent des valeurs comprises entre 1,04 et 0,16  $\mu\text{atg.l}^{-1}$  ( $m = 0,39$ ) et ne sont pas très élevées si on les compare à la valeur moyenne de 1,09  $\mu\text{atg.l}^{-1}$  observée dans une zone eutrophe (Benon *et al.*, 1977). Par contre, elles sont supérieures aux valeurs des eaux méditerranéennes du large, qui varient entre 0,05 et 0,10  $\mu\text{atg.l}^{-1}$  en surface (Minas, 1968).

Les concentrations en nitrate varient de 12,58 à 0,11  $\mu\text{atg.l}^{-1}$  ( $m = 2,31$ ), étant supérieures aux valeurs constatées par Minas (1968) dans les eaux oligotrophes de la Méditerranée (0,67 à 0,11  $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) mais inférieures à celles de la zone soumise à l'influence du Rhône ( $m = 7,04 \mu\text{atg.l}^{-1}$ ).

Les valeurs de nitrite sont dans la microcouche, en moyenne (0,28  $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) supérieures à celles trouvées par Kim (1979) dans une zone côtière du Golfe de Marseille (0,13  $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) et comparables à celles des aires de dilution des eaux rhodaniennes qui présentent une valeur moyenne de 0,24  $\mu\text{atg.l}^{-1}$  (Benon *et al.*, 1977).

Par rapport aux phosphate, nitrate et nitrite, le silicate est réparti d'une façon plus homogène dans la colonne d'eau (tab. 2).

La couche d'extrême surface et celle située à 0,50 m de profondeur se différencient dans la majorité des prélèvements par une plus grande richesse de la microcouche en sels minéraux, teneurs qui sont

significativement supérieures à celles observées à 0,50 m (tab. 2). Ceci nous a amenés à calculer le facteur de concentration

$$(\text{FC} = \frac{\text{concentration microcouche}}{\text{concentration 0,50 m}}) \text{ pour chaque}$$

forme étudiée.

Si on considère le nombre total d'échantillons ( $n = 40$ ), les valeurs du FC sont en général très variables et en moyenne de 2,15 (C.V. = 60 %) pour le phosphate, de 2,50 (C.V. = 78 %) pour le nitrate, de 2,07 (C.V. = 77 %) pour le nitrite. Le silicate présente le plus faible facteur, 1,39 (C.V. = 49 %).

Confrontés à d'autres travaux (Nishizawa, 1971; Williams, 1967; Chapman, Liss, 1980; Lyons *et al.*, 1980; Danos *et al.*, 1983), c'est avec ceux de Lyons *et al.* (1980) que nos résultats présentent la meilleure concordance. Néanmoins, la comparaison des résultats obtenus par différentes méthodes de prélèvements s'avère difficilement interprétable; ceci est dû à une différence dans l'épaisseur de la couche prélevée, et, par conséquent, à l'efficacité de l'appareil de prélèvement (Hatcher, Parker, 1974; Van Vleet, Williams, 1980; Carlson, 1982). Il n'existe pas de relation directe entre les facteurs de concentration pour chaque forme de sel nutritif et sa concentration dans les eaux sous-jacentes (fig. 1). Tout au plus, pour le phosphate, nitrate et nitrite, peut-on dire que les facteurs de concentration plus élevés correspondent en général à des concentrations faibles dans les eaux sous-jacentes.

L'enrichissement de la microcouche en nutrilités ne semble pas non plus évoluer en fonction directe de l'état d'agitation de la mer. En effet (tab. 3) si les FC moyens du phosphate sont d'autant plus élevés que la surface de la mer est lisse (respectivement 1,51, 2,16 et 3,40, en moyenne pour les trois catégories

Tableau 2

Valeurs maximales et minimales (max.-min.), valeurs moyennes (m) et leur intervalle de confiance au coefficient de sécurité 95 % ( $m \pm 2Sm$ ), de l'activité ETS ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), de l'activité ETS par unité de biomasse ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{.h}^{-1}/\mu\text{g.l}^{-1}$ ), des teneurs en sels nutritifs ( $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) dans la microcouche de surface (mc) et eaux sous-jacentes (0,50 m) ainsi que de leur facteur de concentration (FC). Comparaison des teneurs entre les deux niveaux par le test « U » de Mann et Whitney.  $n =$  nombre d'échantillons.

Mean, standard deviation at 95% confidence limits ( $m \pm 2Sm$ ) and range values of ETS activity ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), ETS activity by biomass unit ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{.h}^{-1}/\mu\text{g.l}^{-1}$ ), nutrient amounts ( $\mu\text{g.at.l}^{-1}$ ) and enrichment ratios (FC) in the microlayer (mc) and underlying waters (0.50 m). Comparison between the two layers by the Mann-Whitney U Test.  $n =$  number of samples.

|             | P-PO <sub>4</sub> | N-NO <sub>3</sub> | N-NO <sub>2</sub> | Si-Si(OH) <sub>4</sub> | ETS              | ETS/ATP          | ETS/Chl. <i>a</i> |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| mc          |                   |                   |                   |                        |                  |                  |                   |
| m $\pm$ 2Sm | 0,39 $\pm$ 0,08   | 2,31 $\pm$ 0,37   | 0,28 $\pm$ 0,04   | 4,11 $\pm$ 0,29        | 16,97 $\pm$ 7,29 | 21,23 $\pm$ 5,00 | 15,01 $\pm$ 3,85  |
| max - min   | 1,04 - 0,16       | 12,58 - 0,23      | 1,09 - 0,08       | 10,40 - 2,33           | 117,14 - 0,66    | 62,19 - 2,13     | 54,93 - 2,65      |
| n           | 40                | 40                | 40                | 40                     | 40               | 40               | 40                |
| 0,50 m      |                   |                   |                   |                        |                  |                  |                   |
| m $\pm$ 2Sm | 0,20 $\pm$ 0,02   | 1,09 $\pm$ 0,13   | 0,16 $\pm$ 0,02   | 3,25 $\pm$ 0,25        | 6,32 $\pm$ 1,85  | 19,13 $\pm$ 4,02 | 12,51 $\pm$ 2,79  |
| max - min   | 0,35 - 0,06       | 3,53 - 0,12       | 0,39 - 0,04       | 4,78 - 1,86            | 20,50 - 0,67     | 64,37 - 4,21     | 36,78 - 1,76      |
| n           | 40                | 40                | 40                | 40                     | 40               | 40               | 40                |
| FC          |                   |                   |                   |                        |                  |                  |                   |
| m $\pm$ 2Sm | 2,15 $\pm$ 0,20   | 2,50 $\pm$ 0,31   | 2,07 $\pm$ 0,25   | 1,39 $\pm$ 0,09        |                  |                  |                   |
| max - min   | 6,12 - 0,39       | 9,70 - 0,38       | 9,82 - 0,38       | 3,00 - 0,40            |                  |                  |                   |
| « U »       | 4,01***           | 3,34***           | 3,55***           | 2,72**                 | 2,68**           | NS               | NS                |

NS = non significatif

\* =  $p < 0,05$  significatif

\*\* =  $p < 0,01$  très significatif

\*\*\* =  $p < 0,001$  très hautement significatif.

Figure 1

Facteur de concentration (FC) pour les quatre formes de sels nutritifs en fonction de leur concentration dans les eaux sous-jacentes. Le tireté indique que les concentrations sont égales dans la microcouche et à 0,50 m. Les symboles encadrés correspondent à des échantillons de la microcouche où des salinités < 37,6 ‰ ont été constatées; Δ présence de slicks. Procédé d'illustration d'après Carlson (1983).

Microlayer nutrient enrichment ratios (FC) vs bulkwater (0.50 m) nutrient concentrations. Dashed line indicates equal concentrations in microlayer and underlying water samples. Microlayer samples of water salinity < 37.6‰ are circled, Δ slicked surfaces. Illustration procedure after Carlson (1983).

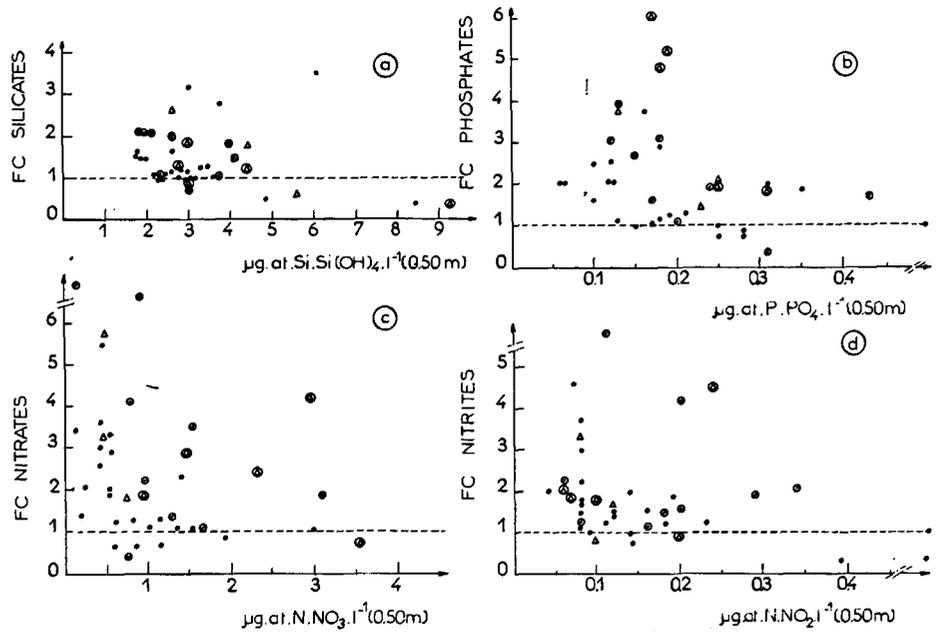


Tableau 3

Valeurs moyennes (m) et écart type (s) du facteur de concentration (FC) de sels minéraux et de l'activité ETS ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) en fonction de l'état d'agitation de la mer. n = nombre d'échantillons.

Mean (m) and standard deviation (s) values of nutrient enrichment ratios (FC) and ETS activity ( $\mu\text{l.O}_2\text{l}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) under different sea surface conditions. n = number of samples.

|                        | Clapot |      |    | Calme |      |    | Slick |       |   |
|------------------------|--------|------|----|-------|------|----|-------|-------|---|
|                        | m      | s    | n  | m     | s    | n  | m     | s     | n |
| P-PO <sub>4</sub>      | 1,51   | 0,72 | 16 | 2,16  | 0,95 | 16 | 3,40  | 1,82  | 8 |
| N-NO <sub>3</sub>      | 2,63   | 2,35 | 16 | 2,18  | 1,76 | 16 | 2,86  | 1,56  | 8 |
| N-NO <sub>2</sub>      | 1,97   | 1,13 | 16 | 2,15  | 2,16 | 16 | 2,10  | 1,23  | 8 |
| Si-Si(OH) <sub>4</sub> | 1,47   | 0,70 | 16 | 1,32  | 0,38 | 16 | 1,35  | 0,71  | 8 |
| mc                     | 5,54   | 3,96 | 16 | 10,59 | 6,31 | 16 | 52,64 | 31,51 | 8 |
| ETS 0,50 m             | 5,54   | 5,22 | 16 | 5,75  | 5,59 | 16 | 10,98 | 6,41  | 8 |

retenues) il n'en est pas de même ni pour le nitrate, ni pour le nitrite, ni surtout pour le silicate qui montre les FC les plus faibles. Nous pouvons seulement dire que des valeurs du FC supérieures à 3,0 sont en général associées à des slicks ou à des mers calmes, avec des exceptions comme un FC-NO<sub>3</sub> de 9,7 constaté par petit clapot (par exemple). En fait, des différences significatives pour les FC du phosphate n'apparaissent que quand les formes les plus extrêmes de l'état de la mer (mer à petit clapot et slicks) sont considérées. Aussi, seuls les FC du phosphate montrent une tendance à diminuer en fonction de la vitesse du vent (fig. 2) et la forte dispersion de la distribution des valeurs du FC aux faibles vitesses de vent ( $\leq 2 \text{ m.s}^{-1}$ ) laisse supposer qu'à ces vitesses, d'autres processus que l'état de la mer interviennent dans le phénomène d'accumulation de phosphate dans la microcouche de surface.

Pour tenter de comprendre la grande dispersion des valeurs du FC pour les faibles valeurs de vent, nous avons regroupé certains échantillons en trois séries pendant lesquelles les conditions météorologiques sont restées sensiblement constantes : juillet, septem-

bre et décembre (fig. 3). A noter que dans les séries de juillet et septembre vers 16 heures, les prélèvements ont été effectués par petit clapot avant un nouveau rétablissement du temps calme.

Les variations temporelles à court terme des concentrations en sels minéraux dans la microcouche et 0,50 m vont, en général, dans le même sens que dans la couche sous-jacente, mais vu leurs teneurs plus faibles, ces variations sont moins évidentes. En juillet, l'évolution du FC (fig. 3 a) n'est pas la même pour les trois sels considérés. Les valeurs du FC du phosphate sont presque constantes tout le long de la journée, sauf vers 11 heures où elles deviennent inférieures à 1,0. Le nitrate se caractérise par une décroissance continue jusqu'à 16 heures après un enrichissement maximal le matin, vers 7 heures. Le nitrite et silicate évoluent parallèlement, mais contrairement au nitrite, le silicate présente des valeurs de FC inférieures à 1,0. En septembre (fig.

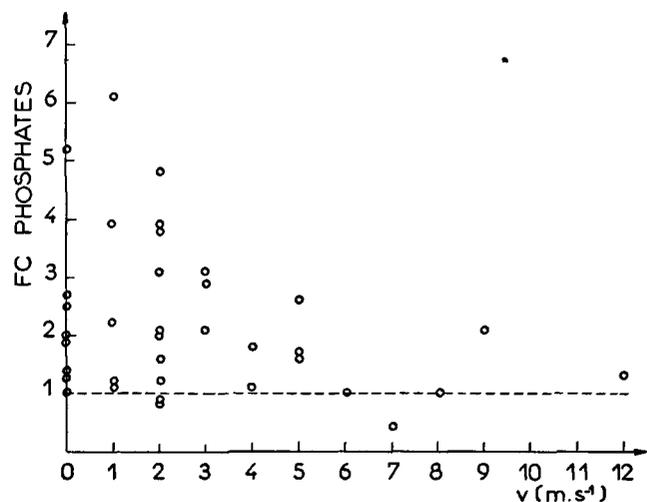


Figure 2

Facteur de concentration (FC) des phosphates en fonction de la vitesse du vent (v).  
Enrichment of reactive phosphorus in the microlayer as function of wind velocity (v).

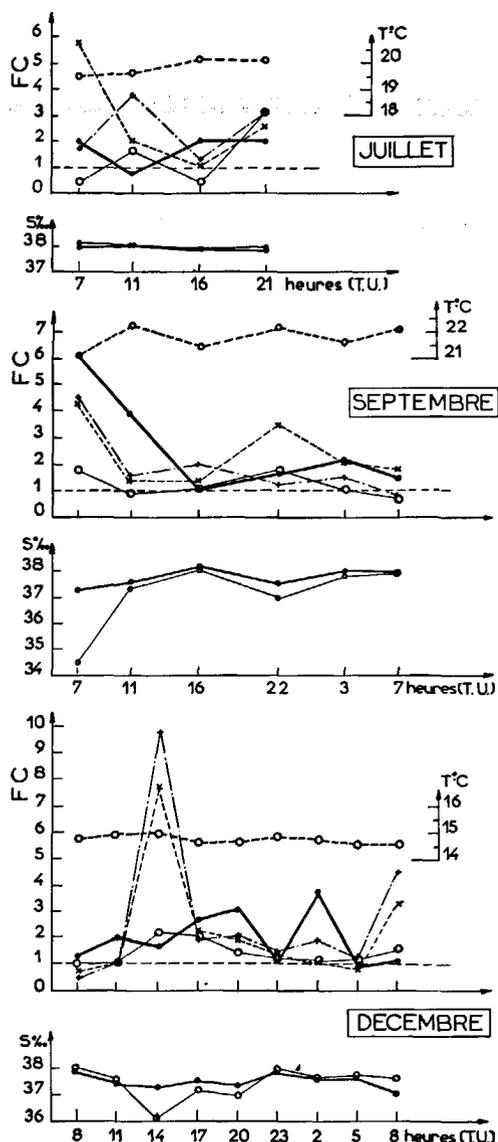


Figure 3  
Variations nyctémérales du facteur de concentration (FC) à différentes périodes de l'année : phosphate (●-●), Nitrate (x-x), nitrite (+-+) et silicate (○-○); salinité dans la microcouche (○-○) et à 0,50 m (●-●), température des eaux de surface (○-○).  
Diel variations of microlayer nutrient enrichments during different periods of the year: phosphate (●-●), nitrate (x-x), nitrite (+-+), and silicate (○-○), salinity values at the microlayer (○-○) and bulkwater (●-●), surface water temperature (○-○).

3 b) les enrichissements maximaux sont constatés le matin (vers 7 heures), le nitrite présentant un deuxième maximum vers 2 heures du matin. En décembre (fig. 3 c), les enrichissements dans la microcouche vont dans le même sens pour le nitrate et nitrite avec les plus fortes valeurs vers 14 heures et 8 heures du matin. Entre 20 heures et 2 heures du matin, on constate un enrichissement maximal pour le phosphate. Les résultats exposés dans la figure 3 montrent bien que les variations temporelles à court terme du FC sont, dans certains cas, associées à des baisses de la salinité; ceci se vérifie dans les relations entre les concentrations en sels minéraux et les valeurs de salinité, relations qui s'avèrent très hautement significative pour le nitrate, très significative pour le phosphate et non significative pour les silicates (tab. 4).

Si les plus fortes valeurs du FC sont généralement associées à des salinités inférieures à 37,6 ‰, des enrichissements importants apparaissent ( $3 < FC < 4$ ) dans certains cas par des salinités comprises entre 37,6 et 38,1 ‰ (fig. 1). On pourrait donc *a priori* penser qu'une partie de telles ressources trophiques trouve son origine dans les apports terrestres, néanmoins ceci ne peut pas tout expliquer. Le brassage des eaux, sous l'action du vent, semble, dans certains prélèvements (juillet et septembre vers 16 h), être responsable d'une baisse sensible des valeurs du FC. Si l'on pense que les facteurs non biologiques ne peuvent complètement expliquer ces accumulations de sels nutritifs à l'interface, celles-ci pourraient résulter en partie d'une activité biologique *in situ*. En effet, dans la microcouche de surface, nous avons constaté la présence simultanée de quantité considérable de matière organique particulaire et d'une activité hétérotrophe importante (De Souza Lima, Chrétiennot-Dinet, sous presse).

### Matière organique particulaire

L'étude de la matière organique particulaire (De Souza Lima, 1981), montre que, comme pour le carbone organique particulaire, la microcouche de surface est 9 fois plus riche en carbone glucidique que la couche sous-jacente. Le facteur de concentration moyen de l'azote protéique ( $FC = 5,0$ ) n'étant pas très éloigné de celui de l'azote organique particulaire ( $FC = 6,4$ ). Les facteurs de concentration plus importants de cette matière, sont en général associés à la présence des slicks. Contrairement aux sels minéraux dissous, le carbone organique particulaire et le carbone glucidique s'accumulent systématiquement dans la microcouche de surface. Par contre, l'azote des protéines présente des  $FC < 1$  dans 8 échantillons, et l'azote total aucun enrichissement dans 2 échantillons sur 40. Il faut également rappeler que le seston de l'interface présente certaines caractéristiques de matière organique en partie dégradée : valeurs plus fortes de C/N, C-glucidique/N-protéines ou encore le fait que le rapport de phéophytines aux pigments totaux est nettement plus élevé en surface qu'à 0,50 m.

Tableau 4

Coefficient de corrélation de rang de Kendall (rk) entre les teneurs en sels minéraux ( $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) et les valeurs de salinité dans la microcouche (mc) et les eaux sous-jacentes (0,50 m).

Kendall's rank correlation coefficient (rk) between nutrient concentrations ( $\mu\text{g.at.l}^{-1}$ ) and salinity values in the microlayer (mc) and underlying waters (0.50 m).

|                           |     | rk        |              |    |
|---------------------------|-----|-----------|--------------|----|
|                           |     | mc        | N 0,50 m     | N  |
| N-NO <sub>3</sub> vs      | S ‰ | - 4,80*** | 80 - 2,74**  | 80 |
| N-NO <sub>2</sub> vs      | S ‰ | - 2,08*   | 80 - 0,92 NS | 80 |
| P-PO <sub>4</sub> vs      | S ‰ | - 2,77**  | 80 - 1,21 NS | 80 |
| Si-Si(OH) <sub>4</sub> vs | S ‰ | - 1,95 NS | 80 - 0,32 NS | 80 |

### Activité du système de transfert d'électrons (ETS)

La mesure de l'activité ETS peut être utilisée comme indice de l'activité métabolique respiratoire microplanctonique potentielle (Packard, 1969; 1971; Kenner, Ahmed, 1975 *a*; *b*). Les valeurs de l'ETS sont utilisées ici comme facteur estimatif de la biomasse microplanctonique associée à une activité métabolique potentielle. En effet, la relation constatée entre l'activité ETS et la consommation d'oxygène ne permet pas une utilisation des mesures d'ETS comme indice direct de la consommation d'oxygène (Packard, Williams, 1981).

Les résultats de l'activité ETS présentent, comme pour les autres paramètres en relation avec le matériel particulaire (De Souza Lima, Chrétiennot-Dinet, sous presse), une distribution très variable dans la couche ultrasuperficielle avec des valeurs comprises entre 117,14 et 0,66  $\mu\text{l.O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$  ( $m = 16,97$ ; C.V. = 136 %).

La couche sous-jacente apparaît, elle, plus homogène avec une valeur moyenne de 6,32  $\mu\text{l.O}_2.\text{l}^{-1}.\text{h}^{-1}$  (C.V. = 93 %). Cette activité, significativement plus élevée (tab. 2) dans les eaux d'extrême surface qu'à 0,50 m, est certainement liée à la présence d'une biomasse microplanctonique importante, comme cela a été démontré antérieurement par les mesures d'ATP et de Chl.*a* (De Souza Lima, Romano, 1983).

Si l'on constate une activité ETS supérieure dans la microcouche de surface, par contre, par unité de biomasse microplanctonique totale (ETS/ATP) ou par unité de « biomasse » chlorophyllienne (ETS/Chl.*a*; tab. 2), cette activité spécifique n'y est pas plus élevée. Ceci tend à montrer que la part de la fraction active de deux couches est sensiblement de même importance.

L'activité ETS montre dans la microcouche une évolution avec l'état d'agitation de la mer (tab. 3) et aussi une relation inverse avec la vitesse du vent ( $r_k = -3,01^{**}$ ) relation qui ne se vérifie pas dans les eaux situées à 0,50 m de profondeur. Ceci tend à montrer que l'état d'agitation de la mer, qui tend plus ou moins à homogénéiser la colonne d'eau, contribue à altérer la stabilité de la situation hydrologique, et, par conséquent, l'existence d'une population neustonique bien individualisée.

Les variations temporelles à court terme des valeurs d'ETS sont en général plus importantes dans la microcouche. En septembre, les variations diurnes suivent en surface la même évolution que celle observée au mois de juillet, maximum le matin et minimum vers 16 heures, dépression qui est à relier à un phénomène de turbulence et, par conséquent, à une disparition de la stratification de la colonne d'eau.

L'activité ETS montre une évolution le long de l'année, similaire à celle des facteurs estimatifs de la biomasse. Néanmoins, si l'on compare l'activité ETS et l'activité photosynthétique, celle-ci est, au mois de septembre, plus faible que l'activité ETS, ceci étant très net dans les eaux de la microcouche (fig. 4).

Ceci nous amène de prime abord à analyser les variations de l'activité ETS par rapport aux teneurs en Chl. *a*. Nous n'avons retenu que les prélèvements concernant les périodes mai-juin et septembre 1979. Ceci pour plusieurs raisons : ces deux périodes correspondent à des situations hydrologiques différentes; en mai-juin sur 10 prélèvements, 7 ont été effectués par mer « agitée » (clapot) et 3 par mer calme en présence de slicks, la vitesse moyenne du vent étant de 4,7 m/s; en septembre, sur 9 prélèvements, 8 ont été effectués par mer calme en présence de slicks, la vitesse moyenne du vent étant de 1,7  $\text{m.s}^{-1}$ . On observe donc (tab. 5) que les valeurs du rapport Chl. *a*/ETS sont significativement plus fortes (Test « U » - Mann et Whitney) en mai-juin ( $m = 0,17$ ) qu'en septembre ( $m = 0,08$ ) dans les eaux d'extrême surface, ce même phénomène se vérifiant dans les eaux sous-jacentes. Setchell et Packard (1979) observent dans les eaux de surface (0-17 m) des valeurs de l'ordre de 0,17 et dans les eaux plus profondes (40-100 m) des valeurs plus faibles qui varient entre 0,09 et 0,02, différence qu'ils attribuent à une activité hétérotrophe. On pourrait donc *a priori* penser à la présence d'une fraction hétérotrophe plus importante à la fin de la période estivale comparativement à mai-juin. Ceci semble être confirmé par les valeurs du rapport  $^{14}\text{C}$ /ETS,

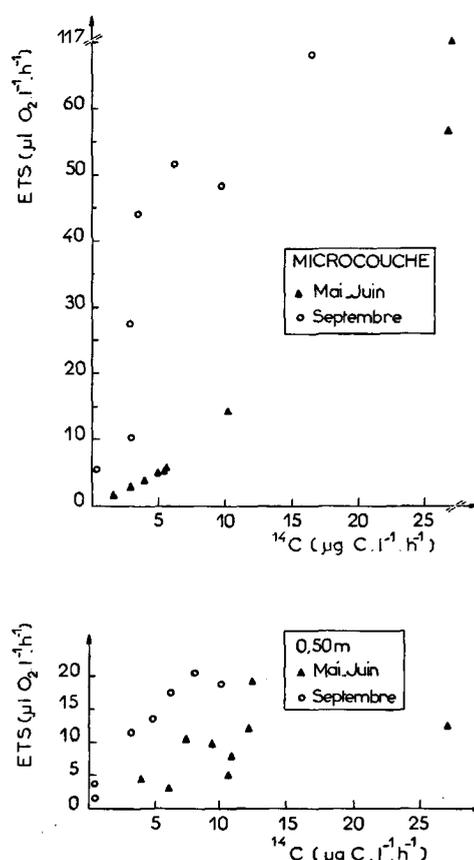


Figure 4

Relation entre l'activité ETS et l'assimilation photosynthétique ( $^{14}\text{C}$ ) dans la microcouche et dans les eaux sous-jacentes (0,50 m). Results of ETS activity measurements as function of carbon assimilation rates ( $^{14}\text{C}$ ) in the surface microlayer and underlying water (0,50 m).

Tableau 5

Valuers moyennes (m) et écart-type (s) de l'activité ETS ( $\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), de l'assimilation photosynthétique- $^{14}\text{C}$  ( $\mu\text{g.C.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), des rapports Chl.a/ETS ( $\mu\text{g.l}^{-1}/\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ),  $^{14}\text{C}/\text{Chl.a}$  ( $\mu\text{g.C.l}^{-1}\text{.h}^{-1}/\mu\text{g.l}^{-1}$ ),  $^{14}\text{C}/\text{ETS}$  ( $\mu\text{g.C.l}^{-1}\text{.h}^{-1}/\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), des teneurs en sels minéraux ( $\mu\text{atg.l}^{-1}$ ) et de leur facteur de concentration (FC), dans la microcouche (mc) et les eaux sous-jacentes (0,50 m) à différentes périodes de l'année. n = nombre d'échantillons.

The mean (m) and standard deviation (s) values of ETS activity ( $\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ),  $^{14}\text{C}$ -uptake ( $\mu\text{g.C.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ), Chl.a/ETS ( $\mu\text{g.l}^{-1}/\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ),  $^{14}\text{C}/\text{ETS}$  ( $\mu\text{g.C.l}^{-1}\text{.h}^{-1}/\mu\text{O}_2\text{.l}^{-1}\text{.h}^{-1}$ ) ratios, enrichment (FC) and nutrient concentrations ( $\mu\text{g.at.l}^{-1}$ ), in the microlayer (mc) and bulk water (0.50 m) during different periods of the year. n = number of samples.

|                        |          | mai-juin |       |    | juillet-août |      |   | septembre |       |   | décembre |      |   |
|------------------------|----------|----------|-------|----|--------------|------|---|-----------|-------|---|----------|------|---|
|                        |          | m        | s     | n  | m            | s    | n | m         | s     | n | m        | s    | n |
| ETS                    | mc       | 21,85    | 37,22 | 10 | 12,17        | 6,88 | 7 | 31,85     | 21,83 | 9 | 6,00     | 2,72 | 9 |
|                        | 0,50     | 8,52     | 5,40  | 10 | 4,32         | 2,51 | 7 | 12,41     | 6,67  | 9 | 1,73     | 0,69 | 9 |
| $^{14}\text{C}$        | mc       | 10,82    | 12,17 | 9  | 2,49         | 1,37 | 5 | 5,96      | 5,52  | 7 | 0,23     | 0,12 | 4 |
|                        | 0,50     | 11,15    | 6,77  | 9  | 1,91         | 1,90 | 5 | 4,70      | 3,67  | 7 | 0,58     | 0,46 | 4 |
| Chl.a                  | mc       | 0,17     | 0,06  | 10 | 0,08         | 0,07 | 7 | 0,08      | 0,04  | 9 | 0,12     | 0,10 | 9 |
|                        | 0,50     | 0,12     | 0,05  | 10 | 0,07         | 0,04 | 7 | 0,07      | 0,02  | 9 | 0,23     | 0,15 | 9 |
| $^{14}\text{C}$        | mc       | 5,20     | 1,59  | 9  | 3,28         | 0,92 | 5 | 2,05      | 0,64  | 7 | 0,71     | 0,65 | 4 |
|                        | 0,50     | 12,36    | 7,54  | 9  | 5,61         | 1,56 | 5 | 6,75      | 3,34  | 7 | 2,56     | 2,54 | 4 |
| Chl.a                  | mc       | 0,85     | 0,28  | 9  | 0,29         | 0,19 | 5 | 0,15      | 0,09  | 7 | 0,18     | 0,29 | 4 |
|                        | 0,50     | 1,35     | 0,64  | 9  | 0,48         | 0,29 | 5 | 0,32      | 0,14  | 7 | 0,48     | 0,47 | 4 |
| P-PO <sub>4</sub>      | mc       | 0,42     | 0,25  |    | 0,27         | 0,18 |   | 0,48      | 0,30  |   | 0,43     | 0,22 |   |
|                        | 0,50 m   | 0,24     | 0,14  |    | 0,14         | 0,08 |   | 0,16      | 0,05  |   | 0,23     | 0,10 |   |
| FC                     | mc       | 2,12     | 1,35  | 10 | 1,97         | 0,69 | 7 | 2,99      | 1,75  | 9 | 2,00     | 1,01 | 9 |
|                        | 0,50 m   | 1,77     | 1,35  |    | 1,28         | 0,70 |   | 3,41      | 3,94  |   | 2,85     | 2,22 |   |
| N-NO <sub>3</sub>      | mc       | 1,09     | 0,94  |    | 0,48         | 0,26 |   | 1,26      | 0,95  |   | 1,54     | 0,94 |   |
|                        | 0,50 m   | 2,29     | 2,72  | 10 | 3,05         | 1,47 | 7 | 2,35      | 1,12  | 9 | 2,27     | 2,25 | 9 |
| N-NO <sub>2</sub>      | mc       | 0,15     | 0,04  |    | 0,20         | 0,07 |   | 0,29      | 0,31  |   | 0,50     | 0,28 |   |
|                        | 0,50 m   | 0,09     | 0,04  |    | 0,10         | 0,03 |   | 0,14      | 0,07  |   | 0,29     | 0,19 |   |
| FC                     | mc       | 1,76     | 0,44  | 10 | 2,13         | 0,91 | 7 | 1,93      | 1,21  | 9 | 2,74     | 2,90 | 9 |
|                        | 0,50 m   | 4,05     | 2,36  |    | 4,23         | 2,20 |   | 4,68      | 2,11  |   | 4,00     | 0,98 |   |
| Si-Si(OH) <sub>4</sub> | mc       | 2,61     | 0,63  |    | 4,46         | 3,02 |   | 3,60      | 1,12  |   | 2,90     | 0,82 |   |
|                        | 0,50 m   | 1,53     | 0,57  | 10 | 1,27         | 0,88 | 7 | 1,34      | 0,61  | 9 | 1,45     | 0,41 | 9 |
| S‰                     | mc       | 37,5     | 0,3   |    | 37,9         | 0,1  |   | 37,0      | 1,1   |   | 37,4     | 0,6  |   |
|                        | 0,50 m   | 37,5     | 0,2   |    | 37,9         | 0,1  |   | 37,7      | 0,3   |   | 37,6     | 0,3  |   |
| T°C                    | mc       | 18°13    |       |    | 18°74        |      |   | 21°36     |       |   | 14°75    |      |   |
|                        | 0-0,50 m |          | 2,19  | 10 |              | 1,43 | 7 |           | 0,86  | 9 |          | 0,14 | 9 |

nettement plus basses en septembre dans les eaux de la microcouche. Mais les variations de ce rapport peuvent en septembre, être liées à un phénomène d'inhibition accentué par les conditions de mer très calme, inhibition qui va provoquer une baisse dans les valeurs du  $^{14}\text{C}/\text{Chl. a}$  (tab. 5).

Par ailleurs, Devol et Packard (1978) constatent, dans des eaux où ils considèrent que la présence d'hétérotrophes est négligeable, une diminution du rapport assimilation/respiration, en relation avec l'augmentation de la température. Ils attribuent la baisse de cette activité photosynthétique à une limitation de phosphate liée à une stratification des eaux. Dans notre étude, la baisse dans les valeurs du rapport  $^{14}\text{C}/\text{ETS}$  paraît difficilement explicable en fonction de phosphate qui présente des valeurs très voisines de 0,42 et 0,48  $\mu\text{g.at.l}^{-1}$  pour les eaux de la microcouche, respectivement en mai-juin et septembre, avec des FC-PO<sub>4</sub> légèrement plus élevés en septembre (tab. 5).

## DISCUSSION

Les résultats qui viennent d'être exposés confirment l'existence d'une accumulation de sels minéraux dissous dans la microcouche de surface. Cette fraction ne s'accumule pas avec la même intensité que la fraction particulaire, les facteurs de concentrations pour les composés dissous étant nettement plus faibles. Cette différence pourrait être attribuée à une plus grande résistance de la matière particulaire de la microcouche aux processus de dégradation et aux mélanges des eaux (Carlson, 1983), comme à d'autres facteurs qui peuvent concourir à l'accumulation de matière particulaire à l'interface, tels que les apports terrestres et atmosphériques.

L'accumulation de silicate dans la microcouche, bien que nettement plus faible par rapport aux autres formes étudiées, pourrait tirer son origine de la dégradation et la dissolution de débris de diatomées (Lyons *et al.*, 1980) et, par conséquent, du matériel détritique. Ceci tend à se vérifier dans les relations hautement significatives (tab. 6) entre les teneurs

en silicate et les produits de dégradation de la chlorophylle, les phéopigments, ainsi que le carbone organique total. D'autre part, l'observation directe de quelques échantillons de surface nous montre, à côté d'une fraction détritique importante (agrégats indéterminés de couleur jaunâtre, grains de pollen, etc.) des résidus de cellules phytoplanctoniques (débris de diatomées et de structures ressemblant à des débris cellulaires).

Plusieurs mécanismes, biologiques ou non, peuvent contribuer aux différences de concentration en nitrate et phosphate dans la microcouche par rapport aux eaux sous-jacentes.

L'enrichissement en nitrate peut être le résultat d'une nitrification bactérienne *in situ* (Williams, 1967), le processus d'oxydation photochimique à partir de l'azote organique ou ammoniacque étant, d'après Hamilton (1964) peu probable.

Parallèlement, l'enrichissement en nitrite peut être dû à une nitrification à partir de l'ammoniacque, ainsi qu'à une réduction de nitrate en nitrite par les bactéries (Goering, Menzel, 1965). La photoréduction de nitrate en nitrite peut apparemment se produire en mer (Hamilton, 1964); toutefois, la complexité de l'interprétation et des mesures empêche une quantification des résultats (Zafirou, True, 1979). Bien que la microcouche, qui reçoit directement des radiations inférieures à 400 nm, puisse constituer un site favorable pour les processus photochimiques, il nous semble difficile de dire lesquels de ces mécanismes sont déterminants dans l'accumulation de ces sels à l'interface, même si les concentrations, ainsi que les FC plus importants pour le nitrite, sont associés dans la microcouche aux plus fortes concentrations et FC du nitrate.

D'après Baylor *et al.* (1962) l'enrichissement en phosphate dans les eaux d'extrêmes surfaces pourrait être dû à l'adsorption de cet élément sur des bulles remontant à la surface. Si l'on considère que le nombre de bulles éclatant à l'interface est proportionnel à la vitesse du vent, dans cette étude, le phosphate a montré, au contraire, dans la microcouche, des enrichissements plus forts par temps calme, et qui ont tendance à diminuer quand la vitesse du vent augmente. Par contre, les concentrations plus élevées en phosphate dans la microcouche pourraient être

attribuées à une minéralisation *in situ* du phosphate organique particulaire et phosphate organique dissous (Williams, 1967). Aussi, Cooper (1937) observe une relation entre les fortes concentrations en phosphate dans les eaux de surface et l'accumulation de matériel en décomposition qui flotte vers la surface par des conditions de stabilisation thermique. Goering et Menzel (1965) ajoutent que les processus de décomposition peuvent être accélérés par les conditions existant seulement dans les eaux de surface, tels que les processus d'oxydation et d'hydrolyse. Les fortes teneurs en carbone et azote organique particulaire, la présence d'une fraction hétérotrophique non négligeable, déjà mises en évidence (De Souza Lima, Romano, 1983; De Souza Lima, Chrétiennot-Dinet, sous presse), ainsi que la relation entre les enrichissements en phosphate avec les teneurs en carbone organique particulaire ( $rk = 3,32^{***}$ ), nous amène à dire que tout au moins une fraction du phosphate de la microcouche pourrait avoir son origine dans le processus de minéralisation de la matière organique. Mais, outre ce processus de minéralisation, ces sels minéraux peuvent être le produit des apports continentaux, notamment quand ils sont associés à des baisses de salinité, comme nous avons pu le constater dans ce travail.

D'autre part, un taux de consommation différentielle du phytoneston par rapport au phytoplancton des eaux sous-jacentes pourrait aussi expliquer en partie l'enrichissement de sels nutritifs dans la microcouche de surface, étant donné qu'un certain nombre de contraintes liées à ce biotope sont susceptibles de s'opposer à une croissance optimale des organismes, surtout photo-autotrophes. Nous citerons l'éclaircissement, tant en quantité qu'en qualité (spectre à peu près complet dans les premiers mm de la colonne d'eau). Même si l'assimilation photosynthétique n'est pas significativement différente entre les deux couches d'eau, ce qui est en accord avec d'autres travaux (Goering, Menzel, 1965), les valeurs de l'assimilation photosynthétique par unité de « biomasse » chlorophyllienne (Chl.a), sont significativement plus faibles dans la microcouche de surface par rapport aux eaux sous-jacentes. Ceci pourrait être lié à une activité biologique plus forte des eaux sous-jacentes et une utilisation plus importante de nutrilités par le phytoplancton de ces eaux et par conséquent à un enrichis-

Tableau 6

Coefficient de corrélation de rang de Kendall ( $rk$ ) entre les teneurs en silicate et la chlorophylle *a* (Chl.a), assimilation photosynthétique ( $^{14}C$ ), les phéopigments (Phéo.), le carbone organique particulaire (COP) dans la microcouche (mc) et les eaux sous-jacentes (0,50 m).

*Kendall's rank correlation coefficient (rk) between silicate and chlorophyll a (Chl.a),  $^{14}C$ -uptake ( $^{14}C$ ), phaeopigments (Pheo.), particulate organic carbon (POC) in the microlayer (mc) and bulkwater (0.50 m).*

|                        |        | Chl.a<br>( $\mu g.l^{-1}$ ) | $^{14}C$<br>( $\mu g.C.l^{-1}.h^{-1}$ ) | Phéo.<br>( $\mu g.l^{-1}$ ) | COP<br>( $\mu g.l^{-1}$ ) |
|------------------------|--------|-----------------------------|---|-----------------------------|---------------------------|
| Si-Si(OH) <sub>4</sub> | mc     | 2,15*                       | 1,91 NS                                 | 2,80**                      | 2,89**                    |
| ( $\mu atg.l^{-1}$ )   | 0,50 m | 0,54 NS                     | 0,02 NS                                 | 0,25 NS                     | 0,40 NS                   |
|                        | N      | 80                          | 60                                      | 80                          | 62                        |

\* =  $p < 0,05$  significatif

\*\* =  $p < 0,01$  très significatif

NS = non significatif

Tableau 7

Coefficient de corrélation de rang de Kendall (rk) entre l'activité biologique et les teneurs en phosphate et nitrate dans la microcouche (mc) et les eaux sous-jacentes (0,50 m). N = nombre total d'échantillons.

*Kendall's rank correlation coefficient (rk) between biological activity and phosphate and nitrate in the microlayer surface (mc) and underlying water (0.50 m). N = total number of samples.*

|   |        | P-PO <sub>4</sub><br>(µatg.l <sup>-1</sup> ) | N-NO <sub>3</sub><br>(µatg.l <sup>-1</sup> ) |
|---|--------|--|--|
| ETS<br>(µl.O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | mc     | 2,41*  | 2,43*  |
|   | 0,50 m | 0,07 NS                                      | 1,31 NS                                      |
|   | N      | 80   | 80   |
| <sup>14</sup> C<br>(µg.C.l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )   | mc     | 3,16**                                       | 1,84 NS                                      |
|   | 0,50 m | 0,42 NS                                      | 1,70 NS                                      |
|   | N      | 60   | 60   |

sement « apparent » en sels minéraux dans la microcouche (Chapman, Liss, 1981).

Dans ce travail, les variations de l'activité biologique à différentes périodes de l'année n'expliquent pas totalement les teneurs et les enrichissements en nitrilites dans la microcouche. Les plus fortes assimilations photosynthétiques sont observées dans la microcouche et à 0,50 m en mai-juin et les plus fortes valeurs de productivité à cette même période mais dans les eaux sous-jacentes seulement. On pourrait donc, *a priori* penser à une utilisation plus importante de sels minéraux par le phytoplancton des eaux sous-jacentes, et, par conséquent, à des valeurs du FC pour les sels minéraux plus élevées par rapport à d'autres périodes de l'année. Toutefois, si l'on analyse les valeurs moyennes du FC (tab. 5), ceci ne se vérifie pas. Même si, globalement, une relation existe entre les teneurs en nitrilites (phosphate et nitrite) et les paramètres estimatifs de l'activité biologique (tab. 7), on peut supposer qu'ici, en ce qui concerne les facteurs biologiques, deux phénomènes se superposent : d'une part une consommation plus faible de sels minéraux par les organismes phytoplanctoniques de la microcouche, d'autre part une probable régénération de nitrilites par des processus de minéralisation de la matière organique. En effet, bien que l'activité ETS soit significativement corrélée avec les paramètres représentatifs de la fraction

vivante, il en est de même pour ce qui concerne le carbone organique total et les produits de dégradation de la chlorophylle (tab. 8).

On peut ajouter aussi que l'impossibilité de mettre en évidence une relation entre l'activité biologique et les teneurs en sels minéraux dans la microcouche de surface peut signifier que le cycle consommation-régénération est ici perturbé par des facteurs extérieurs à la masse d'eau (apports continentaux), comme tendent à le montrer les baisses de salinité assez évidentes au cours du mois de septembre (tab. 5).

## CONCLUSION

Cette étude met en évidence la complexité des processus régissant l'accumulation des produits de la minéralisation dans la microcouche de surface.

Si, à l'exception du silicate, on constate dans la plupart des cas un enrichissement du film de surface en sels minéraux, il est difficile de déterminer les causes possibles de ces accumulations, parmi lesquelles l'état de la mer, des apports saumâtres intermittents ou occasionnels, le cycle annuel, des activités biologiques diverses, etc.

Par exemple, cette accumulation est nettement plus faible par clapot que par temps calme. Ceci est d'ailleurs une constatation générale pour les processus d'accumulation. Par contre, il n'existe pas de relation directe entre celle-ci et la vitesse du vent. Ceci peut-être attribué à l'incertitude des mesures par vent de faible intensité. Mais, plus vraisemblablement, cette accumulation est aussi dépendante de l'homogénéité des masses d'eaux. En effet, on constate les plus fortes fluctuations dans l'intensité de l'accumulation des sels nutritifs à l'interface, en association avec des fortes dessalures sans doute liées à des apports terrestres. Dans ce cas, cette accumulation serait la conséquence d'une stratification liée aux différences de densités.

Mais ceci n'explique pas non plus tous les résultats présentés ici. Dans des séries de prélèvements pour lesquels les conditions météorologiques et hydrologi-

Tableau 8

Corrélation entre l'activité ETS et les paramètres estimatifs de la fraction vivante et biologique, le carbone organique particulaire (COP) et les phéopigments (Phéo.) dans la microcouche (mc) et les eaux sous-jacentes (0,50 m). Coefficient de corrélation de rang de Kendall (rk).

*Kendall's rank correlation coefficient (rk) between ETS activity and biological and living related parameters, particulate organic carbon (POC), phaeopigments (Pheo.) in the microlayer (mc) and underlying water (0.50 m).*

|   |        | rk                             |  |                              |                                |                              |
|---|--------|--------------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
|   |        | Chl.a<br>(µg.l <sup>-1</sup> ) | <sup>14</sup> C<br>(µ.C.l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | ATP<br>(µg.l <sup>-1</sup> ) | Phéo.<br>(µg.l <sup>-1</sup> ) | COP<br>(µg.l <sup>-1</sup> ) |
| ETS<br>(µl.O <sub>2</sub> .l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) | mc     | 4,50**                         | 3,44***  | 5,38***                      | 3,05**                         | 3,92***                      |
|   | 0,50 m | 4,18***                        | 4,14***  | 4,77***                      | 2,37*                          | 2,49*                        |
|   | N      | 80                             | 60   | 80                           | 80                             | 62                           |

\* = p < 0,05 significatif

\*\* = p < 0,01 très significatif

\*\*\* = p < 0,001 très hautement significatif

ques sont restées sensiblement constantes, la fraction biologique semble prendre une part dans ces accumulations.

La microcouche de surface est riche en matière organique et en organismes hétérotrophes. Une voie possible d'accumulation de sels nutritifs à l'interface peut être une production *in situ* qui amènerait par temps calme, en l'absence de mélange vertical des eaux, à une accumulation locale, les processus de diffusion dans la colonne d'eau étant dans ce cas, supposés plus lents que la production. Cette hypothèse est de plus confortée par le fait que si la biomasse phytoplanctonique est plus élevée à l'interface, sa productivité y est nettement plus faible que dans les eaux sous-jacentes, comme en témoignent les valeurs du rapport  $^{14}\text{C}/\text{Chl.}a$ .

Une forte intensité des processus de minéralisation (conséquence de la présence de ressources trophiques abondantes et des populations denses d'hétérotrophes), une diminution de la consommation des produits de minéralisation par les photo-autotrophes (vraisemblablement stressés par les conditions écologiques difficiles régnant à l'interface telles que éclaircissement solaire, changements rapides et importants de la salinité, de la température et turbulence), mais

aussi des conditions météorologiques freinant les processus d'homogénéisation : c'est probablement dans une interaction de tous ces phénomènes qu'il faut chercher la cause de ces accumulations.

Si le mode de prélèvement utilisé ici (rouleau de Harvey) s'avère performant pour mettre en évidence ces accumulations, la stratégie de prélèvements ne permet de donner qu'une vision instantanée de ces processus. La distinction de la part occupée par la fraction vivante devra dans l'avenir passer par une expérimentation *in situ* et une étude des cinétiques d'incorporation/production (ou consommation/production) de ces sels nutritifs.

### Remerciements

Je tiens à remercier le CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil) sans le support financier duquel (Processos n<sup>os</sup> 11 20 357/77 et 20 0605/83 OC) cette étude n'aurait pu être réalisée.

### RÉFÉRENCES

- Baylor E.R., Sutcliffe W.H., Hirschfeld D.S., 1962. Absorption of phosphates on to bubbles, *Deep-Sea Res.*, **9**, 120-124.
- Bendschneider R.K., Robinson R.J., 1952. A new spectrophotometric determination of nitrite in sea water, *J. Mar. Res.*, **11**, 87-96.
- Benon P., Bourgade B., Kantin R., 1977. Impact de la pollution sur les écosystèmes méditerranéens côtiers. Aspects planctoniques, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Aix-Marseille II*, 400 p.
- Blanchard D.C., 1975. Bubble scavenging and the water to air transfer of organic material in the sea, in : *Applied chemistry at protein interfaces*, Advances in chemistry series, 145, Am. Chem. Soc., 360-387.
- Brockman U.H., Kattner G., Hentzschel G., Wandschneider K., Junge H.D., Huhnerfuss H., 1976. Natürliche Ober-flächenfilme im Seegebiet vor Sylt, *Mar. Biol.*, **36**, 135-146.
- Carlson D.J., 1982. A field evaluation of plate and screen microlayer sampling techniques, *Mar. Chem.*, **11**, 189-208.
- Carlson D.J., 1983. Dissolved organic materials in surface microlayers : temporal and spatial variability and relation to sea state, *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 415-431.
- Chapman P., Liss P.S., 1981. The sea surface microlayer : measurements of dissolved iodine species and nutrients in coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, **26**, 387-390.
- Cooper L.H.N., 1937. The nitrogen cycle in the sea, *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, **22**, 183-204.
- Danos S.C., Maki J.S., Remsen C.C., 1983. Stratification of microorganisms and nutrients in the surface microlayer of small freshwater ponds, *Hydrobiologia*, **98**, 193-202.
- Daumas R., 1974. Influence de la température et du développement planctonique sur le mécanisme d'accumulation de la matière organique à la surface de la mer, *Mar. Biol.*, **26**, 111-116.
- De Souza Lima Y., 1981. Interface océan-atmosphère : aspects biologiques et écologiques du phytoneuston, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Aix-Marseille II*, 85 p.
- De Souza Lima Y., 1982. Interface air-mer : aspects écologiques du micronuston dans le film de surface, 2<sup>e</sup> Colloque de Microbiologie Marine, Marseille, *Publ. CNEOXO*, **13**, 175-181.
- De Souza Lima Y., Romano J.-C., 1983. Ecological aspects of the surface microlayer. I. ATP, ADP, AMP contents, and energy charge ratios of microplanktonic communities, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **70**, 107-122.
- De Souza Lima Y., Chrétiennot-Dinet M.J., 1984. Measurements of biomass and activity of neustonic microorganisms, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* (sous presse).
- Devol A.H., Packard T.T., 1978. Seasonal changes in respiratory enzyme activity and productivity in lake Washington microplankton, *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 104-111.
- Dietz R.S., Lafond E.C., 1950. Natural slicks on the ocean, *J. Mar. Res.*, **9**, 69-76.
- Garrett W.D., 1967. The organic chemical composition of the ocean surface, *Deep-Sea Res.*, **14**, 221-227.
- Goering J.J., Menzel D.W., 1965. The nutrient chemistry of the sea surface, *Deep-Sea Res.*, **12**, 839-843.
- Hamilton R.D., 1964. Photochemical processes in the inorganic nitrogen cycle of the sea, *Limnol. Oceanogr.*, **9**, 107-111.
- Hamilton E.I., Clifton R.J., 1979. Techniques for sampling the air sea interface for estuarine and coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 188-193.
- Hardy J.T., 1971. Ecology of phytoneuston in a temperate marine lagoon, *Ph. D. Thesis, Univ. Washington, Seattle*, 160 p.
- Hardy J.T., Valett M., 1981. Natural and microcosm phytoneuston communities of Sequim Bay, Washington, *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, **12**, 3-12.
- Harvey G.W., 1966. Microlayer collection from the sea-surface : a new method and initial results, *Limnol. Oceanogr.*, **11**, 608-613.
- Hatcher R.F., Parker B.C., 1974. Laboratory comparisons of four surface microlayers samplers, *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 162-165.
- Hoffman G.L., Duce R.A., Walsh P.R., Hoffman E.J., Ray B.J., 1974. Residence time of some particulate trace metals in the oceanic surface microlayer : significance of atmospheric deposition, *J. Rech. Atmos.*, **8**, 745-759.

- Holm-Hansen O., Lorenzen C.J., Holmes R.W., Strickland J.D.H.**, 1965. Fluorometric determination of chlorophyll, *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, **30**, 3-15.
- Hunter K.A.**, 1980. Processes affecting particulate trace metals in the sea surface microlayer, *Mar. Chem.*, **9**, 49-70.
- Kendall M.G.**, 1962. *Rank correlation methods*, edited by Charles Griffin. London, 197 p.
- Kenner R.A., Ahmed S.I.**, 1975 a. Measurements of electron transport activities in marine phytoplankton, *Mar. Biol.*, **33**, 119-127.
- Kenner R.A., Ahmed S.I.**, 1975 b. Correlation between oxygen utilization and electron transport activity in marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, **33**, 129-133.
- Kim K.T.**, 1979. Contribution à l'étude de l'écosystème pélagique dans les parages de Carry-le-Rouet (Méditerranée nord-occidentale). 1. Caractères physiques et chimiques du milieu, *Téthys*, **9**, 140-165.
- Langmuir I.**, 1938. Surface motion of water induced wind, *Science*, **87**, 119-123.
- Liss P.S.**, 1975. Chemistry of the sea-surface microlayer, in: *Chemical oceanography*, **1**, edited by J.P. Riley and G. Skirrow, Academic Press, London, 193-243.
- Lyons W.B., Pybus M.J.S., Coyne J.**, 1980. The seasonal variations in the nutrient chemistry of the surface microlayer of Galway Bay, Ireland, *Oceanol. Acta*, **3**, 2, 151-155.
- Manzi J.J., Stofan P.E., Dupuy J.L.**, 1977. Spatial heterogeneity of phytoplankton populations in estuarine surface microlayers, *Mar. Biol.*, **41**, 29-38.
- Marty J.C., Saliot A.**, 1974. Étude chimique comparée du film de surface et l'eau de mer sous-jacente: acides gras, *J. Rech. Atmos.*, **8**, 563-570.
- Meyers P.A., Kawka O.E.**, 1982. Fractionation of hydrophobic organic materials in surface microlayers, *J. Great Lakes Res.*, **8**, 288-298.
- Minas H.J.**, 1968. Recherches sur la production organique primaire dans le bassin méditerranéen nord-occidental. Rapports avec les phénomènes hydrologiques, *Thèse Doct. État, Univ. Aix-Marseille II*, 227 p.
- Mullin J.B., Riley J.P.**, 1955. The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to sea water, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 464-480.
- Murphy J., Riley J.P.**, 1962. A modified sigle solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31-36.
- Nishizawa S.**, 1971. Concentration of organic and inorganic material in the surface skin at the Equator, 155°W, *Bull. Plankton Soc., Jpn*, **18**, 42-44.
- Owen R.M., Meyers P.A., MacKin J.E.**, 1979. Influence of physical processes on the concentration of heavy metals and organic carbon in the surface microlayer, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 147-150.
- Packard T.T.**, 1969. The estimation of the oxygen utilisation rate in the sea water from the activity of the respiratory electron system in plankton, *Ph. D. Thesis, Univ. Washington, Seattle*, 115 p.
- Packard T.T.**, 1971. The measurement of respiratory electron transport activity in marine phytoplankton, *J. Mar. Res.*, **19**, 235-243.
- Packard T.T., LeB. Williams P.J.**, 1981. Rate of respiratory oxygen consumption and electron transport in surface seawater from the northwest Atlantic, *Oceanol. Acta*, **4**, 3, 351-358.
- Setchell F.W., Packard T.T.**, 1979. Phytoplankton respiration in the Peru upwelling, *J. Plankton Res.*, **1**, 343-354.
- Siegel S.**, 1956. *Non parametric statistics for the behavioral sciences*, edited by McGraw, Hill Book Company, Inc. N.Y., 312 p.
- Steemann-Nielsen E.**, 1952. The use of radioactive carbon (<sup>14</sup>C) for measuring organic production in the sea, *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, **18**, 117-140.
- Taguchi S., Nakajima K.**, 1971. Plankton and seston in the sea surface of three inlets of Japan, *Bull. Plankton Soc. Jpn*, **18**, 20-36.
- Van Slyke D.O., Neil J.M.**, 1924. Determination of gases in blood and other solutions by vacuum extraction and manometric measurement, *J. Biol. Chem.*, **61**, 523-573.
- Van Vleet E.S., Williams P.M.**, 1980. Sampling sea surface films: a laboratory evaluation of techniques and collecting materials, *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 764-770.
- Volostnykh B.V.**, 1979. Forms of phosphorus in the surface microlayer of the western Sargasso Sea, *Oceanology*, **19**, 44-46.
- Wallace G.T., Duce R.A.**, 1975. Concentration of particulate trace metals and particulate organic carbon in marine surface water by a bubble flotation mechanisms, *Mar. Chem.*, **3**, 157-181.
- Wallace G.T., Duce A.R.**, 1978. Transport of particulate organic matter by bubbles in marine waters, *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 1155-1167.
- Wandschneider K.**, 1979. Vertical distribution of phytoplankton during investigations of a natural surface film, *Mar. Biol.*, **62**, 105-111.
- Williams P.M.**, 1967. Sea surface chemistry: organic carbon and organic nitrogen and phosphorous in surface films and subsurface waters, *Deep-Sea Res.*, **14**, 791-800.
- Wood E.D., Armstrong F.A.J., Richards F.A.**, 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium copper reduction to nitrite, *J. Mar. Biol. Assoc. UK.*, **47**, 23-31.
- Woodcock A.H.**, 1944. A theory of surface water motion deduced from the wind induced motion of the Physalia, *J. Mar. Res.*, **5**, 196-205.
- Yentsch C.S., Menzel D.W.**, 1963. A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence, *Deep-Sea Res.*, **10**, 221-231.
- Zafirou O.C., True M.B.**, 1979. Nitrate photolysis in sea water by sunlight, *Mar. Chem.*, **8**, 33-42.