

Échanges ioniques à l'interface eau-sédiment en Mer de Norvège et en Atlantique intertropical

Interface eau-sédiment
Eaux interstitielles
Échanges ioniques
Mer de Norvège
Atlantique intertropical
Fosse de Cariaco
Water-sediment interface
Interstitial waters
Ionic exchanges
Norwegian Sea
Intertropical Atlantic
Cariaco Trench

D. Sautriot, J. C. Romano, P. Laborde, R. Daumas
Station Marine d'Endoume, Biochimie Marine, Rue de la Batterie-des-Lions,
13007 Marseille.

Reçu 2/3/78, révisé le 19/6/78, accepté le 26/7/78.

RÉSUMÉ

Les échanges ioniques à l'interface eau-sédiment ont été étudiés à partir de mesures effectuées sur les eaux interstitielles et les eaux sus-jacentes au sédiment de trois zones marines : la Mer de Norvège, l'Atlantique intertropical nord-brésilien, la fosse anoxique de Cariaco. Il apparaît que certains ions diffusent plus librement que d'autres à travers l'interface. Ce sont essentiellement ceux qui entretiennent peu de relations avec la matrice minérale du sédiment ou qui ne constituent pas des composés situés en aval ou en amont des processus biologiques. Pour d'autres ions, la diffusion est dépendante de leurs échanges chimiques avec la fraction inerte ou vivante du sédiment. Le rapport de leurs concentrations de part et d'autre de l'interface, peut rester constant pour certains (PO_4), quels que soient les prélèvements, ou, au contraire, évoluer en fonction des caractéristiques physico-chimiques, sédimentologiques ou biologiques propres à chaque station (sels azotés). La complexité de ces phénomènes d'échange à l'interface eau-sédiment a des conséquences au niveau de la composition des eaux interstitielles des sédiments superficiels. A ce titre, celle-ci est un bon reflet des conditions de dégradation de la matière organique dans un milieu donné.

Oceanol. Acta, 1979, 2, 1, 23-32.

ABSTRACT

Ionic exchanges at the water-sediment interface in the Norwegian Sea and Intertropical Atlantic

Ionic exchanges through the water-sediment interface have been investigated in three marine areas: the Norwegian Sea, the North-Brazilian Intertropical Atlantic and the anoxic Cariaco Trench. Interstitial and sediment bottom waters were analysed for this purpose. Some ions appear to diffuse more freely than others through the water-sediment interface. The former consists for the most part of ions which react little or not at all with the mineral fraction of the sediment, or which are not implicated in a biological process. The diffusion of the others depends on their chemical exchanges with inert or living material in the sediment. The balance on each side of the interface may be constant for certain ions (PO_4), wherever the sample is taken, or may vary according to the chemical, physical, sedimentological and biological characteristics of each station (nitrogenous salts). The complexity of these exchanges through the interface affects the composition of interstitial waters in the surface layers of sediments. Consequently these waters provide a useful indication of the environmental conditions under which the degradation of organic matter occurs.

Oceanol. Acta, 1979, 2, 1, 23-32.

INTRODUCTION

Les fonds marins constituent le lieu de dépôt d'une fraction plus ou moins importante du matériel organique produit dans la colonne d'eau, ainsi que de matériaux (détritiques) d'origine continentale transitant essentiellement par les fleuves. L'importance pondérale des apports du milieu pélagique au milieu benthique est en relation avec les modalités et l'intensité des processus de production organique pour une aire océanique donnée (Bishop, Edmond, 1976). La dégradation de la matière organique, commencée dans les eaux va se poursuivre au contact des sédiments et ce, de façon différente suivant son stade d'évolution et les caractéristiques du milieu. Les particules sédimentaires constituent, en effet, un site privilégié de fixation pour les microorganismes, mais les conditions régnant dans ce milieu évolueront au cours de l'enfouissement, notamment en ce qui concerne l'oxygénation, le pH et le potentiel redox. Il en résulte que l'essentiel des processus biologiques sera limité aux niveaux les plus superficiels du sédiment, c'est-à-dire jusqu'à une profondeur excédant rarement 30 cm.

Cette activité biologique aura pour conséquence la libération ou la consommation d'éléments dissous dans l'eau interstitielle qui circule plus ou moins librement entre les grains, rendant ainsi possible un ensemble de réactions (adsorption, désorption, échanges de groupes, etc.) qui vont déterminer l'évolution de certains

composés au cours de l'enfouissement. Selon les potentialités de réaction chimique de ces composés, leur diffusion à travers l'interface sera libre ou freinée, provoquant ainsi une égalité ou une différence entre les concentrations de l'eau interstitielle et celles de l'eau sus-jacente. C'est en ce sens qu'il est possible de parler de l'interface comme d'une « barrière » à perméabilité sélective vis-à-vis de certains ions.

Les concentrations ioniques de part et d'autre de cette barrière résultent donc du bilan de la production et de la consommation de ces ions, ainsi que des phénomènes de diffusion liés aux conditions physico-chimiques régnant à l'interface.

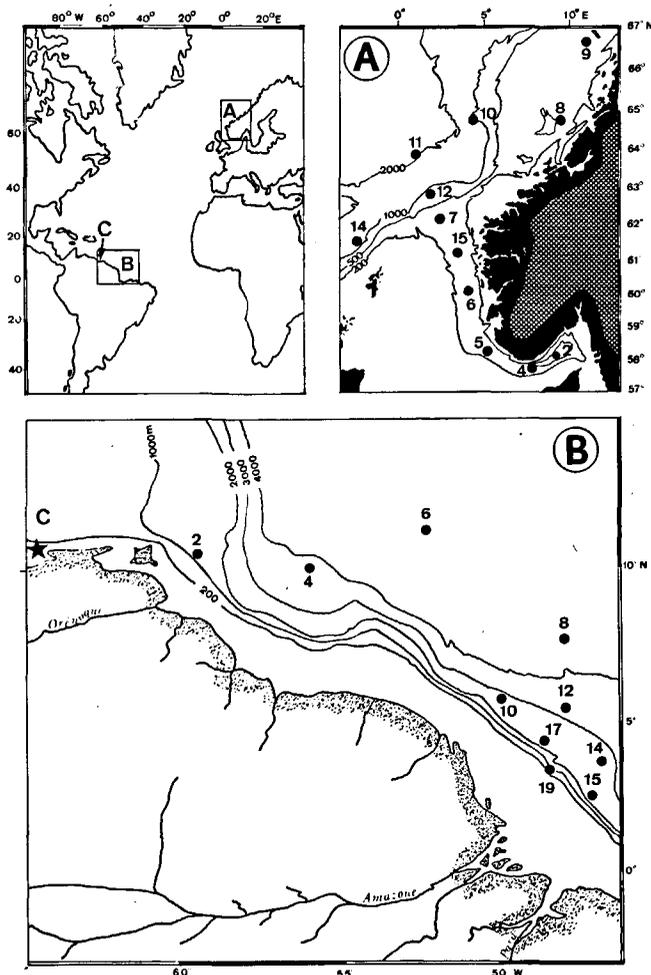
Les résultats discutés dans ce travail proviennent de sédiments prélevés (fig. 1) :

- en Mer de Norvège, zone tempérée froide (fig. 1 A) à forte production primaire et dont les sédiments ne subissent pas ou peu d'apports d'origine terrestre, mais où le taux de sédimentation et la richesse en matière organique peuvent être importants (Daumas *et al.*, 1977);
- dans le bassin Nord-Brésilien de l'Atlantique inter-tropical (fig. 1 B) bordant une marge continentale où débouchent de grands fleuves (Orenoque, Para, Amazone...). Malgré cela, il s'est avéré qu'en raison des courants côtiers les apports fluviaux ne participent quasiment pas, actuellement, à la sédimentation dans les zones profondes étudiées (de 500 à 4 000 m), même au niveau du cône fossile de l'Amazone (Pelet *et al.*, 1977; Daumas *et al.*, 1978);

- dans la fosse anoxique de Cariaco (fig. 1 C), au large du Vénézuéla, dont la richesse des sédiments en matière organique est en relation avec la forte production des eaux de surface (upwelling côtier), le taux important de sédimentation, ainsi qu'aux conditions anoxiques qui ralentissent les processus de dégradation (Pelet *et al.*, 1977; Daumas *et al.*, 1978).

Il nous a paru intéressant de confronter les résultats obtenus dans ces trois aires marines très différentes, sur le plan des relations liant les concentrations ioniques de part et d'autre de l'interface, pour tenter de dégager ce qui relève des conditions locales ou, au contraire, d'éventuels processus communs à des fonds marins de latitudes et de caractéristiques différentes.

Figure 1
Localisation des différents prélèvements.
Location of sampling stations.



MATÉRIEL ET MÉTHODES

Moyens de prélèvement

Pour chaque station, trois types de prélèvements ont été effectués :

- l'eau proche du fond au moyen d'une bouteille de 100 l, positionnée à une distance de 3 à 5 m du sédiment par le repérage acoustique d'un émetteur à ultra-sons;
- les sédiments superficiels (de 0 à 30 cm) au moyen d'un carottier « Reineck court » (échantillons KR), pour l'étude de l'interface;
- les sédiments plus profonds (jusqu'à une dizaine de mètres) au moyen d'un carottier « Reineck long » (échantillons KL) permettant un échantillonnage plus profond mais perturbant les niveaux superficiels.

Tableau 1

Mer de Norvège. Rapports des potentiels d'oxydo-réduction et des concentrations ioniques de part et d'autre de l'interface eau-sédiment, illustrés par les rapports des valeurs dans l'eau interstitielle (niveau 0-5 cm) sur celles de l'eau proche du fond.

Norwegian Sea. Redox and ionic concentration balance on each side of the water-sediment interface, as indicated by the concentration ratio: interstitial waters (level 0-5 cm)/upperlying waters.

Stations	A 2	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9	A 10	A 11	A 12	A 14	A 15
Eh	-	0,4	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	-	1,0	1,0	0,8	1,0
S ($^{\circ}/_{\infty}$)	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Na ⁺	0,9	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	-	1,0	1,0	1,0	1,1
K ⁺	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	-	1,1	1,1	1,2	1,1
Ca ⁺⁺	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,1	0,9	1,0	1,0
Mg ⁺⁺	0,9	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	0,8	1,0
PO ₄	5,2	6,2	2,8	4,1	5,3	4,5	5,1	5,8	4,4	4,1	4,1	6,7
NO ₃	0,8	-	0,3	1,1	2,4	2,3	1,5	0,7	4,6	1,3	4,7	0,2
NO ₂	23,1	-	3,2	7,1	4,8	10,4	7,0	11,6	7,7	5,0	7,5	8,6
NH ₄	167	41	67	96	5	28	54	131	(5 000)	26	215	122

Traitement des prélèvements

L'utilisation du N/O « Jean Charcot », a permis l'exécution de certaines opérations immédiatement après la remontée à bord du matériel prélevé. Dès l'arrivée des carottiers, le sédiment est échantillonné puis l'eau interstitielle est extraite sous une pression d'azote de 4 kg pendant 30 minutes, au moyen du dispositif décrit par Hartmann (1965). Le découpage des carottes KR de l'Atlantique intertropical a été effectué de façon plus détaillée que celles de la Mer de Norvège, grâce à la mise au point d'un système de sous-échantillonnage plus précis (Pelet *et al.*, 1977).

Les mesures de pH et de potentiel redox, sont effectuées dès l'extraction de l'eau interstitielle ainsi que l'analyse des ions les plus labiles (phosphates, ammoniacque et alcalinité totale); une partie aliquote est conservée à basse température (- 30°) pour la mesure ultérieure de la salinité, des ions minéraux majeurs, des nitrites, des nitrates et des sulfates.

Les techniques analytiques employées sont :

- salinité : titrage par le nitrate d'argent;
- alcalinité : selon la méthode de Wattenberg (1930);
- phosphates, nitrates et nitrites : selon Strickland et Parsons (1972);
- ammoniacque : méthode à l'hypochlorite selon Solorzano (1969);
- sulfates : déterminés par gravimétrie après précipitation par le chlorure de baryum;
- Na⁺ et K⁺ : mesurés par spectrophotométrie d'émission;

- Mg⁺⁺ et Ca⁺⁺ : spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le sédiment pressé est séché sous vide ou lyophilisé, puis stocké pour un traitement ultérieur, en vue de la détermination du matériel organique fixé.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude de l'ensemble des prélèvements fait apparaître des phénomènes de diffusion sélective d'ions dans les 30 premiers centimètres de sédiment. Si on examine, pour chaque station, les rapports entre les teneurs en ions minéraux présents dans l'eau interstitielle des niveaux les plus superficiels et celles de l'eau proche du fond (tableaux 1 et 2), on remarque que certains éléments ne varient pas (ou peu) de part et d'autre de l'interface (essentiellement les ions minéraux majeurs) alors que pour d'autres le rapport des concentrations est en faveur de l'une des deux phases. Ces différences de concentrations peuvent être du même ordre de grandeur dans tous les échantillons (phosphates ou sulfates) ou, au contraire, présenter des variations importantes selon les carottes (sels azotés).

La salinité et les ions minéraux majeurs

En Mer de Norvège comme en Atlantique intertropical, le rapport des salinités entre l'eau interstitielle et l'eau du fond, est très voisin de 1; un équilibre existe de part et d'autre de l'interface, vraisemblablement lié à une libre diffusion des ions Cl⁻. Le phénomène est iden-

Tableau 2

Fosse de Cariaco et Atlantique intertropical. Rapports des potentiels d'oxydo-réduction et des concentrations ioniques de part et d'autre de l'interface eau-sédiment, illustrés par le rapport eau interstitielle (moyenne 0-6 cm)/eau du fond.

Cariaco Trench and Intertropical Atlantic. Redox and ionic concentration balance on either side of the water-sediment interface, as indicated by the concentration ratio: interstitial waters (mean value: 0-6 cm)/upperlying waters.

Stations	C	B 2	B 4	B 6	B 8	B 10	B 12	B 14	B 15	B 17	B 19
Eh	- 6,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,5	1,2	1,1	0,8	-	1,8
S ($^{\circ}/_{\infty}$)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
SO ₄	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9
Alcalinité	3,4	1,2	1,2	1,0	1,0	1,3	1,2	1,0	1,2	1,0	2,7
PO ₄	10,0	5,1	4,5	2,7	3,6	4,5	5,9	3,4	4,1	4,2	18,2
NO ₃	53,0	2,3	1,5	1,9	1,0	6,4	0,9	1,0	1,6	1,2	0,1
NO ₂	60,7	6,1	15,6	93,3	3,3	4,2	-	26,7	4,4	6,7	16,1
NH ₄	18,1										

(Rapports très inférieurs à 1)

tique pour les ions K^+ , Na^+ , Mg^{++} et Ca^{++} . On peut donc penser que si au niveau des sédiments les plus superficiels, une fixation de ces ions par la matrice minérale ou l'activité biologique se produit, elle est compensée par le flux eau du fond \rightarrow eau interstitielle.

Néanmoins, si pour le sodium cela se confirme pour les niveaux plus profonds, on peut constater, pour le potassium, le magnésium et le calcium, en Mer de Norvège, une modification du rapport eau interstitielle/eau du fond, au cours de l'enfouissement. On assiste à une diminution relative des concentrations en Mg^{++} et Ca^{++} dans l'eau interstitielle, vraisemblablement liée à leur fixation par le sédiment et à leur interférence avec les carbonates et les phosphates; Sholkovitz (1973) constate pour les ions Ca^{++} une évolution similaire dans des sédiments du Bassin de Santa Barbara en Californie. Muller (1975) signale l'existence d'échanges importants entre le potassium et l'ammoniaque fixé sur les argiles. L'étude des forages profonds effectués lors du « Deep Sea Drilling Project » (Broecker, 1973; Gieskes, 1973) a fait apparaître que si les ions alcalins et alcalino-terreux ne montrent que peu ou pas de variations dans les premiers mètres de sédiment, celles-ci deviennent significatives plus profondément au cours de l'enfouissement. Par ailleurs Gieskes (1975), établit une relation entre la vitesse de sédimentation et la profondeur au-delà de laquelle la

communication entre l'eau interstitielle et l'eau sus-jacente n'existe plus; il a ainsi pu montrer que pour des zones à forte sédimentation (supérieure à 50 cm/1 000 ans), les relations avec l'eau sus-jacente ne se font que dans les premiers mètres de sédiments.

Les variations de concentration en fonction de l'enfouissement sont, en fait, la résultante des phénomènes de fixation ou de libération de certains ions par la matrice minérale et de leur diffusion à travers l'interface; l'influence de ces échanges étant d'autant plus importante que les niveaux examinés sont plus superficiels.

Les sulfates

Ils n'ont été mesurés que dans les échantillons provenant du bassin Nord-Brésilien. Leurs concentrations dans la couche superficielle du sédiment (0-6 cm) sont sensiblement identiques à celles observées dans l'eau du fond (fig. 2 et tableau 2); par contre, elles diminuent rapidement au cours de l'enfouissement. La diffusion des ions sulfates dans le sens eau \rightarrow sédiment est liée à l'activité bactérienne mais également au fait que les ions SO_4 ne sont pas ou peu libérés à partir du sédiment : dans les sédiments oxydés des niveaux les plus superficiels étudiés nous n'avons jamais mis en évidence d'augmentation des sulfates par rapport à l'eau du fond. Pourtant, en milieu oxydé, la présence de bactéries sulfo-oxydantes (transformant le H_2S libéré par la décomposition de la matière organique en SO_4^{--}) est probable. Cette apparente contradiction s'explique par le fait que la quantité de sulfates qui serait ainsi formée ne peut être que minime comparativement aux apports par les eaux du fond qui constituent un réservoir important de cet ion ($2,90 \text{ g } SO_4^{--} \cdot l^{-1}$ soit $30\,000 \text{ } \mu\text{g at } S^{--} \cdot l^{-1}$) à capacité de diffusion élevée.

L'activité bactérienne se manifeste par une utilisation des ions SO_4^{--} , consécutivement aux nitrates, comme source d'oxygène lorsque les conditions du milieu deviennent réductrices. Cependant, la consommation des sulfates ne pourra être mise en évidence de façon

Figure 2

Atlantique intertropicale. Teneurs en sulfate dans les eaux sus-jacentes et les eaux interstitielles des sédiments superficiels.

Intertropical Atlantic. Distribution of sulphate in upperlying-sediment waters and in interstitial waters of the near-surface sediments (0-30 cm).

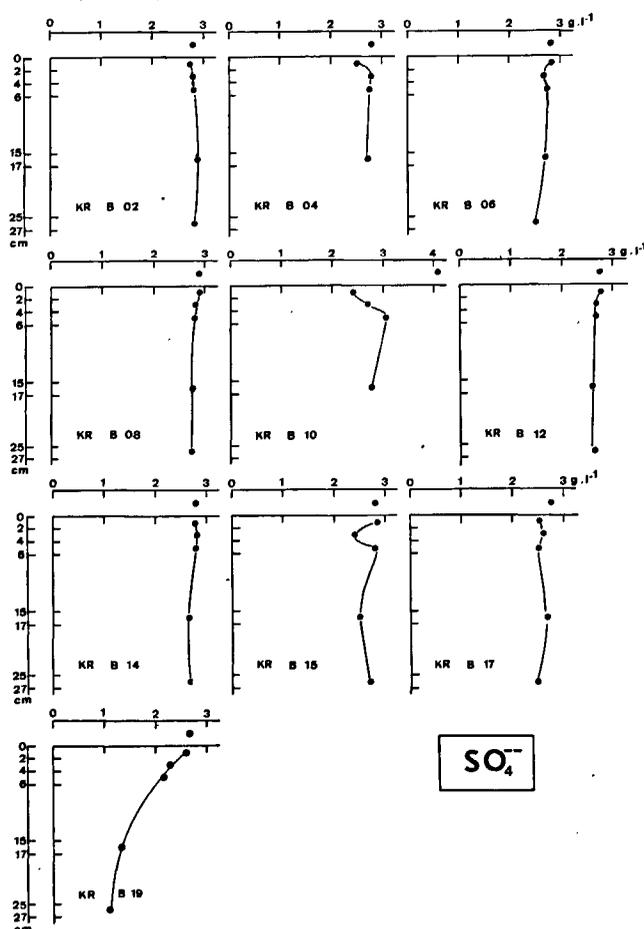
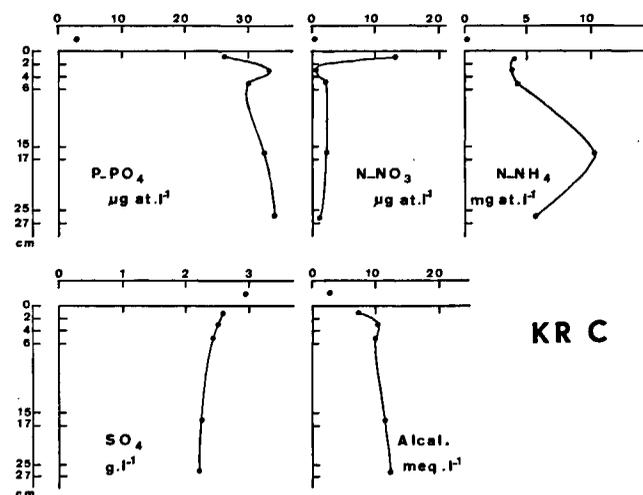


Figure 3

Fosse de Cariaco. Concentrations en $P-PO_4$, $N-NO_3$, $N-NH_4$, SO_4 et alcalinité dans les eaux sus-jacentes et les eaux interstitielles des sédiments superficiels.

Cariaco Trench: $P-PO_4$, $N-NO_3$, $N-NH_4$, SO_4 contents and alkalinity in upperlying-sediment waters and in interstitial waters of the near-surface sediments (0-30 cm).



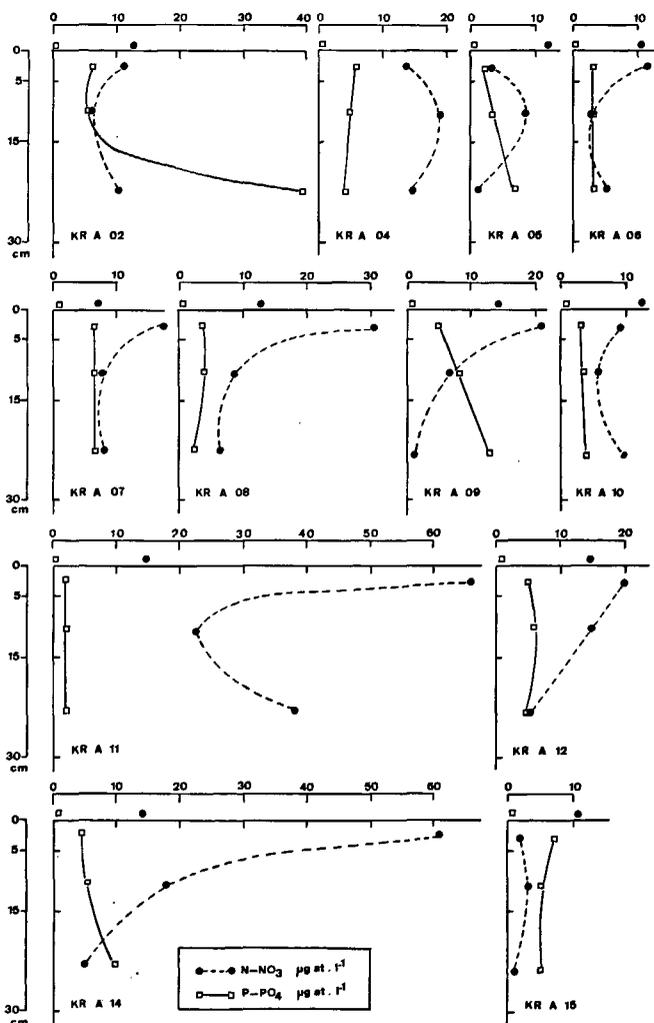
significative que dans des niveaux suffisamment enfouis pour que le flux en provenance de l'eau sus-jacente soit nul, ou dans des niveaux superficiels fortement anoxiques où les apports n'arrivent plus à compenser la demande biologique. C'est le cas par exemple de la KR B 19 où la disparition des sulfates est rapide malgré la structure sablo-vaseuse du sédiment favorisant la circulation de l'eau et les échanges, ainsi que de la carotte C (fig. 3) où le potentiel d'oxydo-réduction des eaux présente une différence significative de part et d'autre de l'interface.

Le maintien dans les horizons superficiels des autres échantillons, d'une concentration en ions SO_4^{2-} voisine de celle de l'eau sus-jacente, est en relation avec l'existence d'une couche oxydée en surface; celle-ci est confirmée par le rapport des alcalinités de l'eau interstitielle et de l'eau proche du fond, qui est voisin de 1 pour l'ensemble des prélèvements, à l'exception des stations B 19 et C; en effet, selon Knull et Richards (1969), l'alcalinité est une somme algébrique entre cations et anions d'origines diverses, éléments qui pour la majorité voient leurs concentrations augmenter dans des conditions anoxiques.

Figure 4

Mer de Norvège. Concentrations en nitrate et phosphate dissous dans les eaux proches du fond et les eaux interstitielles des niveaux superficiels du sédiment (0-30 cm).

Norwegian Sea. Dissolved nitrate and phosphate contents in upper-laying-sediment waters and in interstitial waters of the near-surface sediments (0-30 cm).



La profondeur du niveau sédimentaire où l'utilisation des sulfates comme source d'oxygène n'est plus compensée par le flux provenant de l'eau sus-jacente, permet de préciser l'état d'oxydation de la couche de surface qui joue un rôle déterminant dans la distribution d'autres ions.

Les phosphates

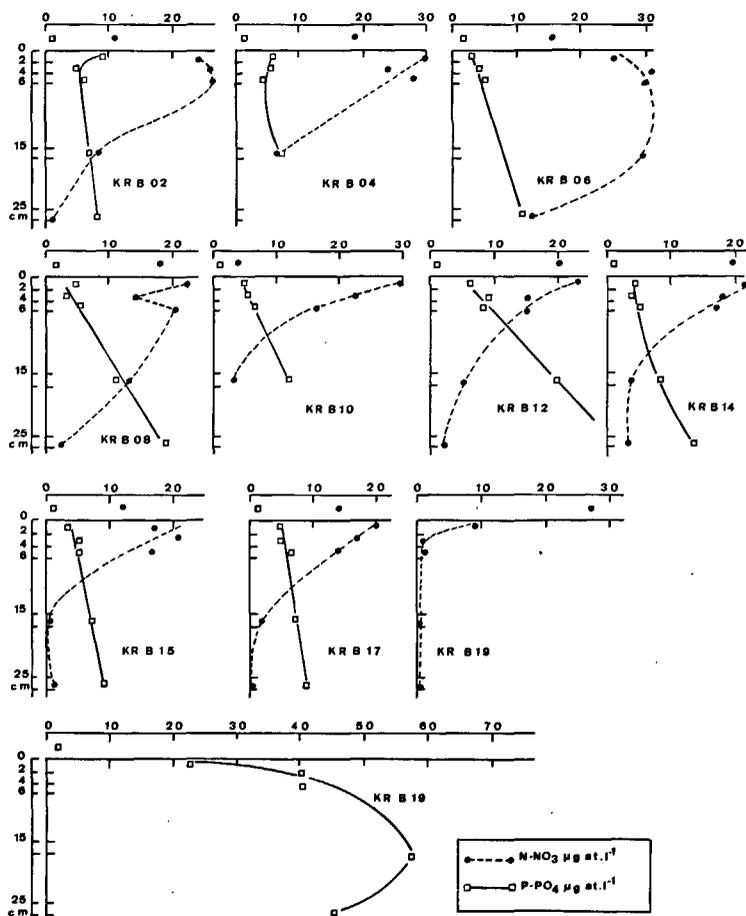
Dans les sédiments profonds étudiés, le rapport des concentrations en PO_4^{3-} de l'eau proche du fond à celles de l'eau interstitielle des niveaux les plus superficiels est de 4 à 5, en faveur de cette dernière (tableaux 1 et 2); 4,9 en moyenne en Mer de Norvège, 4,2 en Atlantique intertropicale (si on en exclut les stations B 19 et C, vu leur caractère anoxique et les valeurs importantes atteintes par cet élément dès les premiers centimètres de sédiment). Il est remarquable que ce déséquilibre soit peu différent pour des prélèvements effectués à une profondeur de 300 m dans une mer froide et à plus de 3 000 m en zone intertropicale (fig. 4 et 5).

Ceci peut s'expliquer par le fait, qu'en règle générale, la solubilité des phosphates est relativement indépendante des processus biogéniques, mais largement contrôlée par le pH du milieu, la présence de cations divalents avec lesquels ils peuvent réagir, et enfin le potentiel d'oxydo-réduction qui détermine leur adsorp-

Figure 5

Atlantique intertropicale. Concentrations en nitrate et phosphate dissous dans les eaux proches du fond et les eaux interstitielles des niveaux superficiels du sédiment (0-30 cm).

Intertropical Atlantic. Dissolved nitrate and phosphate contents in upper-laying-sediment waters and in interstitial waters of the near-surface sediments (0-30 cm).



tion sur les silts et argiles des sédiments. En milieu oxydé, les phosphates (sous forme de phosphates ferriques, d'aluminium ou de calcium) sont retenus en majeure partie par l'hydroxyde ferrique associé aux argiles et aux silts. La mobilisation des phosphates est caractéristique d'un état de réduction qui permet la transformation de l'hydroxyde ferrique en hydroxyde ferreux soluble; dans ces conditions, la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices, entraîne l'apparition de H_2S et CO_2 , fixant le fer et le calcium sous forme de FeS et $CaCO_3$, qui précipitent, permettant ainsi la libération de l'ion PO_4^{3-} (Kaplan et Rittenberg, 1963; Patrick et Mahapatra, 1968; Serruya *et al.*, 1974).

Les concentrations en phosphates que nous avons mesurées dans les eaux sus-jacentes sont relativement stables, quelle que soit la zone considérée. Bien qu'en milieu oxydant il soit admis que les conditions régnant à l'interface freinent la diffusion de ces ions, la faible variation des teneurs en $P-PO_4$ des eaux proches du fond, n'est pas une preuve de l'absence de ces phénomènes, ne serait-ce qu'en raison de la disproportion existant entre le volume d'eau où se produit la libération des phosphates (eaux interstitielles) et la zone de diffusion. On peut penser que si diffusion il y a, elle sera d'autant plus importante que le déséquilibre des teneurs de part et d'autre de l'interface sera grand.

Toutefois, pour certaines stations présentant des teneurs élevées dans les eaux du fond, le rapport des concentrations de part et d'autre de l'interface atteint une valeur de 10 (fosse de Cariaco) ou même de 18 à la station B 19, alors que les conditions anoxiques qui les caractérisent devraient favoriser la diffusion des phosphates et réduire ainsi les écarts entre les deux phases. Il nous faut donc admettre que dans ce cas les conditions anoxiques induisent bien une libération des phosphates mais que le flux de diffusion à partir de l'eau interstitielle n'est pas suffisamment important pour équilibrer les concentrations avec l'eau du fond. Cette hypothèse est bien illustrée par le prélèvement réalisé dans la fosse de Cariaco, où les mouvements des masses d'eau sont très réduits et où, malgré cela, la concentration en PO_4 mesurée dans l'eau proche du fond est de $2,98 \mu g. at. l^{-1}$, en accord avec celles trouvées antérieurement par d'autres auteurs cités par Richards (1975), alors que celle des 6 premiers centimètres d'eau interstitielle est de $29,9 \mu g. at. l^{-1}$.

L'augmentation des teneurs en phosphates dissous au cours de l'enfouissement, constatée dans l'ensemble des carottes, en Mer de Norvège comme en Atlantique intertropicale concorde avec les résultats de Sholkovitz (1973) en Californie et ceux de Hartmann *et al.* (1973) dans des sédiments du plateau continental Ouest Africain. C'est donc un phénomène général, bien qu'il ne se produise pas partout avec la même intensité, et qui traduit l'augmentation des conditions réductrices avec l'enfouissement. D'ailleurs, pour les carottes que nous avons reconnues comme présentant un caractère réducteur (KR B 19 et KR C) on constate des teneurs importantes en $P-PO_4$ dès les premiers centimètres.

Il semble donc que les rapports des taux de phosphates de part et d'autre de l'interface eau-sédiment soient

fonction de leur vitesse de diffusion à partir de l'eau liée au sédiment et des réactions chimiques avec la matrice minérale, le tout étant sous la dépendance des conditions d'oxydo-réduction; la fraction vivante n'y jouant qu'un rôle indirect et dans tous les cas minime.

Les sels azotés (nitrates, nitrites, et ammoniacque)

Comme l'indiquent les tableaux 1 et 2, les concentrations de nitrates de part et d'autre de l'interface sont dans des rapports variables selon les prélèvements.

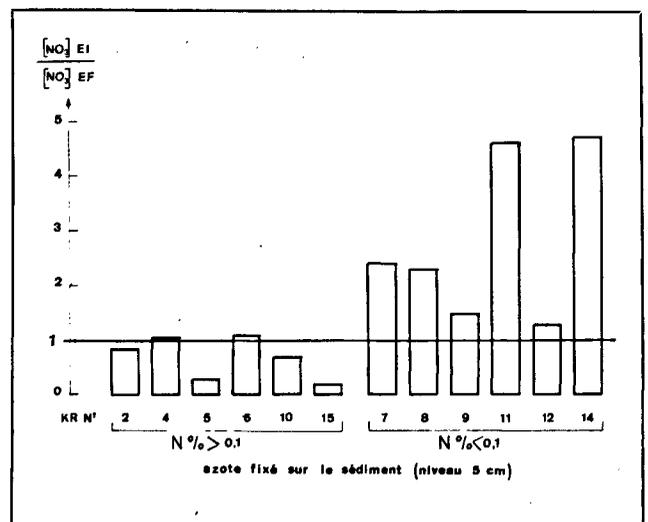
En Mer de Norvège, on constate une déficience en nitrates dans les eaux interstitielles des niveaux superficiels du sédiment, dans les zones où les analyses stratigraphiques ont fait apparaître par ailleurs de forts taux de sédimentation (supérieurs à $45 \text{ cm}/1000 \text{ ans}$) (fig. 4 et 6). Ce déséquilibre peut être faible (KR A 2, 6 et 10) ou très marqué (KR A 5 et 15).

A l'inverse, dans les sédiments à faible taux de sédimentation, le rapport est supérieur, voire très supérieur, à 1, mettant ainsi en évidence une accumulation de nitrates dans l'eau interstitielle. Ce phénomène doit être rapproché du fait que les nitrates ne présentent pas de phénomène d'adsorption ou d'échanges avec le sédiment et sont donc libres dans l'eau interstitielle. Un tel déséquilibre a été mesuré dans des sédiments estuariens par Billen (1975) ainsi que par Vanderborgh et Billen (1975). On peut donc penser qu'à ces stations, la vitesse de formation des nitrates consécutive à la dégradation de la matière organique est plus rapide que leur vitesse de diffusion à travers l'interface et que cette libération serait pour une grande part dépendante du rythme de dépôt du sédiment. Toutefois, à taux de sédimentation voisin, les nitrates sont plus abondants dans les eaux interstitielles des carottes prélevées à une plus grande profondeur. Comme on le voit dans la figure 7, les

Figure 6

Mer de Norvège. Valeurs du rapport nitrate des eaux interstitielles (niveau 0-5 cm)/nitrate de l'eau proche du fond, et relation avec le taux d'azote fixé.

Norwegian Sea. Ratios of dissolved nitrate concentrations in interstitial waters of the 0-5 cm sediments to concentrations in upper-layer sediment waters, and comparison with nitrogen content of the same level sediments.



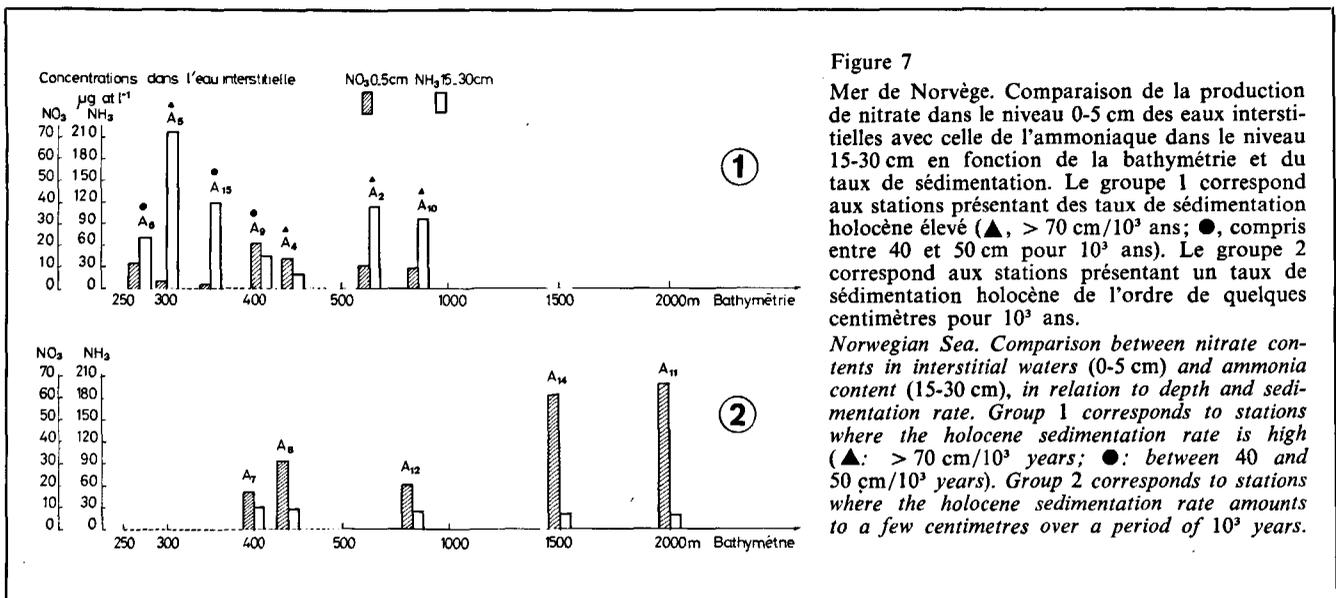


Figure 7

Mer de Norvège. Comparaison de la production de nitrate dans le niveau 0-5 cm des eaux interstitielles avec celle de l'ammoniaque dans le niveau 15-30 cm en fonction de la bathymétrie et du taux de sédimentation. Le groupe 1 correspond aux stations présentant des taux de sédimentation holocène élevé (▲, > 70 cm/10³ ans; ●, compris entre 40 et 50 cm pour 10³ ans). Le groupe 2 correspond aux stations présentant un taux de sédimentation holocène de l'ordre de quelques centimètres pour 10³ ans.

Norwegian Sea. Comparison between nitrate contents in interstitial waters (0-5 cm) and ammonia content (15-30 cm), in relation to depth and sedimentation rate. Group 1 corresponds to stations where the holocene sedimentation rate is high (▲: > 70 cm/10³ years; ●: between 40 and 50 cm/10³ years). Group 2 corresponds to stations where the holocene sedimentation rate amounts to a few centimetres over a period of 10³ years.

concentrations en nitrates dans les niveaux 0-5 cm des sédiments prélevés en Mer de Norvège, sont d'autant plus importantes que les taux de sédimentation sont faibles et la bathymétrie importante.

En Atlantique intertropical, le même type d'observation a pu être fait : les concentrations en nitrates des KR B 19 et KR C, dont le taux de sédimentation est supérieur à 34 cm/1 000 ans, sont faibles (respectivement 3,6 et 5,3 µg.at.l⁻¹). Nous verrons ultérieurement que ceci est de plus lié à des conditions d'anoxie particulières. Par contre, les prélèvements effectués dans le cône de l'Amazone et en Mer du Demerara, où le rythme des dépôts est lent, montrent une rétention des nitrates à l'interface (fig. 5).

Dans la composition des sels azotés, nitrites et ammoniacque entrent également en ligne de compte.

La distribution des nitrites en Mer de Norvège, de part et d'autre de l'interface, mais aussi selon les prélèvements, est très hétérogène et difficilement interprétable; de plus ils ne représentent au maximum que 6% des sels azotés. Il en est de même dans les échantillons prélevés en Atlantique intertropical dans lesquels la part des nitrites est encore plus faible (tableaux 1 et 2).

Quant aux données concernant l'ammoniaque, elles sont extrêmement dispersées. En Mer de Norvège, les concentrations dans les eaux interstitielles sont toujours très supérieures à celles de l'eau du fond (fig. 8), mais les variations dans les 5 premiers centimètres ne sont liées ni à la bathymétrie ni aux taux de sédimentation. Par contre, dans le niveau 15-30 cm, les phénomènes sont plus nets : la distribution de l'ammoniaque est inverse de celle des nitrates entre 0 et 5 cm, les plus fortes teneurs correspondent aux plus faibles bathymétries et aux taux de sédimentation les plus importants (fig. 7). Si en Mer de Norvège on a toujours rencontré la présence simultanée de nitrate et d'ammoniaque, en Atlantique intertropical, les nitrates sont quasiment les seuls représentants des sels azotés (et ce même à 30 cm) dans les stations à faible taux de sédimentation alors que les stations anoxiques présentent presque exclu-

sivement de l'ammoniaque, que cette accumulation soit présente dès les premiers centimètres dans des conditions d'anoxie extrême (station C; fig. 3) ou qu'elle soit plus tardive (station B 19; fig. 8).

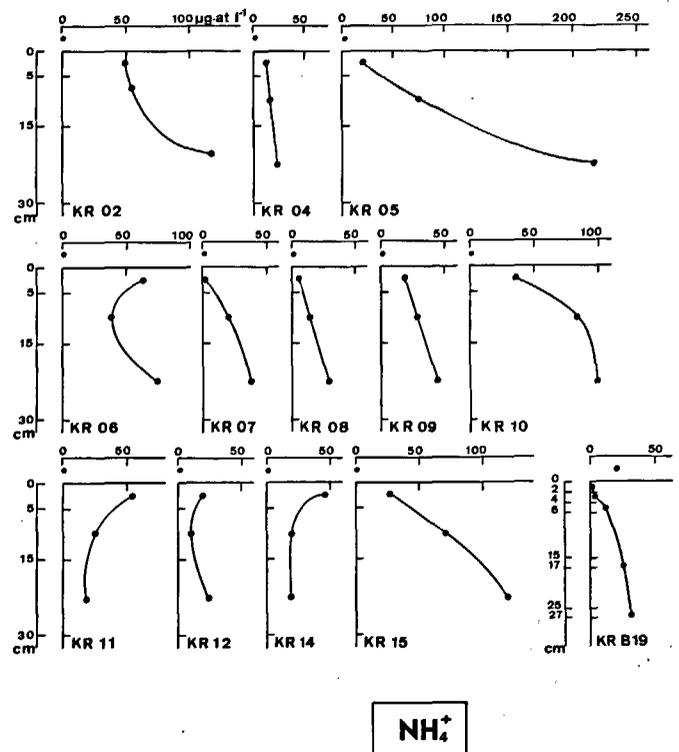
Les taux de sédimentation agiraient vis-à-vis de la minéralisation des substances azotées et de la nitrification en déterminant :

— le temps d'exposition de la matière organique à la

Figure 8

Teneurs en ammoniaque des eaux sus-jacentes et des eaux interstitielles des sédiments superficiels (0-30 cm) prélevés en Mer de Norvège et en Atlantique intertropical (KR B 19).

Ammonia content of upperlying-sediment waters and interstitial waters of the near surface sediments (0-30 cm) in samples taken from the Norwegian Sea and Intertropical Atlantic (KR B 19).



surface des sédiments, niveau le plus propice à sa décomposition et à l'oxydation des composés résultants; — l'état d'oxydation du milieu lui-même dans les niveaux sous-jacents.

Cependant, pour des stations présentant le même taux de sédimentation, une augmentation de la bathymétrie se traduit par une accumulation plus prononcée des nitrates dans les eaux interstitielles. Cette accumulation pourrait être expliquée par un ralentissement de leur vitesse de diffusion devenant alors inférieure à leur vitesse de production.

L'existence d'une relation entre la concentration en nitrates au voisinage de l'interface et la profondeur d'eau, peut être liée aux conditions de dégradation des autres composés azotés situés en amont par rapport aux nitrates ou bien provenir d'un stockage de l'ion NO_3^- . Afin de vérifier la première hypothèse, il s'est avéré utile d'examiner la vitesse de disparition des amines primaires fixées sur le sédiment, en fonction de la bathymétrie. Au niveau de l'interface, les amines primaires constituent l'essentiel de la matière organique azotée; elles peuvent subir une minéralisation par action bactérienne, ou bien se condenser avec les glucides pour donner naissance aux substances humiques. En supposant que la vitesse de sédimentation est restée inchangée pendant toute la période holocène, on constate que dans la majorité des cas, la vitesse d'hydrolyse des amines n'est pas directement fonction de la profondeur mais plutôt de la vitesse de sédimentation. Ainsi, dans les régions de profondeur inférieure à 1 000 m mais à fort taux de sédimentation (supérieur à 41 cm/1 000 ans) la baisse des amines est inférieure à 25 % pour une hauteur de sédiment de 0,30 m, alors que pour les zones à taux de sédimentation moyen ou faible, la baisse des amines est supérieure à 25 %, à une exception près. Par contre, l'existence d'une relation entre la bathymétrie et la minéralisation du matériel azoté n'apparaît pas à l'examen de ces résultats. A cela, on peut opposer l'incertitude existant sur la valeur du taux de sédimentation en zone profonde et les exceptions que constituent les sédiments profonds à fort taux de sédimentation, ceux-ci étant représentés notamment dans les cônes de déversement des grands fleuves indiens. Dans les zones à fort taux de sédimentation, la baisse des amines primaires présente une certaine liaison avec la distribution de ces taux (tableau 3) bien que l'influence de la nature de la matière organique et les propriétés oxy-

dantes du milieu soient susceptibles de modifier cette relation. Ceci nous conduit à penser que, pour ces stations, la vitesse de minéralisation des substances azotées est dépendante d'un mécanisme mal connu lié à l'enfouissement.

A bathymétrie équivalente, on trouve, en Mer de Norvège, des concentrations plus importantes en nitrates dans l'eau interstitielle (même s'ils représentent un pourcentage plus faible des sels azotés) qu'en Atlantique intertropical. Ceci met en évidence la capacité de diffusion restreinte de l'ion NO_3^- , d'où son accumulation dans les eaux interstitielles des horizons oxydés lorsque la minéralisation de la fraction organique azotée y est importante. Les mécanismes de minéralisation des composés dans les sédiments marins sont bien connus : dans une zone oxydée, l'azote ammoniacal libéré par la désamination des protéines, des acides aminés ou d'autres composés organiques, est converti en nitrites et nitrates sous l'influence des bactéries nitrifiantes; par contre, en l'absence d'oxygène, la minéralisation de l'azote ne peut dépasser le stade ammoniacal, la nitrification est inhibée; si des conditions oxydantes ont précédé l'installation de la zone réduite, ou si des nitrates sont apportés par diffusion, ils seront réduits en nitrites, ammoniacal et dans certains cas en composés gazeux de l'azote (dénitrification); d'après Patrick et Mahapatra (1968), la limite entre ces deux processus se situerait à un potentiel d'oxydo-réduction voisin de + 200 mV.

A partir de l'évolution des nitrates et de l'ammoniacal dans les niveaux superficiels des sédiments, on peut donc suggérer que dans les fonds marins où la sédimentation est de faible importance (ainsi que les teneurs en matière organique) l'essentiel de la minéralisation s'effectue à l'interface, où la présence d'oxygène favorise l'évolution vers la forme nitrate; la vitesse de consommation de l'oxygène sera alors moins rapide au cours de l'enfouissement, ce qui aura pour conséquence un retard dans l'apparition de l'ammoniacal (fig. 7). Inversement, quand la sédimentation est importante, ce qui s'accompagne généralement de fortes teneurs en matière organique, la fraction minéralisée à l'interface sera relativement moins importante et les processus se poursuivront au cours de l'enfouissement. Le flux d'oxygène deviendra alors insuffisant pour assurer la demande biologique ainsi que l'oxydation des composés organiques et les conditions deviendront rapidement favorables à une accumulation d'ammoniacal.

Tableau 3

Diminution des protéines fixées sur le sédiment, entre 0 et 30 cm dans différents prélèvements KR en Mer de Norvège et en Atlantique intertropical, comparée au taux de sédimentation et à la teneur moyenne en oxygène dissous des eaux interstitielles du même niveau, et à la profondeur.

Percentage of sedimentary protein decrease between 0 and 30 cm in KR samples from the Norwegian Sea and Intertropical Atlantic, compared with sedimentation rate, mean values of dissolved oxygen in interstitial waters and depth of the sample.

Stations	Chenal et Mer de Norvège							Atlantique intertropical	
	A 4	A 5	A 2	A 10	A 15	A 6	A 9	B 19	B 2
Profondeur	440	300	630	860	350	283	410	530	1 300
Taux de sédimentation (cm/1 000 ans)	> 82	> 82	> 80	78	50	46	41	34	14
Baisse des protéines en 30 cm (%)	3,5	0	7,3	7,2	13,2	11,1	25,2	58,8	54,3
O ₂ dissous (ppm)	5,6	4,2	6,0	5,2	2,4	5,0	4,0	5,7	8,3

A la suite de ces observations, il est tentant de considérer l'équilibre entre les différentes formes des sels azotés de l'eau interstitielle, comme une image de l'état d'oxydation du milieu. Cependant les phénomènes sont plus complexes du fait qu'une partie de l'ammoniaque formé peut rester adsorbée sur les argiles alors que les nitrates passent totalement en solution dans les eaux interstitielles. En outre les nitrates présentent une meilleure capacité de diffusion (bien que limitée) à travers l'interface eau-sédiment.

Parmi les nombreux facteurs qui interviennent dans le contrôle des teneurs globales et des proportions des différentes formes azotées dans les eaux interstitielles, on peut retenir :

- la richesse et la qualité de la matière organique fixée sur les sédiments;
- la vitesse de minéralisation;
- l'état d'oxydo-réduction du milieu;
- les propriétés d'adsorption de l'ammoniaque sur les silts et les argiles;
- les phénomènes de diffusion à travers l'interface, influencés par la granulométrie du sédiment et les courants de fond.

CONCLUSION

Les processus physiques (diffusion), biologiques (consommation et production), chimiques (fixation et libération) peuvent intervenir vis-à-vis de la distribution des ions de part et d'autre de l'interface eau-sédiment. Dans les échantillons étudiés, on peut distinguer trois grands groupes :

- les ions minéraux majeurs dont les concentrations dans l'eau du fond et les eaux interstitielles sont en équilibre, en Mer de Norvège, en Atlantique intertropical comme dans la fosse anoxique de Cariaco. Ces ions, en général indépendants des processus de dégradation de la matière organique et de l'activité biologique, ne semblent présenter d'interactions significatives avec la matrice minérale, qu'à des profondeurs d'enfouissement beaucoup plus considérables;
- les sulfates et les phosphates qui sont sujets à des échanges entre l'eau sus-jacente et l'eau interstitielle et dont les rapports de concentration de part et d'autre de l'interface sont sous la dépendance des conditions d'oxydo-réduction du sédiment. Pour ces ions, les rapports des concentrations de part et d'autre de l'interface se sont avérés être analogues dans tous les prélèvements profonds examinés;
- les sels azotés qui, par les relations qu'ils entretiennent, soit avec la matrice minérale, soit avec les organismes vivants, ont des concentrations de part et d'autre de l'interface régies de façon très complexe par l'interaction de nombreux facteurs qui tous n'ont pas pu être précisément déterminés. Il faut regretter à cet égard l'absence de données sur la porosité des sédiments étudiés, ainsi que sur les vitesses de diffusion des différents ions.

Nous avons essayé d'expliquer la composition des eaux interstitielles des niveaux superficiels du sédiment en fonction de facteurs tels que : la bathymétrie, la température, les conditions d'oxydo-réduction, les teneurs en matière organique et les taux de sédimentation. Tous ces facteurs ne sont pas indépendants les uns des autres et parfois nous ne pouvons que constater une relation entre un paramètre et la bathymétrie, sans pouvoir l'expliquer car elle est la résultante de plusieurs facteurs.

Les conditions d'oxydo-réduction sont vraisemblablement déterminantes dans ce domaine car si un milieu oxygéné est propice à une minéralisation très active du matériel organique sous l'action de microorganismes, l'accumulation de ce matériel peut entraîner l'établissement de conditions réductrices. Les relations entre le taux de matière organique et les conditions du milieu sont régies par un troisième facteur qui est le taux de sédimentation, déterminant à la fois la quantité de matériel arrivant sur le fond et le temps d'exposition de ce matériel aux conditions les plus oxydantes, celles de l'interface. Compte tenu du fait que le taux de sédimentation est généralement lié aux caractéristiques du sédiment, nous voyons que la granulométrie aura une incidence directe sur les possibilités de fixation et d'action des microorganismes, ainsi que sur la diffusion des produits de minéralisation de la matière organique.

Ainsi avons-nous constaté, qu'en règle générale, à un faible taux de sédimentation, sont associées des conditions oxydantes, de faibles teneurs en matière organique fixée, une prédominance des formes azotées dissoutes les plus oxydées, une faible diffusion des ions liée à la compaction du sédiment et aux forces ioniques. Les facteurs hydrodynamiques modifient ce schéma général en augmentant l'oxygénation dans les niveaux superficiels du sédiment ce qui explique que l'on puisse trouver, dans des zones à fort taux de sédimentation, des conditions d'oxydation parfois analogues à celles de zone à faible taux de sédimentation. Si la composition des eaux interstitielles des niveaux superficiels, et son évolution avec l'enfouissement, paraissent être un bon reflet des conditions de sédimentation, la méconnaissance des facteurs hydrodynamiques et de l'activité biologique laisse certaines observations sans explication précise.

RÉFÉRENCES

- Billen G., 1975. Nitrification in the Sheldt Estuary (Belgium and the Netherlands), *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 3, 79-89.
- Bishop J. K. B., Edmond J. M., 1976. A new large volume filtration system for the sampling of oceanic particulate matter, *J. mar. Res.*, 24, 181-199.
- Broecker W., 1973. Interstitial water studies, leg 15. Introduction and summary, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 20, edited by C. C. von der Borch et al., US Government Printing Office, Washington, 751-755.
- Daumas R., Laborde P., Romano J. C., Sautriot D., 1977. Minéralisation de la matière organique dans les sédiments marins récents, in *La géochimie des sédiments marins récents, Ordon 1, Mer de Norvège*, éd. du Cnrs., 33-56.

- Daumas R., Laborde P., Paul R., Romano J. C., Sautriot D., 1978.** Les mécanismes de transformation de la matière organique en Atlantique intertropicale. Étude de la minéralisation et de la diagenèse dans les sédiments superficiels, in *La géochimie organique des sédiments marins profonds, Orgon 2, Atlantique intertropicale*, éd. du Cnrs (à paraître).
- Gieskes J. M., 1973.** Interstitial water studies, leg 15. Alkalinity, pH, Mg, Ca, Si, PO₄ and NH₄, in *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 20, edited by C. C. von der Borch *et al.*, US Government Printing Office, Washington, 813-829.
- Gieskes J. M., 1975.** Chemistry of interstitial waters of marine sediments, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **3**, 433-453.
- Hartmann M., 1965.** An apparatus for the recovery of interstitial water from recent sediments, *Deep-Sea Res.*, **12**, 225-226.
- Hartmann M., Muller P., Suess E., Van der Weijden C. H., 1973.** Oxydation of organic matter in recent marine sediments, « *Meteor* » *Forshungsergeb. Reihe C*, **12**, 74-86.
- Kaplan I. R., Rittenberg S. C., 1963.** Basin sedimentation and diagenesis, in *The Sea*, 3, edited by M. N. Hill, Interscience pub., New York, London, 583-619.
- Knull J. R., Richards F. A., 1969.** A note of the sources of excess alkalinity in anoxic waters, *Deep-Sea Res.*, **16**, 205-212.
- Muller P. J., 1975.** Diagenese stickstoffhaltiger organischer substanz in oxischen und anoxischen marinen sedimenten, « *Meteor* » *Forshungsergeb. Reihe C*, **22**, 1-60.
- Patrick W. H., Mahapatra I. C., 1968.** Transformation and availability to rise of nitrogen and phosphorus in water logged soils, *Adv. Agron.*, **20**, 323-359.
- Pelet R., Cauwet G., Combaz A., Bianchi A. J. M., Bianchi M. A. J., Lizarraga-Partida M. L., Daumas R., Laborde P., Romano J. C., Sautriot D., 1977.** La géochimie organique des sédiments marins profonds, Mission Orgon 2, 1975 (Bassin de Cariaco et cône de l'Amazone). Généralités et résultats obtenus à la mer. 3. Composition des eaux proches du fond et des eaux interstitielles extraites des sédiments prélevés en Atlantique intertropicale, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, **XXXII**, 691-701.
- Richards F. A., 1975.** The Cariaco Basin (Trench), in *Oceanography and marine biology, an annual review*, Vol. 13, edited by H. Barnes, Georges Allen and Unwin Ltd, London, 11-67.
- Serruya C., Edelstein M., Pollinger, U., Serruya S., 1974.** Lake Kinneret sediments: nutrient composition of the pore water and mud water exchanges, *Limnol. Oceanogr.*, **19**, 489-508.
- Sholkovitz E., 1973.** Interstitial water chemistry of Santa Barbara Basin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2043-2073.
- Solorzano L., 1969.** Determination of ammonia in natural waters by the phenol-hypochlorite method, *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 799-801.
- Strickland J. D. H., Parsons T. R., 1972.** A practical handbook of sea water analysis, Bull. 167 (2nd edition), *Fish. Res. Board Can.*, Ottawa.
- Vanderborcht J. P., Billen G., 1975.** Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification, *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 953-961.
- Wattenberg H., 1930.** Über die Bestimmung der Alkalinität des Meerwassers, *Ann. d. Hydrographie u. maritimen Meteorologie Jahrg.*, **58**, 277-282.