

FLUX DU CADMIUM A L'INTERFACE SÉDIMENT-EAU DE MER DANS LE CAS DU PLATEAU CONTINENTAL DE LA MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE. COMPARAISON AVEC LE CAS DU CŒUVRE ET CELUI DU MANGANÈSE

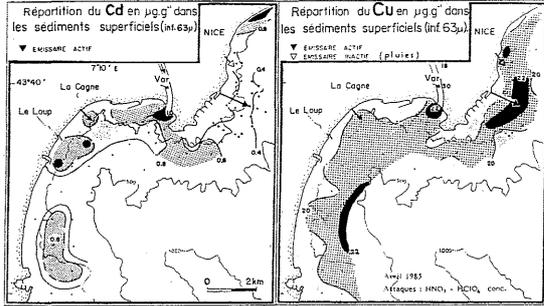
François FERNEX, Daniel SPAN et Lazaro Vanderlei FERNANDES

U.A. CNRS 725 "Transfert de Matière", Laboratoire Géodynamique Sous-Marine, Villefranche-sur-Mer (France)

D'une façon assez générale, les teneurs en métaux sont relativement fortes dans les sédiments au voisinage d'un point de rejet (fleuve ou émissaire d'eaux urbaines usées). Les teneurs diminuent, parfois fortement, avec la distance en s'éloignant du point de rejet (Arnoux et al., 1981; Forstner, 1980).

Dans certains cas, la diminution peut-être expliquée par le fait que le matériel pollué déversé se mélange de plus en plus à du matériel d'origine naturelle. Par ex. le matériel des eaux résiduaires, qui sort de la station d'épuration de Cagnes/Mer est dilué dans celui du Var, fleuve dont l'embouchure est assez proche de l'émissaire.

La décroissance des teneurs en métaux (en particulier Cd et Cu) dans les sédiments devant diverses embouchures de fleuves méditerranéens ne peuvent pas s'expliquer de cette façon; en particulier devant l'embouchure du Grand Rhône (Addé, 1981; Addé et al., 1980).



Quelles sont alors les modalités de la décroissance? Considérons les concentrations en Cd dans l'eau des sédiments superficiels et dans l'eau de mer directement sus-jacente, près de l'embouchure du Grand Rhône.

Les concentrations en Cd dissous dans l'eau des sédiments les plus superficiels atteignent  $5 \times 10^{-9}$  M  $\times$  l<sup>-1</sup> près de l'embouchure. Les concentrations dans l'eau de mer directement sus-jacente avoisinent  $10^{-10}$  M. La différence, qui s'établit sur 2cm, est de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-9}$  M.

On peut estimer la valeur du flux ascendant à l'aide de la forme simplifiée de la 1ère Loi de Fick:  $F = D_s \frac{\Delta C}{\Delta z}$  (Berner, 1971; Li et Gregory, 1974; Billen, 1977; Fernex et al., 1986).

$\Delta C$  = différence des concentrations de part et d'autre de l'interface.  
 $\Delta z$  = hauteur entre les 2 points où les concentrations sont mesurées.  
 $D_s$  : coefficient de migration (au dispersion).

On ne peut pas utiliser directement le coefficient de diffusion ionique  $D_i$ , parce que la migration des métaux dissous est due non seulement à la diffusion simple, plus ou moins gênée par les grains de la phase solide, mais aussi due à la bioturbation. Cette dernière favorise la migration à partir des eaux interstitielles vers l'eau de mer sus-jacente qui est plus pauvre en Cd dissous. Près de l'embouchure ce sont surtout les jeux des houles qui favorisent la migration. Avec  $D_s = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , et  $\Delta z = 2 \text{ cm}$ , on obtient  $F = 10^{-15} \text{ M} \times \text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$ . Près du Rhône, 2cm s'accumulent en environ 2 mois, soit environ  $5 \cdot 10^6 \text{ s}$ . Le flux total pendant 2 mois vaut env.  $10^{-9} \text{ M}$ . Près du Rhône, 2cm  $\times$  cm<sup>2</sup> de vase humide contiennent 1 à  $2 \times 10^{-8} \text{ M}$  de Cd total. Ainsi, près du Rhône, seulement 5 à 10% du Cd déposé seraient libérés vers l'eau de mer après le dépôt.

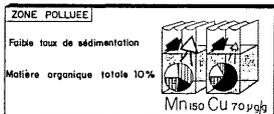
Plus au large (vers les fonds de 80m), le taux de sédimentation est voisin de 0,5cm/an. Un dépôt de 2cm correspond à 4 ans. Les concentrations dans l'eau des sédiments superficiels sont un peu plus faibles ici.  $\Delta C$  est voisin de  $10^{-9} \text{ M}$ . Si le coefficient de dispersion (ou de migration) est de  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , le flux total pendant 4 ans (soit environ  $10^8 \text{ s}$ ) est de  $2 \times 10^{-9} \text{ M} \times \text{cm}^2$ . Cela correspond à au moins 5 fois la quantité stockée.

Au large du delta, les concentrations en Co total du sédiment sont environ 10 fois plus faibles que juste devant l'embouchure. La décroissance serait due pour la moitié au moins à la mise en solution et à la libération vers l'eau de mer sus-jacente après le dépôt du Cd "particulaire". Le reste serait libéré pendant le transport dans l'eau de mer.

L'étude de la phase solide, au moyen d'extractions séquentielles montre que le Cd associé à chacune des fractions du sédiment (carbonates + phase échangeable, fraction réductible, etc) participe à l'alimentation de la phase dissoute dans les eaux interstitielles (voir fig.).

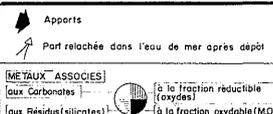
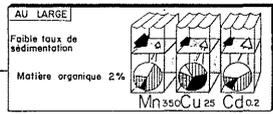
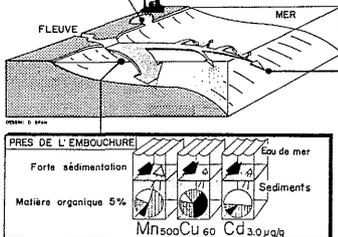
Bien que la chute des concentrations en Cu total des sédiments soit proportionnellement moins importante que dans le cas du Cd, les comportements généraux de ces métaux se ressemblent. Toutefois le Cu mis en solution provient surtout de la phase oxydable du sédiment (principalement matière organique). Le Mn a un comportement bien différent. Il est en effet beaucoup moins soluble en milieu oxydant (sédiments superficiels au large) qu'en milieu réducteur (près de l'embouchure). Ce métal est modérément libéré vers l'eau de mer que ce soit pendant le transit ou après le dépôt.

En conclusion, il apparaît que le Cd déversé en mer sous forme particulaire (adsorbée ou autre) est facilement mis en solution et mêlé à la pleine eau. Les concentrations dans la pleine eau restent néanmoins faibles. Cela suggère que, au large, des particules en suspension ou (et) des organismes planctoniques sont susceptibles de le fixer. Ces "particules" finissent par décanter beaucoup plus loin; et entraînent le Cd vers des fonds du grand large.



**APPORT DES METAUX DANS LES SEDIMENTS**  
PART STOCKÉE DANS LES SEDIMENTS ET PART RELACHÉE DANS L'EAU DE MER

d'après FERNEX et al., 1986, modifié.



• ADDÉ A., 1981 - Etude géochimique et sédimentologique des sédiments marins du Delta du Rhône. Th. 3e C., Lab. Géodyn. Villefranche/Mer, Univ. Paris VI, 263p.  
• ADDÉ A., FERNEX F., RAPIN F., 1980 - Distribution of heavy metals in the superficial marine sediments. Prog. Wat. Techn. (IAWQ), Pergamon Pr., 12/1: 89-96.  
• ARNOUX A., MONOD J.L., TATOSSIAN J., BLANC A. et OPPETIT F., 1980 - La pollution chimique des fonds du Golfe de Fos. 2es Journées Etud. Pollut. (Cagliari), C.I.E.S.M. (Monaco) et P.N.U.E.; 447-458.  
• BILLEN G., 1977 - Etude écologique des transformations de l'azote. Th. Sciences, Univ. Bruxelles, 266p.  
• BERNER R.A., 1971 - Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill Book Company; Frank Press; 240p.  
• FERNEX F., SPAN D., FLATEAU G., RENARD D., 1986 - Behaviour of some metals in superficial sediments of the NW Mediterranean continental shelf. A par. in Envir. Geology Springer-Verlag.  
• FORSTNER U., 1980 - Cadmium. The Handbook Environ. Chemistry 3/A, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, p. 99-107.  
• LI Y., GREGORY S., 1974 - Diffusion of ions in Sea-water. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 703-714.  
• SPAN D., 1984 - Etude par fractionnement chimique de la distribution des métaux-traces dans les sédiments marins récents. Th. 3e C., Lab. Géodyn. Villefranche/Mer, Univ. Paris VI; 255p.

Travail réalisé dans le cadre de l'ATP CNRS Géologie-Géophysique des Océans.

WATER MASSES AND NUTRIENT CIRCULATION IN AN ANOXIC MARINE BAY

N. FRILIGOS and S. BARBETSEAS

National Centre for Marine Research, Hellinikon, Athens (Greece)

Summary

Measurements of temperature, salinity, dissolved oxygen were made during 1985 in the Elefsis Bay, an anoxic basin in the Saronikos Gulf. The Elefsis Bay threatened by organic overload is in a more serious state of degradation than the rest of the Saronikos Gulf and the destratification phenomenon has substantial effect on the distribution and circulation of oxygen and nutrients in the Bay. Because of its shallowness the Bay responds quickly to local weather exposure. Thus in winter time it is colder ( $\sim 10^\circ \text{C}$ ) and fresher than in summer. In the destratification period, accompanying vertical mixing replenishes oxygen to near saturation allowing aerobic processes to proceed again until the oxygen depleted. This mixing will also accelerate the input of benthic regenerated nutrients into the euphotic zone, which may support phytoplankton growth. Thus each winter the Bay probably will support large plankton crops and grazing fish will re-enter until anoxic conditions re-occur in the early summer. Enormously high concentrations of nutrients were concentrated in the Elefsis Bay, but the rapid renewal time of approximately 2 months was sufficient to reduce the nutrient concentrations.

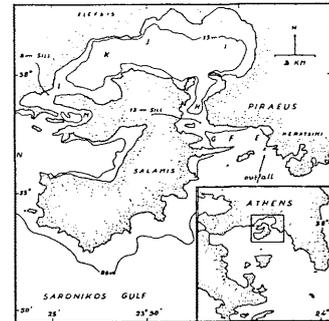


Fig. 1 Locations of the stations across the east-west transect in the Elefsis Bay.

Table 1. Means water column concentration of nutrients in  $\mu\text{g-at/l}$  at stations K and N

Date	Station	K and N							
		P04-P	SiO4-Si	NH4-N	NO2-N	NO3-N	N	N:P	Si:P
31-1-85	K	0.43	0.70	0.66	0.21	0.70	1.57	3.65	1.62
3-5-85	K	0.54	6.24	2.08	0.19	0.31	3.18	5.88	11.5
7-7-85	K	1.14	12.38	0.49	0.21	5.30	6.00	5.6	10.8
1-9-85	K	1.28	9.94	1.58	0.13	1.66	3.37	2.6	7.8
31-1-85	N	0.10	1.82	0.30	0.32	0.80	1.42	14.2	18.2
3-5-85	N	0.17	2.38	0.70	0.15	1.48	2.33	13.7	14.0
7-7-85	N	0.13	1.39	0.20	0.12	0.53	0.85	6.5	10.8
1-9-85	N	0.20	2.34	0.25	0.09	1.15	1.49	7.4	11.7

Table 2. Concentration of D.O. (ml/l) and nutrients ( $\mu\text{g-at/l}$ ) at the maximum depth of 30 m at station K

Date	D.O.	K				
		P04-P	SiO4-Si	NH4-N	NO2-N	NO3-N
31-1-85	5.11	0.34	1.58	0.95	0.26	1.58
3-5-85	2.86	1.19	15.47	4.44	0.43	2.28
7-7-85	0.07	3.18	32.15	1.37	0.06	0.43
1-9-85	0.00	4.52	30.31	9.62	0.09	0.50

Table 3.  $\text{CO}_2$ , ammonia and phosphate released in Elefsis Bay

Station	Jan.	May	$\mu\text{g-at NH}_4\text{-N/lgr sediment}$		$\mu\text{g-at P04-P/lgr sediment}$	
			Jan.	May	May	May
E	5.4	5.6	1.18	2.85		18.70
F	4.0	4.0	2.07	3.50		15.20
G	2.9	4.2	2.55	3.60		15.00
H	4.4	4.4	1.48	3.00		6.86
I	2.7	1.3	1.63	1.40		10.92
J	2.5	1.3	2.69	1.20		4.25
K	5.0	2.6	5.30	6.00		4.92
L	3.6	2.2	2.91	4.00		4.47
M	1.8	1.7	3.64	1.80		5.65
N	0.6	0.6	1.04	0.90		4.40