

Interface eau-sédiment
Matière organique
Eau interstitielle
Minéralisation
Milieu saumâtre
Water-sediment interface
Organic matter
Interstitial water
Mineralization
Brackish basin

Minéralisation de la matière organique et échanges ioniques à l'interface eau-sédiment de l'étang de Berre, Méditerranée

D. Delmas

Station Marine d'Endoume et Centre d'Océanographie, rue de la Batterie-des-Lions,
13007 Marseille, France.

Reçu le 16/11/79, révisé le 5/2/80, accepté le 20/2/80.

RÉSUMÉ

L'étang de Berre, situé au nord-ouest de Marseille (France), est un bassin saumâtre, eutrophe, à forte production primaire. Lors de la dérivation des eaux de la Durance (1966) vers le nord de l'étang, ses structures hydrologiques et sédimentologiques ont été fortement perturbées. L'étude des composés biochimiques et des sels minéraux à l'interface eau-sédiment nous a permis de distinguer deux régions.

Dans la région Nord, qui joue le rôle de bassin de décantation, le sédiment est pauvre en matière organique; celle-ci, d'origine détritique, est peu affectée par les processus de minéralisation après son dépôt. La granulométrie plus grossière des sédiments et leur occasionnelle remise en suspension facilitent les échanges ioniques, notamment la diffusion de l'ammoniaque vers les eaux susjacentes. En profondeur, la réduction du milieu entraîne des mécanismes de sulfato-réduction.

Dans la région Sud, l'association de fortes teneurs en matière organique et d'une faible contribution minérale permet le développement d'une importante activité minéralisatrice liée à l'interface. Celle-ci aboutit d'une part à la formation d'ammoniaque qui s'accumule sous la halocline, d'autre part à la réduction partielle des sulfates dans les sédiments superficiels. La présence de fortes teneurs en phosphates est à relier au changement des apports par la sédimentation de matériel minéral, consécutif au détournement des eaux de la Durance vers l'étang.

Oceanol Acta, 1980, 3, 3, 347-356.

ABSTRACT

Organic matter mineralization and ionic exchanges
at the water-sediment interface of the étang de Berre,
Mediterranean Sea

The étang de Berre, near Marseilles (France), is an inland brackish basin with a high primary rate of production. In 1966, the diversion of the Durance River introduced important hydrological changes. A study of organic matter mineralization and ionic exchanges at the water-sediment interface has made it possible to distinguish two areas, according to the composition of organic matter, mineralization mechanism and ionic transfers.

In the North, the high rate of mineral sedimentation leads to a low content of organic matter in the sediment. This organic matter of detrital origin is little affected by mineralization; there is, however, high production of ammonium nitrogen, which is released to overlying waters. Nitrates and nitrites undergo denitrification processes in interstitial waters. The negative oxidation-reduction potential (Eh) of the sediment facilitates the reduction of sulphates to H₂S, thus leading to the release of phosphates and their diffusion to overlying waters.

In the South, sediments are rich in organic matter, which is highly mineralized, mainly at the water-sediment interface. The degradation of this matter leads to a high production of ammonium nitrogen, which diffuses to overlying waters and is stocked under the halocline.

Sulphates of marine origin are not reduced. Organic and mineral sedimentation accounts for the high concentrations of phosphates in interstitial waters. The remanent salinity observed in the interstitial waters of deeper samples would appear to be a relic of the earlier hydrological system of the basin.

Oceanol. Acta, 1980, 3, 3, 347-356.

INTRODUCTION

La présente étude porte sur les processus de minéralisation de la matière organique et sur les échanges à l'interface eau-sédiment dans un milieu fortement perturbé par des déversements d'eaux douces. Ces mécanismes sont en effet sous la dépendance de nombreux facteurs comme la nature et le volume des apports au niveau du fond, les conditions d'oxydo-réduction freinant ou favorisant l'activité biodégradative, mais aussi l'hydrologie des eaux susjacentes au sédiment, la composition du matériel particulaire en cours de sédimentation ou encore la production biologique autochtone.

A cet égard, l'étang de Berre, situé au nord-ouest de Marseille, est un site privilégié pour une telle étude. Cet étang lagunaire côtier reçoit depuis 1966 dans sa région Nord une partie des eaux de la Durance par le canal de Saint-Chamas. Malgré une superficie importante (15 000 ha) et l'absence d'un seuil pour sa communication avec la Méditerranée dans sa partie Sud (canal de Caronte), ces apports d'eaux douces, dont le débit annuel représente trois à quatre fois le volume de l'étang, ont entraîné de profondes modifications dans les structures sédimentologiques, hydrologiques et biologiques.

Les caractéristiques marines, très marquées jusqu'en 1966, ont cédé la place à une halocline quasi permanente, isolant un « coin salé » anoxique dans la partie Sud (Minas, 1970), tandis qu'au débouché des eaux duranciennes, on assistait à un envasement très rapide du nord de l'étang, qui jouait alors le rôle d'un bassin de décantation (Roux, comm. pers.). Modifications dans les rythmes et la nature de la sédimentation, modifications des conditions d'oxydo-réduction, autant d'éléments qui influencent la minéralisation de la matière organique, et auxquels il faut ajouter les changements intervenus dans les écosystèmes de l'étang. Sur le plan biologique, en effet, le déversement d'eaux douces a affecté les populations planctoniques en accroissant les ressources trophiques et en abaissant la salinité (Minas, 1976), le macrozoobenthos, quant à lui, ayant pratiquement disparu (Stora, 1976).

Il nous a paru intéressant de cerner l'importance des changements créés par le rejet d'eaux douces au niveau de la diagenèse précoce de la matière organique et des échanges de composés issus de cette diagenèse entre l'eau interstitielle et les couches d'eaux susjacentes au sédiment.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les prélèvements ont été effectués au début du printemps 1978.

La localisation des stations tient compte des études hydrologiques, de la production organique, des

peuplements benthiques et de la sédimentologie. La radiale orientée N-NW-S-SE comporte six stations; la station I est proche de la digue de déflexion des eaux duranciennes, au Nord; la station VI est localisée dans les eaux anoxiques du « coin salé » dans la partie Sud de l'étang (fig. 1)

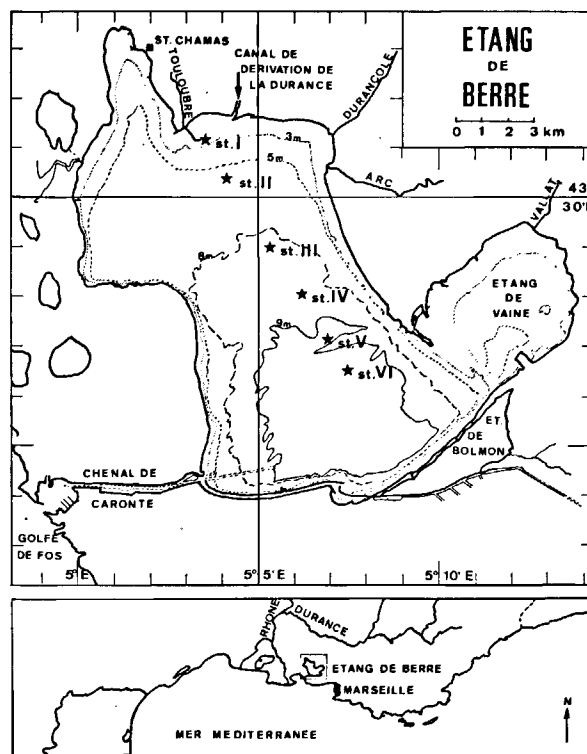


Figure 1

Étang de Berre : localisation des stations.

Map of the étang de Berre, location of sampling stations.

Moyens de prélèvements

Les sédiments ont été prélevés en plongée avec des carottiers utilisés manuellement pour éviter toute perturbation.

Le carottier est constitué par un tube en plexiglass de 4 cm de diamètre intérieur et de 50 cm de longueur, affûté à une extrémité pour faciliter la pénétration dans le sédiment. Une série de 34 orifices de 7 mm de diamètre, situés sur la longueur et distants de 1 cm, permettent l'introduction d'électrodes pour la mesure du potentiel d'oxydo-réduction et du pH. Les extrémités du carottier peuvent être obturées par des bouchons en caoutchouc et les trous latéraux sont recouverts d'une bande de toile adhésive.

Un prélèvement hydrologique à 1 m du sédiment a été réalisé au moyen d'une bouteille à clapets de type « Mécabolier ».

Méthodes d'analyse

L'eau susjacent du sédiment

La salinité est mesurée à l'aide d'un conductimètre Ponselle, et calculée par référence à l'eau normale. L'oxygène est dosé suivant la méthode de Winkler. Le dosage des sels minéraux est effectué sur les échantillons conservés au congélateur : le protocole de Strickland et Parsons (1972), adapté à l'autoanalyseur Technicon, est utilisé pour le dosage des nitrates et des nitrites; l'ammoniaque est mesuré par la méthode à l'hypochlorite d'après Solorzano (1969). Les phosphates sont eux aussi dosés suivant le protocole de Strickland et Parsons (1972). La détermination des sulfates est faite par gravimétrie, après précipitation à chaud par le chlorure de baryum en milieu acide.

Le matériel particulaire des eaux est recueilli sur des filtres en fibre de verre Whatman GF/C, préalablement calcinés à 550°C pendant 5 heures, pour le dosage des glucides et sur filtres en acétate de cellulose Sartorius de 0,45 µm de porosité pour la détermination des amines primaires.

Les glucides ont été dosés grâce à la réaction au phénol sulfurique (Dubois *et al.*, 1956); les résultats sont exprimés en microgrammes d'équivalent glucose par litre d'eau filtré.

Les amines primaires sont dosées par fluorimétrie selon North (1975); les résultats sont exprimés en microgrammes de N-NH₂ par litre.

Le sédiment

Le potentiel d'oxydo-réduction et le pH ont été mesurés sur le bateau au moyen d'électrodes spécifiques. Le potentiel d'oxydo-réduction est rapporté à l'électrode à hydrogène.

Les carottes sont découpées en tranches de 2 cm d'épaisseur; une fraction du sédiment est utilisée pour déterminer le taux d'hydratation par perte de poids consécutive à 1 heure de séchage à 105°C; celui-ci est exprimé par le poids d'eau associé à 100 g de sédiment sec. L'eau interstitielle, séparée du sédiment par centrifugation à 27 000 g pendant 20 minutes, est immédiatement congelée. Le culot de centrifugation est séché pendant 24 heures à 40°C dans une étuve à vide, puis broyé et tamisé à 300 µm; il est ensuite conservé en chambre froide à 4°C.

Les échantillons d'eau interstitielle sont dosés avec les mêmes méthodes que l'eau susjacent du sédiment.

L'azote et le carbone organique contenus dans les sédiments sont mesurés à l'aide d'un autoanalyseur CHN Perkin-Elmer modèle 240, après décarbonatation à l'acide trichloracétique (Hobson, Menzel, 1969). Les glucides solubles sont dosés selon la méthode de Dubois *et al.* (1956) après extraction au bain-marie bouillant et aux ultra-sons. Les résultats sont exprimés en microgrammes d'équivalent glucose par gramme de sédiment. Les amines primaires sont dosées par fluorimétrie selon North (1975), après extraction pendant 2 heures à 50°C par une solution de soude à 4 %. Les résultats sont

exprimés en microgrammes de N-NH₂ par gramme de sédiment sec.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dégradation de la matière organique

Les structures hydrologiques et les modalités particulières de la sédimentation qui nous ont amenés à effectuer cette étude selon une radiale partant du débouché du canal de la Durance, trouvent leur correspondance, tant au niveau de la distribution du matériel organique particulaire de l'eau que des sédiments.

En ce qui concerne les particules des eaux, deux constatations s'imposent : la richesse en matériel organique particulaire est globalement importante (tableau 1), mais, selon les composés, on assiste à une évolution différenciée entre le nord et le sud de l'étang; les glucides tendent à diminuer, alors que les amines augmentent, ce qui implique une valeur nettement plus élevée du rapport glucides/amines près du débouché des eaux douces (65) que dans le sud de l'étang (43). Les amines étant plus sensibles que les glucides, notamment aux attaques microbiennes (Handa, 1972; Dumas *et al.*, 1978; Mopper *et al.*, 1978), on peut considérer au vu de ces résultats, que la Durance déverse dans le nord de l'étang, des eaux riches en matériel organique particulaire, mais que celui-ci est déjà en partie dégradé avant sa sédimentation. En s'éloignant vers le Sud, la contribution de ce matériel à la matière organique des sédiments de l'interface diminue, d'une part parce qu'une fraction se dépose au Nord, mais aussi parce qu'elle se dilue dans la fraction organique produite dans les eaux de l'étang. Ceci se traduit au sud de l'étang par une baisse du rapport glucides/amines associée à la présence d'une fraction organique « plus fraîche » dans le seston.

Tableau 1

Teneurs en glucides (µg.l⁻¹ d'équivalent glucose) et en amines primaires (µg.l⁻¹ de N-NH₂) des eaux susjacentes des sédiments (10 cm).

Concentrations of carbohydrates (µg.l⁻¹ in glucose equivalents) and primary amines (µg.l⁻¹ of N-NH₂) in the overlying waters of the sediments (10 cm).

Stations	I	II	III	IV	V	VI
Amines	-, -	8,8	9,4	10,0	9,3	10,1
Glucides	-, -	578,5	535,7	409,0	625,0	439,2

Cette évolution de la composition particulaire des eaux selon la sédimentation et la dilution des apports duranciens se reflète au niveau des sédiments.

Au Nord, près du débouché des eaux douces (stations I et II), la matière organique présente dans les sédiments est fortement altérée. Le rapport glucides/amines est élevé, de l'ordre de 8 à 15 (tableau 2); mais surtout, à ces stations, le rapport C/N atteint des valeurs proches de 20, voire supérieures (fig. 6). Or selon Debyser (1959), des valeurs comprises entre 10 et 20 sont typiques dans la matière organique correspondant à des végétaux terrestres humifiés, et Waksman (1933) cite des C/N

Tableau 2

Valeurs du rapport glucides/amines de la matière organique : (1), des eaux susjacentes du sédiment (100 cm); (2), à l'interface; (3), moyenne dans les sédiments.

Glucides primary amines ratio: in the overlying waters of the sediment (1); at the sediment-water interface (2); and mean values of this ratio in sediments (3).

Stations	I	II	III	IV	V	VI
(1)	—	65,22	56,57	40,58	66,91	43,28
(2)	7,00	11,56	6,31	8,14	5,86	5,54
(3)	8,36	15,45	7,82	9,05	4,54	7,47

supérieurs à 18 pour des sédiments où se sont accumulés des débris de végétaux terrestres.

Mais cette matière organique, déjà partiellement dégradée, qui se dépose dans le nord de l'étang, est fortement diluée par les apports minéraux de la Durance, ceux-ci contribuant de façon prépondérante au taux de sédimentation important, estimé à 2 cm.an⁻¹ (Roux, comm. pers.). Cette dilution peut expliquer la pauvreté relative en composés organiques (glucides et amines) dans les sédiments des stations I et II, comparés aux sédiments du sud de l'étang. De plus, on constate une augmentation de la part du carbone glucidique dans le carbone total (tableau 3) lorsque l'on passe du nord au sud de l'étang; cette évolution peut être attribuée à une substitution progressive des composés carbonés non glucidiques (probablement d'origine terrestre) par des glucides d'origine planctonique, quand on s'éloigne du point de rejet des eaux duranciennes. Au cours de l'enfouissement dans les sédiments des stations I et II, la

Tableau 3

Teneurs des sédiments en amines primaires ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de N-NH₂), en glucides ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'équivalents glucose), en azote ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et en carbone organique ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). * moyenne pour les sédiments de chaque station; ** valeur à l'interface.

Concentrations of primary amines ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of N-NH₂), carbohydrates ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in glucose equivalents), nitrogen ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and organic carbon ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) in the sediments from the étang de Berre. * mean concentrations; ** concentration at the sediment-water interface.

Stations	I	II	III	IV	V	VI
Amines *	58	21	140	118	150	88
Glucides *	375	299	1 152	1 123	752	616
Azote *	1,0	1,0	2,1	2,1	1,4	1,6
Carbone *	17,4	14,3	18,3	22,1	7,6	19,1
Amines **	73	29	176	190	333	234
Glucides **	514	339	1 115	1 553	1 955	1 297

matière organique évolue peu (fig. 2 et 3). Cela peut être la conséquence de la réduction des sédiments (fig. 4), le fort taux de sédimentation empêchant la dégradation oxydative de ce matériel à l'interface, niveau où les processus de dégradation sont en général les plus actifs (Hartman *et al.*, 1976). Mais, comme nous l'avons déjà vu, cette matière organique qui sédimente, en partie altérée du fait de son transit fluvial, est particulièrement résistante aux attaques bactériennes (Bordovskiy, 1965 a).

Au sud de l'étang, les teneurs en matière organique des sédiments sont importantes (tableau 3), notamment au niveau de l'interface, l'effet de dilution par les apports minéraux étant nettement moins important que dans le Nord. Si l'on se fonde sur le rapport glucides/amines, proche de 6 aux stations III, IV et VI, le matériel organique y est aussi moins altéré. Ceci recoupe nos précédentes constatations sur le seston des eaux susjacentes. Néanmoins, alors que l'on constate le même

Figure 2
Évolution des amines primaires et des glucides au cours de l'enfouissement. ■—■, glucides; ●—●, amines primaires. Distribution of primary amines and carbohydrates in sediments. ■—■, carbohydrates; ●—●, primary amines.

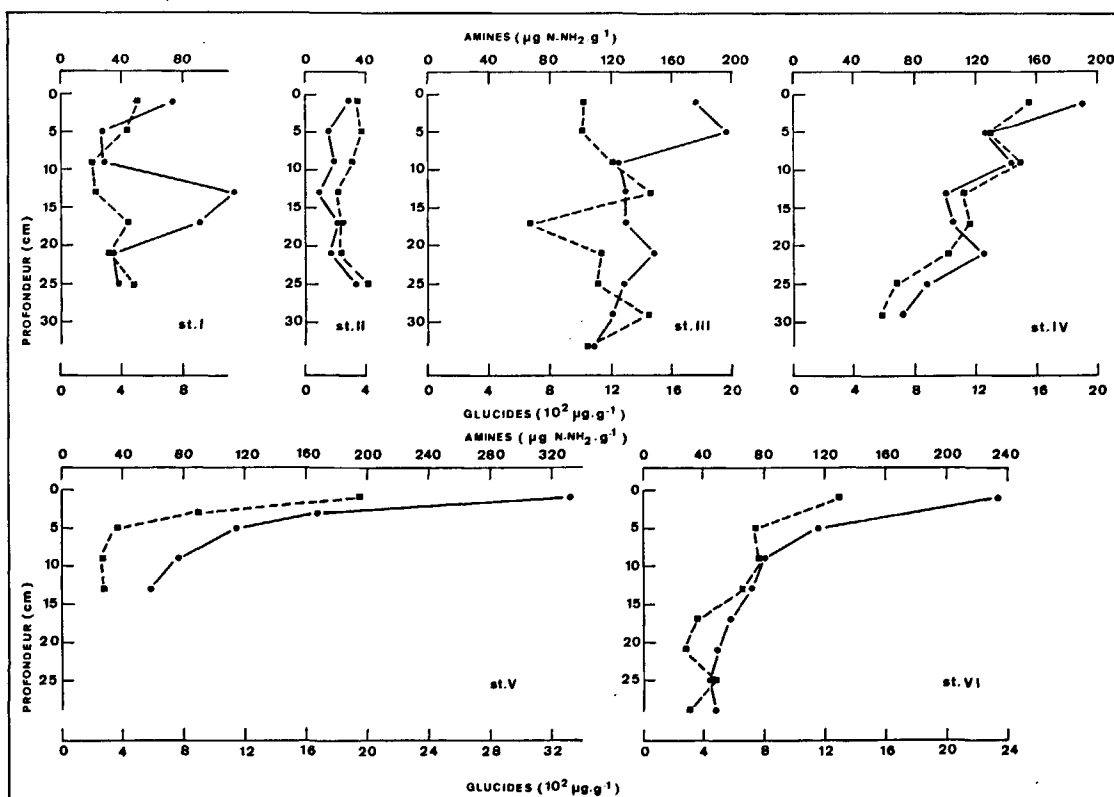


Figure 3

Évolution de l'azote total et du carbone organique au cours de l'enfouissement.

■---■, N; ●---●, C.

Distribution of total nitrogen and organic carbon in sediments.

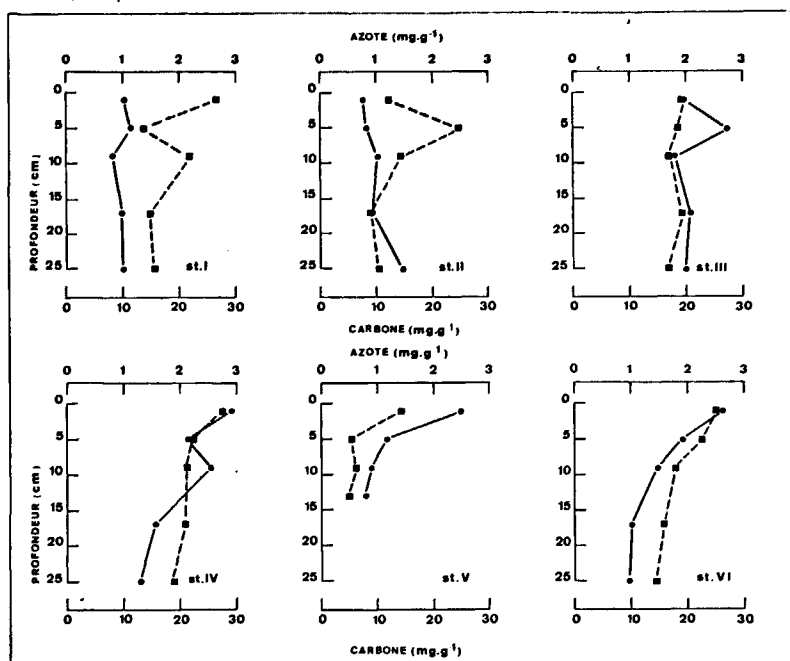


Figure 4

Évolution du potentiel d'oxydoréduction et du pH dans les sédiments.

Distribution of oxidation-reduction potential and pH in sediments.

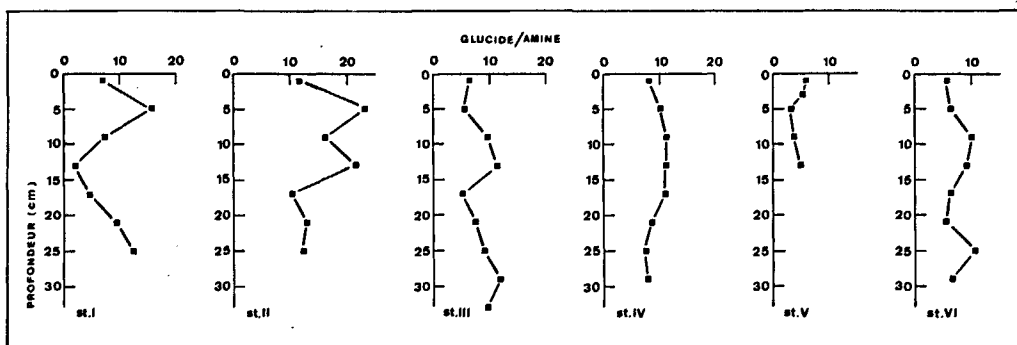
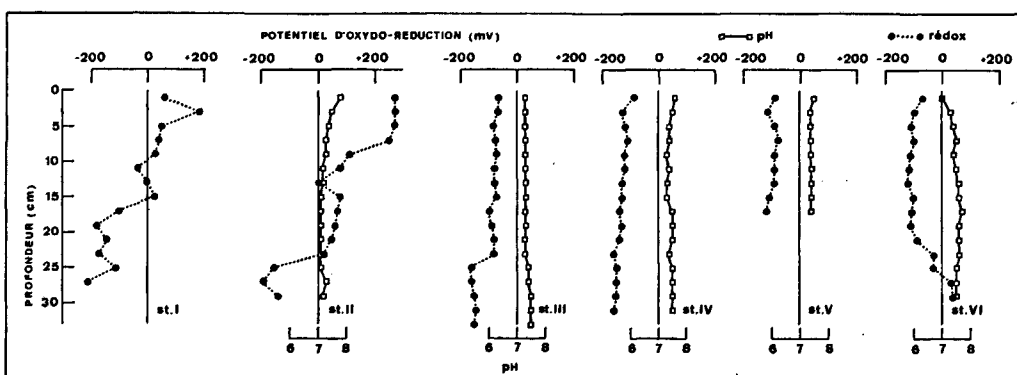


Figure 5

Variations du rapport glucides/amines de la matière organique des sédiments.

Variation of the carbohydrates / primary amines ratio of organic matter in sediments.



type d'évolution entre le nord et le sud de l'étang pour la matière organique des particules de l'eau et des sédiments superficiels, entre ces deux niveaux, les valeurs absolues du rapport glucides/amines sont très différentes (tableau 2). Ceci peut être imputable au fait que les volumes prélevés à la bouteille d'hydrologie sélectionnent les particules de faible taille au détriment des formes de plus grande dimension; or ces dernières, accessibles par un volume d'échantillonnage plus important, seraient moins altérées (Delmas, 1980). Cette hétérogénéité des populations de particules a été mise en évidence tant dans des eaux océaniques que néritiques, profondes ou superficielles (Gordon, 1970; Honjo, 1978; Alldredge, 1979). Il faut toutefois souligner que, dans le cas de la matière organique particulière de l'eau, nos analyses ont porté sur les sucres totaux, et dans le cas des sédiments uniquement sur les formes solubles.

La matière organique qui sédimente dans le sud de l'étang apparaît donc moins altérée, et sera plus susceptible d'évolution au cours de l'enfouissement. La baisse des concentrations en amines primaires, glucides, azote et carbone organique observée dans les carottes IV, V et VI (fig. 2 et 3), traduit en effet une forte minéralisation de ces composés à l'interface eau-sédiment, et ceci, bien que le milieu soit réduit (fig. 4). Cette dégradation est à attribuer à un séjour prolongé de la matière organique dans les couches superficielles, le taux de sédimentation étant plus faible puisque nous ne sommes plus dans l'aire d'hypersédimentation durancienne du Nord. La dégradation affecte de façon similaire les glucides et les amines primaires, et entraîne donc peu de modifications du rapport glucides/amines au cours de l'enfouissement (fig. 5) : il reste faible (inférieur à 10), indice d'une matière organique peu évoluée. La légère

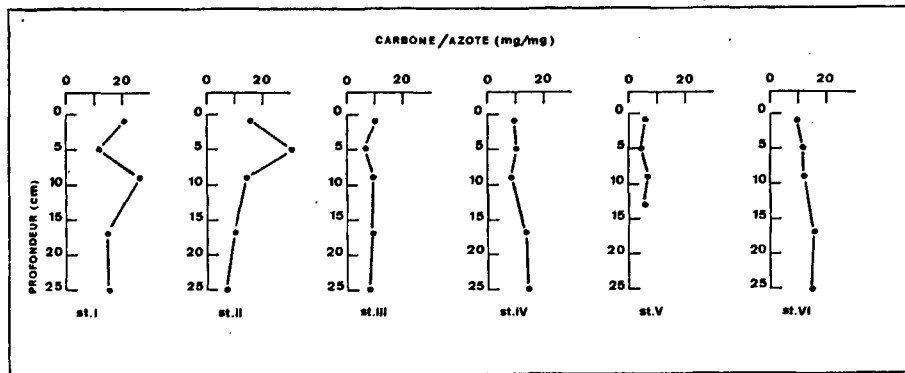


Figure 6
Variation du rapport C/N de la matière organique des sédiments.
Variation of the C/N ratio of organic matter in sediments.

augmentation du C/N dans les couches profondes (fig. 6) reflète une dégradation plus rapide des composés azotés (autres que les amines), ce qui recoupe les résultats de Kaplan et Rittenberg (1963) ou de Bordovskiy (1965 b).

Entre les parties nord et sud de l'étang, qui diffèrent comme on l'a vu par les conditions de sédimentation et de minéralisation de la matière organique, la station III occupe une position intermédiaire. La matière organique s'y accumule, comme aux stations situées sous la halocline (stations V et VI); par contre elle y subit peu de modifications au cours de l'enfouissement, comme dans les sédiments du nord de l'étang en zone d'hypersédimentation durancienne : seulement 4,8 % des glucides et 38 % des amines primaires disparaissent sur une

épaisseur de 34 cm, alors qu'à la station VI, située plus au Sud, 75 % des glucides et 79 % des amines primaires sont dégradés sur une épaisseur de 30 cm (fig. 2 et 3).

Échanges ioniques à l'interface

Les salinités des eaux prélevées à 10 et à 100 cm au-dessus du sédiment (tableau 4) révèlent la superposition de deux nappes d'eau : l'une très dessalée, ayant pour origine les eaux duranciennes; l'autre, d'origine méditerranéenne, pénétrant en contre-courant par le canal de Caronte, sous la nappe de dilution. Les différences de salinités observées entre les deux nappes, supérieures à 20 ‰ au sud de l'étang, révèlent la présence d'une halocline à fort gradient, déjà signalée par Minas (1974). Les eaux d'origine marine sont plaquées contre le sédiment sous l'action des très forts déversements d'eaux douces par le canal EDF (Électricité de France) de Saint-Chamas : 273 m³.sec⁻¹.

On note également une forte augmentation des salinités moyennes des eaux interstitielles du nord et du sud de l'étang, de 6,4 à 32,3 ‰ (tableau 4). Les salinités des eaux interstitielles (fig. 7) augmentent dans toutes les carottes de l'interface vers les niveaux les plus profonds, ce qui traduit une diffusion des ions Na⁺ et Cl⁻ vers les eaux susjacentes, diffusion d'autant plus intense que les sédiments sont plus superficiels. L'existence d'une salinité rémanente dans les eaux interstitielles rappelle la situation hydrologique antérieure de l'étang (31 ± 4 ‰ avant 1966; Minas, 1974).

Les eaux prélevées à 10 cm du sédiment sont très riches en sels minéraux azotés (tableau 5), leurs teneurs sont

Tableau 4

Oxygène et salinité des eaux. Concentrations en oxygène (ppm) des eaux prélevées à 100 cm du sédiment : O₂; salinité des eaux prélevées à 100 cm du sédiment : S[‰]₁₀₀; salinité des eaux prélevées à 10 cm du sédiment : S[‰]₁₀; écart de salinité entre ces deux niveaux : ΔS[‰]₁₀; salinité moyenne des eaux interstitielles : S[‰]_m.

Dissolved oxygen and salinity. Oxygen concentrations of water samples (ppm) from 100 cm above the sediment-water interface: O₂; salinities of water samples from 100 cm above the sediment-water interface: S[‰]₁₀₀; salinities of water samples from 10 cm above the sediment-water interface: S[‰]₁₀; salinity variation between these two levels: ΔS[‰]₁₀; mean salinities of interstitial waters: S[‰]_m.

Stations	I	II	III	IV	V	VI
O ₂	—	11,8	11,3	10,7	11,8	10,4
S [‰] ₁₀₀	—	2,8	3,2	3,5	2,9	5,8
S [‰] ₁₀	2,3	5,3	14,1	26,1	23,1	29,7
ΔS [‰] ₁₀	—	2,5	10,9	22,6	20,2	23,9
S [‰] _m	—	6,4	23,6	30,4	—	32,3

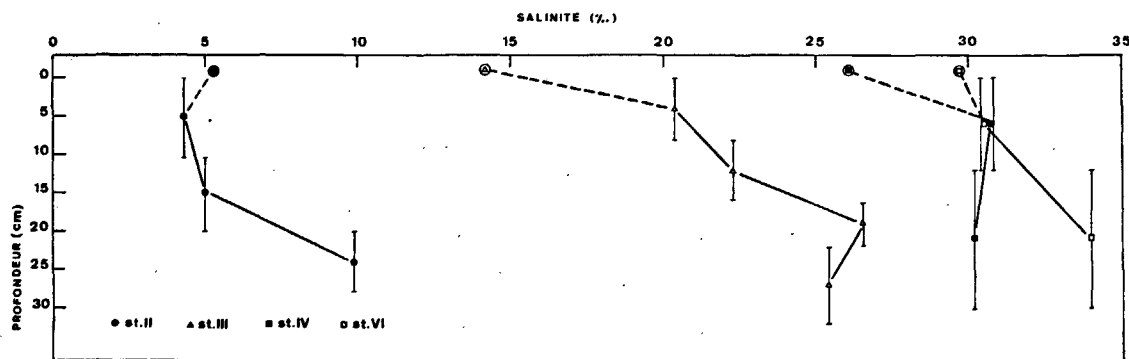


Figure 7

Salinité des eaux interstitielles des sédiments. ⊥, colonne de sédiment ayant fourni l'eau interstitielle pour l'analyse; ⊗, salinité des eaux prélevées à 10 cm du sédiment.

Salinity of pore waters in sediments. ⊥, sediment core used for interstitial water analysis; ⊗, salinities of water samples from 10 cm above the sediment-water interface.

Tableau 5

Les sels minéraux azotés ($\mu\text{g. at. l}^{-1}$) dans les eaux prélevées à 10 cm du sédiment.

Nitrogenous salts ($\mu\text{g. at. l}^{-1}$) of water samples from 10 cm above the sediment water interface.

Stations	I	II	III	IV	V	VI
N-NO ₃	93,73	95,44	61,49	16,79	22,23	2,83
N-NO ₂	0,30	1,13	1,13	0,83	0,36	0,18
N-NH ₄	0,95	2,82	45,49	34,92	50,93	56,36
N-NO ₃ + N-NO ₂	98,98	34,25	1,38	0,50	0,44	0,05
N-NH ₄						

eaux duranciennes. Selon Minas (1974) les apports en nitrates par les eaux douces ont été multipliés par un facteur supérieur à 4 lors de la mise en eau du canal de dérivation de la Durance. Par contre dans les eaux du Sud, en l'absence de mesures d'oxygène dissous dans la couche d'eau la plus épibenthique, la prépondérance de la forme ammoniacque ($30 \mu\text{g. at. l}^{-1}$) dans les sels azotés (tableau 4) indique une réduction nette du milieu; de telles teneurs d'ammoniacque dans l'eau sont liées d'une part à l'arrêt de la minéralisation de la matière organique après l'ammonification, à la réduction assimilatrice des nitrates en ammoniacque lors de leur utilisation comme accepteurs d'électrons par les organismes anaérobies, mais aussi à l'existence d'une halocline très accentuée (Minas, 1970), constituant une barrière pour les échanges d'éléments dissous.

Dans les eaux interstitielles, les formes oxydées des sels minéraux azotés sont très peu représentées, et elles diminuent au cours de l'enfouissement (fig. 8). La valeur du rapport $(\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2) / \text{N-NH}_4$ varie entre 0,010 et 0,038 (tableau 6); cette observation est à rapprocher des valeurs du potentiel d'oxydo-réduction qui sont inférieures au seuil de conservation des nitrates (+ 300 mV selon Patrick et Mahapatra, 1968). Toutefois il est permis de penser que les formes azotées oxydées présentes à des concentrations élevées dans les eaux proches du sédiment diffusent vers les eaux interstitielles, plus pauvres, principalement au Nord. Le processus de dénitrification assimilatrice (Senez, 1968) qui fonctionne dans les sédiments, a pour effet de transformer ces nitrates en ammoniacque ou même en azote moléculaire par l'action des bactéries du genre *Pseudomonas*, qui effectuent la respiration des nitrates.

La distribution de l'ammoniacque dans les eaux interstitielles diffère entre les deux régions nord et sud de l'étang (fig. 9). Au Nord, les fortes teneurs en

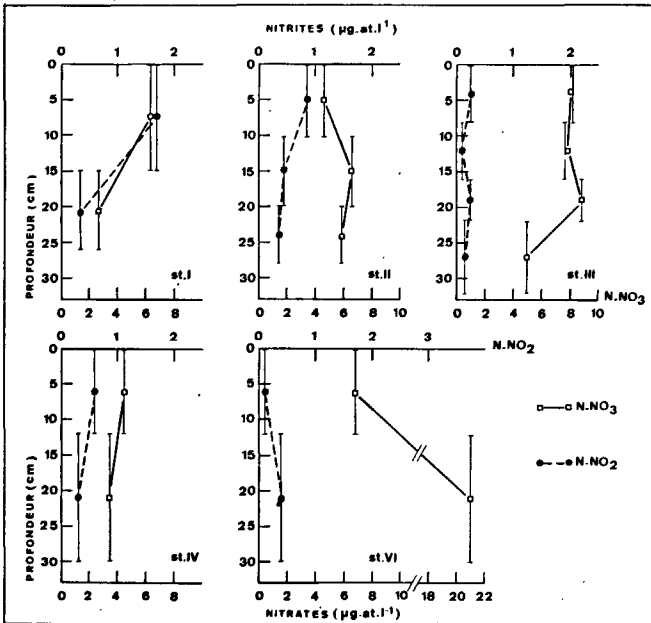


Figure 8

Teneurs en nitrates et en nitrites des eaux interstitielles. \perp , colonne de sédiment ayant fourni l'eau interstitielle pour l'analyse.

Concentrations of nitrates and nitrites in interstitial waters. \perp , sediment core used for interstitial water analysis.

comprises entre 50 et $108 \mu\text{g. at. l}^{-1}$, et le rapport $(\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2) / \text{N-NH}_4$, qui exprime l'équilibre entre les formes oxydées et réduites des sels minéraux azotés est intéressant à considérer : la valeur de ce rapport, qui est de 99 au nord de l'étang (station I), diminue jusqu'à 0,05 au sud (station VI), indiquant une inversion de la balance des sels minéraux azotés. Au niveau de la station III, placée à la limite nord de la halocline, l'équilibre entre les formes oxydées et réduites est presque atteint $[(\text{N-NO}_3 + \text{N-NO}_2) / \text{N-NH}_4 = 1,38]$. Dans les eaux du nord de l'étang, la forme nitrate, la plus oxydée, prédomine; celle-ci a pour origine essentielle les

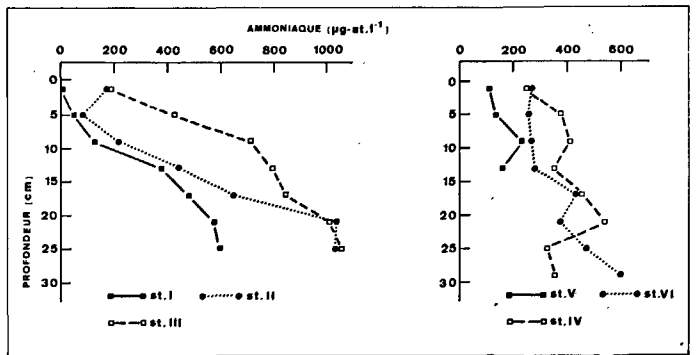


Figure 9

Teneurs en ammoniaque des eaux interstitielles.

Concentrations of ammonia in interstitial waters.

Tableau 6

Concentrations moyennes des formes oxydées et réduites des sels minéraux azotés dans les eaux interstitielles ($\mu\text{g. at. l}^{-1}$).

Mean concentrations of oxidized and reduced nitrogenous salts of interstitial waters ($\mu\text{g. at. l}^{-1}$).

Stations	I	II	III	IV	V	VI
N-NO ₃	4,56	5,70	7,44	3,95	- , -	14,00
N-NO ₂	1,03	0,55	0,19	0,44	- , -	0,25
N-NH ₄	316,04	522,33	719,55	407,55	152,98	374,56
N-NO ₃ + N-NO ₂						
N-NH ₄	0,017	0,019	0,01	0,01	- , -	0,038

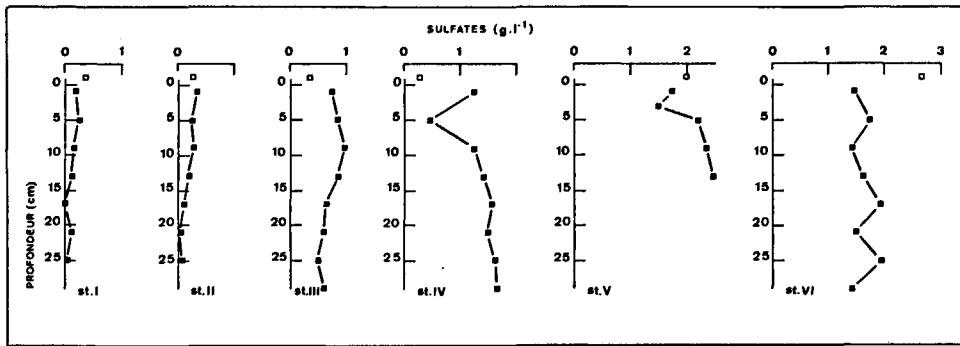


Figure 10
Teneurs en sulfates des eaux interstitielles. □, concentrations en sulfates des eaux susjacentes du sédiment.
Concentrations of sulphates in interstitial waters. □, concentrations of sulphates in the overlying waters of the sediments.

ammoniacque ($1\ 000\ \mu\text{g. at. l}^{-1}$) dans les niveaux profonds ont une double origine : d'une part la réduction des nitrates et des nitrites, d'autre part l'arrêt de la minéralisation de la matière organique après l'ammonification, dû aux conditions réductrices régnant dans les sédiments. Ceci se traduit par une accumulation de N-NH_4 dans les niveaux profonds et par une diffusion vers les eaux susjacentes. Au sud de l'étang, la minéralisation de la matière organique se produit essentiellement dans les premiers centimètres du sédiment, où elle aboutit à la formation d'ammoniacque du fait des conditions réductrices. L'ion ammonium, essentiellement formé à l'interface, diffuse vers les eaux susjacentes et s'accumule dans les eaux marines isolées par la halocline.

Les concentrations en sulfates (fig. 10) des eaux prélevées à 10 cm du sédiment diminuent du Sud vers le Nord de $2,6$ à $0,37\ \text{g. l}^{-1}$. En mer, les teneurs en sulfates sont de l'ordre de $2,7$ à $3\ \text{g. l}^{-1}$ (Sautriot *et al.*, 1979); par contre les concentrations en sulfates des eaux de la Durance dans le canal EDF sont très faibles ($0,06\ \text{g. l}^{-1}$). La diminution des teneurs en sulfates est donc due à une dilution par les eaux duranciennes. A la station I, lors des prélèvements effectués au mois d'avril, le taux de sulfates était de $0,37\ \text{g. l}^{-1}$, pour une salinité inférieure à $2,8\ \text{‰}$, le débit du rejet étant de $273\ \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$; par contre à cette même station au mois de septembre, la teneur en sulfate était de $0,92\ \text{g. l}^{-1}$ pour une salinité de $7\ \text{‰}$ et un débit de $55\ \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$. Ainsi les fluctuations des concentrations en sulfates et des salinités sont étroitement liées au débit du canal EDF.

Dans les trois stations du sud de l'étang, les concentrations en sulfates des eaux interstitielles sont comprises entre 1 et $2\ \text{g. l}^{-1}$. Au Nord, les concentrations sont plus faibles et diminuent au cours de l'enfouissement pour devenir nulles à certains niveaux. Les sulfates qui diffusent des eaux susjacentes sont soumis à des processus de sulfato-réduction qui aboutissent à la formation d'hydrogène sulfureux. Au nord de l'étang ce mécanisme est rendu possible par le caractère fortement réducteur des sédiments; il s'accompagne d'une baisse du pH dans les niveaux les plus réduits (station II, fig. 4), comme cela a déjà été signalé par Thortenson (1970), Nissebaum *et al.* (1972), Ben Yaakov (1973), Gardner (1973), Goldhaber et Kaplan (1975).

L'existence de fortes concentrations en phosphates (fig. 11) dans les eaux interstitielles, à des niveaux qui se rapprochent de l'interface au fur et à mesure que l'on s'éloigne du nord de l'étang, est due notamment aux apports par les eaux duranciennes. Minas (1974) a estimé que ces apports sont approximativement huit fois plus importants depuis 1966. Ils ont également pour origine l'augmentation de la production primaire de l'étang. En effet, selon Baturin (1972), on trouve fréquemment une corrélation entre les phosphates et le carbone organique dans les sédiments marins. En se basant sur un taux de $2\ \text{cm}$ par an dans la partie nord de l'étang, on voit que la position du pic des phosphates correspond à l'isogline de sédimentation de 1966, et la remontée du pic des phosphates vers l'interface en allant vers le Sud est liée à une diminution du taux de sédimentation au fur et à

Figure 11

Les phosphates des eaux interstitielles. A, évolution des teneurs en phosphates; ○, concentrations en phosphates des eaux susjacentes du sédiment; B, position présumée de l'interface de 1966, avant le détournement des eaux de la Durance, estimée par le niveau d'enfouissement du maxima des phosphates.
Phosphates in pore waters. A, distribution of phosphate concentrations; ○, concentrations of phosphates in the overlying waters of the sediments; B, presumed location of the interface in 1966, before diversion of the water course of the Durance River, evaluated by the burying level of phosphates maxima.

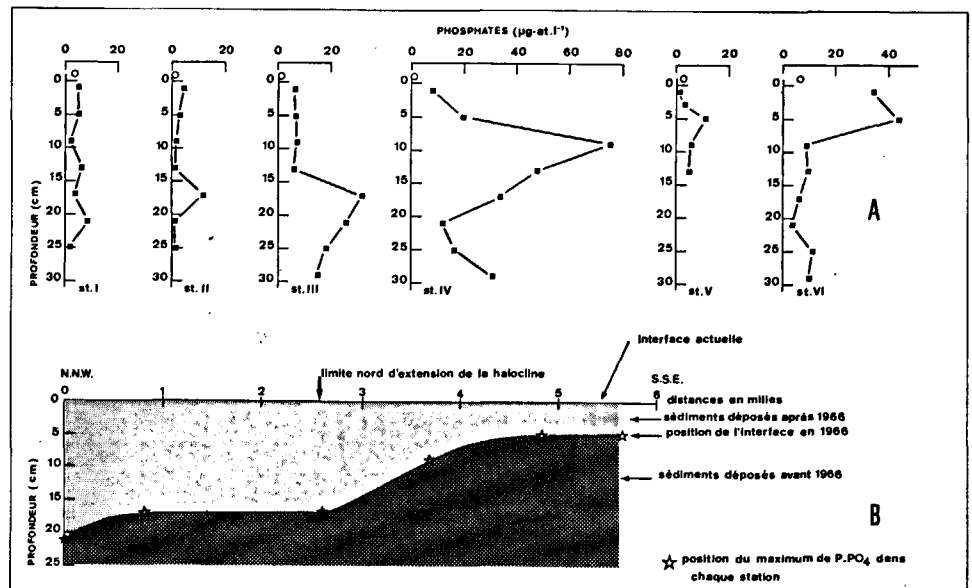
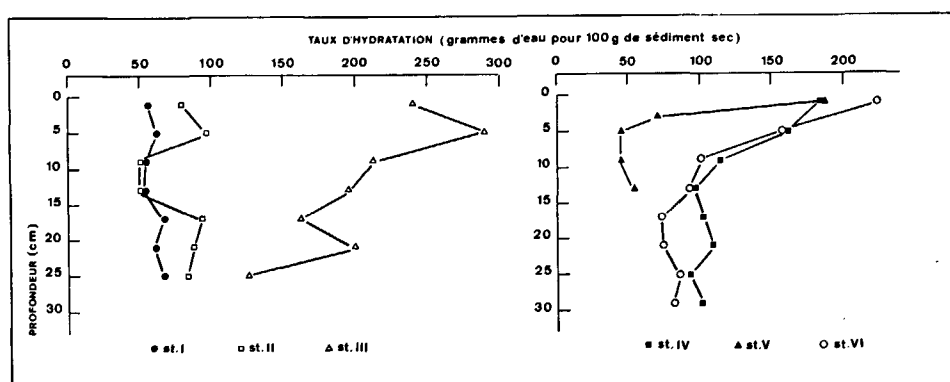


Figure 12
Variation de l'hydratation des sédiments.
Variation of sediment hydration.



mesure que l'on s'éloigne du point de rejet. Ainsi la position du pic des phosphates dans les différentes stations apparaît comme un indicateur de l'interface au moment de la dérivation des eaux de la Durance. Parallèlement à la remontée vers l'interface des niveaux à forte teneur en phosphates, on observe une augmentation des teneurs en phosphates du nord vers le sud de l'étang. Cette observation doit être rapprochée du fait que les phosphates sont fixés à la surface des particules sédimentaires sous forme de phosphates ferriques et de phosphates de calcium (Patrick, Mahapatra, 1968). Les apports sont d'autant plus importants que les particules minérales en cours de sédimentation ont une granulométrie plus fine, donc un rapport surface/volume plus élevé. Or, c'est précisément dans le sud de l'étang que les sédiments présentent les plus forts taux d'hydratation (fig. 12) dans les niveaux de surface, ce qui peut être associé à une granulométrie plus fine.

Au nord de l'étang, la sulfato-réduction provoque la formation d'hydrogène sulfureux, fixant le fer sous forme de FeS qui précipite (Jorgensen, Fenchel, 1974; Jorgensen, 1977) et la libération de l'ion PO_4^{3-} (Patrick, Mahapatra, 1968; Serruya *et al.*, 1974); mais en raison de la granulométrie plus grossière des sédiments, les échanges ioniques sont facilités, ce qui se traduit par une diffusion des phosphates vers les eaux susjacentes. Ce mécanisme est accéléré par les forts vents de secteur Est, qui provoquent une remise en suspension des sédiments superficiels du fait de la faible bathymétrie.

Dans la partie sud de l'étang, la baisse des sulfates n'est sensible que dans les niveaux les plus superficiels, où a lieu l'essentiel de la minéralisation. La diffusion d'ions SO_4^- à partir de l'eau susjacente ne compense pas leur consommation comme accepteurs d'électrons dans la minéralisation de la matière organique, dans un milieu où du fait de la réduction des eaux du « coin salé », l'activité sulfato-réductrice doit jouer un grand rôle.

L'incidence de la granulométrie du sédiment sur les échanges ioniques au niveau de l'interface apparaît très nettement à la station V; à cette station, les concentrations en ammoniacque, en phosphates et en sulfates dans les eaux interstitielles sont très voisines de celles des eaux susjacentes, ce qui fait apparaître des échanges intenses de part et d'autre de l'interface. La granulométrie plus grossière du sédiment, due à la présence de nombreuses

coquilles de mollusques bivalves, permet l'équilibre des concentrations ioniques de part et d'autre de l'interface en facilitant la circulation des eaux.

CONCLUSION

Le déversement de la Durance dans l'étang de Berre a profondément modifié l'équilibre de l'écosystème, notamment par les apports détritiques, l'eutrophisation et la dessalure d'une grande partie de l'étang.

Il semble actuellement que le système ait retrouvé un nouvel équilibre, aboutissant à la subdivision en deux aires limitées par une halocline.

Les études effectuées sur les sédiments et les eaux interstitielles proches de l'interface eau-sédiment ont fourni des renseignements utiles sur les modifications survenues au cours des 13 dernières années. L'impact créé par le déversement de la Durance à partir de 1966 se retrouve au niveau de la colonne sédimentaire, il constitue une indication nécessaire à la détermination du taux de sédimentation en différents points de l'étang.

Par la présence d'une zone relativement limitée, d'apports minéraux importants, de matière organique d'origine détritique, d'une production autochtone influencée par les apports de sels minéraux terrestres, d'un « coin salé » limité par une halocline, cette région peut servir de modèle pour l'étude de la dégradation de la matière organique dans des conditions voisines de celles qui règnent dans un estuaire.

L'importance des apports minéraux et organiques associés à une forte production primaire autochtone, crée des situations différentes selon l'aire considérée : ainsi la zone Nord apparaît-elle comme un exemple typique de diagénèse d'une matière organique détritique dispersée dans un matériel sédimentaire assez grossier. A l'inverse, la zone Sud fournit un modèle de dégradation de matériel organique autochtone peu dilué par un apport de sédiments fins.

L'étude des constituants biochimiques de la matière organique et des produits issus de sa dégradation montre que la minéralisation est active dans les niveaux très superficiels de la zone Sud, et qu'elle diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche du rejet.

REFERENCES

- Allredge A. L., 1979. The chemical composition of macroscopic aggregates in two neritic seas, *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 855-866.
- Baturin G. N., 1972. Phosphorus in interstitial waters of the southeastern Atlantic, *Oceanology*, **12**, 849-855.
- Ben-Yaakov S., 1973. pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 86-94.
- Bordovskiy O. K., 1965 a. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. 2. Source of organic matter in marine basins, *Mar. Geol.*, **3**, 5-31.
- Bordovskiy O. K., 1965 b. Accumulation and transformation of organic substances in marine sediments. 4. Transformation of organic matter in bottom sediments and its early diagenesis, *Mar. Geol.*, **3**, 83-114.
- Daumas R., Laborde P., Raoul P., Romano J. C., Sautriot D., 1978. Les mécanismes de transformation de la matière organique en Atlantique intertropical. Étude de la minéralisation et de la diagenèse dans les sédiments superficiels, in : *La géochimie organique des sédiments marins profonds, ORGON II Atlantique Nord-Est Brésil*, edited by CNRS, 43-86.
- Debyser J., 1959. Contribution à l'étude géochimique des vases marines, *Div. Sédiment.*, Ed. Technip.
- Delmas D., 1980. Influence du volume d'échantillonnage sur la distribution de la matière organique particulaire, *Téthys*, **9**, (sous presse).
- Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F., 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances, *Anal. Chem.*, **28**, 350-356.
- Gardner L. R., 1973. Chemical models for sulfate reduction in closed anaerobic marine environment, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 53-68.
- Goldhaber M. B., Kaplan I. R., 1975. Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments, *Soil Sci.*, **119**, 42-55.
- Gordon D. C. Jr., 1970. A microscopic study of organic particles in North Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res.*, **17**, 175-185.
- Handa N., Yanagi K., Matsumaga K., 1972. Distribution of detrital materials in the Western Pacific Ocean and their biochemical nature, IBP-Unesco Symposium on detritus and its role in aquatic ecosystem, Pallanza, Italy, *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, **29**, Suppl., 53-71.
- Hartman M., Muller P. J., Suess E., Van der Weidjen C. H., 1976. Chemistry of late quaternary sediments and their interstitial waters from the N-W African continental margin, "Meteor" *Forschungs-ergeb., Reihe C*, **24**, 1-67.
- Hobson L. A., Menzel D. W., 1969. The distribution and chemical composition of organic matter in the sea and sediments off the East coast of South America, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 159-163.
- Honjo S., 1978. Sedimentation of materials in the Sargasso Sea at a 5 367 m deep station, *J. Mar. Res.*, **36**, 469-492.
- Jorgensen B. B., 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark), *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 814-832.
- Jorgensen B. B., Fenchel T., 1974. The sulfur cycle of a marine sediment model system, *Mar. Biol.*, **24**, 189-201.
- Kaplan I. R., Rittenberg S. C., 1963. Basin, sedimentation and diagenesis, in: *The Sea 3*, edited by M. N. Hill, Interscience Publish, New York, London, 583-619.
- Minas M., 1970. Résultats d'observations hydrologiques sur l'étang de Berre, années 1965, 1966, 1967. Modifications du régime hydrologique par suite du déversement des eaux apportées par le canal de dérivation de la Durance, *Cah. Océanogr.*, **22**, 73-78.
- Minas M., 1974. Distribution, circulation et évolution des éléments nutritifs, en particulier du phosphore minéral, dans l'étang de Berre. Influence des eaux duranciennes, *Int. Rev. Gesamten Hydrobiol.*, **59**, 509-542.
- Minas M., 1976. Production organique primaire dans un milieu saumâtre eutrophe (étang de Berre). Effet d'une forte dilution (dérivation des eaux de la Durance), *Mar. Biol.*, **35**, 13-29.
- Mopper K., Michaelis W., Garrasi C., Degens E. T., 1978. Sugars, amino acids, and hydrocarbons in Black Sea sediment from DSDP Leg 42 B cores, in: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **42**, edited by J. L. Usher and P. Supko, US Government Printing Office, Washington, 697-705.
- Nissembaum A., Presley B. J., Kaplan I. R., 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1007-1027.
- North B. B., 1975. Primary amines in California Coastal waters: utilisation by phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 20-27.
- Patrick W. H., Mahapatra I. C., 1968. Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils, *Adv. Agron.*, **20**, 323-359.
- Sautriot D., Romano J. C., Laborde P., Daumas R., 1979. Échanges ioniques à l'interface eau-sédiment en mer de Norvège et en Atlantique intertropical, *Oceanol. Acta*, **2**, 23-32.
- Senez J., 1968. *Microbiologie générale*, Doin Ed. Deren et Cie, Paris, 592 p.
- Serruya C., Edelstein M., Pollingher V., Serruya S., 1974. Lake Kinneret sediments; nutrient composition of pore water and mud water exchanges, *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 489-508.
- Solorzano L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenol-hypochlorite method, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 799-801.
- Stora G., 1976. Évolution des peuplements benthiques d'un étang marin soumis à un effluent d'eau douce, *Bull. Ecol.*, **7**, 275-281.
- Strickland H. J. D., Parsons T. R., 1972. A practical handbook of sea water analysis, Bull. 167 (2nd edition), *Fish Res. Board. Can., Ottawa*.
- Thortenson D. C., 1970. Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 745-770.
- Waksman S. A., 1933. On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus, *Soil. Sci.*, **36**, 125-147.