

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole Doctorale Sciences du Vivant,
Géosciences, Sciences de l'Environnement

Par M^{elle} Gwénaëlle CHAILLOU

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Océanographie, Paléo-océanographie

**La dynamique biogéochimique des espèces rédox dans les
sédiments modernes du Golfe de Gascogne**

Soutenue le : 14 Novembre 2003

Après avis de :

M. Daniel COSSA, Directeur de Recherche IFREMER, Nantes
M. Christophe RABOUILLE, Chercheur CEA, Gif-sur-Yvette

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M. Gérard BLANC, Professeur, Université Bordeaux I
M. Daniel COSSA, Directeur de Recherche IFREMER, Nantes
M. Christophe RABOUILLE, Chercheur CEA, Gif-sur-Yvette
M. Pierre ANSCHUTZ, Maître de Conférence, Université Bordeaux I
Antoine GREMARE, Directeur de Recherche CNRS, Banyuls
M. Jean-Marie JOUANNEAU, Directeur de Recherche CNRS, Bordeaux

Président
Rapporteurs

Examineurs

*On embête les bêtes avec des poudres
Avec le DDT et des sulfates de soude*

Pardon

*En regardant le temps passer dans la rivière
On voit des métaux lourds et des sulfates de fer*

Pardon pardon

On gêne l'oxygène matière première

On a troué l'éther et on perd de l'air

Pardon pardon

...

Pardon pardon

Pour cette flotte de plastique bleue

Qui prend la mer pour des millénaires

Pardon

Terre jolie Terre notre mère volante

Avec nous dans le ciel et les étoiles filantes

Pardon pardon

Alain Souchon

AVANT-PROPOS

Et bien voilà, c'est fini !... Trois ans déjà... Cela passe vite, trop vite peut-être ! A qui la faute ? A vous tous, qui avez fait de ces dernières années de purs moments de bonheur. Que de rigolades et de fous rires quand nous nous penchions sur les questions existentielles de l'espace temps. Réussirons-nous à percer les énigmes de la vie (les pâtes du RU sont-elles cuites à l'eau ou à l'huile ? pourquoi le string revient-il à la mode chez les hommes ? est-on vraiment saoulé en sortant du bar-saloon ?...). Parviendrons-nous à construire la machine à remonter le temps ? à gagner quelques années, à récupérer les neurones que nous avons laissés dans l'alcool, la luxure et le chocolat noisette-raisin ? Tout ce temps passé ensemble à méditer... Comment vous remercier ? Peut-être devrais-je vous chanter une p'tite chanson ?

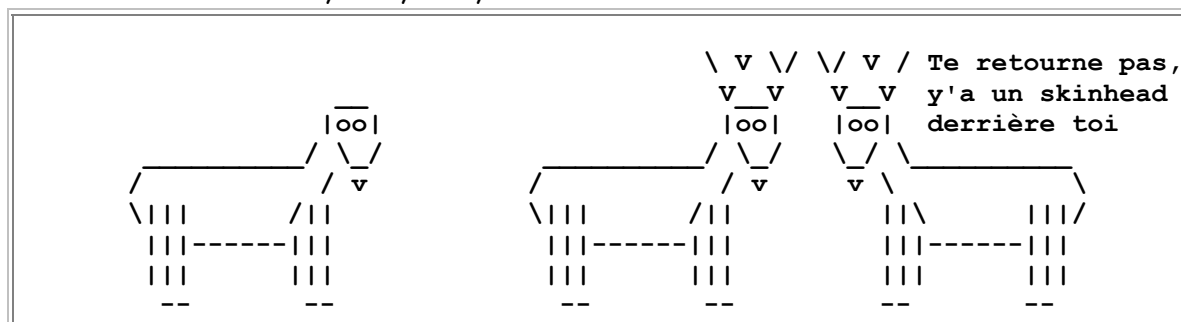


Ok, je comprends bien à vos moues dubitatives que vous ne croyez toujours pas en mes talents de Star Académicienne. De toute façon, je sors du DGO-loft ! Avant de partir, j'aimerais tout de même vous dire...vous dire que l'émotion m'étreint et que les mots sont difficiles à trouver. C'est bien la première fois que les mots me manquent !

Je tiens tout d'abord à remercier mes parents, mon sponsor officiel, de m'avoir initiée aux joies de la nav' dès mon plus jeune âge. Mon "pied marin", je l'ai acquis en faisant les sandwiches dans le Stereden, par n'importe quel temps, lorsque maman ne pouvait pas descendre dans le carré ! Merci pour votre amour, votre soutien et votre confiance. Je les sais éternels et sans frontière...

Merci à toi, Frédéric, qui quittes tout pour que nous vivions dans une cabane au Canada. Ton choix est courageux, tu as des doutes, mais nous sommes deux (sans compter Java !). Nous allons vivre une belle aventure, un peu froide certes, mais riche de découvertes, de connaissances et de paysages. Tiens juste pour toi, une blague tabernak !

Tout, tout, tout, nous saurons tout sur le caribou !



Et puis je ne peux pas continuer cet avant-propos sans remercier Pierre, mon tuteur et ami, que j'ai vu passer par toutes les couleurs : rose, beige, blanc, vert...à bord, tu es un véritable artiste, un Picasso du mal de mer ! Merci pour tout ce que tu m'as appris, pour ta gentillesse, ta bonne humeur, ton écoute, ton humour...Merci pour tout sauf pour tes blagues sur les blondes ! Nous vous attendons Manu, Simon et toi à Montréal.



Mais oui, vous aussi, bande de vilains, nous vous attendons ! Anne (dorénavant connue sous le nom de Dédé-la-Pomme), Stéphane (l'électro agace-culleur), Maxime (pôv'e Max), Karine (z'y-va from Boston), Seb (le surfeur-bricoleur), Fred (Gaston Lagaf), Matthieu (j'peux pas j'ai piscine), Vincent (gym-kilo : j'fais de la muscu et j'mange du chili !), Bruno (Petite Raie-sur-le-Côté de son nom d'indien), Domi (l'épicurien de la meuheuuu), Yann & Jo (Dolce Vita)...Je pense aussi à mes amis de toujours : mes Galopiots, ma Nel et notre p'tite Lola, fraîchement arrivée parmi nous. Je vous souhaite à tous plein de bonnes choses, du bonheur, de l'amour et de la réussite...

« Encraoudi ! Encraouda ! Mes sortilèges tu écouteras »
comme dit l'Grand Encraoudeur

Avant de vous laisser, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mon amitié à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse : Jörg Schäfer, Gilbert Lavaux, Gérard Blanc, Jean-Marie Jouanneau, Frédérique Léauté, Carole Dubrulle, Stéphane Feyte, les marins du Côte de la Manche, l'équipe Microbent, Martial Taillefert et son équipe de Georgia Tech., Björn Sundby...
Merci aussi à Daniel Cossa, Christophe Rabouille et Antoine Grémare qui m'ont autorisée à soutenir en ce jour mémorable de novembre de l'an trois du troisième millénaire.

Kénavo !

Table des illustrations.....	5
------------------------------	---

Chapitre I : Introduction générale sur la biogéochimie benthique	11
---	-----------

1. Vue d'ensemble sur la biogéochimie benthique.....	14
2. Les réactions d'oxydo-réduction liées à la minéralisation de la matière organique.....	15
3. Métaux en trace : marqueurs des conditions environnementales.....	20
4. Organisation du mémoire	21

Chapitre II : Les marges continentales, exemple du Golfe de Gascogne	23
---	-----------

1. Océan ouvert, marge continentale : une comparaison.....	25
1.1. La productivité de surface	25
1.2. Carbone organique exporté	26
2. Le Golfe de Gascogne.....	28
2.1. Généralités et limites du Golfe de Gascogne	28
2.1.1. <i>Physiographie générale</i>	28
2.1.2. <i>Les limites de notre zone d'étude : les canyons</i>	28
2.2. La circulation océanique	30
2.2.1. <i>Description des différentes masses d'eau</i>	30
2.2.2. <i>Les variations saisonnières</i>	32
2.2.3. <i>Les apports solides inorganiques</i>	33
2.3. La production biologique	34
2.3.1. <i>La productivité primaire de surface et ses variations saisonnières</i>	34
2.3.2. <i>Le domaine benthique</i>	35
3. Bilan et objectifs	37

Chapitre III : Echantillonnage et méthodes d'analyses	39
--	-----------

1. L'échantillonnage	42
1.1. Les sites du programme OXYBENT	42
1.2. Les sites du programme SEDICAN	44
1.3. Procédures d'échantillonnage	46
2. Les méthodes d'analyse.....	48
2.1. Les radionucléides et autres paramètres physiques	48
2.1.1. <i>Mesure de l'activité en excès du ^{210}Pb et du ^{234}Th</i>	48
2.1.2. <i>La radioscopie RX</i>	50
2.1.3. <i>Mesure de granularité</i>	50
2.2. Les composés dissous des eaux interstitielles	50

2.2.1. Les méthodes chimiques.....	51
2.2.2. Les microélectrodes voltammétriques.....	56
2.3. Les composés de la fraction solide.....	59
2.3.1. Dosage des formes du carbone et du soufre total.....	60
2.3.2. Extraction totale des composés solides.....	60
2.3.3. Extractions sélectives des composés réactifs.....	61
3. Bilan et tableau récapitulatif des actes analytiques.....	65

Chapitre IV : Les processus diagénétiques dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne..... 69

1. La sédimentation de matière organique sur la pente continentale	72
1.1. Les teneurs de surface	72
1.2. La distribution verticale	74
2. Taux de sédimentation et bioturbation	76
2.1. A l'interface : sédimentation ou érosion ?.....	77
2.2. Evaluation de la bioturbation	77
2.3. Evaluation d'un taux maximum de sédimentation	78
3. Les processus diagénétiques	79
3.1. Comment interpréter un profil de concentration ?	79
3.2. La distribution des espèces géochimiques majeures	80
3.2.1. Les éléments dissous	80
3.2.2. Le comportement des métaux.....	85
3.2.3. La sulfato-réduction.....	89
3.2.4. Quantification du taux de minéralisation du carbone organique.....	90
3.3. Les réactions diagénétiques dites secondaires.....	96
3.3.1. Production et oxydation de Mn^{2+}	97
3.3.2. Production et oxydation de Fe^{2+}	97
3.3.3. Oxydation de Fe^{2+} par les oxydes de Mn	99
3.3.4. Oxydation de l'ammonium.....	99
3.3.5. Impact des réactions secondaires sur le taux de minéralisation du carbone	99
3.4. Résumé des résultats acquis sur la dynamique des espèces diagénétiques majeures.....	99
4. Variabilité temporelle des processus benthiques.....	100
4.1. Evolution des apports	100
4.2. Variabilité des processus diagénétiques	101
4.3. Note 1 : "Live foraminiferal faunas from a 2800 m deep lower canyon station from the Bay of Biscay: Faunal response to focussing of refractory organic matter"	106
5. Résumé et perspectives	123

Chapitre V : Les mécanismes diagénétiques dans des environnements non stationnaires, exemple des sédiments turbiditiques du Canyon de Capbreton..... 125

1. Les mécanismes de diagenèse précoce dans les sédiments turbiditiques.....	128
1.1. Intérêts des études géochimiques des sédiments turbiditiques.....	128
1.2. Exemple de la station IIL	129

1.3. Evolution des conditions rédox entre les stations OB10K et IIL	132
1.4. Un autre exemple, celui de la carotte SC1R.....	133
2. Etude expérimentale des effets d'un dépôt gravitaire sur les processus rédox.....	133
2.1. Cadre expérimental	133
2.2. Les analyses	134
2.3. Les résultats.....	134
2.3.1. Résumé des résultats présentés dans la note 2	134
2.3.2. Suivi des composés dissous par les micro-électrodes	137
2.4. Comparaison des deux méthodes de mesure : analyses conventionnelles/micro-électrodes ..	144
3. Note 2 : "Rapid changes of sedimentary geochemistry after a gravity deposit"	148
4. Bilan et perspectives	163

Chapitre VI : Le comportement des métaux en trace dans les sédiments de la marge continentale 165

1. Comportement du molybdène (Mo), de l'uranium (U) et du cadmium (Cd).....	168
1.1. Résumé des principaux résultats et perspectives.....	168
1.1.1. Contexte général de l'étude	168
1.1.2. Le comportement des marqueurs	168
1.1.3. Intérêt paléo-océanographique de notre étude.....	171
1.2. Note 3 : "The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay"	172
2. Influence de la diagenèse précoce sur l'enregistrement des Terres Rares	187
2.1. Résumé des principaux résultats et perspectives.....	187
2.1.1. Contexte général de l'étude	187
2.1.2. Le comportement des Terres Rares.....	187
2.2. Note 4 : "Rare earth elements in the modern sediments of the southern part of Bay of Biscay (France)"	188
3. Comportement diagénétique de l'arsenic.....	201
3.1. Résumé des principaux résultats et perspectives.....	201
3.1.1. Contexte général de l'étude	201
3.1.2. Le cycle diagénétique de l'arsenic.....	201
3.2. Note 5 : "The behaviour of Arsenic in muddy sediments of Bay of Biscay (France)"	203
4. Bilan et perspectives	219

Chapitre VII : Distribution de métaux en trace dans des sédiments turbiditiques : interprétations préliminaires 221

1. Contexte et intérêt général de l'étude.....	224
2. Distribution du molybdène (Mo), de l'uranium (U) et du cadmium (Cd).....	224
2.1. Choix du matériel d'étude	224
2.2. Le comportement des marqueurs	225
2.2.1. Le molybdène	225
2.2.2. L'uranium	228
2.2.3. Le cadmium.....	229

3. Résumé et perspectives 231

Conclusions générales et perspectives..... 233

Références bibliographiques 239

Annexes

Table des illustrations

Figures Chapitre I

Figure I-1 : Représentation schématique de la distribution des composés dissous majeurs dans les sédiments marins. La profondeur et les concentrations sont arbitraires (d'après Froelich et al., 1979). Cette distribution reflète la séquence de réactions des principaux oxydants dans la colonne sédimentaire (oxygène > nitrate = oxydes de Mn > oxydes de Fe > sulfates).....	16
Figure I-2 : $\Delta \log K$ en fonction du pH des principales demi-réactions rédox qui interviennent lors de la diagenèse précoce, $\Delta \log K$ étant l'énergie libre recalculée pour chaque pH. La zone grisée correspond aux pH naturels des eaux de mer.....	19
Figure I-3 : Schéma idéalisé représentant les processus diagénétiques à l'interface eau/sédiment. Les produits issus de ces réactions peuvent diffuser vers la surface ou bien précipiter en profondeur sous forme de métaux authigènes.....	20

Figures Chapitre II

Figure II-1 : Carte de la production primaire océanique annuelle ($g C/m^2$) d'après les données SeaWiFS.....	25
Figure II-2 : Schéma simplifié extrait de Rush et Huettel (2000) représentant l'épaisseur d'accumulation et le taux de décomposition (minéralisation) de la matière organique particulaire exportée (POM = particular organic matter) vers le plancher océanique.....	27
Figure II-3 : Carte physiographique de la Marge Celtique-Armoricaine et du Golfe de Gascogne (modifiée d'après Zaragosi et al., 2001). 29	
Figure II-4 : Diagrammes T-S obtenus lors des différentes missions ECOFER (1989-1991) par Durrieu de Madron et al. (1999).	30
Figure II-5 : Carte bathymétrique de la partie sud-est du Golfe de Gascogne. Localisation des sites étudiés lors de la mission Protago 1 (février 2002).	31
Figure II-6 : Profils des températures, salinités et oxygène dissous obtenus lors de la mission Protago 1 (février 2002) sur le talus continental de la marge aquitaine.	32
Figure II-7 : Diagrammes montrant les variations saisonnières des structures hydrographiques de surface (basés sur les températures) dans le Golfe de Gascogne d'après Castaing et al. (1999).	33
Figure II-8 : Représentation schématique de l'activité biologique benthique.	35

Figures Chapitre III

Figure III-1 : Carte bathymétrique du sud-est du Golfe de Gascogne et localisation des différents sites visités lors des 11 missions Oxybent (octobre 1997 – avril 2001).	43
Figure III-2 : Carte bathymétrique du canyon de Capbreton (d'après les données IFREMER, Thèse M. Gaudin, en préparation). Localisation des stations visitées lors des 2 missions Sédican. Les sites en cours d'étude en géochimie sont symbolisés par des carrés.	45
Figure III-3 : Procédures d'échantillonnage et méthodes employées.	47
Figure III-4 : Table des isotopes radioactifs naturels de la série de l'uranium 238.....	49
Figure III-5 : Photographie du système voltammétrique standard.	57
Figure III-6 : Exemple d'un balayage linéaire (lsv) en "marches d'escalier".....	58
Figure III-7 : A. Exemple de scans d'étalonnage du Mn^{2+} d'une électrode voltammétrique ; B. droite d'étalonnage $[Mn^{2+}] = f(\text{intensité})$, la pente de cette droite va nous permettre de calculer les signaux en terme de concentrations : Mn^{2+} (0,0934), Fe^{2+} (0,0333).....	59
Figure III-8 : Résumé de l'article intitulé Spéciation, état d'oxydation et réactivité du manganèse particulaire dans les sédiments marins, actuellement sous presse dans Chemical Geology (soumis en Mars 2003).	63
Figure III-9 (pages suivantes) : Récapitulatif des actes analytiques effectués sur les sédiments des sites Oxybent et Sédican.....	65

Figures Chapitre IV

Figure IV-1 : Teneurs en C_{org} et $CaCO_3$ (en % de poids sec), et rapport $C_{org}/CaCO_3$ correspondant, mesurées dans le premier échantillon (0-0,5 cm) sous l'interface des sites Oxybent ; les sites sont disposés selon un transect bathymétrique (entre 150 et 2800 m).	73
Figure IV-2 : Profils de transmission et distribution du Corg (% poids sec de MES) dans les 5 stations échantillonnées lors de la campagne Protago 1 de février 2002 (modifié de Léauté, 2002).	74
Figure IV-3 : Distribution verticale du grain moyen (en μm) et du carbone organique (en % de poids sec) dans les sédiments du talus continental aquitain (de 150 à 2800 m de profondeur).	75
Figure IV-4 : Distribution verticale de l'activité du $^{210}Pb_{ex}$ (ronds) et du $^{234}Th_{ex}$ (croix) en Bq/kg.	76
Figure IV-7 : Représentation schématique des différentes formes de profils mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments marins (adapté d'après Schulz, 2000).	80
Figure IV-8 : Compilation des distributions verticales des éléments diagénétiques majeurs dissous et du carbone organique dans les sédiments modernes du site B (550 m) collectés en juillet 1998 (Oxybent 4).	81
Figure IV-9 : Exemples de profils verticaux d' O_2 (en $\mu mol/l$) dans les sites collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000).	82
Figure IV-10 : Exemples de distribution verticale du nitrate (en $\mu mol/l$), limitée au 1 ^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000).	83
Figure IV-11 : Exemples de distribution verticale de l'ammonium (en $\mu mol/l$), limitée au 1 ^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000).	84
Figure IV-12 : Profils verticaux des composés diagénétiques majeurs dans les sédiments des stations D (150 m) et B (550 m) prélevées en avril 1999 (Oxybent 8).	86
Figure IV-13 : Exemples de distribution verticale de manganèse dissous Mn^{2+} (en $\mu mol/l$), limitée au 1 ^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000).	87
Figure IV-14 : Mise en parallèle des distributions du nombre d'oxydo-réduction X de Mn^{X+} et du Mn extrait par ascorbate dans la station I (2800 m) prélevée en mai 2000 (Oxybent 10).	88
Figure IV-15 : Exemples de distribution verticale de fer dissous Fe^{2+} (en $\mu mol/l$), limitée au 1 ^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000).	89
Figure IV-16 : Profils verticaux du ΔpH mesuré dans les eaux interstitielles des sites D, A et I prélevés en mai 2000 (Oxybent 10). Le ΔpH correspond à la différence de pH mesuré entre les échantillons et l'eau de fond.	91
Figure IV-17 : Distribution du Mn particulaire (Mn_{asc} et Mn_{tot} , en $\mu mol/g$) et dissous (Mn^{2+} , en $\mu mol/l$) dans les sédiments des sites D et I prélevés en juin 1999 au cours de la mission Oxybent 9.	97

Figure IV-18 : distribution de l'activité du ^{234}Th en excès dans les sédiments de surface (0- 0,5 cm) des sites Oxybent d'octobre 1997 à avril 2001	101
Figure IV-19 : Superposition des profils d' O_2 dissous (en $\mu\text{mol/l}$) dans les carottes Oxybent 1 à 10 du site B.	102
Figure IV-20 : A) Superposition des profils de NO_3^- ($\mu\text{mol/l}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B. B) Zoom sur la distribution de NO_3^- sur les 5 premiers cm de sédiment.....	104
Figure IV-21 : Superposition des profils de NH_4^+ ($\mu\text{mol/l}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B.	104
Figure IV-22 : Superposition des profils de Mn^{2+} ($\mu\text{mol/l}$) et de Mn_{asc} ($\mu\text{mol/g}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B.	105

Figures Chapitre V

Figure V-1 : Image RX et paramètres physiques mesurés dans les sédiments de la station ILL de Sédican 2.	129
Figure V-2 : Distribution des composés rédox majeurs dans les sédiments de la station ILL prélevée en octobre 2001 lors de la mission Sédican 2.....	130
Figure V-3 : Distribution des composés rédox majeurs dans les sédiments de la station K prélevée lors de la mission Oxybent 10 d'après Anschutz et al. (2002).	132
Figure V-4 : schéma simplifié du montage expérimental mis en œuvre dans le cadre de l'étude de l'impact d'un dépôt gravitaire sur les processus diagénétiques.	134
Figure V-5 : (page adjacente) Distribution des espèces diagénétiques majeures dissoutes (nitrate, ammonium, Mn et Fe dissous) et particulaire (Mn et Fe extrait par ascorbate et HCl), mesurées aux temps J+1, J+7, J+33, J+75 et J+295 de l'expérience.	134
Figure V-6 : Cinétique de distribution du Mn^{2+} (en $\mu\text{mol/l}$) mesuré à l'aide des micro-électrodes dans l'unité U_2 au cours de l'expérience.	138
Figure V-7 : Distribution du C sous forme de carbonates (en % de poids sec) mesurée dans les unités sédimentaires découpées puis analysées de façon conventionnelles aux temps J+1, J+7, J+33, J+75 et J+295 de l'expérience.	140
Figure V-8 (page adjacente): Représentation schématique et séquentielle de la remobilisation du Mn et de la migration des front rédox à la suite d'un dépôt gravitaire. Le détail des schémas est donné dans le texte.	140
Figure V-9 : Cinétique de distribution du Fe^{2+} (en $\mu\text{mol/l}$) et du Fe(III) aqueux lié à des ligands organiques (en nA) mesurés à l'aide des micro-électrodes dans l'unité U_2 au cours de l'expérience.	143
Figure V-10 : Exemple de superposition des micro-profils de O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} et $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ dans l'unité U_2 au temps J+6.	143
Figure V-11 : Comparaison des profils de Fe et Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) obtenus par les analyses conventionnelles (ferrozine et AAF pour Fe et Mn respectivement, c.f. Chapitre III) et les micro-électrodes voltamétriques dans l'unité U_3 découpée à J+1.	144
Figure V-12 : Comparaison des profils de Fe et Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) obtenus par les analyses conventionnelles (ferrozine et AAF pour Fe et Mn respectivement, c.f. Chapitre III) et les micro-électrodes voltamétriques dans la carotte sédimentaire OB11D prélevée à 150 m de profondeur en Avril 2000.....	145
Figure V-13 : Distribution dans l'unité U_6 du Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) mesuré par différentes méthodes. Mn0,2 (ronds noirs) représente Mn dosé suite à une filtration de $0,2 \mu\text{m}$, Mn0,02 (ronds blancs) est dosé après une filtration à $0,02 \mu\text{m}$ et Mn(II) (croix) est le résultat des analyses voltamétriques.	147
Figure V-14 : Distribution dans l'unité U_6 du Fe dissous mesuré par différentes méthodes .A) Fe 0,2 (ronds noirs) représente Fe dosé suite à une filtration de $0,2 \mu\text{m}$ (en $\mu\text{mol/l}$), Fe 0,02 (ronds blancs) est dosé après une filtration à $0,02 \mu\text{m}$ (en $\mu\text{mol/l}$) ; B) est un zoom sur les concentrations $< 10 \mu\text{mol/l}$; C) Fe (II) (croix) et Fe(III) aqueux (carrés) déterminés par analyses voltamétriques (en nA)..	147

Figures Chapitre VI

Figure VI-1 : Modélisation théorique du comportement des métaux en trace marqueurs des conditions d'oxydo-réduction dans un système à l'état stationnaire.....	169
Figure VI-2 : Schématisation du cycle diagénétique de l'arsenic dans les sédiments de la marge Aquitaine (modifié d'après Mucci et al. (2000)).	202
Figure VI-3 : Figure récapitulative des résultats présentés dans ce chapitre. Toutes les données ont été acquises sur quatre stations D (150 m), B (550 m), A (1000 m) et I (2800 m) prélevées lors de la mission Oxybent 9, en Juin 1999.	216

Figures Chapitre VII

Figure VII-1 : Distribution des métaux sensibles aux conditions rédox dans les sédiments turbiditiques du site R collecté en juin 2001 (Sédican 1) à 748 m de profondeur dans le talweg du canyon de Capbreton.....	226
---	-----

Tableaux Chapitre I

Tableau I-1 : Voies d'oxydation de la matière organique établie selon Froelich et al. (1979) dans les sédiments marins et calcul de l'énergie libre standard pour une mole de carbone organique (d'après Thauer et al., 1977; Fenchel et al., 1998).....	16
Tableau I-2 : Liste des réactions d'oxydation des espèces réduites produites lors de la dégradation de la matière organique par l'oxygène dissous qui diffuse des eaux de fond aux sédiments.....	18
Tableau I-3 : Demi-réactions rédox utilisées dans la figure I-2, et leurs $\log K^\circ$ et $\log K_7$ calculées à 25°C. Les énergies libres de réaction (ΔGr°), données en kJ/mol, des différentes réactions sont calculées à partir des énergies libres de formation des différents composés extraites de Stumm et Morgan (1996).....	19

Tableaux Chapitre II

Tableau II-1 : Quantité de carbone organique sédimentaire moyennée pour la période moderne (holocène) dans différents étages océaniques, d'après Romankevitch (1984).....	26
---	----

Tableaux Chapitre III

Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes missions OXYBENT.....	42
Tableau III-2 : Présentation des stations à la mer étudiées lors du programme OXYBENT.....	43
Tableau III-3 : Présentation des stations à la mer étudiées lors des missions SEDICAN.....	44
Tableau III-4 : Conditions de mesure des éléments dissous par voltammétrie.....	58
Tableau III-5 : Actions des différents acides utilisés pour mobiliser tous les composés solides contenus dans 30 mg de poudre lyophilisée pesée exactement.....	60
Tableau III-6 : Récapitulatif des techniques utilisées pour le dosage des métaux.....	64

Tableaux Chapitre IV

Tableau IV-1 : Estimation du coefficient de bioturbation D ($\text{cm}^2 \text{an}^{-1}$) pour les sites D, C, B, A et I prélevés en octobre 1997 (OB1), et juin 1999 (OB9).....	78
Tableau IV-2 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments prélevés en janvier 1999 (d'après Hyacinthe et al., 2001) et juin 1999.....	93
Tableau IV-3 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments du site B prélevés à différentes périodes.....	93
Tableau IV-4 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments du site I prélevés à différentes périodes.....	93
Tableau IV-5 : Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) associés aux processus diagénétiques primaires oxygène ($\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}}}$ Corg) et anoxique ($\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}}}$ Corg).....	96
Tableau IV-6 : Listes des principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique, et des réactions secondaires induites par les produits des réactions primaires.....	98
Tableau IV-7 : Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) associés aux processus diagénétiques primaires oxygène ($\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}}}$ Corg) et anoxique ($\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}}}$ Corg) dans le site Oxybent B.....	102
Tableau IV-8 : Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) associés aux processus diagénétique primaire dans le site I en janvier et juin 1999 et en mai 2000.....	106

Tableaux Chapitre VI

Tableau VI-1 : Récapitulatif des caractéristiques des sédiments de surface prélevés lors de la mission Oxybent 9, en Juin 1999.....	167
Tableau VI-2 : Teneur en terres rares après une digestion totale dans les sédiments des sites D (150 m), B (550 m), A (1000 m) et I (2800 m).....	189
Tableau VI-3 : Teneur en terres rares après une attaque ascorbate dans les sédiments des sites D (150 m), B (550 m), A (1000 m) et I (2800 m).....	190

**Chapitre I : Introduction générale sur la biogéochimie
benthique**

L'océan est depuis toujours un puits naturel pour les produits dissous et particuliers issus de l'érosion continentale. Le plancher océanique reçoit ainsi toute l'histoire des continents, des océans et des masses d'eau qui gèrent ses apports : il devient donc un élément clé pour comprendre l'histoire de notre planète et reconstituer les conditions environnementales passées. En effet, la quantité et la qualité des particules sédimentaires, qu'elles soient d'origine minéralogique ou biologique, reflètent les conditions de leur propre formation. Ce témoignage dépend néanmoins de la préservation des composés.

Les premiers décimètres de sédiment du plancher océanique représentent une zone d'intenses changements minéralogiques, chimiques et biologiques. Les particules qui s'y déposent subissent alors d'importantes transformations avant d'être enfouies en profondeur. Ces transformations, qui altèrent considérablement la composition première des particules sont appelées **diagenèse précoce** (Berner, 1980). Par conséquent, seule une parfaite compréhension de la nature et de la séquence des processus impliqués dans l'altération diagénétique des composés sédimentaires nous permettra d'accéder aux conditions environnementales initiales.

1. Vue d'ensemble sur la biogéochimie benthique

Les mécanismes benthiques

Les cycles géochimiques des espèces benthiques suivent classiquement les lois de la thermodynamique et s'équilibrent entre un état entropique optimal et des phases minérales stables. Les réactions d'oxydo-réduction entre oxydants (accepteurs d'électrons) et réducteurs (donneurs d'électrons), qui gèrent ces cycles, sont le plus souvent fortement accélérées sous l'action de processus de **catalyse enzymatique** des organismes vivants. Au cours de l'évolution de la Terre, la physiologie des procaryotes a évolué vers une utilisation versatile de l'énergie chimique libérée par ces multiples réactions. En couplant spécifiquement certaines réactions à leurs activités métaboliques, les organismes contrôlent ainsi les voies de transformation et de stockage des éléments qui entrent dans les cycles géochimiques.

Les processus de **diagenèse précoce** sont donc principalement contrôlés par l'activité biologique des micro- et macro-organismes benthiques. Ils agissent dès les premiers centimètres sous l'interface eau/sédiment et modifient la chimie et la minéralogie des sédiments. Ces nombreuses réactions biogéochimiques créent alors des gradients de concentration ; ces gradients donnant ensuite naissance à des flux. Les éléments qui échappent à cet intense recyclage sont enfouis en profondeur. Ainsi, les sédiments les plus profonds gardent une empreinte chimique, minéralogique et micropaléontologique des mécanismes benthiques. Ces mécanismes dépendent amplement des propriétés physico-chimiques des eaux de fond et de la productivité primaire de surface exportée vers le plancher océanique. La composition de l'empreinte sédimentaire (issue des processus diagénétiques), peut alors être interprétée en terme de **marqueur** de la production et des conditions au moment du dépôt.

L'enjeu

La production primaire des océans et les conditions d'oxygénation des eaux de fond sont des paramètres majeurs qui agissent sur la préservation du carbone organique dans les sédiments marins. Or le cycle global du carbone occupe un rôle central dans la problématique générale de l'évolution future des climats (relative à la température moyenne et à l'émission des gaz à effet de serre). Au cours du Quaternaire terminal, la Terre a connu d'importantes variations climatiques corrélées à des modifications de la composition de l'atmosphère, en particulier des variations de la teneur en dioxyde de carbone (Barnola et al., 1987). Le rôle de l'océan, qui est un des plus importants réservoirs de carbone terrestre (4×10^{13} tonnes), est indéniable dans ces évolutions et les scientifiques se trouvent aujourd'hui face à un défi sans précédent : tenter de comprendre comment l'océan et l'atmosphère ont échangé le carbone durant les derniers cycles climatiques. Une meilleure compréhension des causes et des conséquences de ces variations est susceptible de fournir de précieux renseignements pour comprendre l'évolution de la période actuelle. Les hypothèses proposées sont nombreuses et relatent une modification de la circulation océanique globale, du puits physico-chimique par changement d'alcalinité ou d'oxygénation des eaux de fond, ou encore de la productivité biologique (Boyle, 1983; Berger et al., 1989; Broecker and Peng, 1989; Archer and Maier-Reimer, 1994). L'enregistrement de l'évolution de ces paramètres peut nous aider à expliquer les variations du cycle global du carbone. Afin d'interpréter le message sédimentaire enregistré, il paraît indispensable de bien appréhender la genèse et la formation des marqueurs des conditions environnementales dans les sédiments modernes.

Les processus de diagenèse précoce, dans les sédiments modernes, sont particulièrement intéressants car ils agissent sur les cycles biogéochimiques globaux en décidant du recyclage ou de l'enfouissement permanent des substances. Le choix entre recyclage et enfouissement, lui-même déterminé par les conditions environnementales, est un processus déterminant dans le cycle global du carbone.

2. Les réactions d'oxydo-réduction liées à la minéralisation de la matière organique

Les réactions primaires : le "modèle de Froelich"

Les réactions biogéochimiques de la diagenèse précoce dans les sédiments marins modernes sont pratiquement toutes générées par la **dégradation de la matière organique**. Or l'oxydation de la matière organique nécessite un accepteur d'électron. Froelich et ses collaborateurs (Froelich et al., 1979) ont été les premiers à proposer un modèle conceptuel de la dégradation de la matière organique dans les sédiments marins. Malgré l'observation de nombreuses variations et les découvertes récentes de nouvelles voies d'oxydo-réduction, le "modèle de Froelich" est universellement validé. Il repose sur deux principes :

1. Bien qu'aujourd'hui de nombreuses études aient remis en question le rapport établi par Redfield (Redfield et al., 1963; Takahashi et al., 1985; Anderson and Sarmiento, 1994) toutes les réactions sont basées sur la formule simplifiée de la matière organique, avec un rapport C/N/P de 106/16/1.
2. Les réactions catalysées par les microorganismes libèrent une certaine quantité d'énergie directement ou indirectement consommable. Le terme d'**énergie libre, G**, d'une réaction, est utilisé pour exprimer l'énergie libérée par une mole de réactif. La variation d'énergie libre est conventionnellement exprimée en ΔG° où Δ symbolise la variation et $^\circ$ indique les conditions standards (pH 7, 25°C, 1M, 1 bar). La valeur du ΔG° est exprimée en kilojoules (kJ) par mole de réactif. S'il y a une nette diminution de l'énergie libre ($\Delta G^\circ < 0$) alors le processus peut se produire spontanément ou être biologiquement catalysé. On parlera de **processus exothermique**. Si, au contraire, $\Delta G^\circ > 0$, le processus est dit **endothermique** et nécessite l'apport d'énergie supplémentaire (énergie solaire, chimique...).

L'oxydation de la matière organique nécessite un accepteur d'électron. Les microorganismes utilisent préférentiellement l'oxydant qui produit la plus grande quantité d'énergie libre indispensable à leur développement physiologique (croissance, reproduction...). Ceci explique la séquence verticale bien établie de réactions rédox sous l'interface eau/sédiment qui se traduit par la réduction de l'oxygène en subsurface, suivie en profondeur, par la réduction des nitrates, des oxydes de manganèse, des oxydes de fer, des sulfates, puis du dioxyde de carbone (Froelich et al., 1979 ; *Tableau I-1*). Cette séquence est essentiellement documentée par les changements verticaux de la chimie des eaux interstitielles du sédiment (*Figure I-1*) dans laquelle les composés oxydés disparaissent rapidement sous l'interface et les composés réduits apparaissent en profondeur.

En se basant sur cette séquence de réactions (*Tableau I-1, Figure I-1*), on peut grossièrement définir une succession de zones rédox.

- A la surface des sédiments, l'oxygène est transporté des eaux de fonds aux sédiments sous l'effet de la diffusion moléculaire, mais aussi par bioirrigation sous l'action des organismes benthiques. Dans cette zone superficielle, que l'on appelle **zone oxique**, l'oxygène dissous est l'accepteur d'électron préférentiel pour dégrader la matière organique. Les produits issus de cette réaction sont CO_2 , NH_4^+ directement nitrifiés en NO_3^- , et PO_4^{2-} , dérivés respectivement du carbone, de l'azote et du phosphore organique.
- Lorsque l'oxygène devient insuffisant, les nitrates produits lors de la dégradation oxique de la matière organique servent d'accepteurs terminaux. C'est la **zone de dénitrification**. CO_2 , PO_4^{2-} , N_2 et NH_4^+ y sont produits. L'ammonium libéré dans la phase dissoute peut alors migrer par diffusion moléculaire vers la zone oxique où il sera ré-oxydé en NO_3^- .

Tableau I-1 : Voies d'oxydation de la matière organique établie selon Froelich et al. (1979) dans les sédiments marins et calcul de l'énergie libre standard pour une mole de carbone organique (d'après Thauer et al., 1977; Fenchel et al., 1998).

	ΔG° (KJ/mol)
(1) Oxydation par l'oxygène $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2 \longrightarrow$ $106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 122 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-479
(2) Oxydation par les nitrates $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 84,4 \text{ HNO}_3 \longrightarrow$ $42,2 \text{ N}_2 + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 148,4 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-453
(3) Oxydation par les oxydes de manganèse $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 \longrightarrow$ $236 \text{ Mn}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 8 \text{ NH}_3 + 366 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-349
(4) Oxydation par les oxydes de fer $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 212 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 848 \text{ H}^+ \longrightarrow$ $424 \text{ Fe}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 530 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-114
(5) Oxydation par les sulfates $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 53 \text{ SO}_4^{2-} \longrightarrow$ $53 \text{ S}^{2-} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 106 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	-77
(6) Production de méthane $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) \longrightarrow$ $53 \text{ CH}_4 + 53 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-30

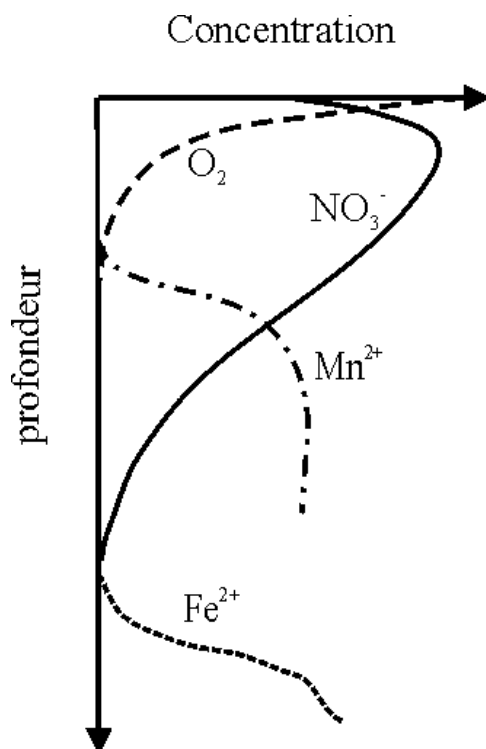


Figure I-1 : Représentation schématique de la distribution des composés dissous majeurs dans les sédiments marins. La profondeur et les concentrations sont arbitraires (d'après Froelich et al., 1979). Cette distribution reflète la séquence de réactions des principaux oxydants dans la colonne sédimentaire (oxygène > nitrate = oxydes de Mn > oxydes de Fe > sulfates).

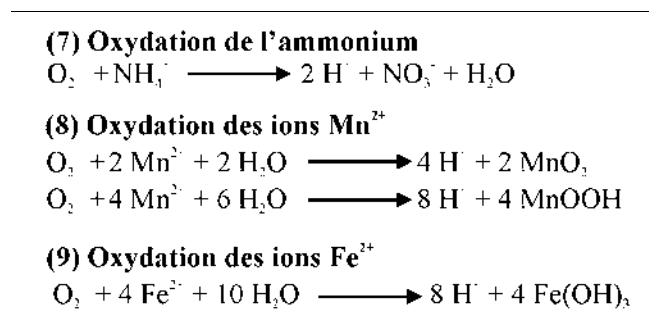
- Sous cette zone de dénitrification, les oxydes de manganèse (III, IV), présents dans la phase particulaire des sédiments sont utilisés comme accepteurs. Les produits de cette réaction sont CO_2 , PO_4^{2-} , NH_4^+ et le manganèse dissous (Mn^{2+}) qui est libéré dans les eaux interstitielles. Cet ion peut alors être transporté par diffusion vers la zone oxiqne où, une fois ré-oxdé, il précipite à nouveau sous forme d'oxydes néoformés. Ces réactions d'oxydo-réduction complémentaires participent à l'intense recyclage du Mn à la frontière de la zone oxiqne.
- Sous l'horizon enrichi en oxydes de Mn, les oxydes de fer (III) présents dans la fraction solide sont ensuite utilisés pour oxyder la matière organique. Ici sont produits CO_2 , PO_4^{2-} , NH_4^+ et le fer dissous (Fe^{2+}). Les ions Fe^{2+} peuvent alors diffuser vers la zone enrichie en oxygène et re-précipiter sous forme d'oxydes. La base de la zone oxiqne représente donc aussi une zone de recyclage pour le fer.
- En profondeur, les sulfates dissous - largement dominants dans le milieu marin -, servent d'oxydant pour minéraliser la matière organique. Les sulfures produits sont d'ailleurs le piège de nombreux métaux en trace qui précipitent sous forme de minéraux soufrés ou sont adsorbés sur ces phases, marquant ainsi la présence de **sulfato-réduction** (Bertine, 1972; François, 1988; Thomson et al., 1990)
- Encore plus en profondeur, quand les sulfates viennent à manquer, d'autres processus plus complexes et peu énergétiques se mettent en place dans la **zone de méthanogénèse**. Ils permettent, par exemple, la production de méthane et d'acide acétique. Ces réactions sont souvent associées à des réactions de fermentation.

L'existence de voies rédox alternatives

Dans ce modèle l'oxygène apparaît comme un élément indispensable aux processus de diagenèse. Non seulement il est l'oxydant premier de la matière organique, mais il permet également la ré-oxdation de produits réduits issus de la dégradation anoxiqne, selon les réactions écrites dans le *Tableau I-2*. Pour cette raison, l'oxygène est souvent utilisé pour mesurer la respiration benthique totale, c'est-à-dire pour estimer le taux total de minéralisation de carbone organique (Jahnke, 1996). Néanmoins, dans cette hypothèse, ni la fixation ou l'enfouissement des espèces réduites (e.g. formation de sulfures ou de carbonates), ni la libération des solutés réduits à travers l'interface eau/sédiment ne sont prises en compte : ceci entraîne une mauvaise estimation de la respiration benthique totale. De plus, dans les sédiments où la position relative des différents composés oxydés et réduits est modifiée en raison de phénomènes perturbateurs (mélange biologique, décharge sédimentaire...), le concept de zonation verticale ne s'applique pas nécessairement (Aller, 1982, 1994). Ainsi, les composés réactifs ou produits des réactions de minéralisation, peuvent se retrouver loin de leur zone "habituelle" et interagir avec les espèces présentes. Ceci peut favoriser temporairement de nouvelles réactions, dites secondaires, et modifier la séquence diagénétique verticale.

Tout comme les réactions primaires de dégradation, résumées dans les *tableaux I-1* et *I-2*, les réactions secondaires sont chimiquement possibles (Luther et al., 1997; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000). La *Figure I-2* permet de visualiser rapidement les réactions qui sont les plus favorables thermodynamiquement. Les droites sont construites en calculant le $\log K$ des demi-réactions pour deux valeurs de pH (par exemple 0 et 7), à 25°C, en tenant compte des énergies libres de formation des différents composés (d'après Stumm and Morgan, 1996). Les détails sur ces calculs sont donnés dans le tableau ci-dessous (*Tableau I-3*). Plus la distance entre les droites représentant les demi-réactions est grande pour un pH donné, plus la réaction va libérer de l'énergie, et donc plus elle sera probable. Aux pH des eaux naturelles, on retrouve bien la séquence d'utilisation établie par Froelich et al. (1979) mais on constate que d'autres réactions peuvent, thermodynamiquement, se produire. Par exemple, NO_3^- peut servir d'oxydant aux métaux dissous (Mn^{2+} et Fe^{2+}), les oxydes de Mn peuvent aussi oxyder Fe dissous et les sulfures, NH_4^+ est un réducteur face aux oxydes métalliques...

Tableau I-2 : Liste des réactions d'oxydation des espèces réduites produites lors de la dégradation de la matière organique par l'oxygène dissous qui diffuse des eaux de fond aux sédiments.



Certaines de ces réactions alternatives ont déjà été notées dans des travaux récents (Luther et al., 1997; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000; Hyacinthe et al., 2001). Il reste cependant beaucoup d'incertitudes quant à l'impact de ces réactions sur la respiration benthique et donc sur la minéralisation de la matière organique. En effet, si ces processus secondaires sont chimiquement envisageables, ils peuvent aussi être catalysés par des micro-organismes, ce qui accélère leurs cinétiques.

Sur cette représentation schématique de la diagenèse (*Figure I-2*), on constate aussi que les processus sont compliqués par la présence de nombreux composés pour une même espèce géochimique. Les oxydes de fer peuvent par exemple se retrouver sous forme d'oxy-hydroxydes (Fe(OH)₃), de lepidocrocite (γ-FeOOH), de goethite (α-FeOOH), ou encore d'hématite (Fe₂O₃)...chaque phase ayant sa propre réactivité. Elles réagissent donc différemment lors de la dégradation de la matière organique. Ce phénomène est aussi constaté pour les oxydes de Mn et les espèces sulfurées. L'existence et la concomitance de ces phases réactives compliquent encore la connaissance des interactions existant entre les différents composés.

En résumé

Les principales réactions diagénétiques sont donc des processus d'oxydation/réduction, de dissolution/précipitation, d'adsorption/désorption et des changements de spéciation. Par exemple, les réactions d'oxydation/réduction provoquent la dissolution ou la précipitation des composés du fer et du manganèse. Ces mécanismes rédox jouent aussi un rôle très important sur la dissolution et la précipitation des carbonates, qui se traduit dans les sédiments, par des variations de pH et d'alcalinité (Archer et al., 1989; Jahnke et al., 1994; Martin and Sayles, 1996; Mucci et al., 1999). La *figure I-3* schématise de façon simplifiée les processus rédox liés à la minéralisation de la matière organique et souligne la complexité des interactions engendrées par les produits issus de ces réactions.

Tableau I-3 : Demi-réactions rédox utilisées dans la figure I-2, et leurs $\log K^\circ$ et $\log K_7$ calculées à 25°C. Les énergies libres de réaction (ΔGr°), données en kJ/mol, des différentes réactions sont calculées à partir des énergies libres de formation des différents composés extraites de Stumm et Morgan (1996).

réactifs	=	produits	ΔGr°	$\log K^\circ$	$\log K_7$
$1/4O_2 + H^+ + e^-$	=	$1/2H_2O$	-118,59	20,78	13,78
$1/5NO_3^- + 6/5H^+ + e^-$	=	$1/10N_2 + 3/5H_2O$	-120,05	21,04	12,64
$1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^-$	=	$1/8NH_4^+ + 3/8H_2O$	-84,59	14,89	6,14
$1/2MnO_2 + 2H^+ + e^-$	=	$1/2Mn^{2+} + H_2O$	-118,63	20,79	6,79
$MnOOH + 3H^+ + e^-$	=	$Mn^{2+} + 2H_2O$	-144,66	25,36	4,36
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$	=	$Fe^{2+} + 3H_2O$	-91,41	18,31	-2,69
$FeOOH + 3H^+ + e^-$	=	$Fe^{2+} + 2H_2O$	-64,63	13,60	-7,4
$1/8SO_4^{2-} + 5/4H^+ + e^-$	=	$1/8H_2S + 1/2H_2O$	-28,90	5,07	-3,68
$CO_2 + H^+ + e^-$	=	$CH_4 + 1/4H_2O$	-16,35	2,87	-4,13
$1/4CO_2 + H^+ + e^-$	=	$1/4CH_2O + 1/4H_2O$	1,14	-0,20	-7,2

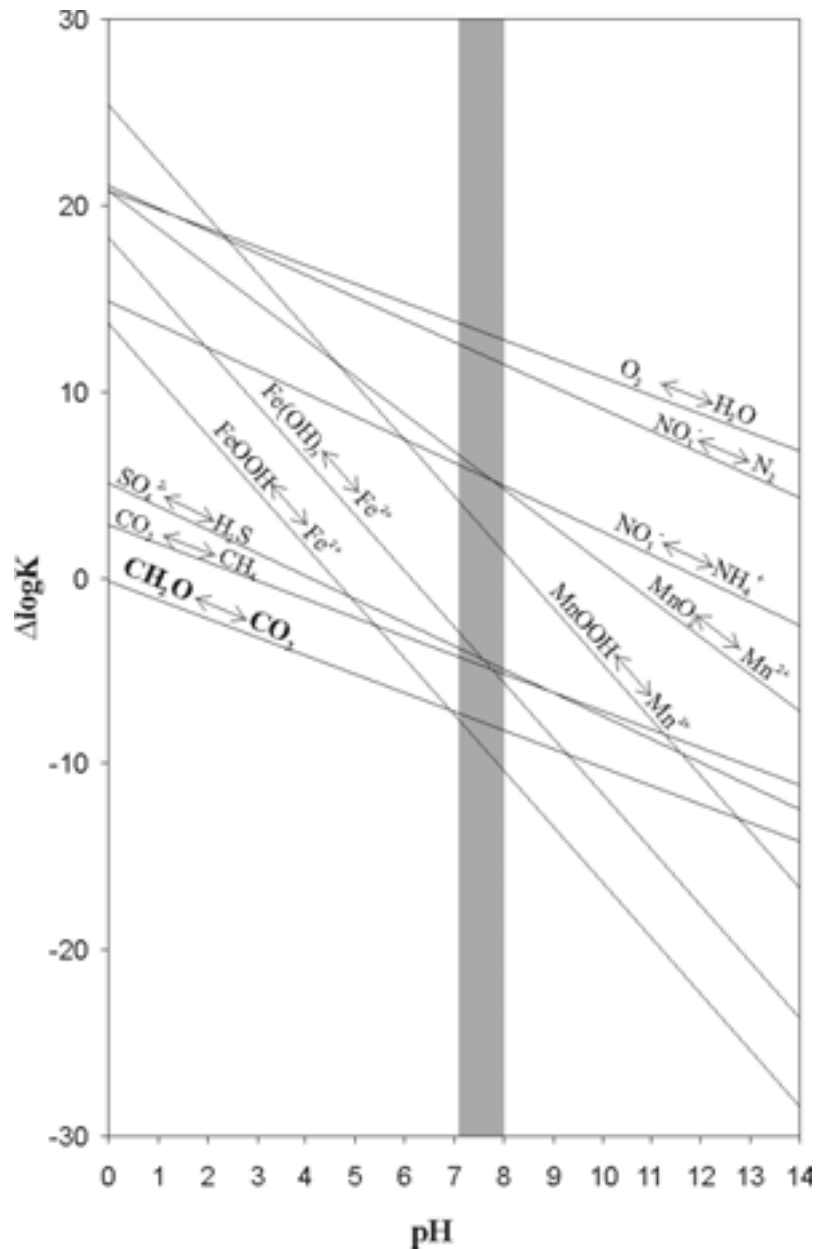


Figure I-2 : $\Delta \log K$ en fonction du pH des principales demi-réactions rédox qui interviennent lors de la diagenèse précoce, $\Delta \log K$ étant l'énergie libre recalculée pour chaque pH. La zone grisée correspond aux pH naturels des eaux de mer.

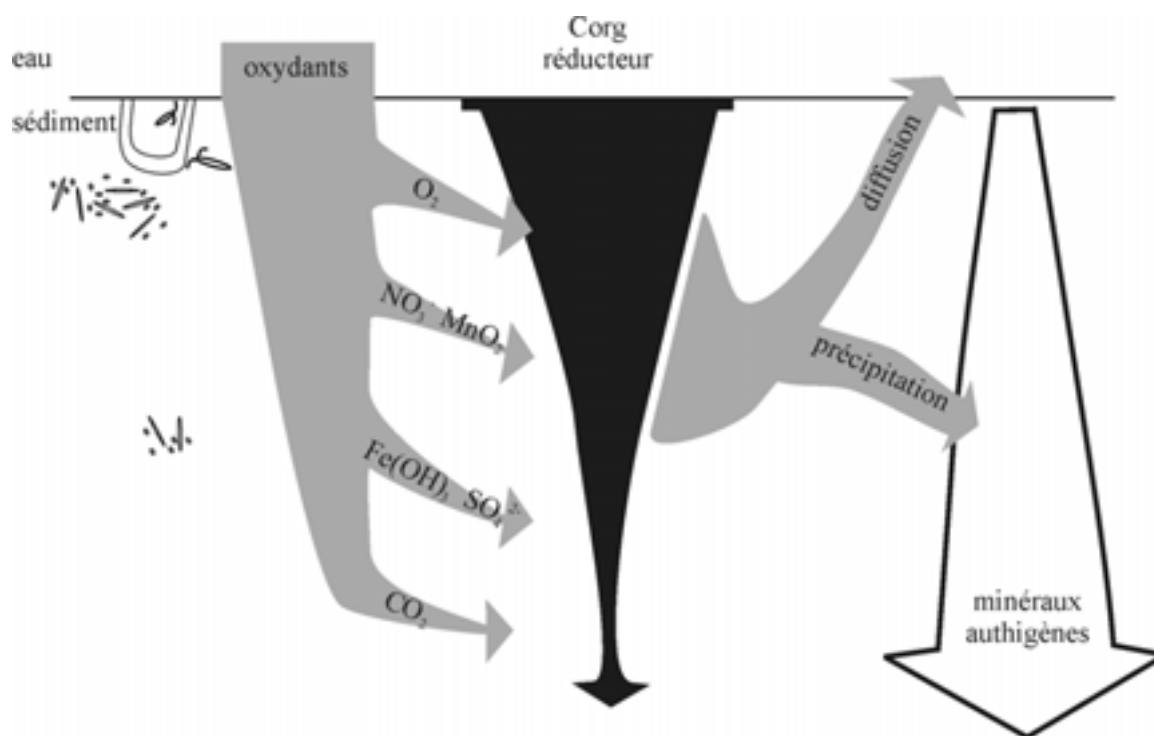


Figure I-3 : Schéma idéalisé représentant les processus diagénetiques à l'interface eau/sédiment. Les produits issus de ces réactions peuvent diffuser vers la surface ou bien précipiter en profondeur sous forme de métaux authigènes. Ces voies géochimiques augmentent alors la possibilité d'avoir des interactions entre les différents cycles.

3. Métaux en trace : marqueurs des conditions environnementales

Dans le milieu marin, certains métaux peuvent servir à déterminer les conditions rédox superficielles à l'instant de leur dépôt (Calvert et Pedersen, 1996). L'enregistrement des éléments en trace permet de déterminer les fluctuations passées d'oxydo-réduction des eaux de fond et du flux exporté de carbone organique vers le plancher océanique en réponse aux changements paléo-océanographiques. Ils aident à localiser les régions de fortes productivités exportées, ou encore à estimer l'intensité de la préservation de la matière organique.

Si certains métaux ont un comportement complètement conservatif quelques soient les conditions rédox du milieu (pélagique ou benthique ; exemple de l'aluminium), d'autres sont sensibles aux variations d'oxydo-réduction. C'est en général le cas des métaux de transition : U, Mo, Co, Cu, Zn, As, V, Cd... Les variations du potentiel rédox, enregistré dans les sédiments marins modernes en relation avec les processus de dégradation de la matière organique, vont entraîner des changements de spéciation de ces métaux. L'enregistrement sédimentaire de ces changements de phases (particulaires \leftrightarrow dissous), lu en profondeur, permettra aux paléo-océanographes de connaître les conditions initiales de formation. Cependant, la lecture de leur enrichissement n'est pas si aisée. La présence de phases géochimiques adsorbantes (phases dites porteuses) complique en effet l'interprétation des signaux sédimentaires.

Afin d'améliorer les interprétations paléo-océanographiques basées sur le degré d'enrichissement sédimentaire de ces métaux, il est indispensable de mieux définir leur comportement géochimique au cours de la diagenèse précoce et d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes d'authigenèse dans les sédiments.

4. Organisation du mémoire

Dans ce **premier chapitre**, je me suis appliquée à préciser la problématique générale de la biogéochimie benthique. Les sédiments modernes situés dans les premiers décimètres sous l'interface eau/sédiment représentent un écosystème fortement structuré et dynamique. Les processus d'altération biogéochimiques sont principalement liés à la dégradation de la matière organique originaire de la zone photique de l'océan. Les réactions qui s'y produisent déterminent les cycles benthiques des espèces rédox, mais aussi le devenir de la matière organique sédimentaire, la chimie des espèces carbonatées, la distribution de l'endofaune fossilisable (induite par la distribution de la matière organique métabolisable), ou encore l'activité macro-benthique. Tous ces phénomènes sont liés et interagissent. Les études du système benthique nécessitent donc une approche multidisciplinaire qui doit impérativement tenir compte de la complexité de l'environnement sédimentaire. L'objectif de ce travail est d'étudier plus particulièrement la dynamique biogéochimique des espèces rédox dans les sédiments modernes de la marge Aquitaine, localisée au sud-est du Golfe de Gascogne.

Dans un **deuxième chapitre**, je démontre l'intérêt d'étudier les processus de dynamique benthique dans les sédiments de marge et, après une brève description du Golfe de Gascogne, je m'attache à synthétiser les résultats des différentes études (antérieures ou en cours) qui peuvent aider à mieux appréhender les conditions environnementales de la zone d'étude.

Avant de présenter les résultats acquis au cours de ces trois dernières années, je définis précisément le contexte de mon étude, en présentant tout d'abord les différents programmes scientifiques auxquels j'ai participé, puis les sites de prélèvement qui m'ont intéressés. Dans ce **troisième chapitre**, je me focalise aussi sur les méthodes d'acquisition des données géochimiques que j'ai utilisées pour ce travail.

Une fois les conditions environnementales mieux connues, j'étudie dans un **quatrième chapitre** les processus diagénétiques dans les sédiments modernes de la marge Aquitaine. Avant d'aborder la dynamique des espèces rédox, je tente de mieux comprendre l'environnement sédimentaire dans lequel je travaille, ceci en m'appuyant sur les données de carbone organique et de radionucléides. J'essaie aussi de comparer mes résultats avec d'autres travaux. Mon travail est ensuite axé sur la quantification des réactions d'oxydo-réduction, c'est-à-dire sur la nature et la prédominance des réactions, des flux, et de la variabilité spatio-temporelle des processus. Afin de souligner l'importance des études pluridisciplinaires dans les écosystèmes benthiques, j'ai intégré dans cette partie une note (actuellement soumise à *Deep-Sea Research*) qui regroupe des données écologiques (méiofaune benthique) et géochimiques.

Dans un **cinquième chapitre**, je présente des résultats obtenus dans un environnement sédimentaire plus particulier : le canyon de Capbreton. Après avoir montré les opportunités d'études que nous donne ce système perturbé, je décris un montage expérimental, mis au point au laboratoire dans le but d'étudier la cinétique des processus observés dans le milieu naturel. La plupart des résultats de ce chapitre sont présentés dans deux notes, l'une publiée dans *Journal of Marine Research (Annexe II)*, l'autre, très récente, vient juste d'être soumise à *Earth and Planetary Science Letters*.

Le **sixième chapitre** sera basé sur trois notes publiées et/ou soumises (*Marine Chemistry et Geochimica et Cosmochimica Acta*). Ces publications se focalisent sur le comportement diagénétique de certains éléments en trace, utilisés comme marqueurs des conditions passées (U, Mo, Cd et terre rares) ou pouvant avoir un impact toxique sur l'écosystème (As).

Le **dernier chapitre** revient sur le comportement diagénétique des métaux en trace et plus particulièrement sur la distribution de Mo, U et Cd dans les environnements turbiditiques du canyon de Capbreton. Ces données, acquises très récemment, sont les prémisses d'une étude qui se focalisera sur le comportement de composés sensibles aux variations rédox (Mo, U, Cd, As et peut-être Re) dans des sédiments soumis à un remaniement et à une ré-oxydation.

Ce travail de thèse doit :

- **permettre de préciser la dynamique des espèces rédox dans les sédiments marins modernes,**
- **aider à la calibration et à l'interprétation de traceurs chimiques des conditions d'oxydo-réduction et de la productivité exportée.**

**Chapitre II : Les marges continentales, exemple du
Golfe de Gascogne**

En océanographie, la tendance est de séparer les recherches sur l'environnement côtier des autres domaines océaniques (océan ouvert, particulièrement). La zone côtière, à l'interface entre la zone terrestre, les océans et l'atmosphère est une zone clef des processus globaux.

1. Océan ouvert, marge continentale : une comparaison

1.1. La productivité de surface

En observant la carte de la production primaire annuelle des océans (*Figure II-1*) nous constatons une répartition très hétérogène de la biomasse de surface. Bien que l'océan du large constitue la plus grande partie de l'océan (~90%), les maxima de production se concentrent autour des continents. Les apports de nutriments à l'océan de surface se produisent en effet de deux façons : les fleuves et les remontées d'eaux intermédiaires, riches en nutriments (ou *upwelling*). Ainsi les zones où ces apports sont très importants sont très productives ; c'est le cas des zones côtières et d'*upwelling*. Dans ces régions dites eutrophes, la quantité de nutriments n'étant pas limitante, le système va exporter une grande quantité de matière biogénique aux sédiments et largement alimenter les processus de respiration benthique.

En quelques chiffres¹ nous pouvons nous rendre compte du rôle prépondérant des marges. Alors que l'océan côtier ne représente que 7% de la surface des océans, on estime qu'il contribue pour 30% à la production primaire globale. Mais les marges, ce sont aussi :

- 80 à 90% des ressources vivantes de l'océan
- 80% de rejets de rivières et de polluants associés dans les sédiments
- 80% de la matière organique enfouie
- 50% du dépôt des carbonates
- 90% de la minéralisation du carbone en sédiment marin...

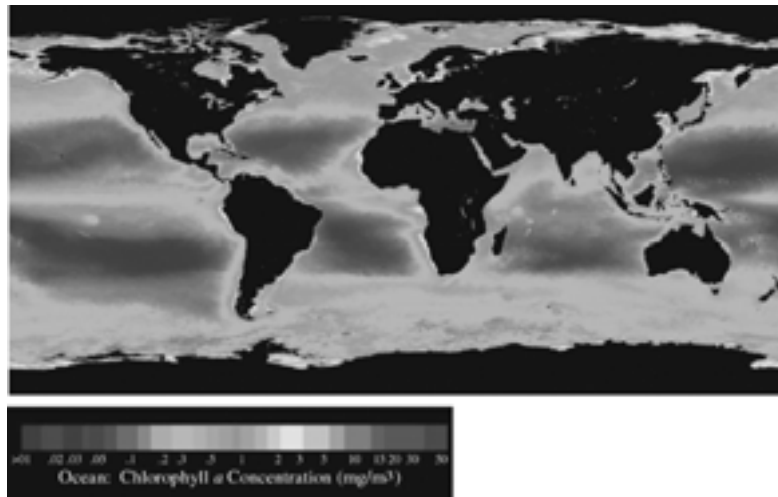


Figure II-1 : Carte de la production primaire océanique annuelle ($g\ C/m^2$) d'après les données SeaWiFS. Les régions polaires ne sont pas prises en compte. Les zones foncées représentent les zones de forte productivité primaire (zones "eutrophes") tandis que les zones claires indiquent une faible productivité primaire (zones "oligotrophes").

¹ Source: Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone. Implementation Plan. (1995). Edited by J.C. Pernetta and J.D. Milliman. Stockholm: IGBP, 215 pp.

La zone de bordure de marge communément appelée **talus continental** est la zone d'interface entre l'océan côtier et l'océan du large, entre le plateau et les abysses. C'est le plus souvent une zone étroite, mais où des processus physiques, chimiques, et biologiques essentiels influencent de façon notable les bilans globaux de matière et notamment de carbone. De plus, la proximité et l'interaction avec les continents confèrent aux zones de marge un intérêt particulier : une plus grande sensibilité aux variations saisonnières et climatiques.

1.2. Carbone organique exporté

Malgré la minéralisation, le recyclage, l'advection due aux courants marins que subit la matière organique exportée dans la colonne d'eau, la distribution du carbone organique à la surface des sédiments est similaire à celle de la productivité primaire de l'océan de surface (*Tableau II-1*). La *Figure II-2* extraite d'une note de Rush et Huettel (2000) est particulièrement intéressante et pertinente puisqu'elle synthétise l'action des différents paramètres environnementaux comme la hauteur d'eau, la teneur en carbone organique particulaire dans la colonne d'eau, les vitesses moyennes des courants de fond, la perméabilité des sédiments, l'action des vagues...sur le taux de minéralisation et de préservation du carbone organique particulaire dans les sédiments marins. J'ai annoté la *Figure II-2* à l'aide des commentaires des auteurs (Rush and Huettel, 2000) que j'ai trouvé particulièrement intéressant.

Les teneurs de carbone organique particulaire reportées dans cette figure sont rapportées par Hathaway (1971), Marinelli et al. (1998), Anderson et al. (1994), Rhoads et Hecker (1994) et Rowe et al. (1994).

Tableau II-1 : Quantité de carbone organique sédimentaire moyennée pour la période moderne (holocène) dans différents étages océaniques, d'après Romankevitch (1984).

	Plateau continental	Pente et glacis	Plaine abyssale
Aire (10^6 km ²)	26,7	26,7	257
Epaisseur moyenne de sédiment Holocène (m)	0,8	1,5	0,05
C _{org} moyen (%)	0,7	1,3	0,3
Quantité de C _{org} (10^{10} tonnes)	22,4	195	5,4

Une grande partie de ce carbone est enfouie au niveau des marges continentales (plateau + pente). Dans ces zones, cet enfouissement est favorisé par :

- les forts taux de sédimentation dus à la production biogène et aux particules détritiques terrigènes d'origine fluviatile et atmosphérique,
- les faibles hauteurs d'eau qui diminuent le temps de chute et donc de minéralisation,
- la morphologie des fonds qui font du bas de pente (le glacis) une zone d'accumulation préférentielle.

Le carbone organique étant l'alimentation principale du système benthique, les marges continentales constituent des zones privilégiées pour l'étude des processus de respiration benthique. De plus, la proximité des côtes en facilite l'accès et favorise la mise en place de missions océanographiques récurrentes.

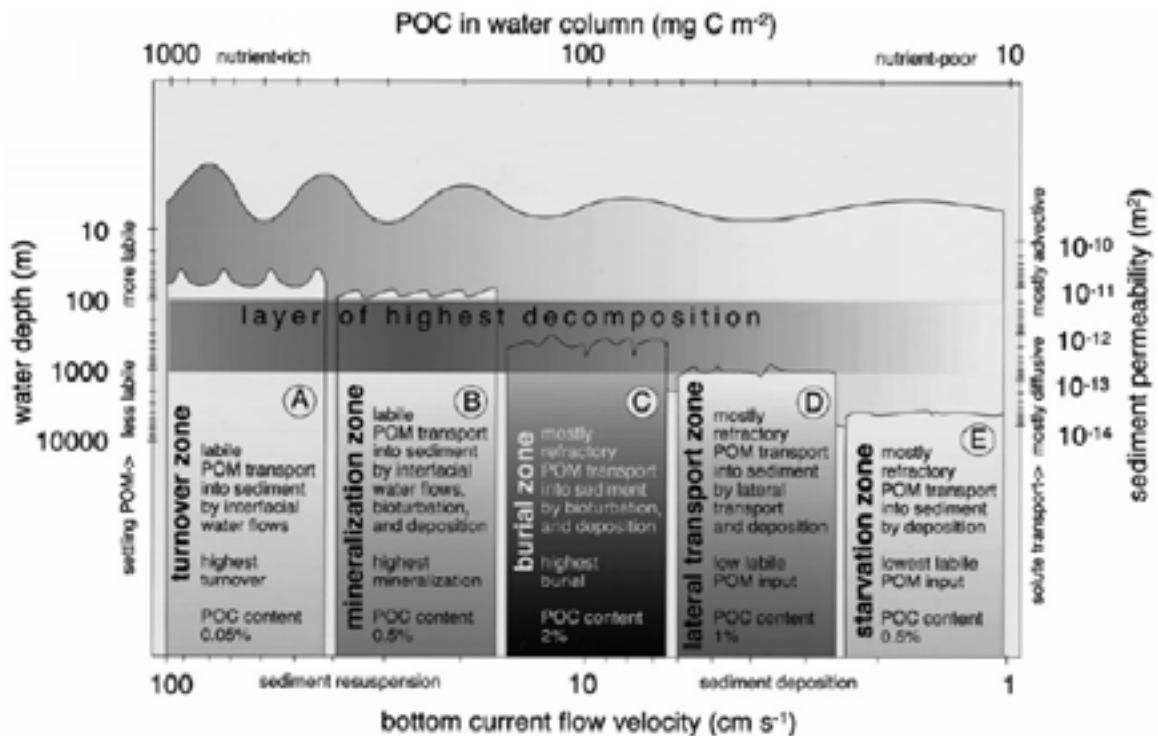


Figure II-2 : Schéma simplifié extrait de Rush et Huettel (2000) représentant l'épaisseur d'accumulation et le taux de décomposition (minéralisation) de la matière organique particulaire exportée (POM = particulate organic matter) vers le plancher océanique. Cette figure montre que la minéralisation est importante sur le talus continental particulièrement au niveau de la pente. (A) En zone côtière, les vagues et les forts courants de fond entraînent des resuspensions qui rendent les sédiments fortement perméables et diminuent l'activité biologique (stress). La matière organique labile issue de la zone photique est rapidement transportée en profondeur dans les sables côtiers sous l'action des forts flux advectifs dans les eaux interstitielles. Cependant l'enfouissement et le taux de préservation de la matière organique sont nuls dans ce système où le recyclage est intensifié par les variations de profondeur de pénétration de l'oxygène qui diffuse des eaux de fond. (B) Sur la plateforme, les ressuspensions sporadiques préservent la perméabilité des sédiments et permettent de limiter le transport advectif. Cependant, les courants de fond étant faibles, ils facilitent la sédimentation des particules organiques et la croissance de la macrofaune. La combinaison des mélanges biologiques et hydrodynamiques entraîne un piégeage et une minéralisation optimale de la matière organique particulaire dans ces sédiments. (C) Le haut de pente reçoit principalement du matériel organique réfractaire et les faibles courants de fond autorisent le dépôt de fines particules. Ceci a pour conséquence de diminuer la perméabilité des sédiments, de limiter le flux d'oxygène, de diminuer l'activité biologique et donc de privilégier les processus de dégradation anoxique et le taux d'enfouissement du matériel. (D) Sous cette zone d'enfouissement, les apports en matière organique et l'importance relative de la minéralisation diminuent. Les transports de matériel sédimentaire augmentent en bas de pente (courants gravitaires...). (E) Dans la plaine abyssale, Turley et Mackies (1994) ont estimé que seul 2 à 4% de la production primaire de surface atteignait le plancher océanique dans l'Atlantique Nord. Dans ces conditions, la contribution du sédiment à la minéralisation de la matière organique est minimisée par rapport aux processus qui se déroulent dans la colonne d'eau.

2. Le Golfe de Gascogne

Le Golfe de Gascogne, situé dans le continuum des marges continentales de l'Atlantique Nord Est représente un site d'étude privilégié. Son imposante surface (245 000 km²), sa physiographie et son ouverture sur le large lui imposent des caractères spécifiques (hydrodynamisme, apports continentaux, et leurs variations saisonnières). La marge française du Golfe a été étudiée lors de plusieurs projets pluridisciplinaires (ECOMARGE – France-JGOFS (1984-1988) et ECOFER (1987-1991)). Mon travail de thèse s'insère dans deux autres programmes plus récents (OXYBENT (1997-2001) et SEDICAN (2000-2001)), focalisés essentiellement sur le domaine benthique de cette marge (c.f. *Chapitre III :1 ;42*).

2.1. Généralités et limites du Golfe de Gascogne

2.1.1. Physiographie générale

La marge continentale du Golfe de Gascogne est complexe et comprend plusieurs domaines morphologiques que nous pouvons séparer en quatre provinces (*Figure II-3*) :

1. Au nord, la **marge Armoricaïne** est constituée d'un large plateau continental (d'une largeur moyenne de 200 km) et d'une pente continentale abrupte, orientée NO-SE, et entaillée par de nombreux canyons. Cette province est limitée au sud par une large dépression, le **canyon du Cap Ferret**.
2. Le **plateau Aquitain**, relativement large au nord (160 km au droit de l'estuaire de la Gironde) se rétrécit progressivement vers le sud (70 km au droit d'Arcachon) pour se terminer sur le **canyon de Capbreton**.
3. Dans cette zone, la pente continentale est douce et se prolonge vers le large par le **plateau des landes**. Ce plateau marginal, faiblement incliné sur plus de 100 km, est bordé au nord par le **canyon du Cap Ferret** et au sud par le **canyon de Capbreton**.
4. Au sud, la **marge espagnole**, très étroite (12 km seulement) peut être subdivisée en trois zones de l'est vers l'ouest : la marge Basco-Cantabrique, le promontoire de Santander et la marge Asturienne.

Dans le cadre de nos projets, nous nous sommes intéressés aux provinces 2 et 3 comprises entre 44°50' et 43°30' N (*Figure II-3*). Cette zone faiblement inclinée correspond à une zone d'accumulation sédimentaire relativement stable. Sa large surface nous a ainsi permis d'étudier les variations spatiales des processus benthiques ; variations liées à la proximité des continents, à la hauteur d'eau et à la morphologie des fonds.

2.1.2. Les limites de notre zone d'étude : les canyons

Notre zone d'étude est donc limitée au nord par le **Canyon de Cap Ferret** et au sud par le **Canyon ou Gouf de Capbreton** (*Figure II-3*). Ce dernier a d'ailleurs suscité une attention toute particulière.

Un canyon sous-marin est une vallée entaillant une marge continentale et qui, bien souvent, prolonge un fleuve. Leur genèse n'est pas toujours claire : il s'agit sans doute de vallées terrestres envahies par la mer (par eustatisme ou suite à la dernière glaciation) mais aussi d'un véritable modèle sous-marin dû à l'érosion par les courants de turbidité (Shepard, 1981) qui y circulent, et qui, à leur débouché sur le glacis continental, donnent des deltas sous-marins. Ces canyons peuvent inciser plus ou moins profondément le plateau continental ou le rebord du plateau. Ce sont des vallées étroites, aux versants abrupts et aux cours droits ou sinueux. Elles assurent le transit des particules du plateau vers la plaine abyssale.

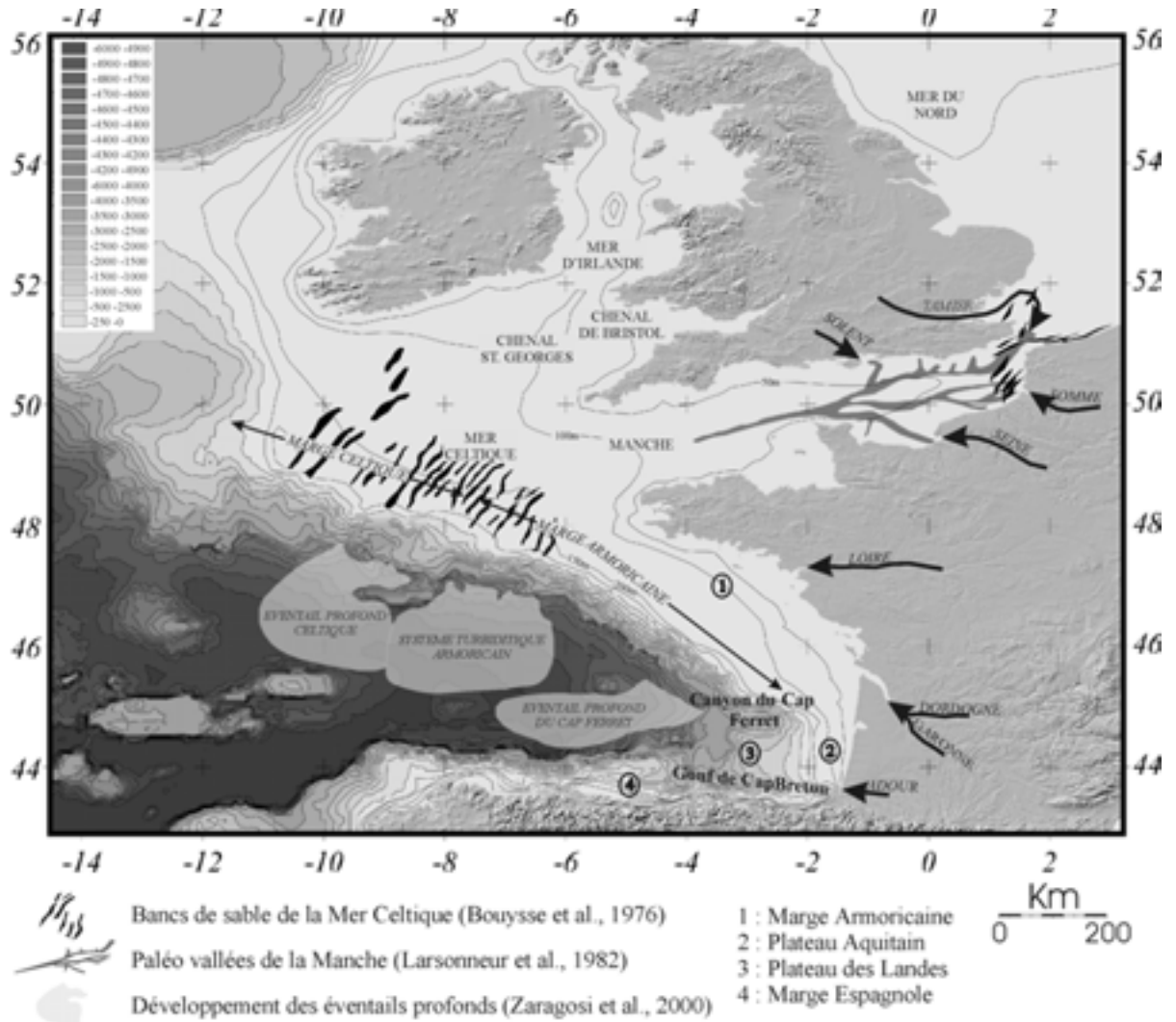


Figure II-3 : Carte physiographique de la Marge Celtique-Armoricaine et du Golfe de Gascogne (modifiée d'après Zaragosi et al., 2001)

Le canyon de Capbreton est particulièrement intéressant puisqu'il est un des canyons les plus profonds au monde. Avec ses 220 km de long, il est aussi le plus long canyon d'Europe (Nesteroff et al., 1968). Orienté est-ouest, il entaille largement la plate-forme : il prend naissance à proximité du littoral (à seulement 0,5 km des plages d'Hossegor) et ce poursuit jusqu'à la plaine abyssale. Outre son exceptionnelle morphologie, son contexte tectonique font de lui un canyon "actif". En effet si l'essentiel du creusement du canyon s'est produit en bas niveau marin sous l'effet de courants gravitaires, son entretien actuel est lié à des processus identiques mais certainement moins fréquents et moins intenses (Cirac et al., 2001). Néanmoins Mulder et al. (2001) ont récemment observé et daté des dépôts gravitaires actuels dans l'axe du canyon. Ces dépôts liés à des courants turbiditiques, induits notamment par la forte tempête de décembre 1999, soulignent le caractère actif de ce canyon.

Pour le canyon du Cap Ferret, malgré la présence de deux couches néphéloïdes importantes (autour de 500 et 1200 m de profondeur ; Durrieu de Madron et al., 1999) aucune donnée n'existe sur son activité gravitaire actuelle. Cependant nous ne pouvons pas exclure complètement l'existence de bouffées turbides sporadiques.

Les dépôts de turbidites font des canyons des environnements instables et complexes. Je me suis fortement intéressée à ces milieux car ils me donnaient l'opportunité d'étudier l'impact d'une déstabilisation sédimentaire sur le domaine benthique et plus particulièrement sur les processus biogéochimiques.

2.2. La circulation océanique

2.2.1. Description des différentes masses d'eau

Les processus hydrodynamiques sont les facteurs qui contrôlent la distribution des sédiments et les échanges de matière en suspension entre la plateforme et l'océan ouvert. Sur la base de nombreuses données CTD obtenues entre 1989 et 1991 lors du programme ECOFER, Durrieu de Madron et al. (1999) ont distingué quatre grandes masses d'eau dans le Golfe de Gascogne (*Figure II-4*)

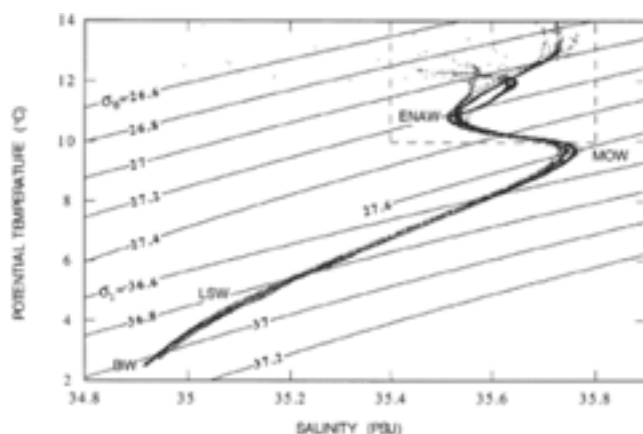


Figure II-4 : Diagrammes T-S obtenus lors des différentes missions ECOFER (1989-1991) par Durrieu de Madron et al. (1999).

1. Une masse d'eau de faible salinité ($S \sim 35,51-35,54\%$, $T \sim 10,8^{\circ}\text{C}$) comprise entre 200 et 600 m de profondeur. Les auteurs, en se référant aux nomenclatures de Harvey (1982), y reconnaissent la Eastern North Atlantic Water (ENAW), elle correspond en fait à la North Atlantic Central Water (NACW) décrite par Sverdrup (1942)
2. En dessous, on trouve une masse d'eau intermédiaire avec une forte salinité constituée par la Mediterranean Overflow Water (MOW). Cette langue d'eau méditerranéenne qui remonte vers le nord en suivant les côtes européennes se caractérise dans le Golfe de Gascogne par un maximum de salinité ($S \sim 35,73-35,76\%$, $T \sim 9,8^{\circ}\text{C}$) et un minimum d'oxygène autour de 1000 m de profondeur.
3. Autour de 2000 m, l'Eau du Labrador (LSW) est présente avec un maximum d'oxygène ~ 1900 m de profondeur. En générale cette masse d'eau a une faible salinité mais son mélange avec la MOW sur jacente lisse ce minimum.
4. L'eau de fond (BW), située juste au-dessous de LSW résulterait d'un mélange de deux masses d'eau : la Northeast Atlantic Deep Water (NEADW) et l'Antarctic Bottom Water (AABW).

Ces masses d'eau, déjà distinguées dans le canyon de Capbreton par Ogawa et Tauzin (1973), sont relativement stables et n'enregistrent aucune variation saisonnière. L'eau de surface (SW), par contre, située au dessus de la NACW, subit de fortes variations de température et de salinité : du printemps à l'automne, une thermocline s'installe ; celle-ci disparaît rapidement dans les mois d'hiver où une forte halocline s'installe.

De nouvelles données CTD ont récemment été acquises sur la partie sud du talus lors du programme PROTAGO (en cours). Les stations étudiées se situent entre 146 et 990 m de profondeur et sont localisées sur le plateau landais et dans le canyon de Capbreton (*Figure II-5*). Ces points de prélèvement n'ont pas été choisis au hasard : ils sont à l'aplomb de certains sites benthiques étudiés durant ma thèse (c.f. *Figure III-1*). Le but de ce projet est de mieux connaître le couplage pelagos – benthos. Les travaux sont actuellement en cours mais apparaissent déjà prometteurs.

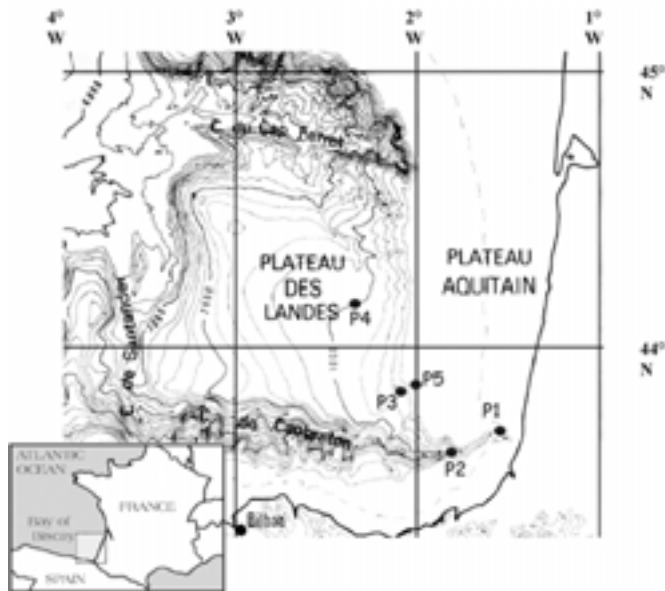


Figure II-5 : Carte bathymétrique de la partie sud-est du Golfe de Gascogne. Localisation des sites étudiés lors de la mission Protago 1 (février 2002).

Les profils CTD obtenus en février 2002 lors de la mission Protago 1 (*Figure II-6*) mettent en évidence la variabilité spatiale des eaux de surface. Alors qu'au dessous de 200 m de profondeur, les profils de température et de salinité obtenus dans les différents sites se superposent, les caractères hydrologiques des eaux de surface varient : $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ pour la température ; $\pm 1,5\%$ de salinité. Ces variations spatiales sont essentiellement reliées à des facteurs externes : proximité du continent, décharges fluviales (de l'Adour), conditions météorologiques... Seuls les 50 premiers mètres sont touchés par ces variations. Dessous et jusqu'à 200 m, les eaux sont homogènes (brassage hivernal de surface). Entre 200 et 600 m, alors que les salinités sont stables (35,5‰), les températures diminuent $\sim 1,5^{\circ}\text{C}$ et se stabilisent autour de 700 m à $10,5^{\circ}\text{C}$. Nous sommes ici en présence de la NACW. A partir de 900 m, les températures chutent et les salinités augmentent : les eaux de fond du site P4 sont fortement influencées par la langue d'eau méditerranéenne.

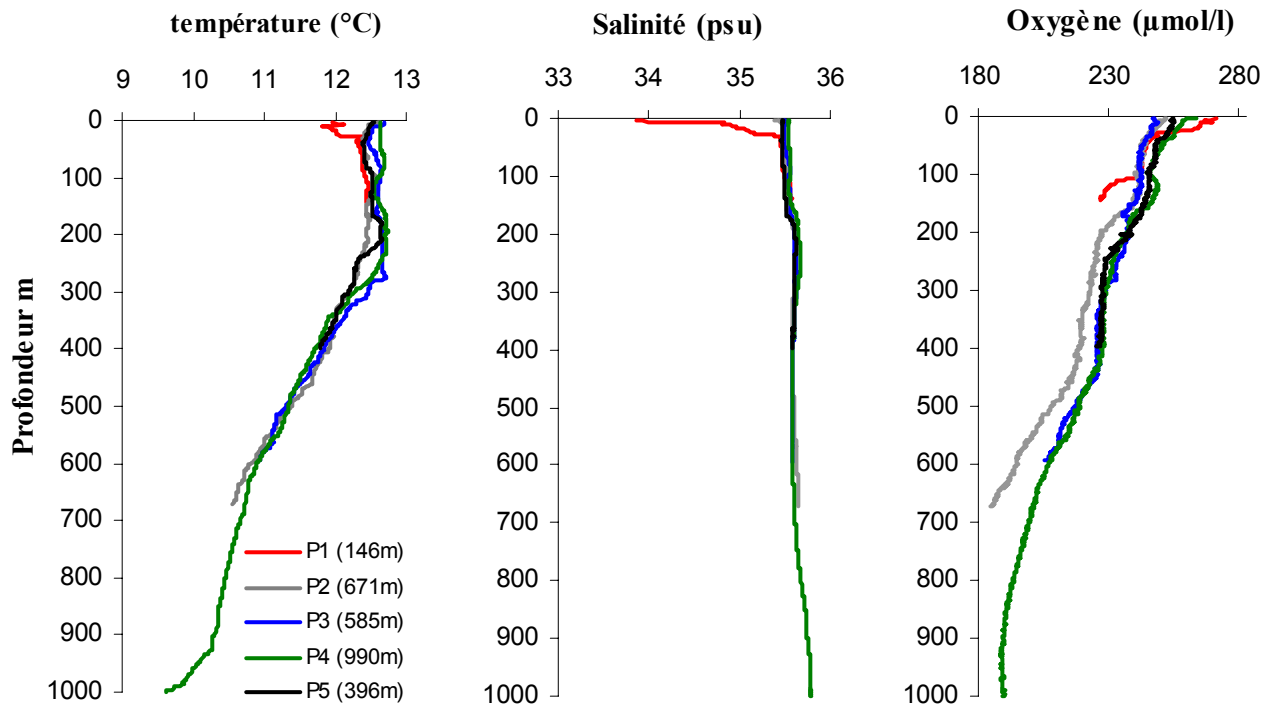


Figure II-6 : Profils des températures, salinités et oxygène dissous obtenus lors de la mission Protago 1 (février 2002) sur le talus continental de la marge aquitaine.

2.2.2. Les variations saisonnières

La circulation hydrodynamique dans le Golfe de Gascogne est très complexe. Cette zone, à l'écart de la circulation géostrophique de l'Atlantique Nord, se situe entre le gyre subtropical anticyclonique du côté de l'Espagne et le gyre subpolaire cyclonique vers l'Angleterre. En surface, la circulation générale suit un gyre anticyclonique avec des vitesses relativement lentes (1 à 2 cm/s selon Pingree (1993)). La pente et le plateau continental sont peu affectés par cette circulation ; les courants s'y orientent plutôt vers le nord.

Sur le plateau continental aquitain, un changement hydrologique majeur s'observe durant l'année (Castaing et al., 1999 ; *Figure II-7*) : en période estivale, les eaux sont fortement stratifiées horizontalement ; en hiver, par contre, un front thermo-halin se met en place parallèlement à la côte et approximativement à mi-plateau (autour de 100 m de fond). Ce front constitue alors une véritable barrière qui s'étend des côtes bretonnes jusqu'à 44°N.

Brièvement, Castaing et al. (1999) ont constaté :

- En hiver : L'intrusion des eaux océaniques chaudes (11 – 12°C) et salées (35,5‰) est limitée à la partie inférieure du plateau (autour de l'isobathe 100 m). Les eaux côtières plus froides (9 – 10°C) et dessalées (32 – 34‰) sont cantonnées près des côtes et forment un véritable piège à particules, limitant tout transfert vers la pente. Les profils de la *Figure II-6* mettent en évidence ce phénomène d'inversion thermique. Près de la côte (site P1), les eaux de surface sont froides (11°C) et dessalées (34‰). Une forte halocline est observable dans les 50 premiers mètres d'eau.
- Au début du printemps : Les eaux de surface se réchauffent progressivement du sud au nord (structures en auréoles), et s'homogénéisent. Les échanges continent-plateforme-pente peuvent alors s'effectuer.
- En été : Le réchauffement continue et la thermocline (associée à l'halocline) s'installe séparant les eaux de fond océaniques des eaux de surface.

- En automne : L'eau se refroidit rapidement sous l'action combinée du refroidissement atmosphérique et du courant froid qui descend de la mer Celtique et la situation hivernale se réinstalle progressivement.

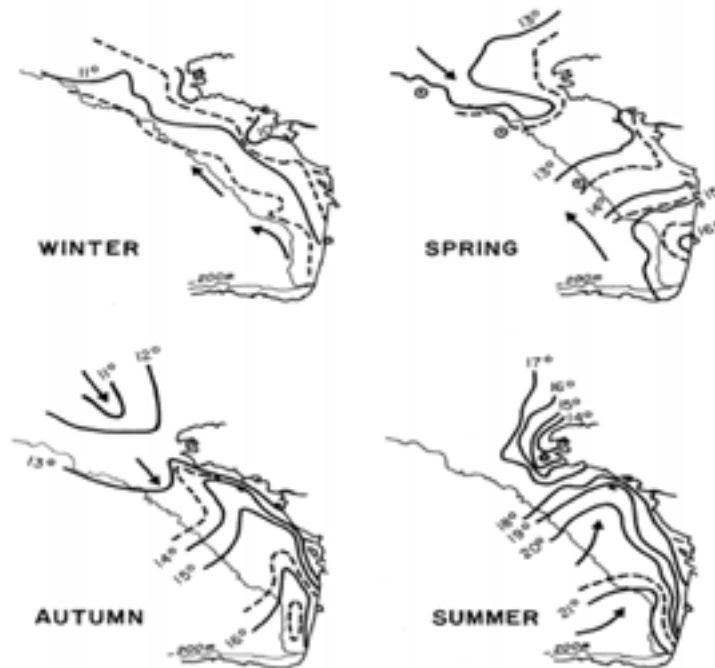


Figure II-7 : Diagrammes montrant les variations saisonnières des structures hydrographiques de surface (basés sur les températures) dans le Golfe de Gascogne d'après Castaing et al. (1999). Les flèches indiquent les mouvements horizontaux des masses d'eau superficielles et les pointillés sont les sites d'upwelling.

2.2.3. Les apports solides inorganiques

- Origine des particules

Les fleuves et rivières sont les sources principales de sédiments à l'océan : $1,5 \times 10^9$ tonnes sont délivrées chaque année par les rivières mondiales, et 90% de ces apports se font sous forme particulaire (Milleman et Maede, 1983).

Pour la marge Aquitaine, les chantiers ECOFER ont permis de mieux comprendre les échanges continent-plateforme-pente. Jouanneau et al. (1999) estiment une décharge fluviale de $2,6 \times 10^6$ t/an, dont 84% proviendrait de la Gironde et de la Loire. La Gironde représenterait à elle seule 60% des apports des rivières de la côte française et constituerait la source majeure de matière en suspension d'origine fluviale (Jouanneau et al., 1999). Le matériel est expulsé de l'estuaire sous forme de néphéloïdes de surface et de fond (observées jusqu'en bordure de pente ; Rush et al., 1993). Globalement, 30 à 50% de ces fines sont stockées dans les vasières Ouest-Gironde, le reste est délivré au plateau continental directement ou après resuspension. Près des côtes, ces phénomènes de resuspension sont liés aux mouvements de houles et d'upwellings côtiers qui se mettent en place en été (Castaing et al., 1999). On en rencontre aussi en rupture de pente (zone de forte turbulence). D'après Rusch et al. (1993) seuls 2 à 3% du matériel transféré par les fleuves parviendraient à la plaine abyssale. En hiver, les échanges estuaire-pente sont compliqués par la mise en place du front thermohalin qui stoppe tout échange de matériel vers le large (Castaing et al., 1999) ; la direction et la situation des vasières actuelles sont d'ailleurs en relation directe avec ce phénomène.

- **Flux et nature des particules inorganiques**

La quantité et la qualité des particules vont conditionner le transfert au sédiment de nombreux éléments chimiques (radionucléides, carbone organique, métaux, polluants...). Le premier facteur module l'importance directe du transport, le deuxième affecte les capacités d'absorption et de rétention des particules.

Lors du programme ECOFER, Heussner et al. (1999) se sont intéressés au transfert vertical des particules au niveau du canyon de Cap Ferret. Leurs travaux sont basés sur des données de pièges à particules placés entre 380 et 2950 m. La quantité exportée de particule, comprise entre 250 – 1500 mg/m²/jour, est comparable à ce que l'on trouve en général sur les pentes continentales. Les auteurs confirment l'existence de transports latéraux de matériels en suspension provenant du plateau mais aussi du haut de pente. Ces remises en suspension sont aussi observées sur le talus, plus au sud, avec les données Protago.

Le matériel particulaire collecté par Heussner et al. (1999) est majoritairement lithogénique (~70%) et sa composition chimique relativement stable avec le temps. A certaine profondeur, la composition des matières piégées est même similaire à celle du sédiment de surface. Les flux verticaux seraient donc largement alimentés par les phénomènes de resuspension de matériel déjà dégradé.

En ce qui concerne la couverture sédimentaire - qui résulte de ces apports - les études sur la distribution des minéraux argileux dans le Golfe de Gascogne révèlent une grande homogénéité (Klingebiel et al., 1967) : le domaine côtier (0 – 50 m) est enrichi en smectite et kaolinite ; en domaine externe, l'illite est prédominante ; la partie sud du Golfe (près des côtes espagnoles) est dominée par la kaolinite. Une étude plus récente des sédiments de surface du talus continental aquitain (Hyacinthe, 1999) montre que la composition de la fraction argileuse (<2 µm) varie peu en fonction de la profondeur. L'illite domine avec des proportions comprises entre 50 et 70%. La kaolinite, les chlorites et les smectites représentent entre 10 et 20%. Ces proportions sont identiques à celles obtenues par Tazuin (1974) et Latouche et al. (1991).

Le mélange de ces particules inorganiques fines avec du matériel organique réfractaire issu du continent ou de la remise en suspension de sédiment "ancien" domine les flux verticaux et alimente la zone benthique. Ces particules sont de véritables pièges pour les éléments chimiques et leurs apports vont gouverner les processus géochimiques mis en place dans les sédiments. Cependant, l'énergie principale du système benthique est d'origine biogénique : le carbone organique labile.

2.3. La production biologique

2.3.1. La productivité primaire de surface et ses variations saisonnières

Les données de production primaire sont essentielles pour estimer le flux vertical de particules biogènes autochtones. D'après Heussner et al. (1999) les particules d'origine organique représenteraient environ ~30% du flux particulaire sur la marge Aquitaine (au niveau du canyon du Cap Ferret). Malheureusement il existe peu d'études de la production primaire dans cette zone (Treguer et al., 1979). Lors du projet ECOFER, Laborde et al. (1999) l'ont estimée pour différentes saisons à partir des données de chlorophylle a et de ¹⁴C. En extrapolant leurs résultats, ils donnent une production annuelle comprise entre 145 et 170 g C/m²/an ce qui est similaire aux résultats de Treguer et al. (1979). Les données acquises dans le canyon de Cap Ferret durant l'année 1990/91 ne sont pas suffisantes pour décrire le comportement saisonnier du phytoplancton mais il semble que les variations soient similaires à celles déjà observées sur d'autres marges : une première floraison marquée au printemps et une seconde à l'automne.

D'après Beaufort et Heussner (1999), ces blooms phytoplanctoniques sont dominés par le groupe des coccolitophoridés. Les flux de coccolites sont importants sur la marge Aquitaine et les auteurs ont pu estimer leur flux de sédimentation à 12% du flux annuel de carbone. Ces transferts de la zone photique (zone de production) en profondeur sont directs et rapides. Des apports sporadiques, résultants de courtes périodes de blooms, ont aussi été observés en profondeur suggérant une rapide

sédimentation de matériel biogène frais. Il apparaît que pendant les périodes de production, le transfert vers les sédiments des coccolites sous forme d'agrégats est très efficace.

2.3.2. Le domaine benthique

- Benthos et bioturbation

Si pendant longtemps la vie benthique a été négligée, nous avons pris conscience aujourd'hui de la diversité et de l'importance de ce compartiment biologique. Les organismes benthiques peuvent être classés dans 4 grands groupes trophiques (les herbivores, les carnivores, les suspensivores et les déposivores) dont l'objectif est le même : se nourrir. La matière biogène labile exportée de la zone photique vers les sédiments est la source principale de nourriture et donc d'énergie.

L'activité des organismes dans le sédiment entraîne des perturbations sédimentaires. La bioturbation se manifeste de différentes façons (*Figure II-8*) :

- construction de galeries ou de terriers,
- pistes d'organismes créés par leur déplacement,
- production de fèces
- circulation d'eau dans les galeries...

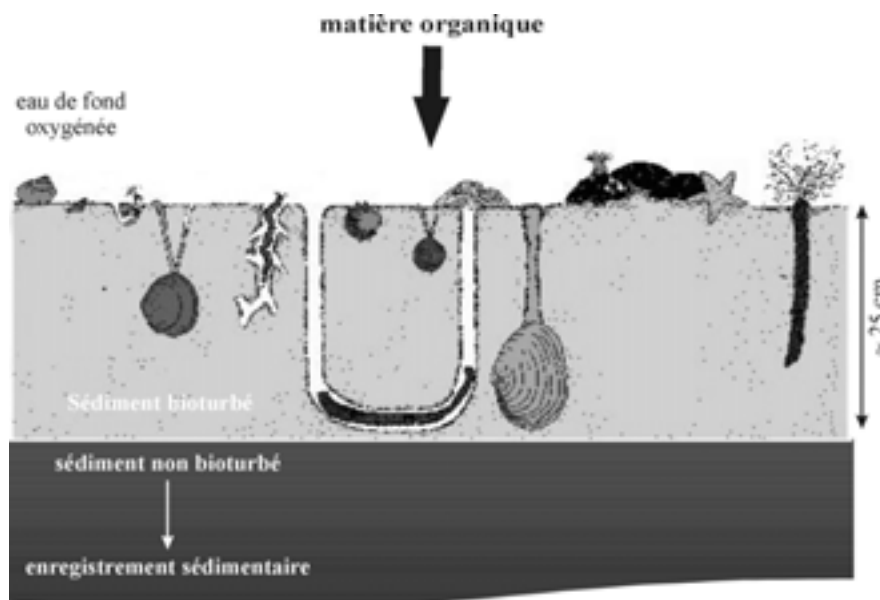


Figure II-8 : Représentation schématique de l'activité biologique benthique. Les organismes colonisent l'interface mais pénètrent aussi profondément dans le sédiment.

Dans les sédiments des marges et en particulier dans le Golfe de Gascogne, le macrobenthos se concentre à l'interface eau/sédiment où la matière organique est la plus abondante et la plus fraîche. Cependant, en profondeur, on peut observer des augmentations de biomasse et des variations d'abondance qui sont liées à la présence de rares mais larges organismes (Gerino, 1992; Gerino et al., 1999) (*Figure II-8*). Dans les sédiments du Golfe de Gascogne, nous avons même pu observer des terriers jusqu'à 40 cm de profondeur !

L'activité biologique a des conséquences directes à l'interface mais aussi dans les sédiments : remise en suspension de particules (organiques et inorganiques), mélange des particules (organiques et inorganiques) dans les sédiments, transport de l'eau interstitielle et des solutés associés... Ces mécanismes vont donc engendrer d'importantes modifications physiques, biologiques, minéralogiques et chimiques dans les sédiments (Aller, 1994).

- Distribution et qualité du carbone organique dans les sédiments

Un certain nombre d'études a déjà été mené dans les zones côtière et de marge (Anderson et al., 1988, 1994) notamment lors des campagnes SEEP-I et II sur la marge Est Américaine. Dans le Golfe de Gascogne, les résultats d'Etcheber et al. (1999) (programme ECOFER) correspondent à la première étude sur la quantité et la qualité du carbone organique dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne.

Il ressort de ces travaux que :

1. Les sédiments superficiels de la pente continentale sont enrichis en carbone organique (C_{org} ~1,35%) par rapport à ceux du plateau (< 0,5%) et de la plaine abyssale adjacente (0,5 – 1%). Ces résultats sont en accord avec la synthèse de Huettel et rusch (2000) (*Figure II-2*).
2. La distribution spatiale du C_{org} est dépendante de la morphologie des fonds.
3. L'origine de la matière organique n'a pas été élucidée, mais les auteurs pensent que la contribution marine (matière organique labile, facilement dégradable) serait dominante. Dans cette zone d'étude, les apports de matière organique réfractaire d'origine fluviale (Adour et rivières espagnoles) seraient négligeables, cependant aucune variation saisonnière (en relation avec les blooms phytoplanctoniques de surface) n'a été observée.
4. La distribution verticale du C_{org} (particulaire et dissous) indique la présence active de processus de minéralisation.

La marge Aquitaine serait donc une zone de dépôt (*depo-center* pour la matière organique) où les processus de minéralisation, très actifs à l'interface, limiteraient l'accumulation et la préservation du carbone organique. Cependant, de part ses caractéristiques hydrologiques et morphologiques, le canyon du Cap Ferret est une zone de transfert (plateau → pente → large) privilégiée sur toute la marge Aquitaine et qui ne peut pas être considérée comme représentative du système global.

3. Bilan et objectifs

- Les marges continentales sont des zones fertiles où les taux de sédimentation et d'accumulation sont importants. Les sédiments superficiels, enrichis en matière organique, seront les témoins de processus biogéochimiques actuels ou récents.
- Actuellement aucune étude ne s'est focalisée sur les processus de respiration benthiques dans les sédiments de la marge Aquitaine.
- La proximité du Golfe de Gascogne (de Bordeaux) en fait une zone facilement visitable.
- Les caractères morphologiques de la marge Aquitaine nous donnent la possibilité de travailler :
 - dans des zones contrastées en terme de flux de carbone organique exporté, hauteur d'eau et taux de sédimentation.
 - dans des milieux sédimentaires différents : environnement benthique stable, sans apport sédimentaire événementiel (on parlera d'**état stationnaire**) ; ou environnement benthique instable, avec des apports sédimentaires événementiels (on parlera d'**état non stationnaire**).
- Les variations saisonnières en terme d'hydrodynamisme et de production primaire (résultats du programme ECOFER) nous permettent d'étudier l'impact de ces variations sur les processus biogéochimiques sédimentaires.
- La dominance des particules fines (argile $< 2\mu\text{m}$) dans le Golfe de Gascogne fait de ce bassin sédimentaire un piège potentiel à métaux et polluants. Le comportement benthique des métaux, et plus particulièrement des métaux sous forme de traces, est aujourd'hui encore mal connu. La marge Aquitaine se révèle donc une zone idéale à leur étude.

Par conséquent, le Golfe de Gascogne apparaît comme une zone idéale pour étudier la dynamique des processus biogéochimiques et des espèces rédox dans les sédiments modernes.

Chapitre III : Echantillonnage et méthodes d'analyses

Le développement intense des technologies, depuis une vingtaine d'années, contribue aux rapides progrès des recherches océaniques et particulièrement en géochimie marine. Pour comprendre les mécanismes biogéochimiques qui prennent place dans les premiers décimètres de sédiment, il est nécessaire de connaître la distribution des réactifs avec une bonne résolution spatiale. Sur les marges continentales, les processus diagénétiques étant compressés sous l'interface eau/sédiment, les gradients verticaux s'expriment sur des échelles de quelques millimètres. Ces études nous obligent alors à travailler sur du matériel sédimentaire très peu perturbé. Depuis une dizaine d'années l'évolution des **technologies *in situ*** (profileur ou Lander, chambre benthique, micro-sensor...) a permis d'améliorer considérablement nos connaissances sur le milieu benthique et notamment sur les flux des réactifs dissous. En mars 2002, un colloque scientifique international intitulé *Benthic dynamic : in situ surveillance of the sediment-water interface* (à l'Université d'Aberdeen, Ecosse) nous a permis de réfléchir sur le devenir de ces outils modernes et leur utilisation dans le futur (Viollier et al., 2003). Bien que ces nouvelles technologies révolutionnent nos connaissances sur le milieu benthique, l'utilisation de **méthodes plus conventionnelles** est encore indispensable. L'étude des réactifs solides, par exemple, est encore impossible *in situ*, or de nombreux composés particuliers ont un rôle prépondérant dans les processus de respiration benthique (oxyde de fer et de manganèse par exemple). Nous avons donc choisi dans notre étude d'utiliser un maximum de méthodes afin d'optimiser nos résultats.

Dans ce chapitre, j'expose les différentes techniques d'échantillonnage et d'analyse que j'ai employées afin de mesurer les réactifs particuliers et dissous. J'ai aussi eu la possibilité d'acquérir un grand nombre de paramètres physiques détaillés dans cette partie. La *Figure III-3* (page 47) récapitule les procédures et les méthodes utilisées de l'échantillonnage à la phase analytique. Afin d'être le plus clair possible, je suis cette chronologie. Dans un premier temps je présente les différents sites étudiés ainsi que les procédures d'échantillonnage. Je détaille ensuite les méthodes d'analyses.

1. L'échantillonnage

1.1. Les sites du programme OXYBENT

Le programme OXYBENT, soutenu par PROOF (PROcessus biogéochimiques dans l'Océan et Flux, INSU) depuis 1999, s'appuie sur onze missions océanographiques réalisées entre octobre 1997 et avril 2001 (détails des dates des différentes missions *Tableau III-1*) à bord du navire côtier de l'INSU *Le Côte de la Manche*. Les travaux sont menés sur des sédiments modernes prélevés à différentes saisons sur le plateau et la pente de la marge Aquitaine (*Tableau III-2, Figure III-1*). L'approche multi-disciplinaire conduite par les différentes équipes impliquées (biologistes, micropaléontologues, sédimentologues, géochimistes et biochimistes) visait à clarifier les mécanismes biogéochimiques benthiques et leurs enregistrements sédimentaires. Les travaux ont été divisés en trois sous-projets :

1. Diagenèse du carbonate de calcium dans les sédiments marins : approche mécanistique et modélisation.
2. Amélioration de nos connaissances sur les réactions d'oxydo-réduction liées à la dégradation du carbone organique dans les sédiments modernes : approche mécanistique (étude de plusieurs sites contrastés et expérimentation), évolution saisonnières et modélisation.
3. Calibration et signification de traceurs chimiques, isotopiques et biologiques des conditions d'oxydo-réduction et de la production exportée : approche mécanistique, évolution saisonnière et modélisation.

Mon travail de thèse s'inscrit dans les deux derniers projets.

Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes missions OXYBENT. J'annote par une croix (★) les missions auxquelles j'ai participées.

OXYBENT 1	25-27 octobre 1997	
OXYBENT 2	29 janvier – 1 février 1998	
OXYBENT 3	7-9 juin 1998	
OXYBENT 4	23-25 juillet 1998	
OXYBENT 5	17-19 octobre 1998	
OXYBENT 6	6-9 décembre 1998	
OXYBENT 7	22-25 janvier 1999	
OXYBENT 8	18-19 avril 1999	★
OXYBENT 9	22-25 juin 1999	★
OXYBENT 10	28 avril – 3 mai 2000	★
OXYBENT 11	16-18 avril 2001	★

Durant toute la durée de ce programme, nous avons visité 14 sites situés entre 150 et 2800 mètres de profondeurs et ceci à différentes époques de l'année (*Tableau III-1*). Le positionnement géographique, la profondeur et le nombre de visites de ces sites sont répertoriés dans le *Tableau III-2*. Nous avons étudié 12 de ces sites en géochimie. Ceci représente 61 prélèvements par carottier multi-tube ou encore une moyenne de 1000 niveaux sédimentaires sur lesquels eaux interstitielles et fraction solide ont été en grande partie mesurées. Cependant, aucune situation "bloom printanier" n'a pu être échantillonné.

Tableau III-2 : Présentation des stations à la mer étudiées lors du programme OXYBENT. Je présente les coordonnées géographiques ainsi que les profondeurs des sites. Les croix (★) indiquent les stations que nous avons étudiées en géochimie.

Sites	Coordonnées Nord	géographiques Ouest	Profondeurs mètres	Nombre de visites	Géochimie
A	44°10,24'	2°20,06'	1000	10	★
B	43°50,31'	2°03,47'	500	11	★
C	43°40,08'	1°38,87'	250	5	★
C'	43°39,57'	1°39,14'	300	3	★
D	43°42,00'	1°33,45'	150	11	★
E	43°36,09'	1°48,03'	750	8	★
F	44°17,10'	2°44,95'	1250	1	★
G	43°40,20'	1°36,40'	400	5	★
H	44°32,52'	3°37,23'	2000	1	
I	44°49,46'	2°33,78'	2800	3	★
J	43°40,00'	1°52,00'	850	1	★
K	43°37,73'	1°43,62'	650	1	★
L	44°29,21'	2°38,79'	1750	1	
M	44°25,79'	2°40,60'	1500	1	★

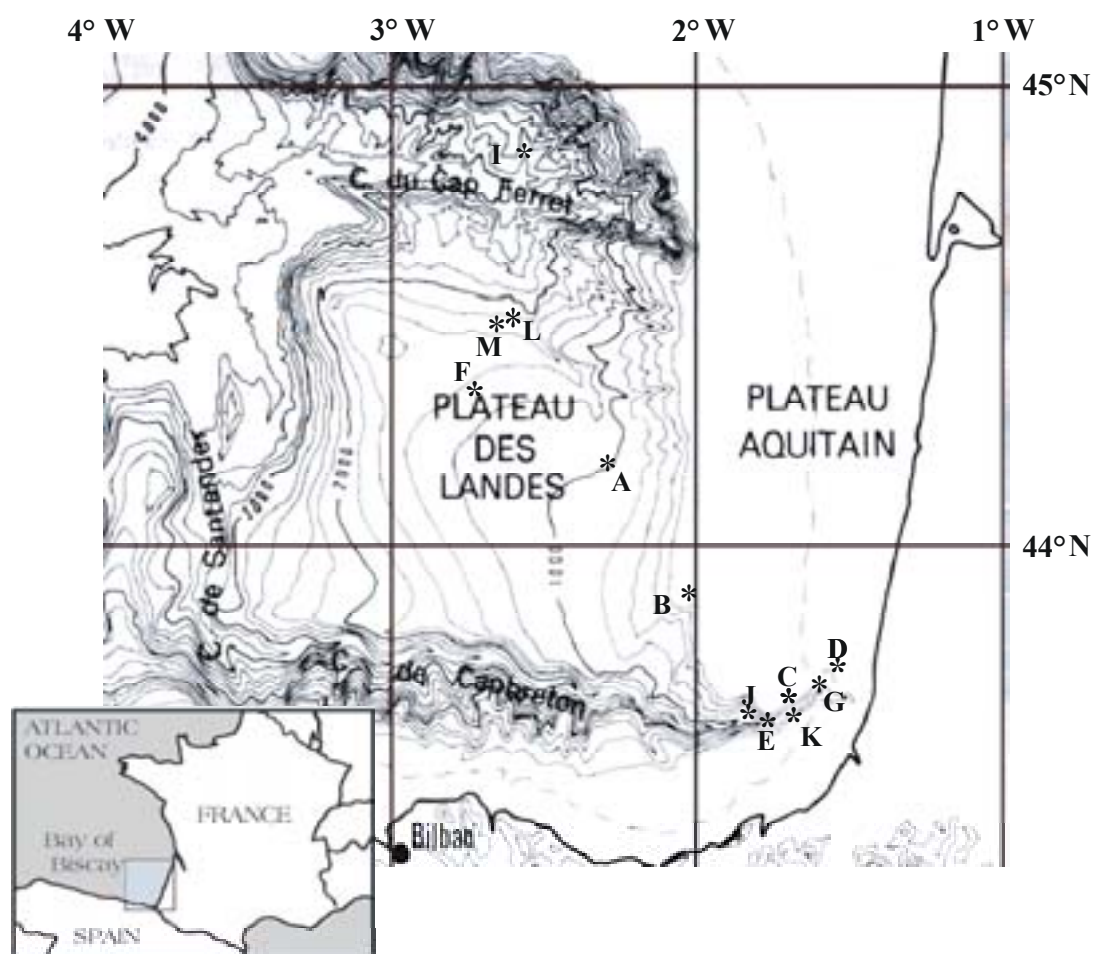


Figure III-1 : Carte bathymétrique du sud-est du Golfe de Gascogne et localisation des différents sites visités lors des 11 missions Oxybent (octobre 1997 – avril 2001).

1.2. Les sites du programme SEDICAN

Lors de la mission OXYBENT 10, menée en avril 2000 (*Tableau III-1*), trois carottes sédimentaires collectées dans l'axe du canyon (G, K et E, *Figure III-1*) nous ont révélé la présence d'un dépôt turbiditique récent. Le projet SEDICAN (SEDiments du CANYon de Capbreton), rattaché au Programme National d'Environnement Côtier (ART-1), s'appuie sur 2 missions effectuées du 21 au 26 juin et du 24 au 28 septembre 2001 à bord du navire côtier de l'INSU *Le Côte de la Manche*. Les travaux sont menés sur des sédiments modernes prélevés dans le canyon de Capbreton (axe et terrasses adjacentes, *Tableau III-3*, *Figure III-2*) et s'intéressent à l'étude de l'impact de dépôts turbiditiques sur les processus de biogéochimie benthique et la recolonisation par la faune du sédiment. Une approche multi-disciplinaire a été adoptée afin de regrouper différentes équipes (biologistes, micropaléontologues, sédimentologues et géochimistes).

Tableau III-3 : Présentation des stations à la mer étudiées lors des missions SEDICAN. Je reporte les coordonnées géographiques ainsi que les profondeurs des sites.

Sites	Coordonnées Nord	géographiques Ouest	Profondeurs mètres	Sites OXYBENT	Sédican 1	Sédican 2	géochimie
D	43°42,03'	1°34,06'	150	★	★	★	★
E	43°36,00'	1°47,98'	750	★	★		★
G	43°40,24'	1°36,64'	460	★	★		★
K	43°37,73'	1°43,62'	650	★	★		★
O	43°40,33'	1°33,09'	264		★		
P	43°40,04'	1°34,49'	310		★		
R	43°36,24'	1°45,54'	748		★		★
S	43°36,03'	1°46,82'	786		★		★
T	43°36,26'	1°44,38'	722		★		
V	43°39,18'	1°39,82'	424		★		
Z	43°40,40'	1°37,90'	400		★	★	★
IIA	43°40,10'	2°00,02'	664			★	★
IIB	43°38,18'	1°51,97'	830			★	
IIC	43°38,30'	2°06,96'	1410			★	★
IID	43°39,57'	2°20,51'	1898			★	
IIE	43°41,04'	2°20,86'	1542			★	
IIF	43°41,75'	2°20,26'	1415			★	
IIG	43°41,28'	1°35,38'	232			★	
IIH	43°40,55'	1°36,02'	334			★	
IIJ	43°40,38'	2°32,29'	2218			★	★
IIK	43°37,31'	2°23,40'	1432			★	
IIIL	43°37,61'	1°43,24'	632	★2		★	★
IIIM	43°41,79'	2°12,77'	1453			★	
IIIN	43°43,80'	2°03,81'	499			★	
IIIP	43°41,65'	2°03,61'	708			★	
IIIQ	43°37,50'	2°01,62'	885			★	

Au cours de ce programme, nous avons échantillonné 26 stations situées entre 150 et 2218 mètres de profondeur (*Figure III-2*). Les analyses géochimiques portent sur 10 sites. Quatre sont relativement bien connus car ils correspondent à des sites OXYBENT (D, E, G et K, *Tableau III-3*).

² Ce site correspond au site K.

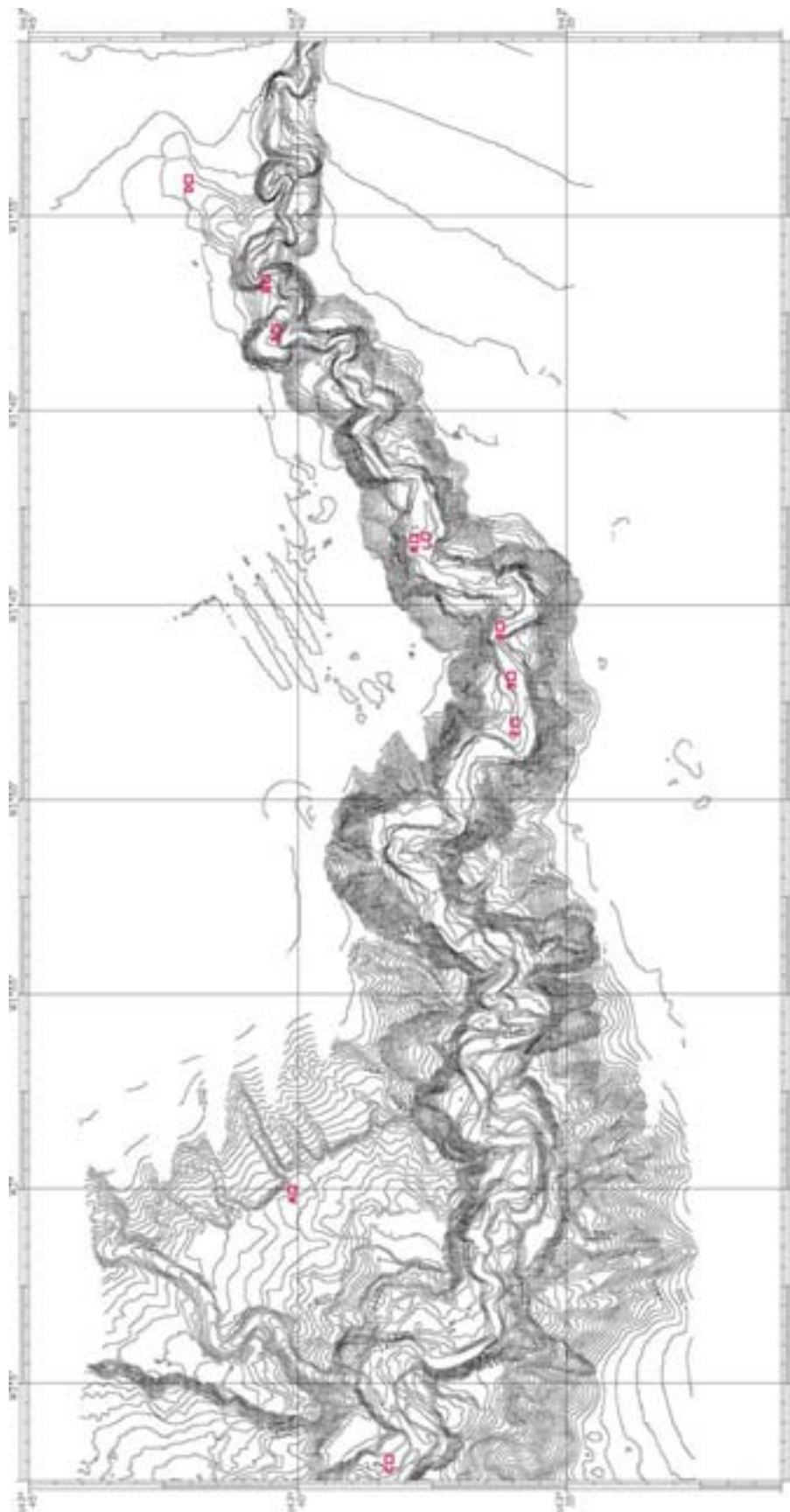


Figure III-2: Carte bathymétrique du canyon de Capbreton (d'après les données IFREMER, Thèse M. Gaudin, en préparation). Localisation des stations visitées lors des 2 missions Sédican. Les sites en cours d'étude en géochimie sont symbolisés par des carrés.

1.3. Procédures d'échantillonnage

Les carottes sédimentaires étudiées lors des programmes Oxybent et Sédican ont toutes été prélevées à l'aide d'un carottier multi-tube d'interface, du type Barnett et al. (1984). Il permet de collecter huit tubes de dix centimètres de diamètre, contenant jusqu'à cinquante centimètres de sédiment, avec une interface bien préservée et jusqu'à un litre d'eau de fond non contaminée. Chacun des tubes peut alors être utilisés pour les études faunistiques (recensement des faunes vivantes de foraminifères benthiques et distribution des espèces d'ostracodes), l'étude sédimentaire (RX, granularité), l'étude des paramètres physiques (radionucléides) ou la géochimie (micro-profils, extraction des échantillons) (*Figure III-3*).

Dès que le carottier est à bord, de l'eau de fond située au sommet des tubes est siphonnée et collectée dans une bouteille BOD pour mesurer l'oxygène dissous selon la méthode de Winkler (1972). Un duplicata a été systématiquement réalisé. Une carotte sédimentaire, avec une interface bien horizontale et peu perturbée est alors transférée dans une enceinte isolée et stable afin d'effectuer les micro-profils. Jusqu'en 2001 (Oxybent 1 à 9), seul l'oxygène dissous était dosé à l'aide d'une électrode cathodique (Revsbech, 1983; Helder and Backer, 1985; Revsbech and Jørgensen, 1986). Depuis 2001, nous utilisons des micro-électrodes polarographiques à amalgame Hg/Au afin de doser simultanément O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , ΣS^{2-} et Γ (Brendel, 1995; Brendel and Luther, 1995; Luther et al., 1998). Les micro-profils sont effectués avec un pas d'échantillonnage de 1 mm en commençant 5 mm au dessus de l'interface eau/sédiment et prennent 15 à 30 min, selon la profondeur d'échantillonnage.

Les autres paramètres sont acquis à partir des eaux interstitielles et de la fraction solide récupérées sur la même carotte sédimentaire (*Figure III-3*). L'eau surnageante est évacuée par siphonnage. La carotte est ensuite découpée en tranches horizontales (ou parallèles à l'interface) à l'aide d'un pas de vis adapté et d'une spatule en plastique. Nous collectons des tronçons sédimentaires d'épaisseurs différentes selon la profondeur : 0,5 cm sous l'interface, 1 cm puis 2 cm vers le fond. Nous obtenons en moyenne une vingtaine de niveaux, excepté pour certaines carottes du canyon de Capbreton où toutes les paléo-interfaces ont été méthodiquement échantillonnées. Pour la station SC1R, par exemple, nous avons récupéré 45 niveaux.

Nos découpes ont toujours été effectuées à l'air libre. Les problèmes liés à la contamination par l'oxygène de l'air (oxydation des composés réduits) peuvent en effet être évités avec l'utilisation d'une boîte à gant, mais d'autres inconvénients apparaissent à son utilisation : le temps de découpe (estimé à plus de 6 heures), le réchauffement des sédiment, l'évaporation de l'eau et le séchage partiel des échantillons, l'advection de l'eau... A l'air libre, la découpe est rapide, elle dure moins de 90 min et permet d'éviter ces écueils. L'échantillon étant rapidement placé dans un godet de centrifugation sous atmosphère inerte, le temps de contact entre le sommet de chaque section et l'oxygène de l'air est estimé à moins de 4 min. Il a été calculé que durant ce temps maximum, moins de 0,1% du volume de l'échantillon pouvait être contaminé. Cependant, malgré les précautions prises, nous ne pouvons pas exclure totalement des problèmes de contamination par l'oxygène atmosphérique.

Aussitôt découpés, les niveaux sédimentaires sont placés dans deux séries de godets. Environ un tiers de la boue fraîche est placée dans un flacon pré-pesé. Le pH est mesuré dans cet échantillon en plongeant une électrode à pH (préalablement calibrée) directement dans le flacon. Celui est ensuite rapidement fermé et congelé afin d'éviter toute évaporation. Au laboratoire, cet échantillon est pesé, lyophilisé puis repesé. La différence entre le poids humide et le poids sec nous permet de calculer la masse d'eau contenue dans l'échantillon. Nous en déduisons alors la teneur sel (en supposant une salinité constant de 35‰) de l'eau séchée ainsi que la porosité de l'échantillon selon l'équation suivante :

$$((\text{masse eau} + \text{masse sel})/1,025) / [((\text{masse eau} + \text{masse sel})/1,025) + (\text{masse sédiment sans sel}/2,65)]$$

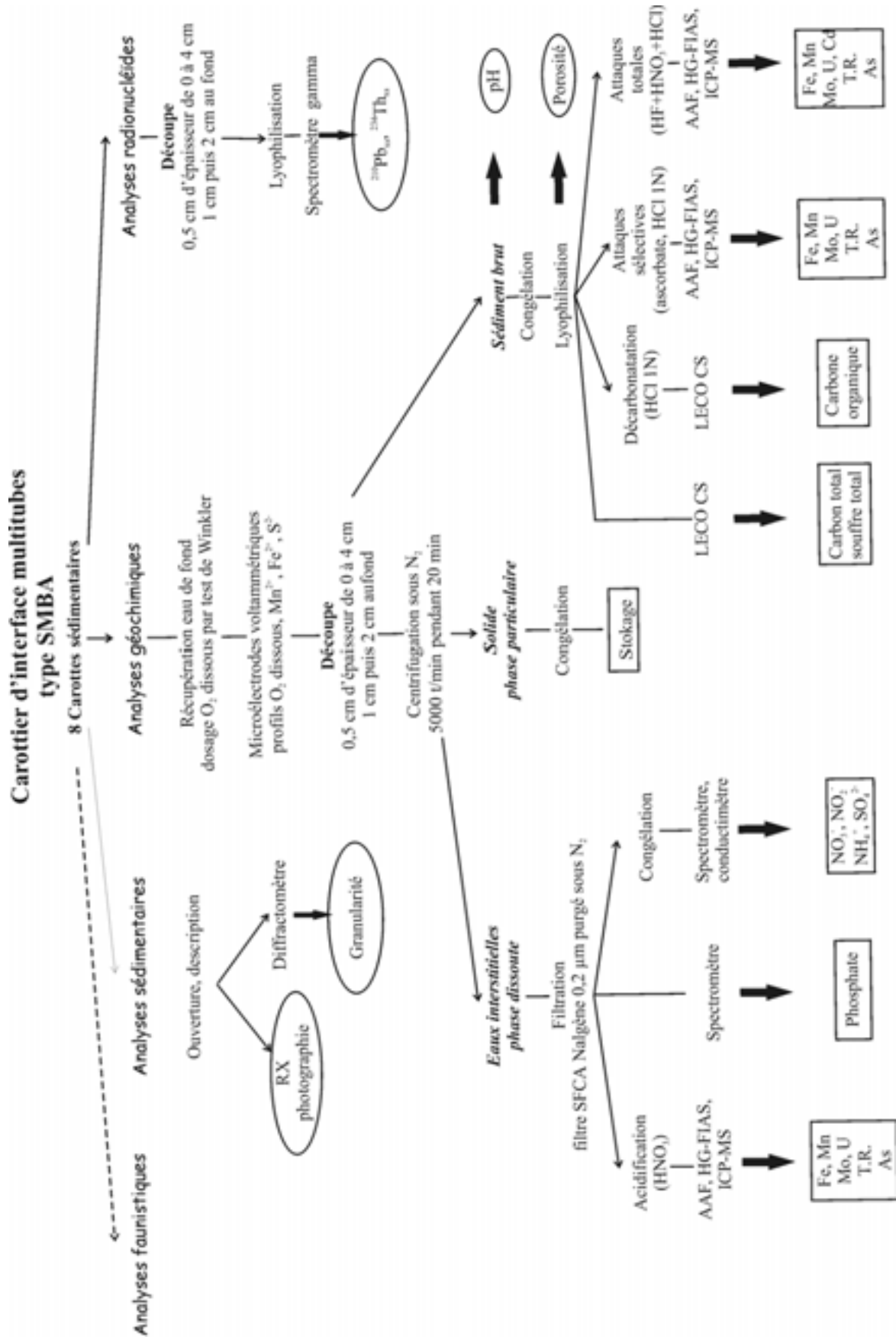


Figure III-3 : Procédures d'échantillonnage et méthodes employées.

où 1,025 et 2,65 correspondent respectivement à la densité de l'eau de mer et du sédiment. Ces échantillons séchés servent ensuite aux analyses des composés solides. Lorsque le nombre de carottes sédimentaires était insuffisant, la mesure des radionucléides s'est aussi faite sur cette fraction, mais pour la majorité des stations, un tube mitoyen a été utilisé pour cette analyse après une découpe et un traitement identique (*Figure III-3*).

Le reste du niveau, placé dans un godet de centrifugation sous atmosphère inerte (flux de N₂), subit une centrifugation à 5000 tr/min pendant 20 min afin d'extraire les eaux interstitielles. Les eaux sont récupérées à l'aide de seringues 10 ml propres puis filtrées avec un filtre en acétate de cellulose de 0,2 µm de porosité. Les filtres sont au préalable purgés sous N₂. Nous prélevons immédiatement 500 à 1000 µl pour la mesure des phosphates. Elles sont ensuite réparties en différentes fractions pour les analyses ultérieures au laboratoire. La première est congelée pour l'analyse des espèces azotées, la deuxième est acidifiée avec du HNO₃ à 70% (s.p. Normaton®) puis placée au réfrigérateur pour l'analyse ultérieure des métaux dissous. L'eau de fond surnageante siphonnée à la remontée du carottier subit le même traitement. La phase solide est récupérée dans le fond du godet, placée sous un flux de N₂ et stockée au congélateur. Elle nous sert de réserve.

2. Les méthodes d'analyse

2.1. Les radionucléides et autres paramètres physiques

2.1.1. Mesure de l'activité en excès du ²¹⁰Pb et du ²³⁴Th

Les isotopes radioactifs naturels sont largement utilisés comme traceurs de la sédimentation en milieu marin. Le choix des isotopes à utiliser dépend de trois paramètres :

1. leurs propriétés chimiques (qui conditionnent leur degré de solubilité, *Figure III-4*),
2. leurs modes d'introduction dans le milieu (production in situ, apports fluviaux ou atmosphériques, diffusion par les eaux interstitielles du sédiments),
3. leurs périodes radioactives.

La minéralisation de la matière organique dans les sédiments est directement dépendante de la présence d'organismes benthiques qui utilisent cette source d'énergie pour se développer. Cette faune composée de nombreuses espèces - allant de la micro à la macrofaune - en se déplaçant et/ou en se nourrissant est responsable du mélange qui affecte les premiers centimètres du sédiment. Ce processus appelé **bioturbation** influence aussi bien la disponibilité en oxydant inorganique que la réactivité de la matière organique (Aller, 1994) et affecte profondément les enregistrements sédimentaires. Pour rendre compte de ce mélange biologique dans les sédiments modernes, on utilise des radionucléides peu solubles et à courte période comme le ¹³⁷Cs (t_{1/2}=30,2 ans), le ²¹⁰Pb (t_{1/2}=22,3), le ²²⁸Th (t_{1/2}=1.9 ans) et le ²³⁴Th (t_{1/2}=24,1 jours) (Silverberg et al., 1986; Legeleux et al., 1994). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la distribution du ²¹⁰Pb et du ²³⁴Th. Ce dernier isotope, avec une période de vie très courte, est aussi particulièrement bien adapté à l'étude de la **dynamique saisonnière des particules exportées** à l'interface des sédiments (Schmidt et al., 1990, 2001). Le ²³⁴Th est produit continuellement par décroissance de l'uranium dissous dans l'eau de mer (*Figure III-4*). Ce dernier se comportant comme un élément conservatif dans la colonne d'eau, l'apport en thorium est uniforme dans tout l'océan. Cet isotope est très peu affecté par les variations chimiques du milieu. Le thorium, peu soluble, réagit rapidement vis à vis de la phase particulaire présente et est extrait de l'eau de mer par adsorption ou co-précipitation. Son flux exporté vers le fond est donc fonction du flux de matière exportée.

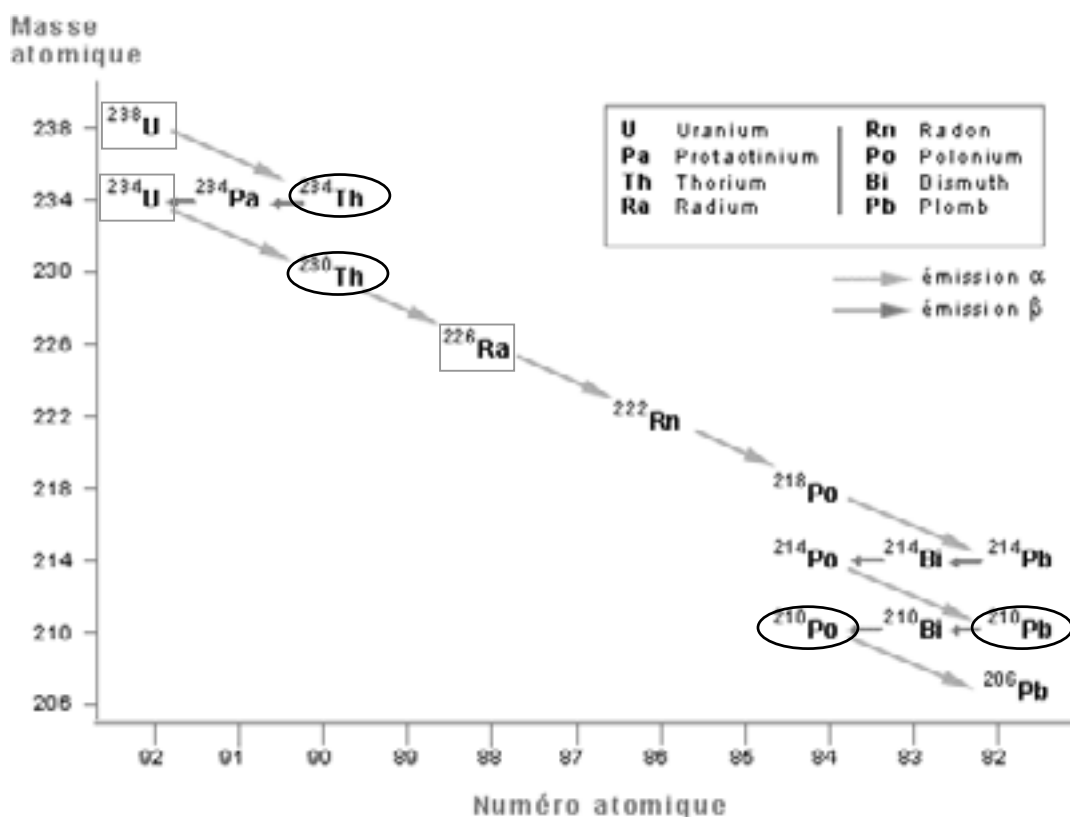


Figure III-4 : Table des isotopes radioactifs naturels de la série de l'uranium 238. Les espèces encadrées indiquent les isotopes réactifs vis à vis des particules en milieu marin et celles encadrées les isotopes plutôt solubles.

Dans mon étude, le ^{137}Cs ($t_{1/2}=30,2$ ans), le ^{226}Ra ($t_{1/2}=1600$ ans), le ^{228}Ra ($t_{1/2}=5,75$ ans), le ^{228}Th ($t_{1/2}=1,9$ ans), le ^{210}Pb ($t_{1/2}=22,3$ ans) et le ^{234}Th ($t_{1/2}=24,1$ jours) ont été mesuré par spectrométrie gamma. Ces mesures ont été menées par J.M. Jouanneau à l'Université Bordeaux I. Afin de quantifier l'effet de l'activité biologique sur l'enregistrement sédimentaire et d'étudier les flux particulaires à l'interface eau/sédiment (à l'échelle saisonnière et à plus long terme) j'ai principalement utilisé les mesures de l'activité en excès du ^{210}Pb et du ^{234}Th . En effet ces deux isotopes sont facilement utilisables pour calculer des taux de bioturbation ou de sédimentation (Silverberg et al., 1986; Jouanneau et al., 1989).

L'avantage de la spectrométrie gamma est qu'elle est non destructive : les activités des radionucléides sont déterminées sur ~ 5 g d'échantillons lyophilisés disposés dans un pilulier et l'acquisition se fait pendant 12 à 24 heures selon l'échantillon. Les paramètres pris en compte sont le poids de l'échantillon, les activités des différents radionucléides pères et fils, et le temps écoulé entre la collecte de l'échantillon et l'analyse.

Calcul de l'excès d'activité

Dans les sédiments, l'activité d'un radioélément se décompose en deux fractions. La première est dite **supportée**, elle correspond à la désintégration continue du radioélément père (^{238}U et ^{226}Ra pour ^{234}Th et ^{210}Pb respectivement). La seconde est dite en **excès** et représente la part adsorbée ou co-précipitée sur les particules durant leur sédimentation dans la colonne d'eau. La décroissance radioactive de cette fraction qui ne résulte pas d'une production *in situ* nous intéresse. Elle est donnée par la relation suivante :

$$A = A_0 \exp(-\lambda t)$$

Avec A : l'activité en excès du radionucléide ($^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$)

A_0 : l'activité en excès du radionucléide à l'interface eau/sédiment

λ : la constante de décroissance radioactive ($\ln 2/t_{1/2}$) soit 9.8563×10^{-10} s pour ^{210}Pb et 3.47222×10^{-7} s pour ^{234}Th .

Ainsi au delà de 5 à 7 demi-vies, l'excès d'activité disparaît et seul reste la fraction supportée.

Malgré l'influence de la granularité du sédiment sur la distribution du ^{234}Th et particulièrement sur le ^{210}Pb - portés principalement sur la fraction fine - la distribution de ces deux éléments va nous permettre de mieux appréhender **les processus de remaniement sédimentaire et la dynamique saisonnière des apports**.

2.1.2. La radioscopie RX

La radiographie RX est une méthode non destructive très largement utilisée pour analyser des carottes sédimentaires. Elle permet de visualiser l'organisation interne des sédiments et de mettre en évidence des structures d'origine dynamique ou biologique, invisibles à l'œil nu.

La radiographie classique a toutefois de nombreuses limites (temps d'exposition long, reproductibilité de l'image...) mais une nouvelle procédure de radioscopie et de traitement d'image - SCOPIX - a été développée à l'Université Bordeaux I. La radioscopie RX allie la technique classique de radiographie avec de nouvelles méthodes de numérisation d'images (Migeon et al., 1999). Les données issues de SCOPIX peuvent être visualisées et interprétées sous deux formes différentes :

- des images numériques qui permettent une reconnaissance des différents faciès lithologiques présents dans la carotte et une observation détaillée des structures dynamiques et biologiques,
- des courbes d'intensité de niveaux de gris qui permettent de quantifier la réponse des sédiments au passage des rayons X. Cette réponse est fonction de la densité des sédiments.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes exclusivement intéressés aux images numériques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec J. Saint-Paul et O. Weber de l'Université de Bordeaux I. Toutes les carottes prélevées lors des missions Sédican ont été décrites à bord et photographiées avant le passage aux RX (Thèse M. Gaudin). Seules quelques sites Oxybent ont subi ce traitement (sites D, K, G, E, A, B, I).

L'analyse des données de radioscopie nous apporte un précieux complément d'informations sur **la nature des environnements de dépôt** et surtout **les processus de mélange liés à la bioturbation**.

2.1.3. Mesure de granularité

Des analyses granulométriques laser ont été effectuées sur certaines carottes Oxybent et Sédican (la plupart des analyses granulométriques sur Sédican sont en cours - Thèse M. Gaudin) afin de compléter les images RX. Le principe de cette méthode est basé sur la diffusion et la diffraction de la lumière par les particules éclairées. C'est une méthode sensible au volume des particules qui donne accès à la médiane, à la moyenne ainsi qu'au pourcentage de grains dans l'échantillon. Nous avons principalement utilisé la moyenne : elle représente le diamètre moyen des grains contenus dans l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre laser de type Malvern par G. Chabaud (Université Bordeaux I).

2.2. Les composés dissous des eaux interstitielles

Les mécanismes biogéochimiques qui gèrent les transfères de solutés sont inscrits dans la composition des eaux interstitielles des premiers décimètres de sédiment. Les constituants dissous sont très réactifs et réagissent rapidement, voir spontanément, aux perturbations environnementales (variation du flux de matière exportée ou du flux d'oxygène dissous, bioturbation et terriers...). Au cours de ce travail, oxygène, nitrate et ammonium, phosphate, sulfate, fer et manganèse dissous ont

systématiquement été analysés. Dans certains cas, nous avons aussi déterminé la distribution de l'uranium, du molybdène et de l'arsenic dissous (*Figure III-9*).

2.2.1. Les méthodes chimiques

2.2.1.1. Dosage de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous est un paramètre important du milieu qui gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques. Sa concentration est la résultante de facteurs physiques, biologiques et chimiques : échanges à l'interface air/eau, diffusion et mélange au sein des masses d'eau, utilisation dans les réaction d'oxydation chimique, utilisation par les organismes aquatiques pour la respiration, production *in situ* par photosynthèse...En milieu benthique, les processus biologiques et microbiologiques liés à la dégradation de la matière organique exportée ont en général une influence prépondérante sur les concentrations en O₂.

Malgré le développement des électrodes à O₂ (électrode cathodique ou voltammétrique), la méthode chimique classique reste encore une méthode de référence et nous permet d'étalonner nos signaux potentiométriques. L'oxygène dissous de l'eau de fond est dosé par la **méthode de Winkler** optimisée par Carpenter (1965) et Carritt et Carpenter (1966). Il s'agit d'une méthode de titrimétrie dont le principe est de fixer O₂ sous la forme d'un précipité d'oxydes de Mn(III, IV) en milieu basique directement dans la bouteille BOD. Ce précipité étant relativement stable, nous pouvons conserver les échantillons quelques heures avant de les doser. Lorsque O₂ est totalement fixé, le milieu est acidifié - le précipité se dissout et libère O₂ et Mn(II) - et une solution de iodure de potassium (KI) est ajoutée au mélange. Le manganèse II oxyde alors à l'état d'iode les ions iodure et l'iode ainsi libéré est dosé par une solution pré-étalonnée de thiosulfate. Au total, 4 moles de thiosulfate équivalent à 1 mole d'O₂.

D'après Strickland et Parson (1972), cette méthode est applicable dans une domaine de concentrations très étendues et convient parfaitement au dosage de l'oxygène dissous des eaux de fond. En raison des risques d'erreur liés principalement au prélèvement, il est difficile d'estimer l'exactitude réelle des résultats. Néanmoins, en pratiquant cette méthode avec un maximum de précautions, Carpenter (1965) et Murray et Riley (1969) ont obtenu une précision de $\pm 0,1\%$.

2.2.1.2. Dosage des sels nutritifs

Les éléments nutritifs, dosés dans le cadre de notre étude (N, P) se présentent dans le milieu aquatique sous plusieurs formes minérales. Pour le phosphore, nous désignons par le terme *phosphate* (ΣPO_4^{3-}) toutes les formes d'orthophosphates présente ($\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$) c'est-à-dire au pH de l'eau de mer HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Pour l'azote, nous distinguons les différents degrés d'oxydation : nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-) et azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$).

- **Dosage des phosphates**

Dans les sédiments marins, les ions phosphates proviennent de la décomposition bactériennes de composés organiques phosphorés contenus dans la matière organique. La **méthode de Murphy et Riley** (1962) est une des plus rapides pour doser les phosphates dans l'eau de mer et l'eau interstitielle. Nous l'avons adaptée pour des échantillons de faible volume (< 1 ml). Sa simplicité nous permet d'effectuer les mesures directement à bord et évite les problèmes de fixation de ΣPO_4^{3-} sur les oxydes de fer liés à la conservation des échantillons (seulement congelés et non acidifiés, *Figure III-3*). C'est une méthode colorimétrique : les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en présence d'antimoine III, pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique ; cette forme réduite, de coloration bleue, a un maximum d'absorption à 885 nm. Ce complexe bleu contient du phosphore, du molybdène et de l'antimoine dans les proportion 1/12/1 : l'intensité du bleu, dosé par

spectrométrie, est proportionnel à la concentration en ΣPO_4^{3-} dans la gamme des concentrations des eaux interstitielles (0 à 30 $\mu\text{mol/l}$)³.

En mesurant les phosphates lors de l'échantillonnage, nous minimisons au maximum les risques d'interférence entre ΣPO_4^{3-} et les oxydes métalliques, les risques d'erreur sont alors principalement liés au prélèvement. Les volumes des échantillons d'eau interstitielle étant trop petits pour étudier la précision sur nos mesures, nous nous basons sur les résultats de diverses études d'intercalibration en eau de mer (Riley et al., 1972a; Strickland and Parsons, 1972). Ils donnent les précisions suivantes : 15% au niveau 0,2 $\mu\text{mol/l}$ (soit $\pm 0.03 \mu\text{mol/l}$) mais seulement 3% au niveau 2,8 $\mu\text{mol/l}$ (soit $\pm 0.09 \mu\text{mol/l}$).

- **Dosage de l'azote nitrique (NO_3^-) et nitreux (NO_2^-)**

L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Il provient de l'oxydation bactérienne oxygène et anoxygène de l'azote ammoniacal dans les premiers centimètres de sédiment. L'ion nitrite est lui un intermédiaire relativement fugace entre le nitrate et l'ammonium.

La méthode, basée sur la **réaction de Griess** et appliquée à l'eau de mer par Strickland et Parsons (1972) est une des plus sensibles pour l'analyse des nitrates/nitrites. C'est une méthode colorimétrique : en milieu acide ($\text{pH} < 2$) les ions nitrites forment un diazoïque avec la sulfanilamide, ce diazoïque réagit ensuite avec le N-naphtyl-éthylènediamine pour former un colorant rose qui absorbe à la longueur d'onde 543 nm. La relation concentration-absorbance est linéaire entre 0,01 et 20 $\mu\text{mol/l}$. Pour des concentrations très supérieures à 20 $\mu\text{mol/l}$ (rares dans nos échantillons), la coloration devenant instable - précipitation du colorant azoïque (Riley et al., 1972b) - nous diluons nos échantillons avec l'eau de mer appauvrie en nitrate/nitrite, utilisée pour effectuer la gamme étalon.

Pour les nitrates une étape préliminaire est nécessaire pour réduire NO_3^- en NO_2^- . On mesure alors la somme des ions NO_3^- et NO_2^- (ΣNO_3^-) contenu dans l'échantillon. Par déduction de la concentration en nitrite, déterminée sans réduction, on obtient la concentration en nitrate. La réduction est effectuée par passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium traité au zinc. Le rendement de cette colonne préparée selon Aminot (1983) est supérieur à 95 %. L'échantillon est ensuite traité par sulfanilamide et N-naphtyl-éthylènediamine pour former un colorant rose dosé par spectrométrie.

Cette méthode, spécifique à l'analyse des eaux naturelles, est peu adaptée aux échantillons à faible volume (< 1 ml) tels que les eaux interstitielles. Nous avons utilisé la méthode d'analyse par injection en flux continu (FIA pour flow injection analysis) décrite par Anderson (1979) pour doser les nitrates et les nitrites dans les eaux interstitielles décongelées à température ambiante. Le détecteur utilisé est un spectromètre UV-visible UNICAM (HeλOS 1997). Les concentrations sont alors déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage. L'avantage de ce dosage est que la réaction de Griess est libre d'interférence. Les sulfures présents peuvent éventuellement être fixés en tête de colonne réductrice mais n'interféreraient pas (Grasshoff, 1976). Nous obtenons en moyenne une précision de $\pm 0,5 \mu\text{mol/l}$ pour des concentrations comprises dans notre gamme de valeurs (entre 1 et 20 $\mu\text{mol/l}$). Ceci qui est conforme aux résultats trouvés dans la littérature (Strickland and Parsons, 1972; Grasshoff, 1976). Cependant, récemment nous avons utilisé cette méthode pour mesurer des concentrations dans des eaux estuariennes (Loire et Gironde), et nous avons observé que la réponse était linéaire jusqu'à 500 $\mu\text{mol/l}$. Cette observation souligne la fiabilité de notre méthode.

³ Selon Riley et al. Riley J. P., Grasshoff K., and Voipio A. (1972a) Nutrient Chemicals. In *A Guide to Marine Pollution*. (ed. E. D. Goldberg). Gordon and Breach Sciences Publishers Inc., la relation concentration-absorbance serait linéaire jusqu'à 70 $\mu\text{mol/l}$.

- **Dosage de l'ammonium (NH_4^+)**

L'ammonium est la forme prédominante de l'azote ammoniacal dans les sédiments marins. Il est issu de la minéralisation anoxique des espèces organiques azotées, contenues dans la matière organique, mais peut être une source d'azote pour les bactéries nitrifiantes en présence d'oxygène.

Le dosage est basé sur une mesure de conductivité. Afin que cette conductivité ne dépende seulement que de la présence des ions NH_4^+ , l'ammonium présent est transformé en ammoniac gazeux ($\text{NH}_3(\text{g})$) en présence d'une solution basique de soude. L'ammoniac gazeux diffuse alors à travers une membrane en Teflon - perméable aux gaz - et réagit avec l'acide chlorhydrique diffusé en flux continu de l'autre côté de la membrane. NH_4^+ est ainsi reformé puis transporté dans la solution acide jusqu'à la cellule de mesure.

L'ammonium dissous est dosé par injection en flux continu (FIA) d'après la méthode décrite par Hall et Aller (1992), spécifique aux petites volumes d'échantillons (< 1 ml). Comme pour les nitrates les échantillons sont décongelés à température ambiante avant le dosage. Le détecteur utilisé est un conductimètre de modèle WTW 3000. Nous obtenons une relation concentration-conductivité linéaire entre 4 et 1000 $\mu\text{mol/l}$ avec une précision moyenne de $\pm 5\%$ dans cette gamme.

2.2.1.3. Dosage des sulfates (SO_4^{2-})

Les sulfates font partie des constituants majeurs de l'eau de mer et leur concentration est largement en excès par rapport aux autres éléments dosés dans cette étude (de l'ordre de 29 mmol/l). Dans les sédiments marins, les sulfates diffusent de l'eau de fond et sont utilisés comme accepteur terminal d'électrons lors de la minéralisation bactérienne de la matière organique.

Les sulfates sont dosés par une méthode optique de **néphélométrie**. Les ions SO_4^{2-} précipitent en présence de chlorure de baryum en milieu acide à l'état de sulfate de baryum. Le précipité ainsi formé est stabilisé à l'aide d'un agent stabilisant (exemple : solution de tween 20). La mesure de néphélométrie de la solution est effectuée à 650 nm à l'aide d'un spectromètre UV-Visible UNICAM (HeλOS 1997). Les concentrations sont alors déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage. La précision de ce dosage est supérieure à 2%.

2.2.1.4. Dosage des métaux dissous

La détermination de traces métalliques dans les eaux interstitielles occupe une place importante dans la connaissance des cycles géochimiques benthiques de ces éléments. Dans le cadre de cette étude, je me suis particulièrement intéressée au fer et au manganèse dissous. Ces éléments résultent de la réduction d'oxydes métalliques due à la minéralisation de la matière organique ou à des réactions diagénétiques secondaires. Lors de nos travaux sur le comportement diagénétique de métaux en trace, nous nous sommes aussi penchés sur le dosage de certains métaux en trace dissous tels que l'uranium, le molybdène, le cadmium et l'arsenic. Ces analyses ont été effectuées sur les sédiments collectés aux sites D, B, A et I de la mission Oxybent 9 (*Tableau III-2, Figure III-1*) et au site R de la mission Sédican 1 (*Tableau III-3, Figure III-2*).

- **Dosage de fer dissous (Fe^{2+})**

Le fer ferreux - à l'état rédox +II - est dosé dans les eaux interstitielles acidifiées (*Figure III-3*) et réfrigérées selon la **méthode de Stookey** (1970). L'ion Fe^{2+} réagit avec la ferrozine, en milieu tamponné neutre (pH compris entre 4 et 9) pour former un complexe stable de couleur violette. Ce complexe a un maximum d'absorbance à 562 nm et est dosé directement à l'aide d'un spectromètre de type UV-Visible UNICAM (HeλOS 1997). Les concentrations sont déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Cette méthode est rapide et présente l'avantage de doser efficacement de petits volumes d'échantillon (500 µl à 1 ml). Il n'existe pas d'interférence liée à la matrice - salinité ~35 - ou à la présence d'autres éléments. La relation concentration/absorbance est linéaire dans le domaine de concentration compris entre 0 et 180 µmol/l, avec une précision moyenne de ±10%. Au delà de ce domaine, le complexe n'étant plus stable, nous devons diluer nos échantillons dans de l'eau de mer appauvrie en Fe²⁺.

- **Dosage de manganèse dissous (Mn²⁺)**

Pour certains métaux comme le manganèse, l'analyse directe par **absorption atomique** des eaux interstitielles acidifiées et réfrigérées est possible sans pré-concentration. La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés lorsque les énergies mises en jeu sont modérées.

Principe de la spectrométrie d'absorption atomique : Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé une technique permettant l'analyse des éléments à faibles teneurs : **l'émission de flamme**. Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode spécifique de l'élément à doser, d'un brûleur et d'un nébulisateur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et d'un dispositif d'acquisition. Le principe général est d'injecter une solution dans le brûleur où les constituants sont vaporisés. Les atomes gazeux absorbent sélectivement le rayonnement émis par la lampe (suivant la nature des atomes). Le monochromateur va alors sélectionner une longueur d'onde particulière du spectre de la lampe. L'intensité de l'absorption dépendra directement du nombre de particules absorbant la lumière (selon la loi de Beer-Lambert) donc de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Les concentrations sont déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration)

Dans le *Tableau III-6* (page 64) nous résumons les différentes caractéristiques utilisées pour le dosage du Mn :

1. Nous avons utilisé une flamme créée par un mélange air/acétylène dont la température est de l'ordre de 2500°C.
2. La raie la mieux appropriée à nos dosages est celle à 279,8 nm. Ce n'est pas la raie la plus sensible, mais elle nous permet de faire un compromis entre le volume utile c'est-à-dire le temps de mesure de l'appareil (limité à 1s), le nombre de répliqués (3) et la précision des mesures (le même compromis sera adopté pour la mesure du fer particulaire).

- **Dosage des métaux en trace dissous : molybdène (Mo), uranium (U) et cadmium (Cd)**

Pour les éléments à très faibles concentrations, comme les métaux en trace, nous utilisons un **spectromètre de masse à plasma couplé** (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer). Seuls U et Mo dissous ont pu être dosés : les concentrations de Cd étant inférieures à trois fois la limite de détection de l'élément (0,001 µg/l, *Tableau III-6*, page 64).

Principe de l'ICP-MS : C'est un instrument analytique basé sur un quadrupole, c'est-à-dire un spectromètre de masse (séparation des ions selon leur masse moléculaire). C'est une technique rapide et efficace pour l'analyse multi-élémentaire. L'échantillon en solution est entraîné par un flux d'argon jusqu'à une cellule où il est en contact avec le plasma (solution d'argon portée en incandescence). Ce plasma agit comme une flamme et permet d'ioniser l'échantillon. Les ions ainsi formés passent à travers différents cônes qui les guident vers le quadrupole. Ils sont alors séparés selon leur masse et atteignent le détecteur (le compteur d'ions).

L'analyse directe de U et Mo dissous est possible sans pré-concentration mais présente des difficultés instrumentales en raison des interférences de matrice et de masse. La vaporisation des éléments majeurs de l'eau de mer (Cl⁻ notamment) diminue le taux d'ionisation dans la troche et le

volume introduit dans le quadrupole, en bouchant les cônes. L'acide nitrique à 1% est la meilleure matrice pour obtenir une ionisation optimale. Les échantillons d'eaux interstitielles acidifiées et réfrigérées sont alors dilués aux 20^{ème} dans une solution HNO₃ 1%. Lors du comptage des ions, certaines masses peuvent s'additionner et interférer avec celles qui nous intéressent. Pour minimiser ces interférences nous avons sélectionné les isotopes les plus fréquents. Ceux-ci sont répertoriées masses sont dans le *Tableau III-6*.

Aussi pour corriger au mieux les interférences et obtenir des résultats significatifs, nous adoptons deux méthodes que nous répétons à chaque dosage :

1. nous analysons un **standard international d'eau de rivière certifié** pour l'analyse des métaux en trace (slrs-4 de l'Institute for National Measurements Standards) qui nous permet d'évaluer la précision analytique. En moyenne sur toutes les analyses effectuées dans le cadre de cette étude, nous obtenons des précisions supérieures à $\pm 8\%$.
2. en plus de la **courbe d'étalonnage**, nous utilisons la **méthode des ajouts dosés** : elle consiste à ajouter plusieurs fois un même volume d'une solution de concentration connue à un volume donné de concentration inconnue. Les mesures sont effectuées sur les échantillons avec ou sans ajouts. Un travail graphique se basant sur la proportionnalité entre le nombre de coup recenser par le spectromètre de masse et la concentration permet de trouver la concentration inconnue. Cette concentration inconnue obtenue graphiquement doit être identique à celle mesurée par ICP-MS. Cette méthode nous permet de minimiser les interférences de matrice.

- **Dosage de l'arsenic dissous (As)**

L'arsenic et les composés de l'arsenic sont essentiels à de nombreux organismes vivants mais sont toxiques pour de fortes concentrations. Le cycle de l'arsenic est complexe car As est connu sous deux états rédox dans l'environnement marins - As(III) et As(V) - et diverses formes organiques. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur le dosage des formes inorganiques : l'arsenate - As(V) - et l'arsenite - As(III).

L'arsenic est dosé par **absorption atomique après décomposition de l'hydrure d'As(III)** (HG-FIAS pour Hydride Generation - Flow Injection atomic Absorption Spectrometry) comme décrit par Yamamoto et al. (1985).

Principe de l'HG-FIAS : C'est une technique basée sur la décomposition de l'hydrure d'As(III) sous forme gazeuse, ou arsine (H₃As_(g)), par interaction avec des radicaux libres d'hydrogène (•H - H•) dans une cellule de quartz portée à 900°C. L'absorbance atomique s'effectue à 193,7 nm. Le dosage de l'arsenic se fait alors en trois étapes :

1. **Pré-réduction de l'arsenate en arsenite**. Cette étape est nécessaire si l'on souhaite doser l'arsenic total, c'est-à-dire As(V) + As(III). Cette pré-réduction s'effectue à l'aide d'un mélange iodure de potassium / acide ascorbique (0,1M/0,06M) en milieu acide pendant environ 1h.
2. **Réduction de l'arsenite en arsine** par action d'une solution de tétrahydroborate de sodium en milieu basique (NaOH + NaBH₄). Le composé H₃As⁴ formé est volatil : on peut alors l'extraire de la matrice liquide. Pour augmenter le taux d'extraction gaz / liquide, la manipulation est faite sous un flux continu d'argon.
3. **Atomisation de l'arsenic**. L'hydrure extraite de la phase liquide est emmenée vers une cellule de quartz chauffée à 900°C. Par "effet boule de neige" les radicaux libres d'hydrogène (•H - H•) interagissent avec le quartz et libère l'arsenic sous forme atomique (As⁰) que l'on peut alors mesurer à 193,7 nm.

⁴ L'hydrure d'arsine est le plus toxique des composés de l'arsenic ; il est mortel pour l'homme : ce dosage nécessite donc de grande précaution.

L'analyse (étapes 2 et 3) est en flux continu, un volume constant d'échantillon est prélevé (500 µl), et le système est relié à un spectromètre de type Perkin Elmer AA300.

La plupart des composés organiques interfèrent avec le dosage de l'arsenic en formant d'autres hydrures. Ils doivent donc être éliminés avant l'analyse. Dans les sédiments marins, leur contribution étant reconnue mineure (Michel et al., 1997; Keon et al., 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002), nous n'avons effectué aucun traitement préalable.

Des **échantillons certifiés** d'eau de rivière (slrs-4 de l'Institute for National Measurements Standards) sont dosés à chaque série d'analyses. Nous obtenons en général une précision de l'ordre de $\pm 13\%$.

2.2.2. Les microélectrodes voltammétriques

Depuis une dizaine d'années de grands progrès ont été effectués sur les techniques de mesures *in situ*. Il y a peu de temps encore, il n'existait pas de sonde capable de déterminer simultanément les concentrations des espèces rédox majeures des eaux interstitielles. Au cours des années 90, G.W. Luther et P. Brendel (de l'université du Delaware) ont développé une technique innovante capable de mesurer rapidement 5 espèces prépondérantes des processus de respiration benthique (O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} , I^- et ΣS^{2-}), avec une résolution millimétrique et sans perturber le sédiment. Il s'agit d'une méthode voltammétrique basée sur le principe d'une électrode polarographique au mercure, solidifiée par un amalgame Au/Hg. Ces électrodes ne se trouvant pas dans le commerce, nous les fabriquons et les conditionnons au laboratoire.

L'électrode à amalgame Au/Hg est fabriquée en scellant un fil d'or de 100 µm de diamètre dans un capillaire en verre. Le fil, préalablement soudé à un câble coaxial, peut être scellé en chauffant le bout du capillaire, mais nous préférons aujourd'hui utiliser une résine fluide qui durcit sans se rétracter et qui permet aussi de solidifier notre capillaire. La surface de l'électrode est polie avec des pâtes diamantées de granularité décroissante. Le mercure est ensuite plaqué électrochimiquement sur la surface d'or polie à partir d'une solution de nitrate de mercure 0,1 N et la surface est polarisée en appliquant un courant de - 9 V durant 2 min (Brendel, 1995; Brendel and Luther, 1995).

Les mesures sont faites à partir d'un système voltammétrique standard de trois électrodes (*Figure III-5*) :

- l'électrode Au/Hg est l'électrode de travail,
- un fil de platine de 0,5 mm de diamètre est la contre-électrode,
- une plaque d'argent trempée dans l'hypochlorite de sodium (Ag/AgCl) sert de référence.

Nous utilisons un analyseur électrochimique du modèle DLK-100A de Analytical Instrument Systems, Inc (AIS) pour toutes nos mesures. Le DLK-100A a une détection au picoampère avec un contrôle par ordinateur qui permet d'obtenir une très bonne limite de détection (*Tableau III-4*). Les profils sont réalisés en utilisant un micromanipulateur qui permet de déplacer verticalement l'électrode avec une résolution inférieure à 1 mm.

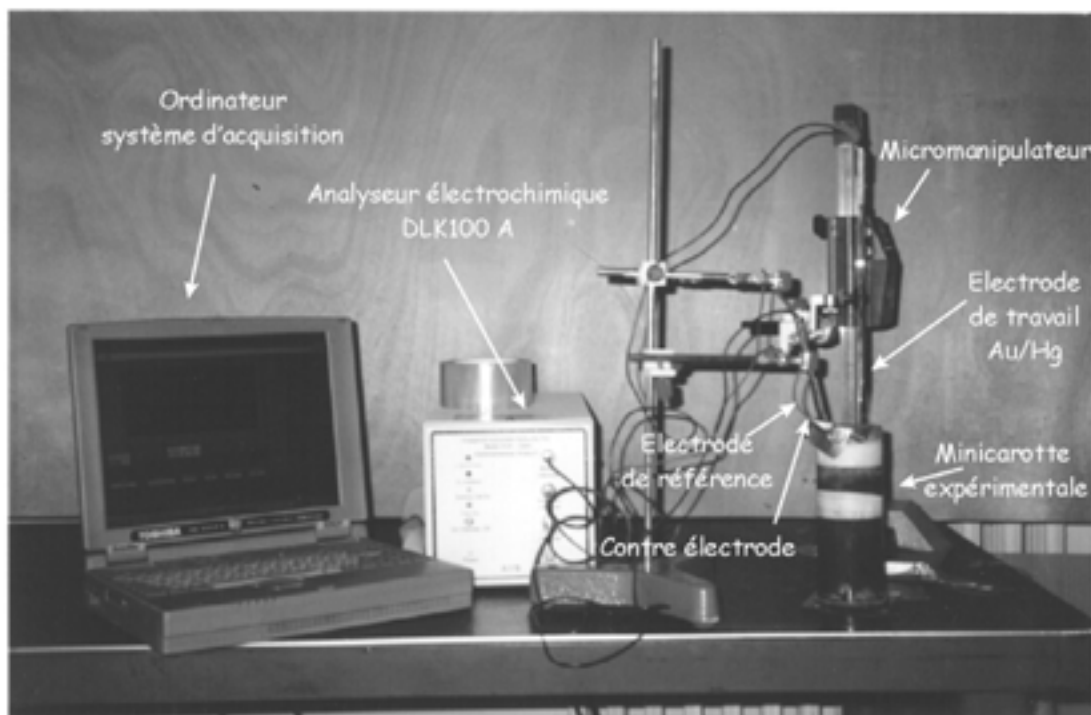


Figure III-5 : Photographie du système voltammétrique standard.

La fenêtre potentiométrique d'acquisition est située entre $-0,1$ et $-1,7$ V qui correspondent aux Eh d'éléments majeurs de l'eau de mer Cl^- et Na^+ respectivement (Tableau III-4). L'oxygène est déterminé par voltammétrie à balayage linéaire (*Linear Sweep Voltammetry, lsv*) de $-0,1$ à $-1,7$ V à une vitesse de 200 mV/s après 5 s d'équilibre à $-0,1$ V. Nous obtenons ainsi un scanne à "2 marches d'escalier" (Figure III-6) où O_2 puis H_2O_2 sont irréversiblement réduits sur l'électrode de travail. L'iodure, le manganèse, le fer et les différentes formes de sulfures sont déterminés par *Square Wave Voltammetry (swv)*. Ces réaction sont toutes réversibles et provoquent une accumulation de composés réduits sur l'amalgame Au/Hg. Avant chaque nouvelle acquisition, il est donc nécessaire de restaurer la surface de l'électrode. Cette étape s'appelle le conditionnement et s'effectue à $-0,1$ V durant 15 à 30 s. L'acquisition peut ensuite s'effectuer avec un balayage classique entre $-0,1$ à $-1,7$ V. Les caractéristiques de ce balayage sont détaillées dans le Tableau III-4. Dès que ΣS^{2-} sont détectés, deux balayages successifs doivent être effectués :

1. le premier avec un conditionnement à $-0,85$ V pendant 30 s afin de nettoyer l'électrode des composés réduits soufrés qui agressent et diminuent la sensibilité de l'électrode. Le balayage suivant de de $-0,1$ à $-1,7$ V permet de déterminer ΣS^{2-} .
2. le second correspond à la série classique - conditionnement à $-0,1$ V pendant 15 à 20 s puis balayage de $-0,1$ à $-1,7$ V - afin de déterminer Mn^{2+} et Fe^{2+} .

Le transfert d'électrons et l'accumulation des composés réduits à l'électrode entraînent des différences d'intensité (de l'ordre du pico au nanoampère) enregistrés par les trois électrode et restaurer par le système informatique sous forme de pics d'intensité (Figure III-7) au potentiel de réduction des éléments présents dans le milieu.

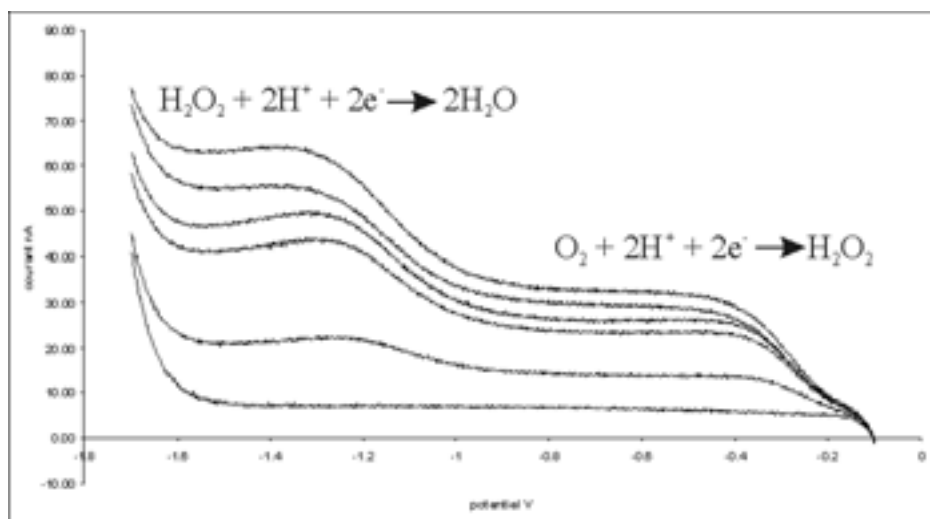


Figure III-6 : Exemple d'un balayage linéaire (lsv) en "marches d'escalier". Ces courbes sont caractéristiques d'un profil de consommation d'oxygène.

Avant toute utilisation, les électrodes doivent être étalonnées soigneusement. Nous le faisons pour un seul élément, le manganèse, le même rapport liant tous les autres éléments. Nous utilisons alors une solution connue de chlorure de manganèse. Les trois électrodes sont plongées dans une cellule en verre sous atmosphère dépourvue d'oxygène (flux continu de N₂). L'étalonnage est effectué dans une solution progressivement enrichie en MnCl₂. L'ion Mn²⁺ est dosé. Nous obtenons ainsi une gamme d'étalonnage avec un coefficient de pente nA/μM pour le Mn²⁺ (Figure III-7). Les autres coefficients nA/μM sont déterminés à partir de celui-ci.

Pour l'oxygène, nous utilisons directement le dosage de Winkler effectué dans les eaux de fond pour calibrer nos mesures qui correspond au 100% de saturation d'oxygène.

Tableau III-4 : Conditions de mesure des élément dissous par voltammétrie. L'ion chlorure et l'ion sodium correspondent aux bornes potentiométriques de cette technique.

Réactions	Potentiel Eh V	Détection limite μM	Balayage	Gamme de balayage	Conditionnement Potentiel V	temps s	Coefficients moyens nA/μM ³
$2Cl^- + 2Hg \rightarrow 2HgCl + 2e^-$	-0,1						
$I^- + Hg \rightarrow 1/2Hg_2I_2 + e^-$	-0,3	<0,2	SWV ²	-0,1V à -1,7V	-0,1	20	3,21
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	-0,3	3	LSV ¹	-0,1V à -1,7V	aucun		
$HS^- + Hg \rightarrow HgS + H^+ + 2e^-$	-0,63	<0,2	SWV ²	-0,1V à -1,7V	-0,9	30	2,2
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	-1,3	3	LSV ¹	-0,1V à -1,7V	aucun		
$Fe^{2+} + Hg + 2e^- \rightarrow Fe(Hg)$	-1,43	15	SWV ²	-0,1V à -1,7V	-0,1	20	0,025
$Mn^{2+} + Hg + 2e^- \rightarrow Mn(Hg)$	-1,56	5	SWV ²	-0,1V à -1,7V	-0,1	20	0,070
$Na^+ + Hg + e^- \rightarrow Na(Hg)$	-1,8						

¹ LSV : Linear Sweep Voltammetry

² SWV: Square Wave Voltammetry

³ Ces coefficients de pente sont repris de Brendel (1995). Ils sont continuellement réévalués pour chaque électrode.

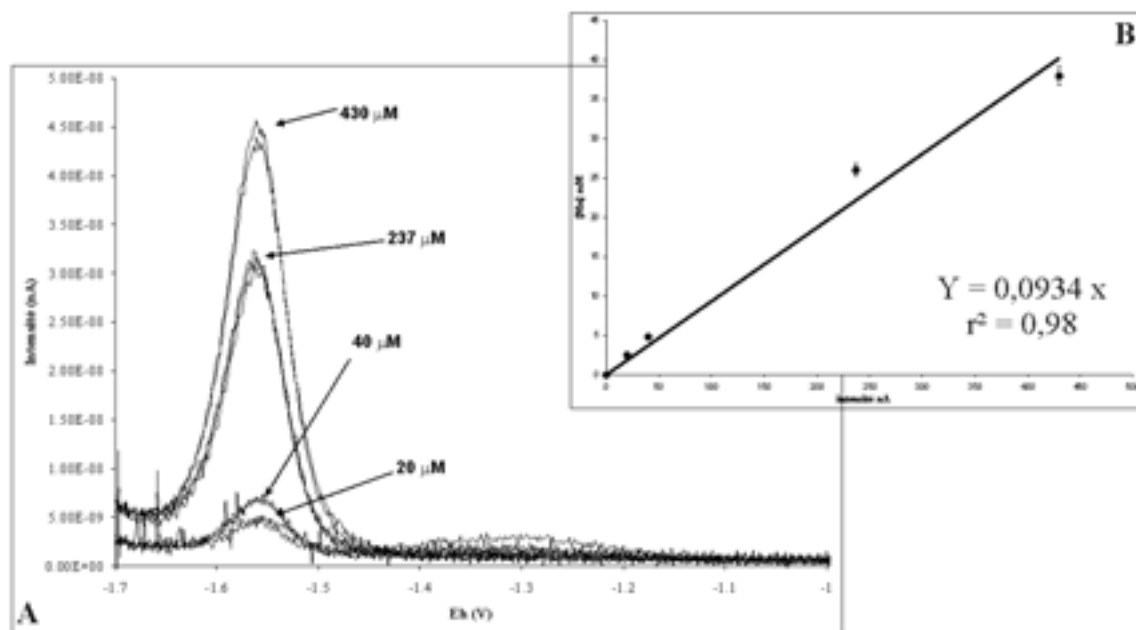


Figure III-7:A. Exemple de scans d'étalonnage du Mn^{2+} d'une électrode voltammétrique; B. droite d'étalonnage $[Mn^{2+}] = f(\text{intensité})$, la pente de cette droite va nous permettre de calculer les signaux en terme de concentrations : Mn^{2+} (0,0934), Fe^{2+} (0,0333)...

Les caractéristiques décrites ici correspondent à des généralités. A chaque mesure, nous devons nous adapter à **l'électrode** - elles ne sont jamais identiques et nécessitent toutes un étalonnage particulier -, au **milieu** - force ionique, salinité, température... - et aux **conditions de mesure** - terrains, bateau ou laboratoire.

Des études en laboratoire ont montré que ces électrodes pouvaient aussi mettre en évidence des espèces plus particulières telles que les colloïdes de fer organique (Taillefert et al., 2002), des FeS (Theberge and Luther, 1997) ou des formes de S^{2-} (Luther et al., 2001). Malgré les énormes progrès de ces dernières années, il reste encore de nombreuses incertitudes sur la significations des signaux enregistrés par les microélectrodes voltammétriques notamment lors de leur utilisation en milieu naturel où les espèces dissoutes se chevauchent et ne sont pas encore bien identifiées et où la bioturbation et les terriers induisent des perturbations locales (microenvironnements).

2.3. Les composés de la fraction solide

La fraction particulière réactive aux perturbations biogéochimiques et minéralogiques induites par la diagenèse précoce, ne représente en général qu'un faible pourcentage du sédiment total. J'ai donc appliqué des techniques d'**extractions sélectives** afin de déterminer les composés solides réactifs de la fraction totale. Les formes du carbone (organique et inorganique), le soufre total, les composés du fer (oxydes réactifs, oxydes totaux, sulfures de Fe, Fe total) et du manganèse (oxydes réactifs de Mn(III) et Mn(IV), carbonate de Mn, Mn total) ont été dosés. Le phosphore solide adsorbé sur ces différentes phases a aussi été analysé sur certains échantillons. Je ne me suis pas intéressée au PO_4 pendant mon étude. Aucun résultat ne sera donc présenté sur ce composé dans ce manuscrit. Les composés de la fraction solide ont un rôle prépondérant dans les processus diagénétiques. Nous avons aussi regardé la distribution de certains métaux en trace (U, Mo, Cd, terres rares et As) dans les différentes fractions d'extraction (Figure III-9).

Nos résultats ont toujours été corrigés de la présence de sels de sulfate. Ces sels précipitent lorsque les eaux interstitielles s'évaporent pendant le séchage ou la lyophilisation des échantillons et contribuent donc à augmenter artificiellement la masse de nos poudres.

2.3.1. Dosage des formes du carbone et du soufre total

Le carbone et le soufre totaux sont mesurés directement et simultanément sur la poudre lyophilisée du sédiment avec un **analyseur C/S** de type LECO C-S 125 (*Figure III-3*). Le dosage au LECO est basé sur l'absorbance dans le spectre infra-rouge du CO₂ et du SO₂ formés par combustion de l'échantillon. La source IR est constituée d'un filament en nichrome porté à une température approximative de 850°C. Le CO₂ et le SO₂ absorbent à des longueurs d'onde bien déterminées (4,3 et 7,4 μm respectivement). Des filtres placés sur les détecteurs sélectionnent alors ces longueurs d'onde. L'énergie IR est absorbée lorsque le gaz passe dans la cuve de mesure. La différence d'absorption est alors proportionnelle à la teneur en gaz.

Le carbone organique total peut aussi être mesuré à l'analyseur C/S après une attaque du sédiment par une solution HCl 2N. Le carbone inorganique représente alors la différence entre le carbone total et le carbone organique. Le carbone inorganique peut néanmoins être dosé directement par **calcimétrie** (ces mesures ont été effectuées avec l'aide de D. Poirier, à l'Université Bordeaux I). Les deux méthodes ont été comparées sur plusieurs échantillons et donnent les mêmes résultats. Les valeurs de CaCO₃ sont calculées à partir des données de carbone inorganique à un facteur près (8,33).

L'erreur moyenne sur ces dosages C/S est estimée à ± 3 μmol/g.

2.3.2. Extraction totale des composés solides

La concentration en roche totale des composés solides est déterminée après une **attaque totale tri-acide** adaptée de Loring et Rantala (1992). Cette attaque se fait à chaud (~ 100 – 120°) sur la fraction solide lyophilisée, et s'effectue en trois étapes :

1. **Digestion acide.** Cette étape consiste à dissoudre à chaud tous les éléments contenus dans la fraction solide sous l'action d'un mélange tri-acide : HNO₃ à 70%, HCl à 30% et HF (Backer ULTREX II Ultrapure Reagent). L'action de chaque acide est détaillée dans le *Tableau III-5*. Cette manipulation est effectuée en salle blanche pour minimiser les risques de contamination par d'autres métaux. La prise d'essai de sédiment est de 30 mg (entre 28 et 32 mg pesé exactement) et placée dans une bombe en Téflon à fond rond de 15 ml (flacon de type Savillex®). L'attaque est ensuite faite à chaud : les Savillex®, hermétiquement fermés par leur couvercle, sont placés sur une plaque chauffante à 110°C durant 2 heures.

Tableau III-5 : Actions des différents acides utilisés pour mobiliser tous les composés solides contenus dans 30 mg de poudre lyophilisée pesée exactement.

acide	volume μl	action
HCL 30%	750	- dissoudre les carbonates
HNO ₃ 70%	250	- oxyder la matière organique - dissoudre les sulfures
HF	2000	- attaquer les silicates

2. **Remise à sec.** Après refroidissement complet hors des plaques chauffantes (pendant une quinzaine de minutes), les gouttelettes de condensation présentes sur les couvercles sont reprises à l'aide d'un rinçage à l'eau α -Q®. Le contenu des Savilex® est alors placé à évaporer sur une plaque chauffante à 100°C, pendant environ 12 heures, jusqu'à évaporation complète de l'échantillon.
3. **Reprise.** Cette étape est la plus importante car elle permet de récupérer les métaux collés aux parois du Savilex®. Cette phase est assurée par un mélange de 250 μ l de HNO₃ à 70% et 5 ml d'eau α -Q®. Pour favoriser la dissolution des résidus d'attaque, les bombes sont légèrement chauffées. Seuls 3,5 ml de surnageant sont récupérés et additionnés à 6,5 ml d'eau α -Q® afin d'obtenir une solution finale d'analyse de HNO₃ 1% et un rapport à la roche de l'ordre du 500^{ème}.

Le manganèse, le fer, le molybdène, l'uranium, le cadmium, les terres rares et l'arsenic totaux ont été dosés dans ces solutions d'attaque : Mn et Fe par absorption atomique à flamme ; Mo, U, Cd et T.R. par ICP-MS ; As par HG-FIAS. Les différentes techniques, détaillées dans le paragraphe précédent sont répertoriées dans le *Tableau III-6*.

Pour rendre compte de la justesse et de la répétitivité de nos attaques tri-acide, des échantillons de **roches standards certifiés** et des **blancs** d'attaque ont aussi été digérés et mesurés :

- Les blancs correspondent à des Savilex® sans poudre. Ils subissent le même traitement que les échantillons et ils nous renseignent sur la propreté de la vaisselle utilisée.
- Les standards subissent la même attaque tri-acide, dans les mêmes conditions que les échantillons et ils nous permettent d'évaluer la précision de nos mesures. Nous utilisons pour cela trois standards :
 - MESS-2 : Marine Sediment Reference Materials for traces elements and other constituant de l'Institute for National Measurement Standards.
 - SL-1 : Reference Material for Lake Sediment de l' International Atomic Energy Agency.
 - NIST 1646 : Estuarine Sediment du National Institute of Standards & Technology of Marine Sciences.

Les précisions moyennes obtenues lors des différentes analyses sont toutes exprimées dans le *Tableau III-6*. Pour les terres rares cependant, nous n'avons pas trouvé de sédiment standard certifié regroupant suffisamment de lanthanides. Nous avons donc évalué la répétitivité de nos mesures en dosant 15 fois le même échantillon.

2.3.3. Extractions sélectives des composés réactifs

Dans notre étude, les techniques d'extraction sélectives ont été appliquées pour étudier les oxydes de fer et de manganèse ainsi que les composés associés à ces phases comme les métaux en trace. Nous avons en particulier souhaité séparer les oxydes de fer les plus réactifs (ceux qui thermodynamiquement ont le pouvoir oxydant le plus fort) des autres oxydants de type goëthite, hématite ou magnétite, qui sont peu réactifs et, en général, d'origine détritique (Canfield, 1989). Pour le manganèse, nous voulions extraire les oxy-hydroxydes de Mn III et IV qui ont un rôle prépondérant dans les processus de diagenèse précoce, des carbonates de Mn. Dans ce but, deux types d'extraction ont été appliqués : la première par une solution réductrice d'acide ascorbique, la deuxième par une solution abrasive d'acide chlorhydrique.

- **Extraction des oxy-hydroxydes de Mn et des oxydes réactifs de Fe par une solution d'ascorbate**

La solution d'ascorbate est préparée en mélangeant 50 g de bicarbonate de sodium et 50 g de citrate de sodium dans 1 l d'eau α -Q®. Le premier sert de tampon en maintenant le pH à 8 et le second permet la complexation des métaux en solution. On bulle la solution avec du N₂ afin de retirer l'oxygène dissous puis on ajoute lentement 20 g d'acide ascorbique qui est le réducteur des oxydes.

La prise d'essai de 250 mg de poudre lyophilisée (pesée exactement) est placée dans un tube. On ajoute 12,5 ml de la solution d'attaque et on ferme hermétiquement. Le tube est ensuite remué pendant 24 h. 1 ml de la solution d'attaque est ensuite récupéré après centrifugation et dilué 10 fois dans une solution acide (HCl 0,2 N) afin que les métaux ne reprécipitent pas. Les dosages se font alors sur des solutions légèrement acidifiées avec un rapport eau/roche de 500.

Le manganèse et le fer extraits par ascorbate (Mn_{asc} , Fe_{asc}) sont directement déterminés sur ces solutions d'attaque par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (*Tableau III-6, page 64*). Pour déterminer l'arsenic extrait par ascorbate nous effectuons les étapes décrites dans le §2.2.1.4 (pré-réduction de l'arsenate en arsenite, réduction de l'arsenite en arsine puis atomisation) et dosons As_{asc} par HG-FIAS. Pour les dosages ICP-MS (U_{asc} , Mo_{asc} , Cd_{asc} et $T.R._{asc}$), la matrice HCl ne convient pas : Cl^- diminuant le taux d'ionisation. Nous devons ramener à sec les échantillons et reprendre dans une solution de HNO_3 1%. 10 ml de solutions ascorbate sont mis à évaporer dans une bombe en Teflon placée sur une plaque chauffante ($\sim 110^\circ C$). Après évaporation complète (environ 12 h), nous effectuons une reprise classique, identique à celle décrite précédemment (§ 2.3.2, page 61). Nous obtenons ainsi une solution finale d'analyse de HNO_3 1% et un rapport à la roche de l'ordre du $750^{ème}$.

La méthode ascorbate est reconnue pour être une attaque par réduction des oxydes de fer les plus réactifs, c'est-à-dire les moins cristallisés (Kostka and Luther, 1994). Récemment Anschutz et al. (in press) (*Figure III-8*) ont montré par des tests cinétiques que 24 h était un temps optimal pour extraire le Mn et le Fe des oxydes réactifs. L'étude de l'état d'oxydation des oxydes de Mn avant et après des attaques de 24 h à l'ascorbate a prouvé que les phases extraites correspondaient bien à des oxydes de Mn(III, IV). Cette solution d'ascorbate est donc une méthode simple et efficace pour extraire sélectivement les oxydes réactifs et les éléments qui leur sont associés.

- **Extraction des carbonates de Mn et des oxydes de Fe par une solution d'acide chlorhydrique**

Cette seconde attaque, plus agressive, est réalisée avec une solution d'acide chlorhydrique 1N qui permet la dissolution acide des métaux. Comme pour l'attaque ascorbate, la prise d'essai est de 250 mg de poudre lyophilisée pesée exactement. On ajoute 12,5 ml de la solution d'attaque et on ferme hermétiquement. Le tube est remué pendant 24 h. 1 ml de la solution d'attaque est ensuite récupéré après centrifugation et dilué 10 fois dans une solution acide (HCl 0,2 N) afin que les métaux ne reprécipitent pas. Les dosages se font alors sur des solutions avec un rapport eau/roche de 500.

Le dosage du manganèse, du fer, de l'arsenic, des T.R., du molybdène, de l'uranium et du cadmium extraits par HCl (Mn_{HCl} , Fe_{HCl} , As_{HCl} , $T.R._{HCl}$, Mo_{HCl} , U_{HCl} et Cd_{HCl}) nécessite les mêmes attentions que celui des attaques ascorbate.

Anschutz et al. (in press) (*Figure III-8*) ont testé l'attaque de sédiment naturel par cette solution d'HCl 1N. Leurs résultats montrent que cette solution extrait le Mn des oxydes et des carbonates en 24 h. Les carbonates, en général associés aux formes réduites du Mn particulaire (Mucci, 1988), sont dissous dans cette solution et libèrent le manganèse. Pour le fer, néanmoins, cette attaque n'est pas sélective et extrait un mélange d'AVS, de carbonate, d'oxy-hydroxyde de Fe amorphe, de monosulfures de Fe, et aussi des éléments des minéraux argileux (Kostka and Luther, 1994; Hyacinthe et al., 2001; Keon et al., 2001).

Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments

Pierre Anschutz^{*}, Karine Dedieu¹, Franck Desmazes, Gwénaëlle Chaillou
Université Bordeaux 1 ; Département de Géologie et Océanographie ; UMR-CNRS 5805 ;
33405 TALENCE ; France

Abstract

Particulate manganese oxides play an important role in benthic biogeochemistry of modern marine sediments. Thermodynamics calculations tell us that the reactivity of the different Mn(II, IV) phases differs. However, the different Mn oxides are generally not distinguished in studies of early diagenesis. We describe here a method adapted for marine sediments, which allowed us to extract selectively the Mn-oxides and to determine the mean oxidation state of the particulate Mn. Mn-oxides are known to be enriched in the oxic layer of marine sediments. We have observed on a continental slope sediment, which has not been bioturbated, that the oxidation state of particulate Mn changed with depth, within the oxic layer. Mn(III) oxihydroxides dominated at the sediment-water interface, and at the bottom of the 8 cm thick oxic layer. Mn(IV) oxides were more abundant in the middle part of this layer. Mn(III) phases were interpreted as the result of recent Mn²⁺ oxidation. Mn-oxides of the bottom of the enriched layer are young, because it is the location of redox cycle of Mn at the oxic-anoxic interface. Mn-oxides that are deposited at the sediment surface are also young. They probably reflect redox cycles of Mn that occur before settling. Such redox cycles occur in estuaries. Mn(IV) oxides result from the aging of Mn(III) oxihydroxides during burial of sediment. We have tested the reactivity in vitro of different types of Mn oxides with ammonia in anoxic environment. We observed the formation of nitrate with low concentrations in units that contained Mn(III) oxihydroxides after 13 days of experiment. We did not observe this reaction with Mn(IV) oxides. Therefore, Mn(III) oxihydroxides may play a major role in the oxidation of ammonia to nitrate in marine sediments.

Keywords : Manganese oxides, Manganese oxihydroxides, early diagenesis, marine sediment, nitrification

Figure III-8 : Résumé de l'article intitulé Spéciation, état d'oxydation et réactivité du manganèse particulaire dans les sédiments marins, actuellement sous presse dans Chemical Geology (soumis en Mars 2003).

Tableau III-6: Récapitulatif des techniques utilisées pour le dosage des métaux. La précision sur les mesures a été mesurée à l'aide des sédiments standard certifiés (MESS-2, SL-1, NIST 1646) excepté pour les terres rares.

Eléments	Techniques	Formes	Caractéristiques de la mesure	Détection limite	précision
Mn	Absorption Atomique Flamme Air/acétylène	dissous particulaire	lampe creuse Mn $\lambda = 279,8$	0.125 mg/l	$\pm 3\%$
Fe	Absorption Atomique Flamme Air/acétylène	particulaire	lampe creuse Fe $\lambda = 248,3$	0.250 mg/l	$\pm 7\%$
As	absorption atomique après décomposition de l'hydrure	dissous particulaire	lampe creuse As $\lambda = 193,7$	0.2 mg/l	$\pm 13\%$
Mo	spectromètre de masse à plasma couplé	dissous particulaire	Masses recensées Mo 95 Mo 97 Mo 98	0,001 $\mu\text{g/l}$	$\pm 4\%$ $\pm 14\%$
U	spectromètre de masse à plasma couplé	dissous particulaire	Masses recensées U 238	< 0,001 $\mu\text{g/l}$	$\pm 2\%$ $\pm 7\%$
Cd	spectromètre de masse à plasma couplé	Dissous particulaire	Masses recensées Cd 112 Cd 113 Cd 114	0,001 $\mu\text{g/l}$	$\pm 8\%$ $\pm 8\%$
T.R.	spectromètre de masse à plasma couplé	particulaire	Masses recensées La 139 Ce 140 Pr 141 Nd 146 Sm 147 Eu 153 Gd 157 Tb 159 Dy 163 Ho 165 Er 166 Tm 169 Yb 174 Lu 175	0.005 $\mu\text{g/l}$ 0.008 $\mu\text{g/l}$ 0.002 $\mu\text{g/l}$ 0.007 $\mu\text{g/l}$ 0.002 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$ 0.004 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$ 0.002 $\mu\text{g/l}$ 0.0003 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$ 0.001 $\mu\text{g/l}$	$\pm 1.3\%$ $\pm 0.78\%$ $\pm 1.21\%$ $\pm 1.42\%$ $\pm 1.94\%$ $\pm 1.19\%$ $\pm 0.97\%$ $\pm 1.86\%$ $\pm 1.51\%$ $\pm 1.22\%$ $\pm 1.58\%$ $\pm 1.44\%$ $\pm 1.84\%$ $\pm 2.28\%$

3. Bilan et tableau récapitulatif des actes analytiques

Au total, 71 colonnes sédimentaires ont été analysées au cours des deux programmes de recherche OXYBENT et SEDICAN. Une vingtaine d'échantillons en moyenne sont prélevés et conditionnés sur chacune de ces carottes. Nous avons effectué systématiquement 7 types d'analyses sur ces derniers - NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{2-} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn_{asc} , Fe_{asc} -, ce qui représente environ 10.000 actes analytiques. La *Figure III-9* récapitule les différents éléments dosés pour chacune des carottes prélevées. Des doublons de carottes ont parfois aussi été analysés, mais certaines analyses sont encore en cours d'acquisition aujourd'hui (phase particulière des sites Oxybent, état d'oxydation du Mn, phase du P...).

Depuis mon stage de maîtrise en 1999, j'ai activement participé aux missions et à l'analyse des échantillons. Il nous est malheureusement impossible d'exposer dans ce manuscrit tous les résultats acquis. Nous nous focaliserons donc sur l'étude des sédiments des sites Oxybent D, B, A et I (et plus particulièrement sur ceux collectés lors de la mission de juin 1999), et sur les sites Sedican K, R, E et III.

Figure III-9 (pages suivantes) : Récapitulatif des actes analytiques effectués sur les sédiments des sites Oxybent et Sédican

**Chapitre IV : Les processus diagénétiques dans les
sédiments modernes du Golfe de Gascogne**

Un des objectifs principaux du programme OXYBENT était d'explorer des sites contrastés en terme de taux de sédimentation et de flux de matière organique, et d'étudier les variations temporelles des cortèges de réactions d'oxydo-réduction dans les sédiments. Un examen particulièrement détaillé des sédiments de six stations, échantillonnées au cours de la mission Oxybent 7 (janvier 1999), a déjà fait l'objet d'une publication (Hyacinthe, 1999; Hyacinthe et al., 2001). Je me suis basée sur cette étude pour continuer le travail sur d'autres missions et particulièrement sur les sites collectés en juin 1999 (Oxybent 9 ; c.f. *Figure VI-3, page 216*).

Afin d'éviter les redondances d'informations et de figures entre mon manuscrit et les publications, j'essai dans ce chapitre de présenter un maximum de résultats non publiés. Dans un premier temps, je m'intéresse aux données de carbone organique et de radionucléides acquises entre 1997 et 2001 et je les compare à d'autres résultats trouvés dans la bibliographie. Je fais ensuite une étude globale des processus diagénétiques et de la dynamique des espèces rédox enregistrées dans les sédiments modernes et j'explique pourquoi dans ces sédiments de marge, soumis à des variations d'apport, je n'observe pas de changement saisonnier.

1. La sédimentation de matière organique sur la pente continentale

1.1. Les teneurs de surface

Nous considérons toutes les teneurs obtenues qu'elle que soit la saison. La distribution du carbone organique (donné en % de poids sec) dans les sédiments superficiels (0-0,5 cm) est reportée dans la *Figure IV-1* en fonction d'un transect bathymétrique de 150 à 2800 m de profondeur. Les teneurs comprises entre 0,7 et 2,6 % sont caractéristiques de sédiments de marge continentale (Broecker and Peng, 1982). Si nous nous focalisons sur les sites extérieurs aux canyons, et particulièrement extérieurs au canyon de Capbreton, nous observons une diminution des concentrations avec la hauteur d'eau. La station D, située à 150 m de profondeur, au droit de l'embouchure de l'Adour montre des concentrations fortes et variables ($2,15\% \pm 0,12$). Ces teneurs diminuent avec l'éloignement des sources continentales : dans le site F, localisé en milieu de pente (1250 m) la teneur est minimale. Par contre, dans le site I, situé dans la partie basse du canyon de Cap Ferret (à 2800 m) les concentrations sont plus fortes et plus homogènes qu'en milieu de pente ($1,3\% \pm 0,13$). Les données acquises dans le canyon de Capbreton (*Figure IV-1*) montrent un comportement similaire : les sédiments de surface prélevés dans l'axe du canyon (site K, 750 m) sont d'ailleurs très fortement enrichis en Corg (2,06 %).

Deux hypothèses sont envisageables : soit le flux de matière organique exportée est plus important au niveau des canyons, soit les différences observées sont imputables à la dilution par un autre composant. Les teneurs en CaCO_3 varient en sens opposé au Corg (*Figure IV-1*) : plus il y a de Corg, et moins il y a de CaCO_3 . Cette observation est en faveur de l'hypothèse de dilution par les carbonates. Si la dilution est parfaite, le rapport Corg/ CaCO_3 devrait être invariant. Or, le profil suit celui du Corg : les variations du Corg sont donc plus importantes que les variations du CaCO_3 et la dilution par les carbonates ne semble pas jouer un rôle majeur dans les différences de teneurs en carbone organique. Mais ces enrichissements peuvent aussi être imputables à la dilution par le détritisme terrigène : les sites du canyon reçoivent en effet une plus grande quantité de matière terrigène puisqu'ils correspondent à des zones de transfert intense du plateau vers le large. Le contenu organique de ces sites est donc plus dilué que celui des sites hors canyon. Par conséquent, les fortes concentrations de Corg observées ne sont pas expliquées par les phénomènes de dilution par la fraction carbonatée ou terrigène.

Les canyons correspondraient à des zones d'export de matière organique. Or les travaux de Léauté (2002, *Figure IV-2*) et les données satellitaires relatives aux teneurs en chlorophylle, et donc à la production phytoplanctonique, n'indiquent pas que cette zone soit plus productive que le plateau attendant. La matière organique serait exportée latéralement du plateau vers la pente du canyon comme l'a déjà observé Hessneur et al. (1999) dans le canyon du Cap Ferret et Xu et al. (2002) dans celui de Monterey (Californie). Cette hypothèse semble être confirmée par le profil de transmission obtenu lors de la campagne Protago 1 (Février 2002) dans la colonne d'eau au dessus du site Oxybent K (750 m, *Figure IV-2*) : vers 150 m de profondeur, nous observons un pic de turbidité, puis une épaisse couche néphéloïde dans le fond. Ces maxima de turbidité sont associés à des teneurs minimales en carbone organique : les sédiments remis en suspension - en haut de pente ou en tête de canyon - et advectés ont déjà subi les processus de dégradation de la matière organique. Cette matière doit être plus réfractaire car plus dégradée. Dans le canyon de Capbreton, les phénomènes de déstabilisation sédimentaire ne sont pas rares et ont récemment été observés (Mulder et al., 2001); de plus, de part sa morphologie en V (Cirac et al., 2001), les particules se trouvent concentrées dans l'axe du canyon.

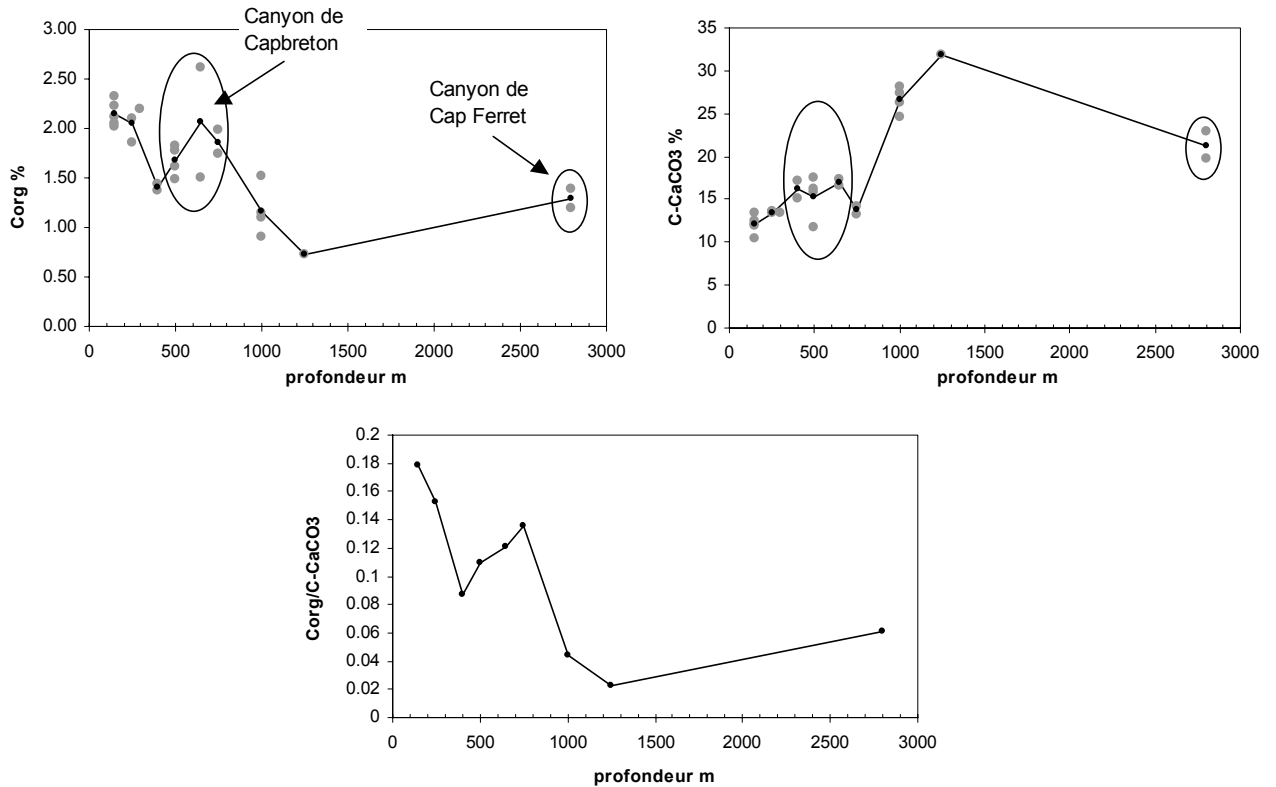


Figure IV-1 : Teneurs en C_{org} et $CaCO_3$ (en % de poids sec), et rapport $C_{org}/CaCO_3$ correspondant, mesurées dans le premier échantillon (0-0,5 cm) sous l'interface des sites Oxybent ; les sites sont disposés selon un transect bathymétrique (entre 150 et 2800 m). Les sites encerclés (400, 650, 750 m de profondeur) correspondent à des stations situées dans le canyon de Capbreton ; le site le plus profond (à 2800 m) se situe dans la partie basse du canyon de Cap Ferret.

Bien que les matières en suspension (MES) et les sédiments enregistrent des événements à des échelles de temps différentes, nous pouvons comparer les teneurs en Corg des MES et des sédiments de surface. On constate :

1. sur le plateau (146 m) les teneurs dans les eaux de fond sont largement supérieures à celles mesurées dans les sédiments de surface du site D (Figure IV-1) : la matière organique fortement labile dans cette zone doit être rapidement minéralisée dans la couche benthique limite.
2. en haut de pente (396 – 990 m) le contenu en Corg des MES augmentent dans les eaux de fond et on observe des teneurs similaires à celles des sédiments de surface (stations Oxybent B et A respectivement) : les sédiments sont remis en suspension au niveau de la rupture de pente et transportés vers le glacis.
3. dans le canyon, les processus sont plus complexes puisque des courants gravitaires peuvent prendre naissance - suite à des déstabilisations sédimentaires - et engendrer des dépôts turbiditiques d'une vingtaine de centimètres (Mulder et al., 2001). Ces apports sporadiques, enregistrés dans les sédiments, sont observables dans la colonne d'eau seulement au moment des événements.

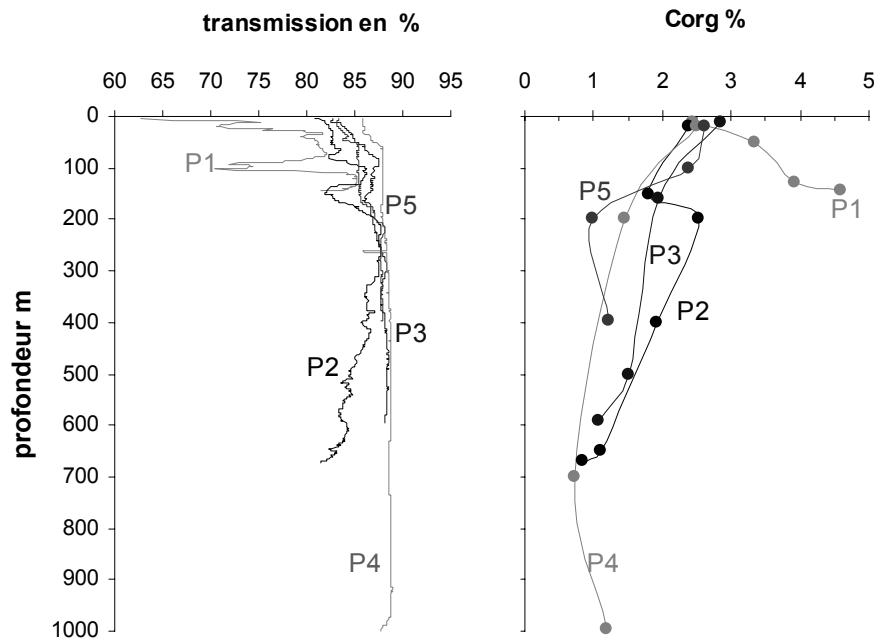


Figure IV-2 : Profils de transmission et distribution du Corg (% poids sec de MES) dans les 5 stations échantillonnées lors de la campagne Protago 1 de février 2002 (modifié de Léauté, 2002). La station P2 se trouve dans le canyon de Capbreton et les autres stations sont localisés sur la marge Aquitaine (c.f. Figure II-5).

Nous observons une distribution de carbone organique classique pour une marge continentale avec des teneurs de surface relativement plus élevées qu'en domaine profond (valeur moyenne de 0,5% selon Premuzic et al., 1982) et qui diminuent en relation avec l'éloignement des sources de production (les teneurs les plus faibles se retrouvent au niveau des sites les plus profonds). Dans la colonne d'eau les processus de minéralisation des particules organiques au cours de leur chute sont actifs (Broecker and Peng, 1982; Anderson et al., 1994; Heussner et al., 1999; Léauté, 2002).

L'étude combinée de la distribution des MES, de leurs contenus en Corg et des sédiments de surface souligne l'existence de deux sources de matière organique : une source advectée depuis la rupture de pente, plutôt réfractaire, et une source plus directe (issue de la production de surface), plus "fraîche" donc plus facilement métabolisable par les organismes benthiques.

Les caractéristiques morphologiques et hydrologiques de la marge continentale aquitaine nous permet donc d'avoir des sites d'étude contrastés en terme de flux de matière organique exportée.

1.2. La distribution verticale

Les résultats obtenus dans les sédiments collectés dans le canyon de Capbreton ne seront pas discutés dans ce chapitre (c.f. *Chapitre V*), exceptés ceux acquis dans le site Oxybent E en janvier 1999 (Oxybent 7). En effet, localisée sur une terrasse adjacente à l'axe du canyon, la station semble peu soumise aux brusques apports gravitaires (nous reviendrons plus tard sur cette hypothèse).

Globalement, les sédiments s'appauvrissent en carbone organique avec la profondeur (*Figure IV-3*). Les teneurs passent de 1,8 à 0,8%, de 1,5 à 0,6% et de 1,4 à 1,0% dans les sites B, A et I respectivement. Dans chacun de ces sites, la diminution est très importante dans les 2 premiers centimètres sous l'interface eau/sédiment où ~20% (entre 18 et 27% selon les sites) du Corg disparaît. L'étude de granularité (*Figure IV-3, Annexe I*) menée sur ces sédiments indique que cette diminution

de Corg n'est pas imputable à un changement sédimentaire : la taille moyenne des grains ($\sim 11 \mu\text{m}$) ne varie pas de façon significative le long des carottes (*Figure IV-3*). La qualité de la matière organique explique la distribution verticale : en surface, la matière labile est facilement métabolisable par les organismes ; en profondeur, elle devient réfractaire et est de plus en plus difficilement métabolisable.

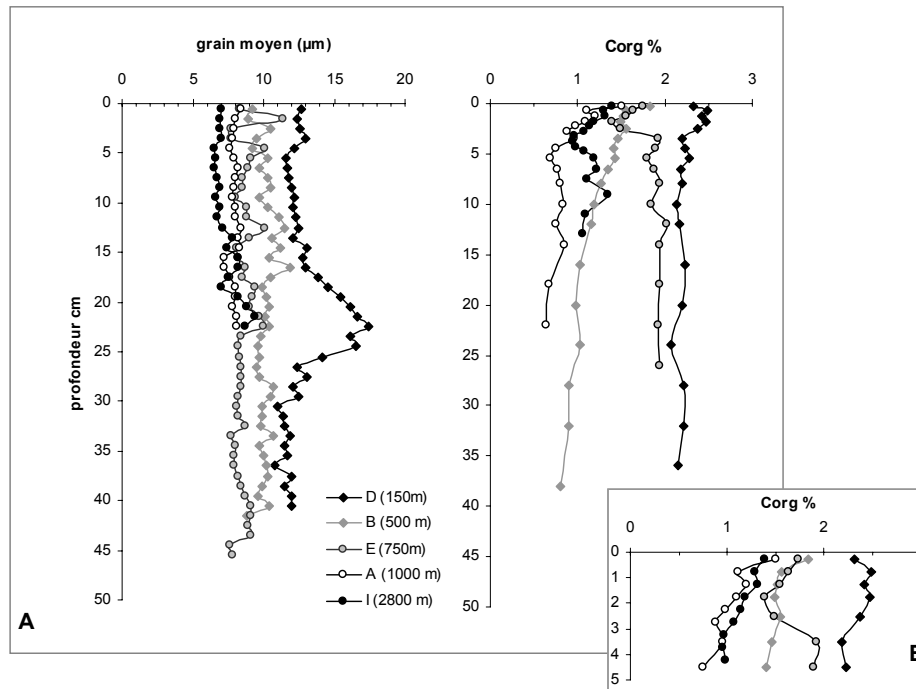


Figure IV-3 : Distribution verticale du grain moyen (en μm) et du carbone organique (en % de poids sec) dans le sédiment du talus continental aquitain (de 150 à 2800 m de profondeur). Les carottes présentées ont été collectées lors de la mission Oxybent 9 (juin 1999) exceptée la E collectée en janvier 1999 (Oxybent 7). Dans l'encadré, zoom des 5 premiers cm de sédiment.

Les sédiments superficiels de la station E montrent la même décroissance superficielle. Cependant, en profondeur les teneurs sont plus fortes et plus homogènes (autour de 1,9%). Bien que située au dessus de l'axe du canyon, on ne peut donc pas exclure des apports sporadiques de sédiments fins (il y a peu de variations granulométriques, *Annexe I*), résidus de bouffées turbides. Malgré ces dépôts gravitaires qui font du site E un site particulier, on constate que le taux de minéralisation du Corg dans les premiers cm de sédiment sous l'interface est similaire à ce que l'on observe dans les sites du talus. Les sédiments superficiels résultent donc d'une sédimentation hémipélagique classique.

Dans le site D, le profil de carbone organique montre de fortes teneurs ($>2\%$), homogènes sur toute la colonne sédimentaire. Dans ce site riche en matière organique, nous avons observé la présence de terriers récents jusqu'à 40 cm de profondeur ! Des traces d'organismes à cette profondeur suggèrent une importante activité biologique. Nous confirmerons ces phénomènes de bioturbation dans le paragraphe suivant, à la vue des profils de plomb 210 en excès. Dans ce site, les sédiments apparaissent fortement mélangés par la macrofaune : ce mélange affecte les particules qui sont transportées par les organismes à travers la colonne sédimentaire. On constate ici que ces processus de mélange biologique ont tendance à homogénéiser les signaux sédimentaires et influencent alors la diagenèse précoce (Aller, 1982). Ce site est donc très intéressant car il va nous permettre de comparer l'enregistrement des processus diagénétiques dans des milieux bioturbés et non bioturbés.

2. Taux de sédimentation et bioturbation

Dans le milieu marin, le dépôt à l'interface eau/sédiment est difficile à quantifier (flux particulaires, intensité de mélange, sédimentation/érosion). Une estimation indirecte consiste à utiliser des radioéléments de périodes et de sources différentes (voir *Chapitre III :2.1.1*). Ces traceurs qui ont un terme source bien contraint, donne facilement accès au paramètre temps grâce à leur décroissance radioactive. Le remaniement des sédiments superficiels par bioturbation affecte généralement le transport du matériel particulaire déposé à l'interface et celui des solutés (Schink and Guinasso, 1977; Aller, 1982). Le brassage des particules entraîne donc le brassage des éléments chimiques qui leur sont associés. Les taux de mélange des particules par l'activité biologique peuvent ainsi être déterminés à partir des profils de traceurs qui parviennent aux sédiments avec les particules, comme les radionucléides (Cochran, 1992). Différents isotopes naturels à courte durée de vie peuvent être utilisés ; j'ai choisi les profils de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ pour estimer la bioturbation à l'échelle du mois (Silverberg et al., 1986; Legeleux et al., 1994), ceux du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ nous serviront à calculer un taux maximum de sédimentation (actuelle) à l'échelle de la décennie (Jouanneau et al., 1989).

Je présente ici les résultats de ^{210}Pb et ^{234}Th en excès acquis dans les sédiments des sites D, B, A et I. L'activité du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ observée est contemporaine aux sédiments collectés ; son dosage s'est effectué rapidement après le prélèvement. Les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ont été acquis lors des missions Oxybent 1 et 7, la mission de juin 1999 a permis de compléter les données (*Figure IV-4*).

Ces résultats sont présentés et interprétés dans la *Note 3* publiée dans *Marine Chemistry* (c.f. *Chapitre VI, page 172*). Je les résume juste ici afin de les utiliser dans un autre contexte que celui exposé dans la publication.

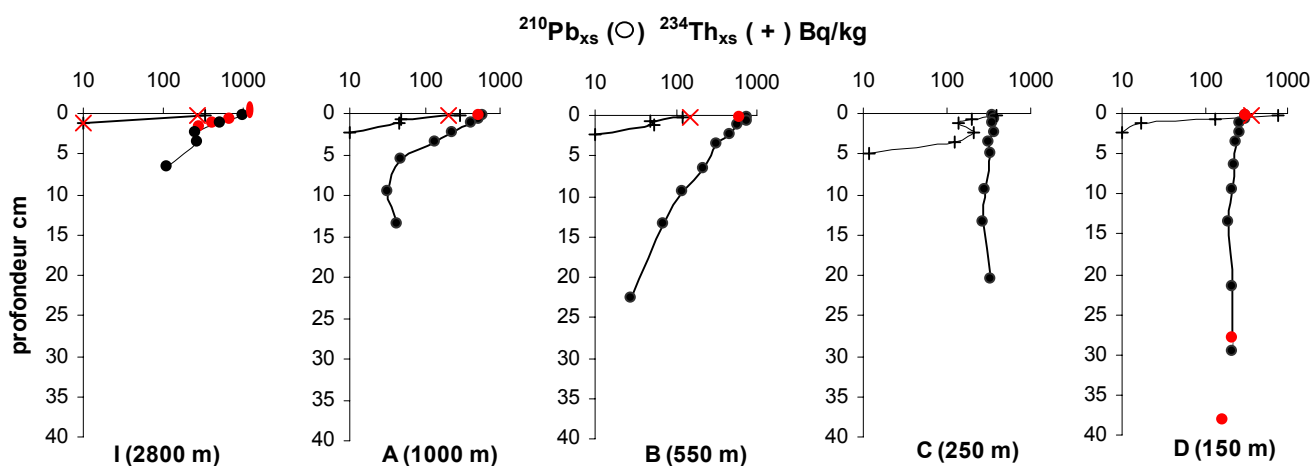


Figure IV-4 : Distribution verticale de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (ronds) et du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ (croix) en Bq/kg. Les résultats sont présentés selon une échelle logarithmique. Les résultats présentés en noir ont été obtenus dans les sédiments collectés en octobre 1997 (Oxybent 1), excepté pour le site C (janvier 1999, Oxybent 7, e.g. Hyacinthe et al., 2001). Les signés rouges représentent ceux acquis en juin 1999.

2.1. A l'interface : sédimentation ou érosion ?

La présence de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans les sédiments superficiels des quatre sites (*Figure IV-4*) indique que nous avons collecté des sédiments frais, en perturbant un minimum l'interface eau/sédiment. Ces sites correspondent à des zones d'accumulation sédimentaire et non d'érosion. Les données RX obtenues sur les carottes prélevées en mai 2000 (Oxybent 10) confirment cette observation (*Annexe I*). Malgré la présence de couches néphéloïdes à la rupture de pente (Heussner et al., 1999; Léauté, 2002), les données superficielles de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ dans les sites B et A suggèrent l'établissement d'une interface non perturbée par des phénomènes de resuspension. Cependant, l'échantillon de surface correspondant au premier $\frac{1}{2}$ centimètre sous l'interface (0-0,5 cm), une reprise des fines superficielles (premier mm de sédiment), relativement mobiles et riches en particules organiques, est envisageable. Dans tous les cas, ces reprises n'affectent pas les sédiments plus "consolidés" car le thorium est aussi largement présent sous l'interface (*Figure IV-4*).

2.2. Evaluation de la bioturbation

Dans les quatre colonnes sédimentaires, les profils de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ montrent une rapide décroissance logarithmique directement sous l'interface (*Figure IV-4*). L'activité du thorium devient nulle à 1 cm de profondeur dans le site I, 2 cm en A et B. Dans la carotte D, on le détecte jusqu'à 4 cm. La $\frac{1}{2}$ vie du thorium 234 étant courte (24,1 jours) en comparaison au taux d'enfouissement lié aux processus de sédimentation, la présence de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ si profondément dans ce site (le plus riche en Corg, *Figure IV-3*) suggère un important mélange biologique dans les premiers cm de sédiment. Gérino et al. (1999) ont d'ailleurs montré au cours de la campagne ECOFER que la macrofaune se concentrait sous l'interface, là où la matière organique est la plus labile. Les mêmes observations sont faites sur la distribution des foraminifères benthiques vivants (Fontanier et al., 2002a, 2002b, in press) : leur abondance totale est largement supérieure en surface, et diminue en profondeur. Cependant, outre ce changement de densité, un changement de type d'espèces s'observe selon les conditions rédox des sédiments (Fontanier et al., 2002a., 2002b, in press). Ces espèces cherchant les meilleures conditions de vie sont capables de migrer et contribuent ainsi au mélange du sédiment plus en profondeur.

Malgré la variabilité des apports à l'interface (variabilité des teneurs de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$, voir *Figure IV-16*), nous pouvons estimer des coefficients moyens de bioturbation à partir des profils de thorium 234 (*Figure IV-4*; Aller and Cochran, 1976; Cochran and Aller, 1979; Aller et al., 1980; Silverberg et al., 1986), si on considère que les processus de mélange sont similaires à des processus de diffusion verticaux, et que les taux de sédimentations sont petits en comparaison au mélange. A partir de la formule de décroissance radioactive décrite dans le chapitre précédent, un coefficient de diffusion biologique ou taux de bioturbation apparent (D) peut être estimé par la formule :

$$D = \lambda / a^2$$

Avec $a = z / \ln (A_0/A_z)$ où z est la profondeur de disparition du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ et λ la constante de décroissance radioactive ($\ln 2/t_{1/2}$) $3,47222 \times 10^{-7}$ s pour ^{234}Th . Les résultats sont donnés dans le *Tableau IV-1*. Ils sont compris entre $4,3 \times 10^{-8}$ et $2,7 \times 10^{-7}$ cm^2/s et sont en accord avec les données bibliographiques des sédiments hémipélagiques (compris globalement entre 0,1 et 30,0 cm^2/an ; Walsh, 1985; Carpenter et al., 1987; Anderson et al., 1988), mais ils sont supérieurs à ceux obtenus à 3000 m dans le nord du Golfe de Gascogne par Mauviel et al. (1982). Dans les milieux oxygénés (les concentrations d' $\text{O}_2 < 15\text{-}20\%$ de saturation sont nuisibles à la bioturbation; Roads and Morse, 1971) où O_2 n'est pas un facteur limitant, le flux de matière organique exportée gouverne l'activité biologique et par conséquent l'épaisseur de la couche de mélange et le taux de bioturbation (*Tableau IV-1*). Ainsi nous observons globalement une diminution du D avec la profondeur d'eau. Dans le site B cependant, le coefficient de mélange est supérieur à celui du site le plus côtier (D). DeMaster et al. (1994)⁵ et Legeleux et al. (1994)⁶ ont déjà remarqué le rôle prépondérant de la qualité du carbone

⁵ Travaux effectués dans les sédiments de la marge NE américaine (Caroline).

⁶ Travaux effectués dans les sédiments de la marge NW africaine

organique sur *D*. Néanmoins, je ne peux pas exclure un problème de sous évaluation du coefficient dans ces sites.

Tableau IV-1 : Estimation du coefficient de bioturbation D ($\text{cm}^2 \text{an}^{-1}$) pour les sites *D*, *C*, *B*, *A* et *I* prélevés en octobre 1997 (OB1), et juin 1999 (OB9). Les teneurs moyennes de Corg de surface (en % de sédiment sec) et la profondeur moyenne de pénétration de l'oxygène dissous (en mm) sont aussi indiquées dans le tableau.

Stations	D ($\text{cm}^2 \text{an}^{-1}$)	Corg (%)	Couche oxique (mm)
D (150 m)	6,9	2,15	5
C (250m)	19,8	2,05	10
B (550m)	8,7	1,68	25
A (1000 m)	4,8	1,16	30
I (2800 m)	1,4	1,3	45

Les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figure IV-4) apparaissent peu affectés par ces processus de bioturbation, exceptés aux sites *D* et *C*. Nous pouvons émettre deux hypothèses pour expliquer cette distribution :

1. Les processus de mélange sont très sporadiques et se limitent aux périodes d'apports brutaux de matière organique exportée aux sédiments. Bien que des apports directs et rapides - sous forme d'agrégats - aient été observés par Beaufort et al. (1999) suite aux périodes de bloom, ceci est peu envisageable.
2. Le modèle utilisé pour estimer les processus de mélange néglige totalement les transports horizontaux qui peuvent s'établir sur de longues distances (Aller, 1982). Ces processus biologiques non locaux, ne peuvent pas être représentés par la diffusion (Boudreau and Imboden, 1987). Or, Gerino et al. (1999) ont montré dans le sommet des sédiments du canyon de Cap Ferret que les structures biologiques sont de larges terriers ($\varnothing = 1$ cm) positionnés parallèlement à l'interface. Les autres terriers, plus petits, sont présents en profondeur et sont principalement orientés verticalement. La bioturbation (verticale et horizontale) homogénéise le sédiment de surface. L'échelle de temps et l'intensité des processus horizontaux ou verticaux conditionneront l'enregistrement par le plomb.

Dans les sites *D* et *C*, l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figure IV-4) est relativement homogène sur toute la colonne sédimentaire (elle décroît de 320 à 162 Bq/kg sur les 40 cm de la carotte *D*). L'image RX du site *D* (Annexe I) montre des sédiments non laminés, une absence de structure d'effondrement et la présence de structures biologiques (terriers et galeries) dans le fond de la colonne. Nous n'avons pas d'image pour le site à 250 m mais je suppose que les phénomènes sont identiques. Ces données suggèrent une très forte activité biologique bien au delà de la zone oxique (limitée aux premiers mm ; Tableau IV-1). Cette hypothèse est soutenue par :

- l'observation, lors de l'échantillonnage de terriers et de polychètes jusqu'à 40 cm de profondeur dans le site *D* (en juin 1999),
- le fort coefficient de bioturbation (certainement sous évalué) dans ce site (Tableau IV-1) et la présence de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ jusqu'à 4 cm de profondeur.

Ce phénomène n'est pas un cas isolé. Des profils similaires ont été observés par Aller et al. (1998) dans les sédiments hémipélagiques du Bassin de Panama (3900 m). Les auteurs les ont interprétés comme étant la combinaison d'une intense bioturbation et d'un fort taux de sédimentation.

2.3. Evaluation d'un taux maximum de sédimentation

Les activités de surface de ^{210}Pb en excès mesurées dans les carottes Oxybent 9 (Figure IV-4) sont proches de celles obtenues lors des missions précédentes : le flux de ^{210}Pb aux sédiments est donc constant.

A partir de l'équation de décroissance radioactive et des gradients de décroissance du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figure IV-4), nous pouvons estimer des taux de sédimentation (mm an^{-1} ou cm ka^{-1}). Quel que soient les mécanismes exacts de bioturbation (verticaux et/ou horizontaux), les taux de sédimentation, estimés à partir d'un modèle de diffusion verticale, ne sont qu'approximatifs (même si le modèle est le mieux adapté : Silverberg et al., 1986; Boudreau and Imboden, 1987). Les valeurs mesurées seront donc des **valeurs maximales**.

Les taux de sédimentation maximum pour les sites Oxybent 9 I, A et B sont 0,033, 0,068 et 0,15 cm an^{-1} respectivement (soit un taux maximum d'accumulation de 17, 36 et 79,5 $\text{mg cm}^{-2} \text{an}^{-1}$). Ces taux sont similaires à ceux calculés en janvier 1999 (e.g. 24, 51, 77 $\text{mg cm}^{-2} \text{an}^{-1}$; Hyacinthe et al., 2001). Nos résultats sont plus faibles que ceux estimés par Radakovitch et Heussner (1999) dans le canyon de Cap Ferret (campagne ECOFER) mais concordent avec les données bibliographiques des sédiments hémipélagiques (0,005 et 0,5 cm/an ; Walsh, 1985; Carpenter et al., 1987; Anderson et al., 1988).

Dans les sites D et C, les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sont verticaux et ne nous permettent pas de calculer des taux de sédimentation réalistes : avec la légère décroissance nous aboutissons à des taux de l'ordre de 2 cm an^{-1} . Cette valeur est probablement très éloignée du taux réel.

Malgré le manque de donnée sur les flux de matière au dessus de nos sites d'étude, les teneurs de surface en Corg sont positivement corrélées aux taux de sédimentation et d'accumulation. Elles indiquent une diminution du flux de Corg exporté en corrélation avec l'éloignement des côtes et l'augmentation de la profondeur d'eau (et donc des processus de minéralisation). Dans le canyon de Capbreton, les mécanismes d'apport apparaissent plus complexes.

De part sa morphologie et son hydrodynamisme, la marge Aquitaine offre la possibilité d'étudier des sédiments récents contrastés en terme non seulement de taux de sédimentation mais aussi de flux de carbone organique exporté. Dans la suite de ce chapitre, je m'intéresse particulièrement aux sites hors canyon de Capbreton. En effet, les données de carbone organique et de sédimentologie enregistrées dans ce canyon en font une zone particulière où l'étude des mécanismes biogéochimiques à l'état stationnaire est souvent impossible. Ces sites seront traités en détails dans le chapitre V.

3. Les processus diagénétiques

Il existe deux approches fondamentales pour étudier les processus diagénétiques : l'étude de la **fraction solide** (les particules) et celle de la **fraction dissoute** (les eaux interstitielles). C'est la signification temporelle des signaux mesurés qui différencie ces deux approches. La première donne une vision à long terme des événements, la deuxième une photo instantanée. La très forte réactivité de la fraction dissoute confère aux éléments des eaux interstitielles une adaptation rapide aux variations de forçage externe (changements environnementaux). Si l'événement forçant est temporaire, il y a peu de chance de l'observer instantanément dans le particulaire. Par contre, si l'événement persiste, il sera enregistré, voir mémoriser par la fraction solide : c'est l'enregistrement sédimentaire.

L'étude de la dynamique des espèces rédox nécessite l'utilisation de ces deux approches. D'ailleurs, la plupart des phases diagénétiques majeures existent sous les deux formes, selon les conditions d'oxydo-réduction du milieu.

3.1. Comment interpréter un profil de concentration ?

Les processus de diagenèse précoce sont invariablement réfléchis dans les eaux interstitielles des sédiments, que l'on s'intéresse aux processus d'oxydo-réduction microbiologiques ou abiotiques, ou encore aux phénomènes de dissolution/précipitation. La phase aqueuse est le siège de nombreuses

réactions visibles selon l'échelle de temps pris en compte et les concentrations mises en jeu. L'analyse et la quantification de ces processus dans les sédiments récents consistent à mesurer des profils de concentrations dans la fraction dissoute (en fonction de la profondeur).

Globalement 3 processus gèrent la distribution des éléments dissous :

1. la consommation des réactifs par les microorganismes comme accepteurs terminaux d'électrons pour dégrader la matière organique,
2. la libération dans la phase dissoute d'éléments initialement piégés ou adsorbés sur des composés solides (on parlera de remobilisation),
3. le transport diffusif dans les eaux interstitielles et à travers l'interface eau/sédiment.

Les différentes formes de profils observées dans les eaux interstitielles des sédiments marins sont schématisées dans la *Figure IV-5*.

Le comportement des composés solides peut globalement être décrit de la même façon. Un enrichissement (ou excès) de la phase particulaire résulte de processus de précipitation ou d'adsorption ; un appauvrissement, de processus de dissolution ou de désorption. Les composés solides qui montrent ce genre de comportement sont dits réactifs. A l'opposé, certaines phases restent constantes, elles sont non réactives car plus cristallisées : c'est le cas des phases détritiques.

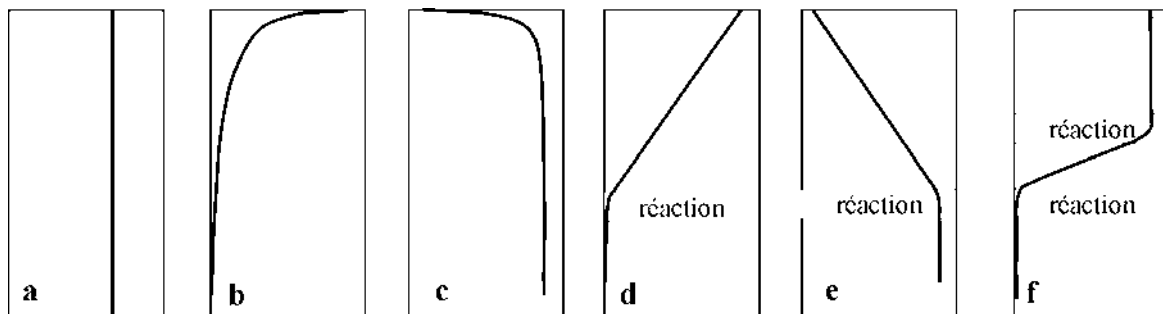


Figure IV-5 : Représentation schématique des différentes formes de profils mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments marins (adapté d'après Schulz, 2000). a) profil de substance non réactive ; b) profil d'élément consommé directement sous l'interface ; c) profil d'élément libéré dans les eaux interstitielles directement sous l'interface ; d) profil d'élément consommé dans une zone réactive particulière ; e) profil d'élément libéré ou remobilisé dans une zone réactive particulière ; f) profil d'élément remobilisé dans une 1^{ère} zone réactive puis consommé dans une 2^{ème} plus profonde.

3.2. La distribution des espèces géochimiques majeures

3.2.1. Les éléments dissous

La *Figure IV-6* résume les profils généralement observés dans les eaux interstitielles des différents sites étudiés. Dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne, la distribution des espèces diagénétiques majeures suit le même schéma général : une rapide disparition des espèces oxydées (oxygène, nitrate) suivie en profondeur par une augmentation des espèces réduites (ammonium, manganèse et fer dissous). Cette distribution suit tout à fait la **séquence réactionnelle d'oxydation bactérienne de la matière organique** dans laquelle l'oxygène est consommé en premier (*Figure I-1*, équation 1, *tableau I-1*, page 16), puis les nitrates (*Figure I-1*, équation 2, *tableau I-1*), les oxydes de manganèse et de fer (remobilisation du Mn et Fe dissous ; *Figure I-1*, équations 3 et 4, *tableau I-1*), puis les sulfates (équation 5, *tableau I-1*) (Froelich et al., 1979 ; Berner, 1980 ; Postma and Jakobsen, 1996). Ce cortège de réactions, associé à la diminution des teneurs en carbone organique, est le témoin de la dégradation de la matière organique exportée vers le plancher océanique.

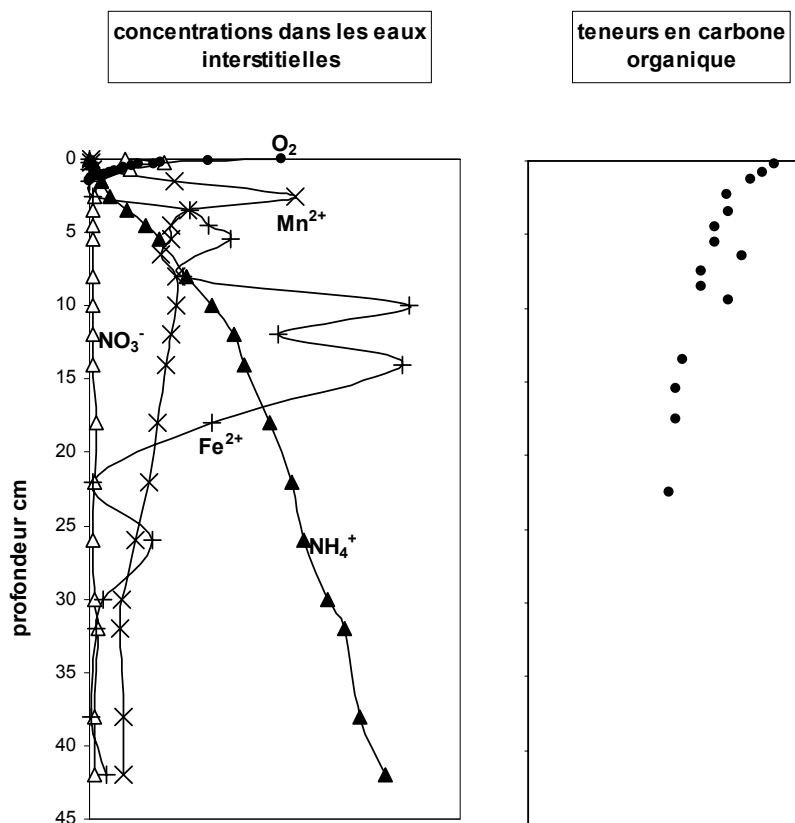


Figure IV-6 : Compilation des distributions verticales des éléments diagénétiques majeurs dissous et du carbone organique dans les sédiments modernes du site B (550 m) collectés en juillet 1998 (Oxybent 4). Les éléments sont regroupés sous 2 groupes d'échelles de concentration : oxygène et ammonium (0-300 $\mu\text{mol/l}$), nitrate, manganèse et fer (0-150 $\mu\text{mol/l}$).

• Oxygène dissous

La zone d'étude correspond à un milieu bien oxygéné : les concentrations d'oxygène dissous des eaux de fond sont globalement comprises entre 150 et 250 $\mu\text{mol/l}$ (Figure IV-7 ; Figure IV-10 ; Figure VI-3). Ces valeurs changent peu au cours de l'année, sauf pour la station I. Les valeurs les plus faibles sont celles des stations situées entre 800 et 1200 m de profondeur, qui sont sous l'influence de la veine d'eau méditerranéenne. L'oxygène diffuse à travers l'interface eau/sédiment puis dans les sédiments consolidés. Dans nos sites, sa profondeur de pénétration est variable et globalement comprise entre 3 et 64 mm (e.g. Anschutz et al., 1998, 1999; Hyacinthe, 1999; Hyacinthe et al., 2001; Chaillou et al., 2002). Sur la marge Aquitaine, O₂ n'est donc pas un facteur limitant pour la respiration benthique : la matière organique est alors la contrainte dominante des processus de diagenèse précoce dans ces sédiments modernes.

Sous l'interface eau/sédiment, les concentrations en O₂ diminuent brusquement. L'oxygène est utilisé par les organismes aérobiques (macro à microorganismes) pour dégrader la matière organique (équation 1, Tableau I-1). Mais il est aussi un oxydant privilégié pour les espèces réduites produites par les processus de respiration anaérobie et qui diffusent de la zone anoxique (NH₄⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, S²⁻ ; Tableau I-2, page 18; Figure IV-6).

L'épaisseur de la zone oxiqne est corrélée positivement aux teneurs de Corg de surface, et plus particulièrement aux flux de matière organique exportée. Plus ce flux est important, plus la

consommation d'O₂ est rapide et plus la zone oxygène est étroite et condensée dans les premiers millimètres de sédiment. D'ailleurs dans le canyon, où les sédiments sont enrichis en Corg comparés aux sites du talus, la profondeur de pénétration de l'oxygène est limitée au premier centimètre (*Figure IV-7, B*).

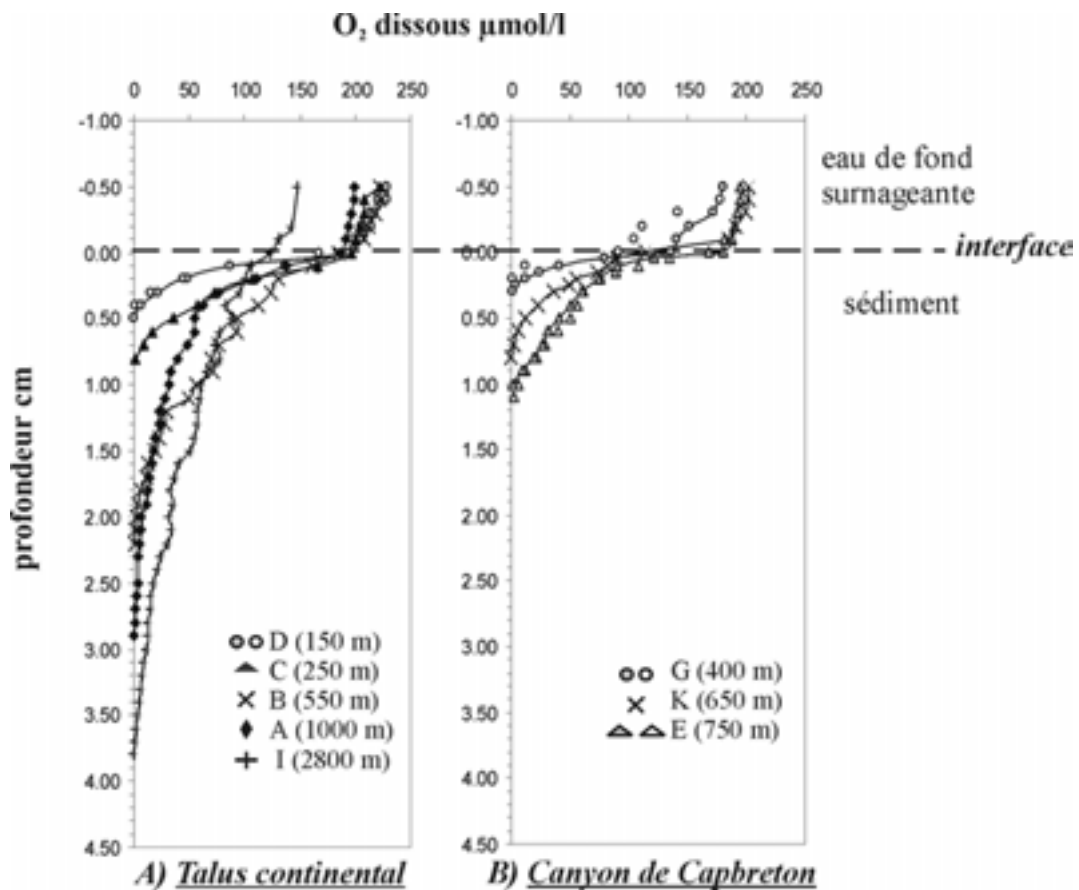


Figure IV-7 : Exemples de profils verticaux d'O₂ (en µmol/l) dans les sites collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000). Les stations hors canyon (A) et dans le canyon (B) sont séparées. Ces données ont été acquises à l'aide des microélectrodes voltammétriques à amalgame Au/Hg.

- **Espèces azotées (Nitrate / Ammonium)**

En général les concentrations en NO₃⁻ des eaux de fond sont comprises entre 5 et 30 µmol/l dans la zone d'étude (*Figure IV-8, Figure IV-10*). On a constaté que ces concentrations sont plus fortes dans les stations profondes où la zone oxygène s'étale largement sous l'interface.

Sous l'interface, les concentrations diminuent avec la profondeur et atteignent des valeurs proche de zéro dans les sédiments anoxiques. Mais tous les sites montrent un enrichissement en zone oxygène : les concentrations sous l'interface sont supérieures à celles des eaux de fond suggérant que les sédiments de la marge sont une source de NO₃⁻ pour la colonne d'eau. Les travaux menés pendant la campagne Protago 1 (Léauté, 2002) confirment cette observation.

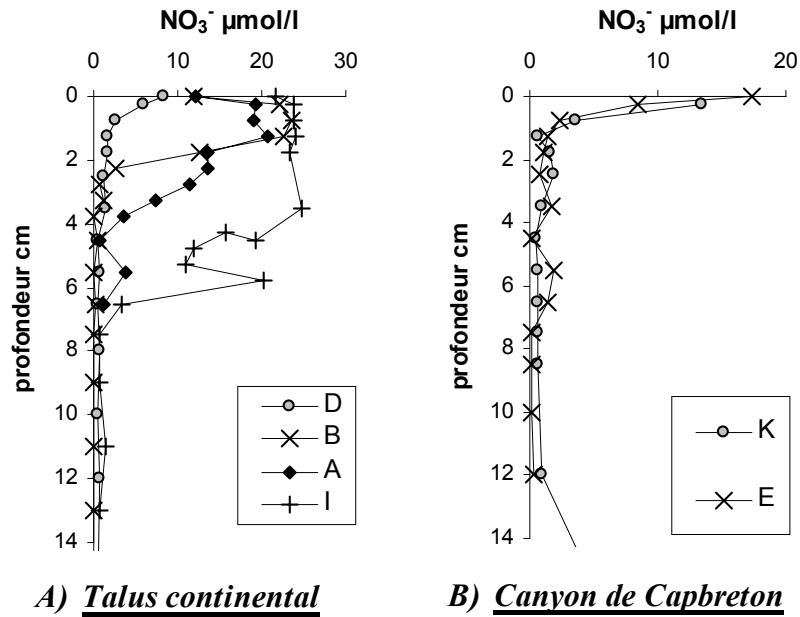
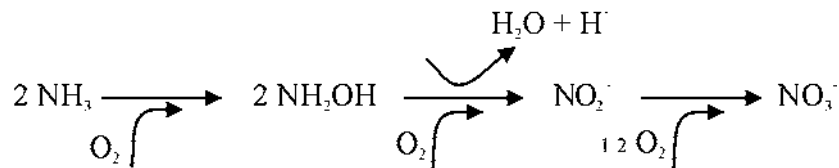


Figure IV-8 : Exemples de distribution verticale du nitrate (en $\mu\text{mol/l}$), limitée au 1^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000). Les stations hors canyon (A) et dans le canyon (B) sont séparées.

La Nitrification :

Classiquement la production de NO_3^- est attribuée à la nitrification bactérienne (équation 7, Tableau I-2) qui correspond à l'oxydation de l'azote organique ou de l'ammonium lors de la respiration oxydique. La source principale de NO_3^- est l'azote organique constituant la matière organique, mais la disparition du NH_4^+ à la base de la zone oxydée (Figure IV-9) suggère aussi son utilisation.

Les processus de nitrification sont cependant plus complexes et nécessitent plusieurs étapes d'oxydation bactérienne des espèces azotées. Ces microorganismes (chemioautotrophes), regroupés sous le nom de *Nitrobacteraceae*, oxydent dans un premiers temps l'ammonium en nitrite (avec formation d'hydroxylamine en produit intermédiaire) puis les nitrites en nitrates selon les demi-réactions suivantes :



Les processus nitrifiants sont considérés comme **strictement aérobies** et dépendraient de nombreux facteurs comme la température, la disponibilité en O_2 et sa profondeur de pénétration, la quantité de NH_4^+ qui diffuse et du nombre de bactéries nitrifiantes (Hensen and Zabel, 2000).

Dans nos sites, la présence de NO_2^- (Hyacinthe et al., 2001) et l'enrichissement relatif des sédiments oxydés confirment la mise en place de tels processus.

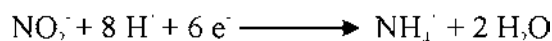
Alors que les mécanismes de nitrification bactériens sont décrits comme exclusivement aérobies, nous observons fréquemment des pics de NO_3^- sous la zone oxydée. Dans la station OB10 I, par exemple, (Figure IV-8), alors que la diffusion de l'oxygène est limitée aux quatre premiers cm de sédiment, l'horizon enrichi en nitrate s'étale jusqu'à 7 cm. La présence d'une holothurie entre 4 et 8 cm de profondeur dans cette station engendrerait des phénomènes de bioirrigation qui pourraient

expliquer les fortes concentrations de produits oxydés en zone anoxique. Ce site I, fait d'ailleurs l'objet d'une publication exposée à la fin de ce chapitre (c.f. *Note 1, page 106*). Dans les sites du canyon la production anoxique de NO_3^- est observée en profondeur. Dans la carotte K, par exemple, on observe un pic de $5,6 \mu\text{mol/l}$ à 16 cm de profondeur. Je reviendrais plus en détails sur ces processus de **nitrification anoxique** dans le *chapitre V* consacré aux sites du canyon de Capbreton.

La dénitrification :

En profondeur, la diminution des concentrations en NO_3^- résulte des processus de dénitrification (équation 2, *tableau I-1*) : c'est l'utilisation des NO_3^- , produits par nitrification ou transportés par bioirrigation, comme accepteurs terminaux d'électron. Ils débutent théoriquement quand O_2 est complètement consommé, juste sous la zone oxique (*Figure IV-8*). Ils sont induits par des bactéries aérobies chemoorganotrophes qui utilisent les oxydes nitreux seulement lorsque l'oxygène est presque absent. D'après Christensen et al. (1989) cette dénitrification serait d'ailleurs restreinte aux quelques mm sous la zone oxique mais Hyacinthe et al. (2001) ont suggéré que ce processus pouvait aussi s'établir en zone oxique. La dénitrification est le seul processus biologique qui produit du N_2 .

Certains microorganismes strictement anaérobies sont aussi capables de consommer NO_3^- ou NO_2^- selon l'équation suivante :



Ce processus d'ammonification est couramment appelé *DNRA* pour *Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonia* (Jørgensen and Sørensen, 1985). C'est ce mécanisme strictement anaérobie qui pourrait expliquer le profil de NH_4^+ obtenu dans la station OB10 I (*Figure IV-9*) où les NO_3^- sont transportés par bioirrigation en zone anoxique.

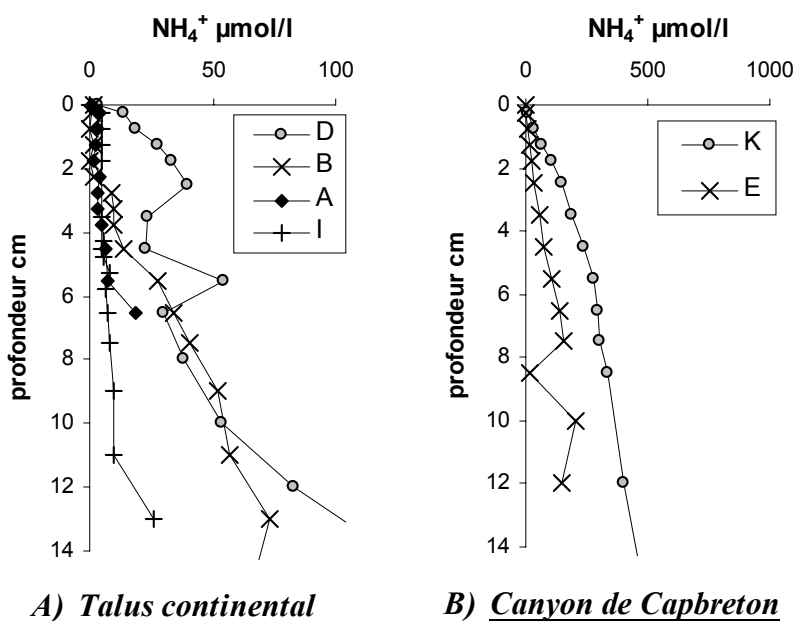


Figure IV-9 : Exemples de distribution verticale de l'ammonium (en $\mu\text{mol/l}$), limitée au 1^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000). Les stations hors canyon (A) et dans le canyon (B) sont séparées.

3.2.2. Le comportement des métaux

En dessous de la zone oxygène, on observe une libération du manganèse puis du fer dissous (*Figure IV-6*). Cette remobilisation est associée à une diminution des phases de Mn et de Fe particulaires (*Figure IV-10*). Le modèle conceptuel de minéralisation de la matière organique dans les sédiments marins établi par Froelich et al. (1979) pointait déjà le rôle de ces métaux longtemps ignorés. Tout comme O_2 et NO_3^- , les oxydes de Mn et de fer peuvent en effet être utilisés par certains microorganismes chémoorganotrophes comme accepteurs terminaux d'électrons. Ces réactions se produisent en milieu dépourvu d' O_2 .

Qu'il soit extrait par l'acide ascorbique (Fe_{asc}) ou par une solution d'acide chlorhydrique 1N (Fe_{HCL}), le fer particulaire dans les sédiments de la marge Aquitaine est toujours plus concentré que le manganèse (extrait par les mêmes réactifs). L'attaque tri-acide, qui n'est pas représentée sur la *Figure IV-10*, donne toujours des teneurs métalliques plus élevées que les deux autres extractions (autour de $600 \mu\text{mol/g}$ pour Fe, et compris entre 10 et $100 \mu\text{mol/g}$ pour Mn selon la profondeur). L'utilisation d'extractions sélectives m'a permis de mieux comprendre le comportement de ces métaux.

- **Manganèse**

Fraction particulaire :

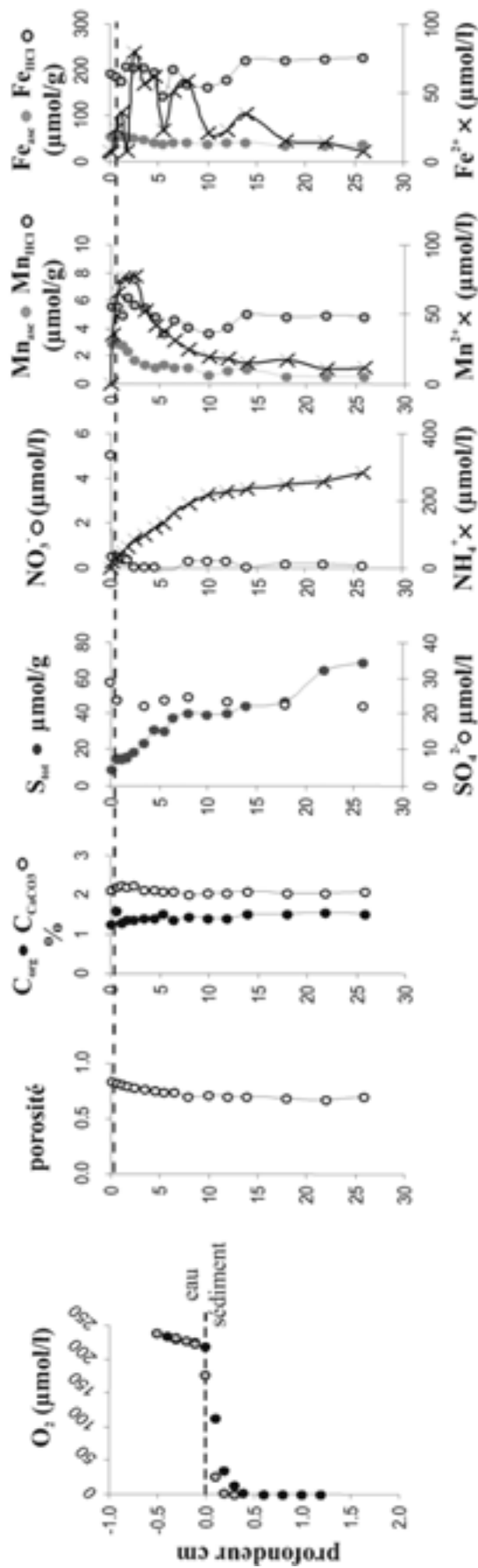
En général, nous observons un enrichissement en oxy-hydroxydes de Mn dans la zone oxygène du sédiment (*Figure IV-10*, *Figure VI-3*). La station I, la plus profonde (2800 m), est classiquement la plus enrichie : les teneurs en Mn_{asc} peuvent atteindre $70 \mu\text{mol/g}$. L'enrichissement et l'épaisseur de l'horizon enrichi sont positivement corrélés à la profondeur de pénétration d' O_2 . Ainsi dans la station D, où l'oxygène est limité aux 1^{ers} mm de sédiments, le pic de Mn_{asc} est resserré sous l'interface et les teneurs dépassent rarement $10 \mu\text{mol/g}$.

Le pic d'enrichissement maximal se situe au niveau du front rédox où les profils de Mn^{2+} et O_2 se croisent à des concentrations proches de 0. Sous la zone oxygène, les teneurs en oxy-hydroxydes de Mn diminuent très rapidement et atteignent des valeurs nulles dans les stations peu bioturbées : il n'y a plus d'oxy-hydroxydes de Mn en profondeur. Dans les stations fortement soumises à l'activité biologique (C et D, par exemple), la distribution du Mn dans la colonne sédimentaire est plus homogène. Sous l'action du mélange biologique, les particules sont transportées à travers toute la colonne sédimentaire, induisant un lissage des signaux sédimentaires non seulement dans la zone de mélange, mais aussi en profondeur. Dans le fond des carottes les valeurs de Mn_{HCL} sont globalement inférieures à $4 \mu\text{mol/g}$, excepté dans les stations D et C où elles atteignent jusqu'à $6 \mu\text{mol/g}$. Il y a donc plus de phases carbonatées dans les sites les plus côtiers.

Fraction dissoute :

Des concentrations détectables en Mn^{2+} apparaissent aux profondeurs où le sédiment s'appauvrit en O_2 (*Figure IV-10*, *Figure IV-11*, *Figure VI-3*). Mn est remobilisé dans la fraction dissoute après réduction microbienne des oxy-hydroxydes de Mn (équation 3, *Tableau I-1*). Dans les eaux interstitielles, il peut diffuser vers le haut ou vers le bas de la colonne. On observe d'ailleurs dans les sédiments du talus continental Aquitain, deux types de profils : un profil de remobilisation dans une couche réactive (*Figure IV-5, e*), et un profil de remobilisation dans une 1^{ère} couche suivi d'une consommation dans une 2^{ème} plus profonde (*Figure IV-5, f*).

Carotte OB8 D (150m)



Carotte OB8 B (150m)

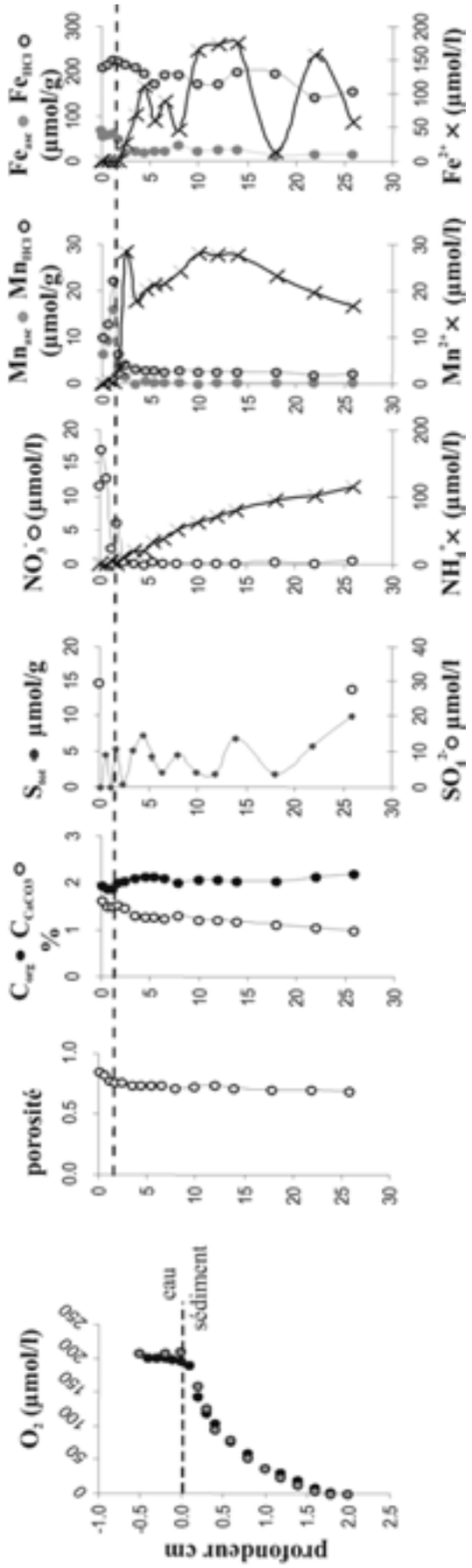


Figure IV-10 : Profils verticaux des composés diagénétiques majeurs dans les sédiments des stations D (150 m) et B (550 m) prélevées en avril 1999 (Oxybent 8).

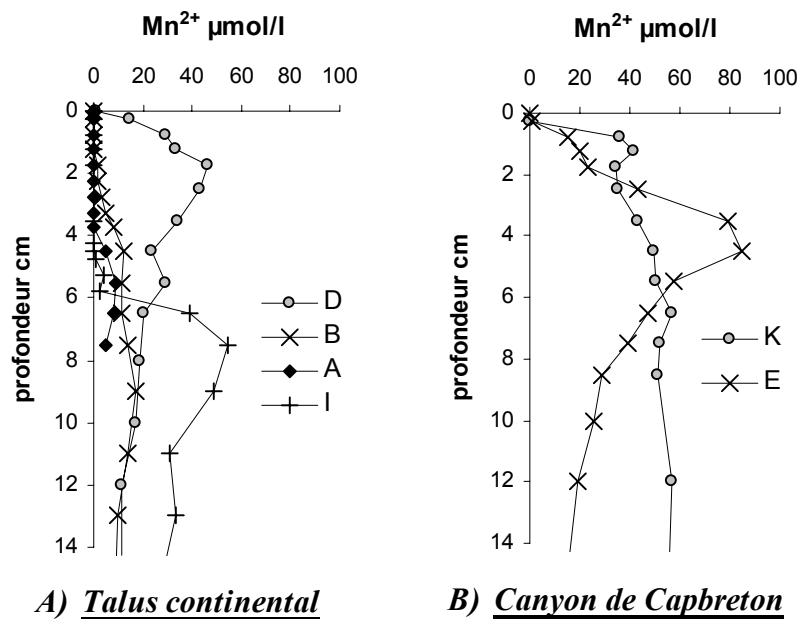


Figure IV-11 : Exemples de distribution verticale de manganèse dissous Mn^{2+} (en $\mu mol/l$), limitée au 1^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000). Les stations hors canyon (A) et dans le canyon (B) sont séparées.

L'état d'oxydation du Mn :

Le Mn se présente essentiellement sous 3 états d'oxydo-réduction : +II, +III, +IV. Dans le milieu sédimentaire marin, Mn se dépose principalement sous forme d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de Mn(III) et Mn(IV) (e.g. Mn_{asc}) dans les environnements oxygénés et sous forme de carbonates de Mn(II), généralement en solution solide avec $CaCO_3$ (Middelburg et al., 1987; Mucci, 1988) en milieux anoxiques. C'est bien cette distribution que nous observons dans les sédiments de la marge Aquitaine : une zone superficielle aérobie enrichie en Mn(III, IV) et une libération dans les eaux interstitielles de Mn(II). Ce Mn dissous peut alors soit diffuser vers la zone oxique et reprécipiter sous la forme (III, IV), soit atteindre l'équilibre avec une phase carbonatée et être enfoui. Dans notre site d'étude, la fraction réoxydée est plus importante. Les réactions qui mettent en jeu le Mn sont nombreuses dans les sédiments marins. Or peu d'études se sont intéressées à l'état d'oxydo-réduction de ce composé qui joue pourtant un rôle important dans la dégradation de la matière organique et qui influence le comportement diagénétique de certains métaux en trace (c.f. Chapitre VI).

Récemment, Anschutz et al. (in press) (Figure IV-12) ont mis au point une méthode (adaptée du dosage de Winkler) de quantification du nombre rédox « x » du Mn sur des poudres certifiées puis sur les sédiments du Golfe de Gascogne (prélevés lors des campagnes Oxybent). Les auteurs ont alors constaté que le nombre rédox variait avec la profondeur signe d'un changement d'état d'oxydo-réduction du Mn particulière (Figure IV-12). Ils ont noté une domination du Mn(III) au sommet et à la base de la zone oxique, le milieu de l'horizon enrichi en Mn_{asc} correspondant à une dominance du Mn(IV). L'oxydation primaire du Mn^{2+} donnerait d'abord du Mn(III) sous la forme de $MnO(OH)$ métastable (Hem and Lind, 1983) qui évoluerait avec le temps en $Mn^{(IV)}O_2$. Ceci suggère que le Mn qui se dépose à la surface des sédiments ne provient pas de directement de particules détritiques anciennes mais de l'oxydation récente de Mn^{2+} dans la colonne d'eau sus-jacente ou dans les estuaires. Lors de l'enfouissement, le nombre d'oxydo-réduction passe à 2 et reste stable. A la base de la zone oxique, les oxy-hydroxydes de Mn étant repris par le cycle de réduction (par les bactéries et par les composés réduits qui diffusent de la zone anoxique) et de réoxydation par O_2 , les oxydes sont néoformés et dominés par Mn(III).

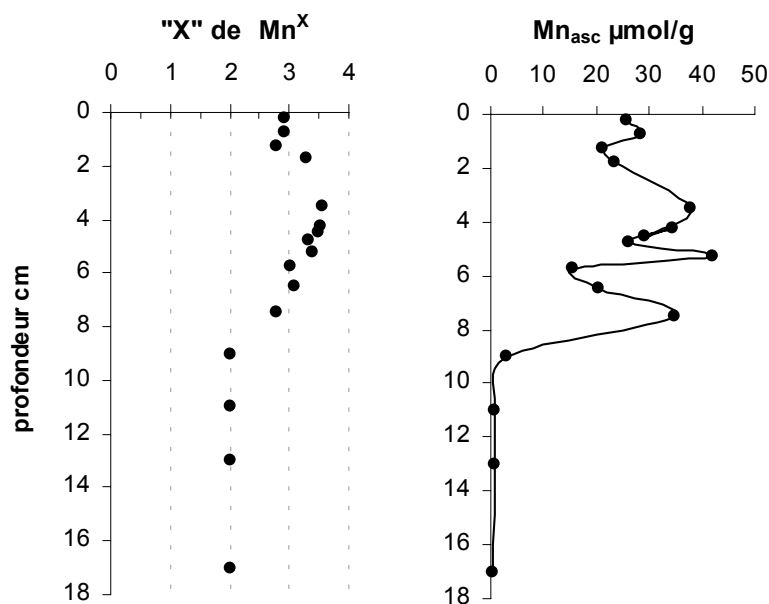


Figure IV-12 : Mise en parallèle des distributions du nombre d'oxydo-réduction X de Mn^{X+} et du Mn extrait par ascorbate dans la station I (2800 m) prélevée en mai 2000 (Oxybent 10).

- **Fer**

Le comportement benthique de Fe est beaucoup plus complexe que celui du Mn car il intervient dans un grand nombre de cycles géochimiques et sous de nombreuses formes. C'est cette complexité qui explique l'aspect bruité de mes profils aussi bien de la phase dissoute que particulaire (Figure IV-10, Figure IV-13, Figure VI-3).

Fraction particulaire :

Pour Mn la sélectivité des attaques utilisées dans mon étude (ascorbate, acide chlorhydrique 1N) a été validée (Anschutz et al., in press). Pour les fractions ferreuses, la diversité des oxydes et oxyhydroxydes, des sulfures et des silicates de Fe complique la détermination des extractions. On se limitera donc à différencier les fractions en terme de réactivité. La fraction extraite par ascorbate (Fe_{asc}) correspond alors aux oxydes et oxyhydroxydes de Fe(III) les plus réactifs ($Fe(OH)_3$, $FeOOH$ probablement), l'extraction HCl permet de dissoudre tous les oxydes amorphes. Ces oxydes ferriques sont tous des accepteurs potentiels d'électrons et peuvent être utilisés par les microorganismes de type chemoorganotrophe pour dégrader la matière organique. Cependant toutes les phases ferriques ont une réactivité différente et spécifique à leur état cristallin : les oxydes de Fe amorphes étant préférentiellement réduits avant les formes plus cristallines ($Fe(OH)_3 > \text{lepidocrocite } (\gamma\text{-}FeOOH) > \text{goethite } (\alpha\text{-}FeOOH) > \text{hématite } (FeO_3)$).

Dans les sédiments du Golfe de Gascogne, la distribution des oxydes de Fe(III) est similaire à celle de Mn. On observe : un enrichissement dans les sédiments de surface (et Fe_{HCl}) ; des teneurs maximales (jusqu'à $\sim 200 \mu\text{mol/g}$ de Fe_{asc} dans le site I) sous le front rédox de Mn, précisément à la profondeur où NO_3^- devient nul ; puis une diminution des concentrations sous le front rédox du nitrate où elles atteignent en profondeur les valeurs relativement constantes ($< 20 \mu\text{mol/g}$ de Fe_{asc}). Comme pour Mn, il existe une corrélation positive entre l'épaisseur de la zone oxyde, les teneurs maximales de Fe_{asc} et l'épaisseur de l'horizon enrichi en oxydes ferriques. Ainsi dans la station D, le pic de Fe_{asc} , comme celui de Mn_{asc} , se situe juste sous l'interface et les teneurs dépassent rarement $80 \mu\text{mol/g}$. Comme Mn, la distribution de Fe est aussi largement contrôlée par la bioturbation.

Alors que Fe_{asc} restent constantes dans les sédiments anoxiques de la plupart des stations, les profils de Fe_{HCl} mesurés dans les sites E, C et D augmentent en profondeur. Cette augmentation est attribuée à

un enrichissement en sulfures de Fe et plus précisément en FeS. Dans les sites les plus riches en matière organique, nous observons donc des traces de sulfato-réduction. Cette hypothèse est appuyée par l'observation de nombreux points noirs et microenvironnements réduits lors des découpes des carottes.

La fraction dissoute :

Sous la zone de dénitrification, on observe une libération de Fe^{2+} dans les eaux interstitielles (Figure IV-10, Figure IV-13, Figure VI-3) associée à une diminution des oxydes et oxy-hydroxydes de Fe réactifs (Fe_{asc} , Fe_{HCl}). L'équation 4 présentée dans le *tableau I-1* peut être invoquée pour expliquer cette libération. Le fer dissous ainsi libéré peut diffuser vers la zone oxydante et être ré-oxidé par O_2 ou diffuser vers le bas de la carotte et atteindre l'équilibre avec une phase soufrée avant d'être enfoui. Or dans la majorité des profils exposés dans la Figure IV-13, le transport diffusif de Fe^{2+} n'atteint pas la base de la zone oxydante. Des problèmes de bioirrigation et transport d'espèces oxydées (loin sous la zone oxydante) pourraient expliquer ce phénomène. Nous ne pouvons pas non plus exclure l'existence d'un agent oxydant autre que O_2 pour Fe^{2+} (Figure I-2, page 19).

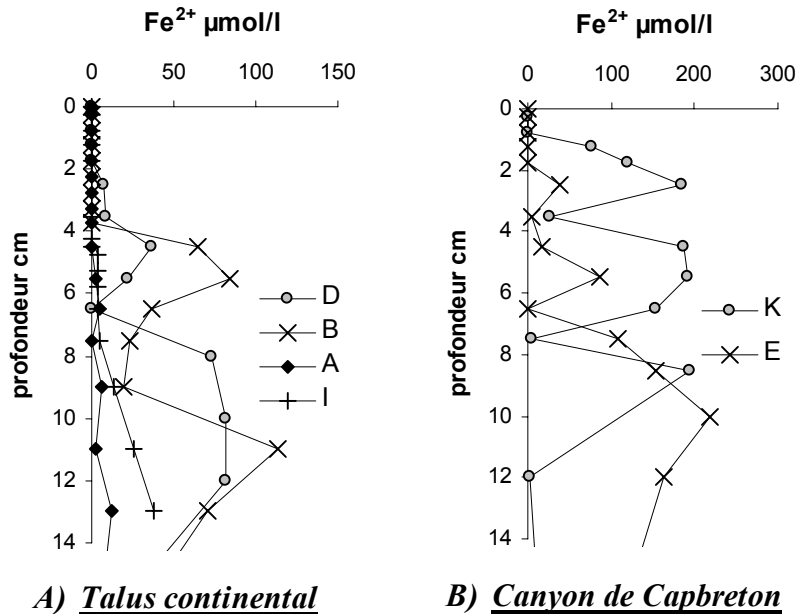


Figure IV-13 : Exemples de distribution verticale de fer dissous Fe^{2+} (en $\mu\text{mol/l}$), limitée au 1^{er} décimètre de sédiments collectés au cours de la mission Oxybent 10 (mai 2000). Les stations hors canyon (A) et dans le canyon (B) sont séparées.

3.2.3. La sulfato-réduction

Les sédiments marins sont le puits principal des sulfates de l'eau de mer faisant du cycle benthique le composant majeur du cycle global du soufre. Les processus de sulfato-réduction sont un des mécanismes les plus importants d'extraction des sulfates de l'eau de mer. La sulfato-réduction correspond à la réduction bactérienne de SO_4^{2-} en HS^- qui réagit ensuite avec le fer pour former des minéraux soufrés et particulièrement de la pyrite (FeS_2).

Comme les nitrates, les oxydes de Mn et les oxydes de Fe, les sulfates peuvent être utilisés par les microorganismes comme accepteurs terminaux d'électrons (équation 5, *tableau I-1*) Bien que plus énergétiquement favorable que SO_4^{2-} , les 1^{ers} accepteurs sont d'une moins grande importance

biogéochimique. Les fortes concentrations de sulfate rencontrées dans l'océan font de SO_4^{2-} l'accepteur d'électron dominant les processus de respiration anaérobies (Henrichs and Reeburgh, 1987). Avec une concentration moyenne de 29 mmol/l (Vairavamurthy et al., 1995), les teneurs de SO_4^{2-} des eaux de mer sont deux ordres de grandeur plus importantes que les eaux continentales, c'est pourquoi la minéralisation anaérobie du carbone organique dans les sédiments marins est beaucoup plus importante qu'en domaine continental.

La réduction microbiologique de sulfate peut être décrite par l'équation 5 présentée dans le *tableau I-1*. De nombreuses études se sont intéressées à l'impact de la sulfato-réduction sur la dégradation de la matière organique. Ces travaux suggèrent que la combinaison des processus de respiration oxygène et de la réduction des sulfates contrôle l'oxydation du Corg (Jørgensen, 1982; Canfield, 1989; Henrichs and Reeburgh, 1987). Alors que les processus oxygènes dominent dans les sédiments des grands fonds, la sulfato-réduction et la respiration oxygène peuvent être de même amplitude dans les sédiments côtiers (Jørgensen, 1982; Canfield, 1989). Dans les régions de très forte productivité (exemple des zones d'upwelling) la sulfato-réduction peut même devenir le processus dominant (Thamdrup and Canfield, 1996).

Les sulfures ainsi produits réagissent avec les phases ferrifères présentes dans les sédiments et forment des sulfures de Fe. Jørgensen (1982) a estimé que plus de 90% de ces composés pouvaient être transportés en zone oxygène par la bioturbation et être réoxydés en SO_4^{2-} . Ainsi dans certains sédiments côtiers, l'auteur estime que 25 à 50% d' O_2 serviraient directement ou indirectement à oxyder les sulfures.

Dans les sédiments de la marge Aquitaine, nous avons combiné les résultats des mesures de SO_4^{2-} , de soufre particulaire total (S_{tot}), de Fe_{HCl} et de certains métaux en trace (Cd, U et Mo ; c.f. *Chapitre VI ; page 168*) : pour estimer la présence et l'importance des processus de sulfato-réduction.

Globalement, dans les sites les plus profonds (I, A et B), les sédiments de surface sont pauvres en S_{tot} (moins de 5 $\mu\text{mol/g}$ dans le premier cm), alors que les stations les plus riches en Corg (C, D) présentent des teneurs supérieures à 25 $\mu\text{mol/g}$. Les teneurs augmentent en profondeur et atteignent jusqu'à 100 $\mu\text{mol/g}$ (à 36 cm) dans la station D.

Les teneurs en SO_4^{2-} restent relativement proches des concentrations de l'eau de mer dans les premiers décimètres des sites profonds, mais montrent une petite diminution dans le site D (on passe de 28,9 mmol/l dans les eaux surnageantes à 20,5 mmol/l à 36 cm de profondeur) et C et dans une moindre mesure dans le site B. Cette diminution, corrélée à une augmentation de S_{tot} , indique la présence de sulfato-réduction. Si les données de molybdène et d'uranium n'indiquent pas la mise en place d'intenses processus de sulfato-réduction dans les sédiments de la marge Aquitaine (excepté dans le site D), le cadmium, beaucoup plus sensible à la présence de HS^- , nous révèle que la réduction des SO_4^{2-} débute directement sous l'horizon oxygène dans tous les sites étudiés. Alors que dans les sites riches en Corg, les processus de sulfato-réduction se mettent en place peu profondément et induisent la précipitation de FeS (qui est extrait par la solution HCl 1N), la production de HS^- , à de très faibles concentrations, est envisageable dans tous les sédiments de la marge.

3.2.4. Quantification du taux de minéralisation du carbone organique

- **pH : marqueur de la minéralisation**

La respiration microbienne, dans les sédiments marins, met en œuvre des réactions d'oxydo-réduction entre un accepteur d'électrons inorganique et la matière organique (ou Corg) qui joue le rôle de donneur d'électron (*tableau I-1*). Ces réactions rédox engendrent aussi la formation de produits acido-basiques qui vont influencer les valeurs de pH des eaux interstitielles et le taux de saturation des carbonates.

Si la mesure du pH en solution aqueuse diluée est devenue courante et facile à réaliser, la mesure du pH dans l'eau de mer fortement ionisée est compliquée. Pour faciliter l'interprétation de nos données pH, j'ai préféré me limiter à l'étude du ΔpH c'est-à-dire à la différence de pH entre l'échantillon et l'eau de fond ; mon but étant juste d'observer les variations de conditions acide-base induites par les réactions diagénétiques.

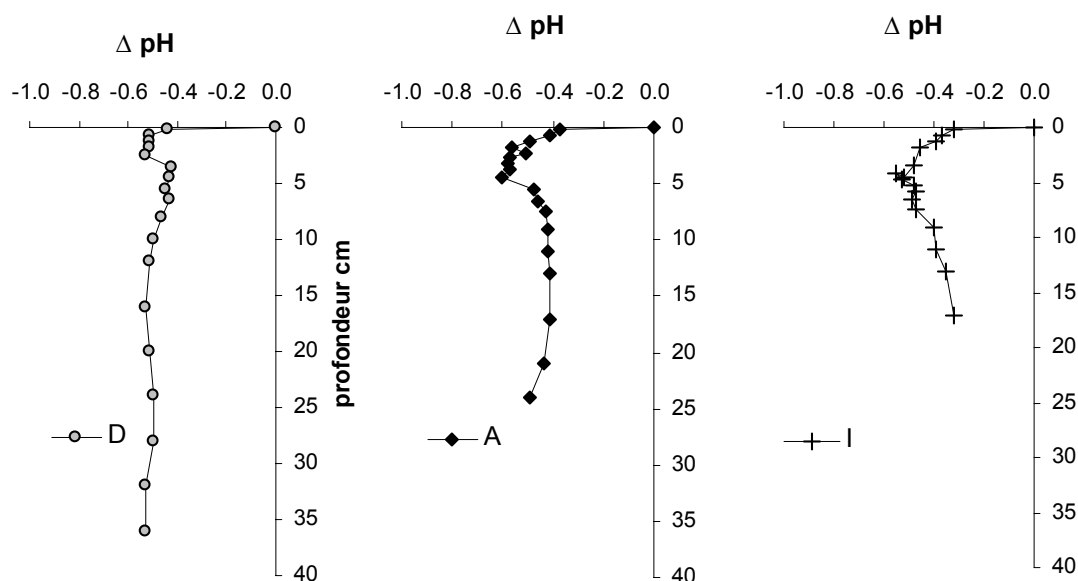


Figure IV-14 : Profils verticaux du ΔpH mesuré dans les eaux interstitielles des sites D, A et I prélevés en mai 2000 (Oxybent 10). le ΔpH correspond à la différence de pH mesuré entre les échantillons et l'eau de fond.

Les profils mesurés ont tous la même forme (Figure IV-14) : une forte diminution de ΔpH sous l'interface puis une augmentation en profondeur. Je mets ici en évidence la coexistence des deux types de respiration, oxygène et anoxique. La dégradation de la matière organique en présence d' O_2 entraîne la libération de CO_2 métabolique et de H^+ dans les eaux interstitielles, ce qui diminue le pH. Cette diminution a alors pour conséquence de dissocier les acides carbonique et phosphorique et d'abaisser le taux de saturation des carbonates. Cependant on constate que les valeurs minimales de ΔpH dans nos sédiments s'étalent loin sous la zone oxygène et coïncident avec l'horizon enrichi en NO_3^- . Mucci et al. (1999) ont d'ailleurs montré que si la dénitrification augmente l'alcalinité, la libération de H^+ contribue encore à diminuer le pH. Les autres réactions suboxygènes (réduction des oxydes de Mn et Fe) ainsi que la sulfato-réduction augmentent de façon significative l'alcalinité et le pH du milieu. Ces réactions ont pour conséquence d'augmenter le taux de saturation des eaux et de favoriser la précipitation des carbonates. Néanmoins, la précipitation de carbonate entraîne une diminution du pH. Dans les sédiments les plus côtiers (D, A, Figure IV-14) nous pouvons observer cette diminution.

L'observation en parallèle des profils de Corg et de ΔpH dans nos sédiments superficiels indiquent une domination des processus de minéralisation aérobie (20% du Corg disparaissent dans les premiers cm de sédiment, c.f. § 1.2). Cependant, nous ne pouvons négliger l'impact des autres processus. Pour estimer le rôle de chacun de ces processus, j'ai tenté de les quantifier en terme de flux diffusifs (des éléments dissous) et de taux de minéralisation.

• Définition de l'état stationnaire

L'intégration d'un calcul de flux diffusif d'éléments dissous sur une période longue est possible que sous certaines conditions. La plus importante est de considérer l'établissement d'un **état stationnaire**.

Dans la Figure IV-5d on observe un profil de concentration pour un élément continuellement consommé à une profondeur donnée et avec un taux de réaction spécifique. La concentration de cet élément dans les eaux de fond surnageantes est constante et le réservoir est infini en comparaison à la consommation dans les sédiments (exemple de O_2 ou de SO_4^{2-}). Il existe alors un **gradient de concentration constant** entre les sédiments de surface et la profondeur où a lieu la réaction. Le **flux** dans cette couche est alors partout identique. Un tel gradient est considéré à l'état stationnaire. Il restera dans cet état jusqu'à ce que les facteurs qui le contrôlent changent (concentration dans l'eau de

fond, taux de sédimentation, bioturbation, taux de réaction, profondeur de réaction...). La variation d'un de ces facteurs entraînent invariablement un changement d'état : on parlera alors d'**état non-stationnaire**. Après un certain temps le système ré-établit atteint un nouvel état stationnaire réfléchissant les nouvelles conditions.

En réalité, il n'existe jamais d'état stationnaire : le système est en perpétuel évolution et s'adapte aux forçages externes. L'échelle de temps de l'étude, la dimension du système, la précision des mesures avec lesquelles nous examinons le système conditionnent l'utilisation de cet état de stabilité.

Bien que les sédiments hémipélagiques des marges soient sujet à des variations de conditions (variations d'apport, périodes de bloom...), j'ai considéré qu'au moment du prélèvement, les conditions étaient stables depuis suffisamment longtemps pour que le système soit à l'état stationnaire. J'ai donc estimé les flux des espèces dissoutes à partir des gradient de concentrations obtenus sur les profils.

- **Calcul des flux diffusifs et taux de minéralisation associés**

La diffusion d'un soluté peut être décrite mathématiquement par la 1^{ère} loi de Fick selon l'équation suivante :

$$J = - \emptyset \times D_s \times \Delta C / \Delta z$$

où J est le flux (en $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{an}$), \emptyset la porosité, $\Delta C / \Delta z$ le gradient de concentration et D_s le coefficient de diffusion du sédiment corrigé de la tortuosité :

$$D_s = D_0 / \theta^2$$

avec D_0 le coefficient de diffusion moléculaire de l'eau (Berner, 1980). La valeur du D_0 est calculée à partir de valeurs recensées dans la bibliographie (Li and Gregory, 1974; Boudreau, 1997; Schulz, 2000) mais corrigées pour la température de l'eau de fond au moment de l'échantillonnage. La valeur θ^2 est égale à $1 - \ln(\emptyset^2)$ d'après Boudreau (1996).

J'ai calculé les flux d' O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} et Fe^{2+} dans les sites prélevées en Juin 1999 (Oxybent 9, *figure VI-3*) et je les ai comparés à ceux obtenus par Hyacinthe et al. (2001) en janvier 1999 (*Tableau IV-2*). Pour les sites B et I, ils ont été évalués pour presque tous les prélèvements (*Tableau IV-3*, *Tableau IV-4*).

La réduction des sulfates étant peu visible dans les sites éloignés des côtes, je pense qu'il est préférable d'estimer l'impact de la sulfato-réduction sur la minéralisation du Corg via les données d'ammonium. En effet, NH_4^+ étant produit au cours des processus anaérobiques (équations 3, 4 et 5, *Tableau I-1*), son flux ascendant, mesuré en profondeur (autour de 10 cm de profondeur), m'aidera à estimer la part des processus de sulfato-réduction sur la dégradation de la matière organique.

Globalement on constate que les flux d'oxygène sont largement supérieurs aux flux des autres espèces dissoutes. Plus les sédiments sont riches en Corg, plus ce flux est important. Malgré les différences observées dans les tableaux de données, les valeurs des flux des espèces dissoutes sont du même ordre de grandeur. Il y a globalement peu de différences significatives entre toutes ces valeurs, excepté pour celles mesurées dans le site I prélevé en mai 2000 (*Tableau IV-4*). On constate une très forte diminution du flux d' O_2 alors que les flux d'espèces réduites (Mn^{2+} et Fe^{2+} particulièrement) sont forts, en comparaison avec les 2 autres périodes d'échantillonnage. Dans cette carotte, j'ai aussi constaté que les profils de NO_3^- et de NH_4^+ étaient perturbés (*Figure IV-8*, *Figure IV-9*). Les données d' O_2 indiquent aussi une diminution de la concentration des eaux de fond ($< 200 \mu\text{mol}/\text{l}$; *Figure IV-7*). A première vue, ces observations suggèreraient un changement de conditions environnementales, mais les teneurs de surface en Corg restent identiques. J'ai déjà signalé la présence dans cette carotte d'un terrier d'holothurie entre 4 et 7 cm de profondeur. Les perturbations sédimentaires liées au mélange et les problèmes de bioirrigation pourraient aussi expliquer ces données. Le cas du site I apparaît donc complexe et fait l'objet d'une note insérée à la fin de ce chapitre (*Note I*).

Tableau IV-2 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments prélevés en janvier 1999 (d'après Hyacinthe et al., 2001) et juin 1999. Les flux négatifs représentent les flux diffusifs entrants (dirigés vers le bas de la colonne) et les flux positifs, les flux diffusifs sortants (vers le haut de la colonne).

	site D (150m)		site B (550m)		site A (1000m)		site I (2800m)	
	OB7	OB9	OB7	OB9	OB7	OB9	OB7	OB9
JO_2	-217	-203	-166	-111	-44	-100	-109	-87
JNO_3^-	4 / -2,9	-2	4,6 / -1,9	7,1 / -2,4	2,2 / -1,3	2,5 / -1,15	2,2 / -2,8	0,6 / -0,6
$\text{JNH}_4^{+(1)}$	11,5	12	1,9	2,9	1,1	0,5	1,3	0,9
JMn^{2+}	6,2 / -1,1	6,1 / -0,6	2,6	0,34	0,2	0,2	0,2	1,3
JFe^{2+}	1,5 / -0,5	4,6 / -0,13	2,2	1	0,3	0,23	0,6	0,05
$\text{JNH}_4^{+(2)}$	3	5	2	1,8	0,7	0,6	0,8	0,7

¹Flux de NH_4^+ mesuré au niveau du front rédox.

²Flux de NH_4^+ mesuré en profondeur (sous le front rédox des métaux).

Tableau IV-3 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments du site B prélevés à différentes périodes. Les flux négatifs représentent les flux diffusifs entrants (dirigés vers le bas de la colonne) et les flux positifs, les flux diffusifs sortants (vers le haut de la colonne).

	juillet 1998	janvier 1999	avril 1999	juin 1999	mai 2000
JO_2	-123	-155	-115	-123	-89
JNO_3^-	16 / -1,2	4,6 / -1,9	7 / -1,7	7,1 / -2,4	5 / -2,7
$\text{JNH}_4^{+(1)}$	2,2	1,9	1,6	2,9	1,5
JMn^{2+}	2,8	2,6	1	0,34	0,5
JFe^{2+}	1,5	2,2	2,9	1	3
$\text{JNH}_4^{+(2)}$	1,7	2	1	1,8	1,8

¹Flux de NH_4^+ mesuré au niveau du front rédox.

²Flux de NH_4^+ mesuré en profondeur (sous le front rédox des métaux).

Tableau IV-4 : Estimations des flux diffusifs des différents éléments dissous en $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ dans les sédiments du site I prélevés à différentes périodes. Les flux négatifs représentent les flux diffusifs entrants (dirigés vers le bas de la colonne) et les flux positifs, les flux diffusifs sortants (vers le haut de la colonne).

	janvier 1999	juin 1999	mai 2000
JO_2	-109	-87	-31
JNO_3^-	2,2 / -2,8	0,6 / -0,6	2,7
JNH_4^+	1,3	0,9	1,17
JMn^{2+}	0,2	1,3	2,7
JFe^{2+}	0,6	0,05	3,7

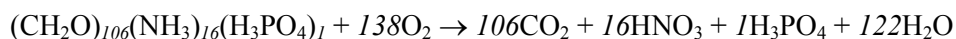
A partir des flux des espèces dissoutes, nous pouvons estimer l'impact des processus diagénétiques majeurs sur la dégradation de la matière organique. Si je considère que le flux d'O₂ total permet d'oxyder non seulement la matière organique mais aussi les espèces dissoutes qui diffusent de la zone anoxique (oxydation du Mn²⁺ et du Fe²⁺, nitrification de NH₄⁺) alors je peux écrire la relation suivante :

$$\Gamma_{\text{resp O}_2} = \mathbf{JO}_2 - \mathbf{JO}_2 (\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^{+(1)}) \quad (1)$$

où $\Gamma_{\text{resp O}_2}$ est le taux de respiration oxygène, \mathbf{JO}_2 le flux total d'O₂ calculé d'après les gradients de concentration (*Tableau IV-2, Tableau IV-3, Tableau IV-4*) et $\mathbf{JO}_2 (\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^{+(1)})$ le flux pour oxyder les espèces réduites qui diffusent vers la zone oxygène.

On obtient ainsi un flux d'O₂ disponible pour la respiration oxygène compris entre 42 et 196 $\mu\text{mol O}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (*Tableau IV-5*). Les processus de ré-oxydation sont largement minoritaires et consomment une infime partie de l'O₂ disponible. On observe cependant une tendance générale : dans le site enrichi en Corg, les mécanismes de ré-oxydation représentent plus de 10% du flux total alors qu'elle est inférieure à 5% dans les autres. Globalement, plus le flux d'O₂ total est important, plus ces mécanismes prennent de l'ampleur.

A partir de la stœchiométrie des réactions de minéralisation la matière organique, nous pouvons estimer le taux de minéralisation de Corg par les différents processus oxygènes et anoxiques. J'utilise pour cela la définition du rapport de Redfield avec C/N/P/ = 106/16/1 (Redfield et al., 1963) bien qu'il y ait aujourd'hui encore de nombreux débats sur la validité générale de ce rapport pour tous les océans et pour toutes les profondeurs d'eau (Hensen and Zabel, 2000). A partir de l'équation de minéralisation suivante :



on peut en déduire :

$$\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}} \text{ Corg}} = \Gamma_{\text{resp O}_2} \times (106/138) \times M_C \quad (2)$$

avec M_C la masse molaire de l'atome de carbone (12 g mol⁻¹). On obtient ainsi des taux de minéralisation oxygène compris entre 400 et 1800 $\mu\text{g C.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (*Tableau IV-5*).

Les mêmes calculs peuvent être conduits pour les processus de dénitrification. Si je considère que les NO₃⁻ utilisés lors de la dénitrification sont issus de l'oxydation aérobie de NH₄⁺ et de la dégradation oxygène de la matière organique alors je peux écrire en tenant compte de l'équation de minéralisation précédente que :

$$\Gamma_{\text{nitrification}} = \mathbf{JNH}_4^{+(1)} + (16/138) \times \Gamma_{\text{resp O}_2} \quad (3)$$

On obtient ainsi des valeurs comprises entre 6 et 34 $\mu\text{mol NO}_3^- \text{ cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$. Comme l'avait déjà constaté Hyacinthe et al. (2001), le taux de nitrification est 2 fois supérieur à la somme des flux de NO₃⁻ observés sur nos profils (par exemple pour le site OB7I, la somme des flux ascendants et descendants de NO₃⁻ est de 6 $\mu\text{mol NO}_3^- \text{ cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ mais le taux de nitrification est de 14). La qualité de la matière organique et la représentativité du rapport établi par Redfield peuvent être invoquées, mais la possibilité que la dénitrification ne soit pas un processus strictement anaérobie (Frette et al., 1997; Hyacinthe et al., 2001) expliquerait cette différence. Bien que le processus de nitrification n'ai pas d'impact direct sur la dégradation de la matière organique, il est considéré comme un processus primaire, car il va indirectement agir sur la balance de Corg. En effet, les bactéries nitrifiantes, chemolithoautotrophes, créent localement de la biomasse organique métabolisable pour d'autres organismes (exemple des foraminifères benthiques) qui rentre dans le cycle de minéralisation du Corg. Ceci expliquerait la faible diminution des teneurs en Corg dans les sédiments superficiels, puisqu'une partie du C minéralisé par la respiration aérobie serait transformée en Corg sous forme de cette biomasse bactérienne nitrifiante.

Le taux de dénitrification peut alors être estimé de deux façons selon que l'on considère ou non un processus strictement anoxique :

$$\Gamma_{\text{dénitrification}}^1 = J_{\text{NO}_3^-}(\text{descendant}) \text{ ou } \Gamma_{\text{dénitrification}}^2 = \Gamma_{\text{nitrification}} \quad (4)$$

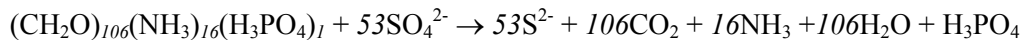
On peut alors calculer le taux de minéralisation du carbone organique lié à la dénitrification selon l'équation :

$$\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{ Corg}} = \Gamma_{\text{dénitrification}} \times 4/5 M_C \quad (5)$$

Dans le premier cas on obtient des taux de minéralisation compris entre 6 et 28 $\mu\text{mol C/cm}^2/\text{an}$ ($\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{ Corg}}^1$, *Tableau IV-5*) et dans le second cas entre 57 et 326,5 $\mu\text{mol C cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ($\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{ Corg}}^2$, *Tableau IV-5*). Comme pour les processus oxiques, les taux les plus élevés sont observés dans les sites enrichis en Corg (D et B). S'il se produit un processus de dénitrification aerobique, on obtient une augmentation importante (d'un facteur 10 environ) de la minéralisation du Corg. Ces processus représentent cependant moins de 20% des processus oxiques. D'ailleurs, d'après les études de Jahnke et al. (1990) et Jørgensen et Sørensen (1985) la dénitrification ne pourrait dominer l'oxydation benthique du Corg que lorsque le rapport de concentration NO_3^-/O_2 des eaux de fond est supérieur à 2, ce qui n'est pas le cas dans notre aire d'étude. Les voies métaboliques à partir des espèces azotées sont minoritaires face à l'impact de la respiration oxique mais ne doivent pas être négligées surtout dans les sédiments riches en Corg.

A partir des flux de métaux dissous, nous pouvons aussi estimer l'impact de la réduction des oxyhydroxydes de Mn et des oxydes de Fe réactifs. Si on considère que Mn^{2+} et Fe^{2+} qui diffusent vers la zone oxique sont totalement oxydés, directement ou indirectement par O_2 , en oxydes réactifs, alors on peut calculer le taux de minéralisation par les oxydes métalliques ($\Gamma_{\text{min}_{\text{Oxydes}}}$). Or ce processus a déjà été pris en compte dans l'équation (1), dans le terme $J_{\text{O}_2} (\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^{+(1)})$ qui correspond au flux d' O_2 nécessaire à l'oxydation des espèces réduites. Cette voie métabolique est donc largement minoritaire dans nos sites contrairement aux résultats décrits dans diverses études (Sørensen and Jørgensen, 1987 ; Aller, 1990 ; Candfield et al., 1993a,b). Les auteurs de ces travaux ont souligné l'importance du mélange biologique. En effet si la bioturbation est intense et rapide, les oxydes métalliques seront rapidement transportés en milieu anoxique où ils seront réduits et, à l'inverse, les espèces réduites diffuseront aisément vers la zone oxique où elles pourront à nouveau précipiter. Un tel scénario est peu envisageable dans nos sites (le mélange n'est pas assez intense), excepté dans le site D où d'ailleurs les réactions de ré-oxydation sont plus importantes.

Si l'on s'intéresse à la sulfato-réduction qui domine les processus anaérobies (l'utilisation des nitrates (cas 1) et des oxydes métalliques étant minoritaire), on peut évaluer à partir du flux de NH_4^+ estimé au fond des sites ($J_{\text{NH}_4^{+(2)}}$), le taux de respiration anoxique - en faisant l'hypothèse que la sulfato-réduction domine dans le fond des sites. A partir de l'équation de sulfato-réduction suivante :



on peut en déduire :

$$\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{ Corg}} = \Gamma_{\text{resp SO}_4^{2-}} \times (106/53) \times M_C \quad (6)$$

$$\text{Ou encore } \Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{ Corg}} = J_{\text{NH}_4^{+(2)}} \times (106/16) \times M_C \quad (7)$$

Les taux de minéralisation du Corg par les processus anoxiques dominés par la sulfato-réduction sont reportés dans le *Tableau IV-5*. Ils sont compris entre 50 et 240 $\mu\text{g C cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$. Bien que la respiration oxique reste dominante dans les premiers centimètres de sédiment sous l'interface, la sulfato-réduction n'est pas une voie insignifiante, même dans les sites les plus profonds où la réduction des sulfates n'apparaissait pas.

Tableau IV-5 : Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) associés aux processus diagénétiques primaires oxygène ($\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}} \text{Corg}}$) et anoxique ($\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{Corg}}$). % Γ_{O_2} (esp. red) correspond au % d' O_2 utilisé pour oxyder les espèces réduites qui diffusent vers la zone oxygène. % $\Gamma_{\text{min}_{\text{anox/ox}}}$ correspond au % de minéralisation de Corg par les processus anoxiques dominés par la sulfato-réduction.

	site D (150m)		site B (550m)		site A (1000m)		site I (2800m)	
	OB7	OB9	OB7	OB9	OB7	OB9	OB7	OB9
$\Gamma_{\text{resp O}_2}$	196	175	155	106	42	99	106	84
% Γ_{O_2} (esp. red)	10	13	7	4,5	4,5	1	2,8	3,4
$\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}} \text{Corg}}$	1800	1610	1430	980	390	912	980	775
$\Gamma_{\text{nitrification}}$	34	32	20	15	6	12	14	11
$\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{Corg}^1}$	28	19	18	23	12,5	11	27	6
$\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{Corg}^2}$	326,5	307	192	144	57,5	115	134,5	105,5
$\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{Corg}}$	238	397	159	223	56	48	64	56
% $\Gamma_{\text{min}_{\text{anox/ox}}}$	13,5	25	11	23	14,5	5,5	6,5	7,5

Dans les sédiments de la marge Aquitaine, la respiration oxygène est la voie métabolique dominante pour dégrader la matière organique qui arrive sur le talus. Le flux benthique de l'oxygène apparaît ici comme représentatif du taux d'oxydation du carbone organique. Les voies métaboliques anaérobies, dominées par la sulfato-réduction, semblent avoir peu d'impact sur la minéralisation du Corg dans nos sites (moins de 25%), contrairement aux estimations établies par Canfield et al. (1993) dans les sédiments côtiers du Skagerrak (Norvège) où 51% du Corg pouvait être minéralisé par ce processus. Cependant, l'estimation du $\Gamma_{\text{resp SO}_4^{2-}}$ (6) à partir des données d'ammonium est certainement sousestimé, NH_4^+ pouvant être consommé en milieu anoxique (réactions secondaires).

Si aucune corrélation significative n'a été mise en évidence entre le taux de minéralisation du carbone et les paramètres environnementaux (teneurs superficielles de Corg, profondeur d'eau, concentration en O_2 des eaux de fond) dans les sites les plus profonds, on constate que dans les sédiments les plus côtiers, le taux de minéralisation par les processus oxygènes et anoxiques est plus important en juin qu'en janvier. Ceci suggère une intensification des processus de minéralisation qui pourrait être reliée à l'arrivée de matière fraîche (suite au bloom de printemps).

Les processus de respiration benthique apparaissent donc plus complexes que le schéma classique élaboré par Froelich et al. (1979). En effet, depuis une dizaine d'années des travaux se sont penchés sur la viabilité de nouvelles réactions thermodynamiquement envisageables (Aller and Rude, 1988; Postma and Jakobsen, 1996; Luther et al., 1997, 1998; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000, in press; Schippers and Jørgensen, 2001, 2002).

3.3. Les réactions diagénétiques dites secondaires

Dans les tableaux I-1 et I-2 j'ai établi la liste des réactions qui résument les différentes voies métaboliques de dégradation de la matière organique. Ces réactions produisent des composés réduits qui peuvent à leur tour intervenir dans de nouvelles réactions d'oxydo-réduction, thermodynamiquement possibles (Figure I-2). Ces réactions qui interviennent lors de la diagenèse précoce sont appelées **réactions secondaires**. Elles sont répertoriées dans le Tableau IV-6.

Bien qu'il ne fasse aucun doute que les processus diagénétiques primaires dominent dans les sédiments de la marge Aquitaine, la viabilité des réactions secondaires (listées dans le Tableau IV-6) peut être examinée en comparant les flux d'espèces dissoutes (exposés dans les Tableaux IV-3 à 5). Les différents processus susceptibles de se produire peuvent ainsi être confrontés.

Nos observations sont identiques à celles déjà établies par Hyacinthe et al. (2001). Les principales réactions mettent en jeu les cycles benthiques des espèces azotées et des métaux.

3.3.1. Production et oxydation de Mn^{2+}

Les profils de Mn^{2+} semblent indiquer que l'oxygène est l'oxydant primaire du manganèse (Tableau IV-6, réactions 7). Nous observons un pic de Mn^{2+} dissous dans la zone anoxique des sédiments uniquement dans les sites qui subissent un mélange biologique (C et D, Figure IV-15). Malgré une forte décroissance des teneurs en manganèse extrait par ascorbate à la base de la zone oxygène, nous n'observons pas de pic de Mn^{2+} dans les sites les plus profonds (A et I, Figure IV-15). Dans ces stations, les oxy-hydroxydes de manganèse sont réduits à un niveau où l' O_2 n'a pas encore totalement disparu. La réduction des oxydes de Mn n'est donc pas strictement anaérobique et pourrait être contrôlée par des processus chimiques. Le Mn^{2+} produit est directement ré-oxidé. Dans les autres stations, le pic de Mn^{2+} est induit par la réduction des oxy-hydroxydes en zone anoxique, suite à l'advection des particules par bioturbation.

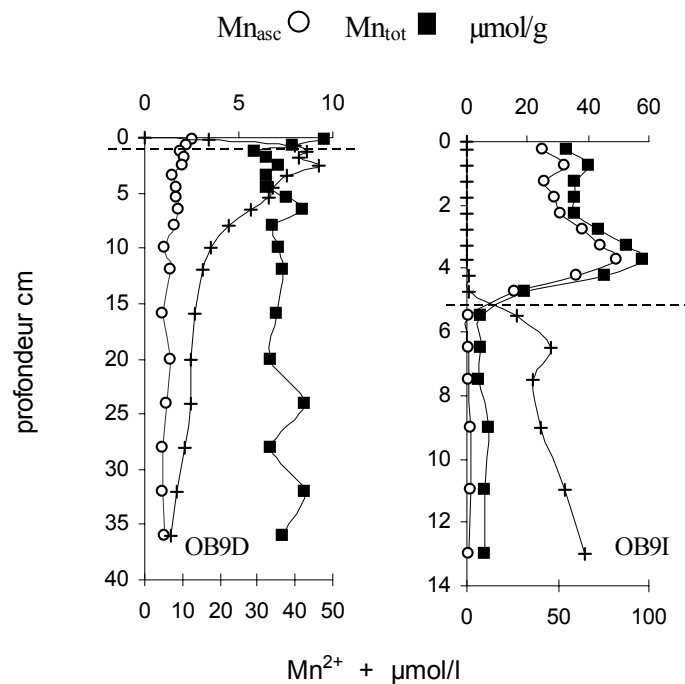


Figure IV-15 : Distribution du Mn particulaire (Mn_{asc} et Mn_{tot} , en $\mu\text{mol/g}$) et dissous (Mn^{2+} , en $\mu\text{mol/l}$) dans les sédiments des sites D et I prélevé en juin 1999 au cours de la mission Oxybent 9. Les profils de Mn^{2+} sont contrôlés par la profondeur de pénétration de l' O_2 dissous (symbolisée par les pointillés) et l'activité biologique.

3.3.2. Production et oxydation de Fe^{2+}

La superposition des profils de Fe^{2+} et de NO_3^- indique l'existence d'une interaction entre les deux espèces. Les nitrates pourraient en effet jouer un rôle oxydant vis-à-vis des métaux réduits dissous (Hansen et al., 1994; Postma and Jakobsen, 1996). Thermodynamiquement la réaction entre Fe^{2+} et NO_3^- (Tableau IV-6, équation 9) est plus favorable que celle impliquant Mn^{2+} (Tableau IV-6, équation 8). Dans nos stations on note d'ailleurs la présence de Mn^{2+} dans l'horizon enrichi en NO_3^- . Le pouvoir oxydant des nitrates n'est donc pas suffisant pour oxyder la totalité des Mn^{2+} et O_2 reste l'oxydant primaire du manganèse dissous.

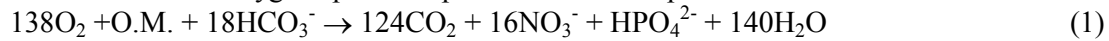
On observe dans les sites où les fronts sont bien individualisés (A et I par exemple) que les NO_3^- agissent comme une barrière à la diffusion des ions Fe^{2+} . Ces derniers sont ré-oxydés avant d'atteindre la zone oxygène. Cette réaction peut expliquer en partie l'enrichissement en oxydes de Fe amorphes (Fe_{asc} et Fe_{HCl}) observé sous la zone oxygène des sites non bioturbés.

Tableau IV-6 : Listes des principales réactions primaires de la diagenèse précoce liées à la dégradation de la matière organique, et des réactions secondaires induites par les produits des réactions primaires.

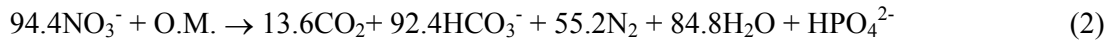
Séquence de dégradation de la matière organique (O.M. = C₁₀₆ H₂₆₃ O₁₁₀ N₁₆ P)

Réactions I^{aires} d'après Froelich et al. (1979) et de Lange et al. (1986)

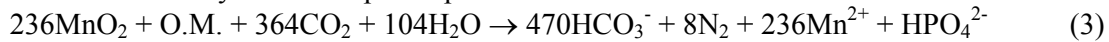
Consommation d'oxygène par la respiration aérobie et production de nitrate



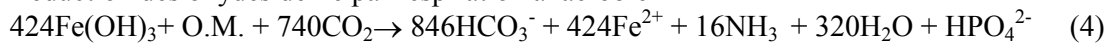
Dénitrification



Réduction des oxydes de Mn par respiration anaérobie



Réduction des oxydes de Fe par respiration anaérobie



Production de sulfures et d'ammonium par sulfato-réduction



Réactions II^{aires} d'après Postma et Jakobsen (1996), Anschutz et al. (2000) et Hyacinthe et al. (2001)

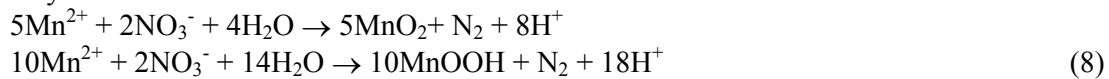
Production de nitrate par nitrification



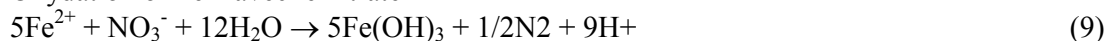
Oxydation de Mn²⁺ avec l'oxygène



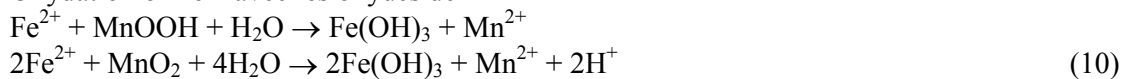
Oxydation of Mn²⁺ avec le nitrate



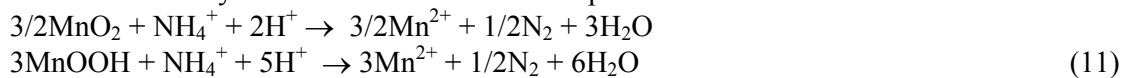
Oxydation of Fe²⁺ avec le nitrate



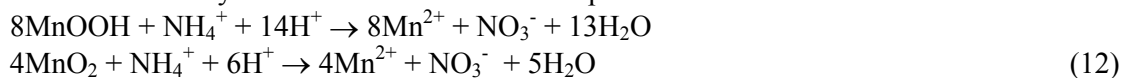
Oxydation of Fe²⁺ avec les oxydes de Mn



Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du diazote



Réduction des oxydes de Mn avec l'ammonium pour donner du nitrate



Oxydation de Mn(II) par l'iodate (IO₃⁻)

Précipitation/dissolution de FeS, CaCO₃, MnCO₃

Précipitation authigène et adsorption des métaux en trace

3.3.3. Oxydation de Fe^{2+} par les oxydes de Mn

Les oxydes de Mn peuvent aussi agir comme un oxydant vis-à-vis de Fe^{2+} pour former du matériel amorphe (Myers and Nealson, 1988a) (*Tableau IV-6*, réaction 10). Cette réaction n'est pas nettement visible dans nos profils mais peut expliquer l'aspect haché des profils de Fe dissous dans les sites bioturbés où les particules d'oxydes de Mn sont transportés en profondeur. Cette réaction sera exposée plus en détails dans le chapitre traitant des environnements turbiditiques (*Chapitre V*). En effet, dans ces milieux, le dépôt soudain de sédiment entraîne le piégeage d'une interface géochimique préalablement établie : les oxydes métalliques se retrouvent alors brusquement en zone anoxique, directement en contact avec des espèces réduites présentes à la même profondeur.

3.3.4. Oxydation de l'ammonium

Les concentrations en ammonium diminuent régulièrement entre le fond des carottes et la zone oxygène, où elles sont proches de 0. La nitrification de NH_4^+ au contact d' O_2 est certainement le principal mécanisme d'oxydation de NH_4^+ . Cependant dans nos sédiments, les oxydes de Mn peuvent aussi oxyder NH_4^+ en N_2 ou NO_3^- (*Tableau IV-6*, réactions 11 et 12). Ceci expliquerait la présence de nitrate en zone anoxique, dans la station OB10I par exemple, où l'horizon enrichi en nitrate s'étale jusqu'à 8 cm de profondeur, ou encore dans les stations OB10E et K dans lesquelles on observe des pics sporadiques de nitrate dans le fond des colonnes (*Figure IV-8*). Dans ces sites, les profils de NH_4^+ sont le reflet d'une compétition entre production (via la respiration anaérobie) et consommation. Les concentrations produites étant largement suffisantes, les réactions de consommation sont invisibles. L'activité biologique ou les événements de dépôt soudain augmentent les possibilités d'observation de ces réactions (c.f. *Chapitre V*).

3.3.5. Impact des réactions secondaires sur le taux de minéralisation du carbone

Tout comme j'ai étudié l'impact des processus primaires sur le devenir du carbone organique, je peux m'intéresser aux conséquences des réactions secondaires sur le métabolisme de la matière organique.

En considérant qu' O_2 est l'oxydant principal du Mn^{2+} et de NH_4^+ et que NO_3^- est celui du Fe^{2+} alors les relations (1) et (4) deviennent:

$$\Gamma_{resp\ O_2} = JO_2 - JO_2 (Mn^{2+} + NH_4^+) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{dénitrification}^1 &= JNO_3^-(descendant) - (1/5 \times \Gamma_{oxy\ Fe^{2+}}) \\ \text{ou } \Gamma_{dénitrification}^2 &= \Gamma_{nitrification} - (1/5 \times \Gamma_{oxy\ Fe^{2+}}) \end{aligned} \quad (9)$$

Les résultats obtenus sont peu différents des résultats présentés dans le *Tableau IV-5*.

La forme de nos profils et l'estimation des différents flux confirment la viabilité des réactions secondaires dans les sédiments modernes de la marge Aquitaine. Si aujourd'hui encore les connaissances sur ces processus sont peu développées, l'intérêt grandissant que la recherche internationale leur porte indique l'importance de ces voies métaboliques alternatives sur le cycle du carbone.

3.4. Résumé des résultats acquis sur la dynamique des espèces diagénétiques majeures

Dans les sédiments modernes de la marge Aquitaine, les profils géochimiques sont expliqués par la séquence de réactions d'oxydo-réduction liée à la dégradation de la matière organique par les microorganismes. Les processus diagénétiques primaires sont bien observables, mais malgré les contrastes environnementaux (teneur de Corg de surface, taux de sédimentation, bioturbation) qui caractérisent notre aire d'étude, peu de différences (en terme de distribution) ont été mises en

évidence. Dans toutes nos stations, la respiration aérobie semble être le processus dominant la minéralisation du Corg dans les premiers centimètres de sédiment. Les processus anaérobies représentant moins de 25% de celle-ci. Cependant, si le schéma classique de zonation verticale, établi par Froelich et al. (1979), est globalement bien respecté, les calculs de flux et la forme des profils suggèrent la mise en place d'autres réactions dites secondaires. Ces réactions secondaires mettent principalement en interaction les cycles benthiques des espèces azotées et des métaux. Si leur impact sur les voies métaboliques et le taux de minéralisation du carbone organique est faible dans nos sédiments, les solutions alternatives qu'elles proposent doivent absolument être prises en compte pour comprendre la dynamique globale du système surtout si ce système subit des perturbations sédimentaires (bioturbation, dépôt turbiditique).

4. Variabilité temporelle des processus benthiques

Les réactions d'oxydo-réduction liées à la dégradation de la matière organique peuvent changer d'intensité en fonction des variations des conditions environnementales. L'oxygène n'étant jamais un facteur limitant dans notre système, le flux et la qualité de matière exportée aux sédiments contrôlent les processus de respiration benthique. Le bloom de printemps est considéré être l'événement de plus forte productivité primaire dans le Golfe de Gascogne (Treguer et al., 1979; Laborde et al., 1999). Bien que la période précise de cette floraison phytoplanctonique soit peu connue sur la marge Aquitaine, elle est supposée se dérouler entre les mois de mars et de mai (Treguer et al., 1979; Fontanier et al., 2002a). Beaufort et Heussner (1999) ont aussi observé de rapides apports estivaux de matière (coccolithophores) directement de la surface vers le fond, au niveau du canyon de Cap Ferret. Si ces variations saisonnières d'apports de matière exportée sont observables dans la colonne d'eau, nous devrions pouvoir observer leur impact sur la distribution des composés dissous dans les sédiments récents.

4.1. Evolution des apports

Dans le *Chapitre III :2.1.1* j'ai déjà évoqué l'intérêt de l'utilisation de l'isotope $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ pour étudier la dynamique des particules exportées au sédiment. Sa très forte réactivité face aux phases particulaires et sa courte période (24,1 jours) permet de l'utiliser comme **traceur de la sédimentation à courte échelle de temps**.

L'activité de surface (0-0,5 cm) du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ est très variable (*Figure IV-16*). Elle est comprise entre 73 et 2636 Bq/kg mais est en générale autour de 500 Bq/kg. Nous observons donc une très forte variation des apports à court terme au cours des différentes missions. Les sites les plus côtiers (D, C et B) qui enregistrent les plus importantes activités, subissent plus fortement les arrivées de matière vers le fond alors qu'ils semblent tamponnés dans les sites les plus profonds (A et I). A ces profondeurs, les apports verticaux originaires de la zone photique sont dilués par les apports latéraux de sédiments "anciens" remis en suspension en haut de pente (Heussner et al., 1999; Léauté, 2002).

Aucune tendance saisonnière ne ressort de la *Figure IV-16* : nous n'observons pas de différence de flux particulaire entre les différentes saisons. Cependant, alors que le printemps et l'automne sont largement représentés par nos prélèvements, il nous manque un certain nombre d'information sur les périodes estivales et hivernales.

Alors qu'à long terme les apports particulaires apparaissent constants (données du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), la distribution superficielle du ^{234}Th révèle une dynamique des flux particulaires. S'il nous est impossible de relier ces flux à des variations d'apports saisonniers, ils soulignent la complexité de l'hydrodynamisme qui contrôle la distribution des matières (organiques et inorganiques) sur la marge Aquitaine.

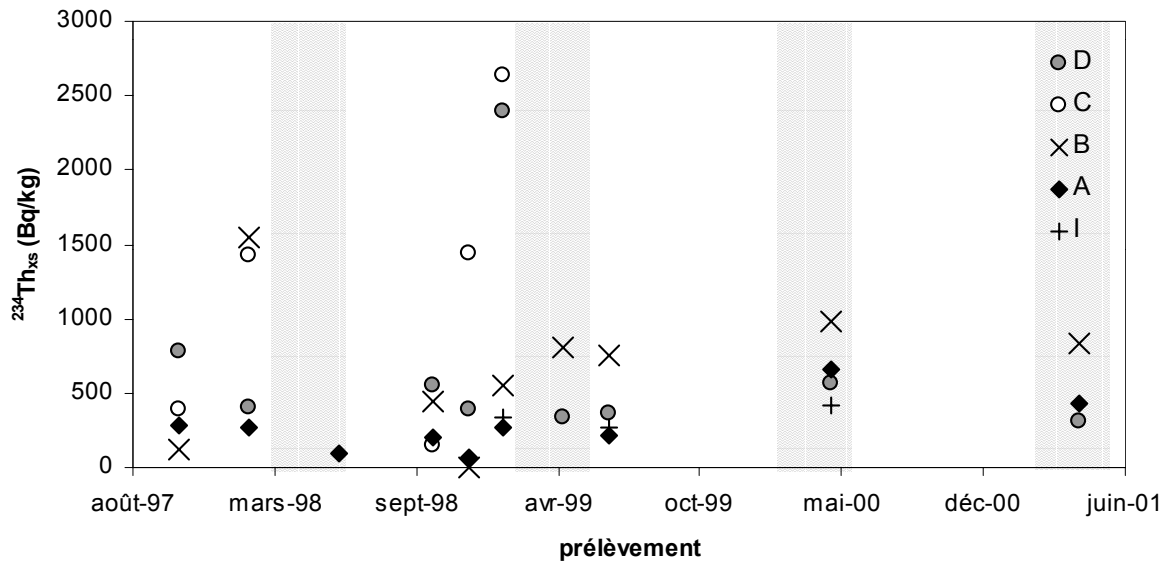


Figure IV-16 : distribution de l'activité du ^{234}Th en excès dans les sédiments de surface (0- 0,5 cm) des sites Oxybent d'octobre 1997 à avril 2001. Les zones grisées représentent les périodes de blooms phytoplanktoniques théoriques.

4.2. Variabilité des processus diagénétiques

Les profils réalisés à partir de carottage multitubes collectés dans un rayon de 200 à 300 m sur un même site, se répliquent parfaitement. La séquence d'utilisation des composés rédox liée à la minéralisation de la matière organique est toujours respectée : l'oxygène est consommé rapidement sous l'interface et disparaît dès les premiers centimètres de sédiments suivi par les nitrates. Les oxydes de manganèse puis de fer sont alors réduits. Bien que peu intense, la sulfato-réduction apparaît dès l'établissement de conditions anoxiques (c.f. *Chapitre VI, page 168*). Les profondeurs de disparition des espèces oxydantes et d'apparitions des composés réduits sont toujours identiques pour une même station. Ceci suggère qu'il n'y a pas d'hétérogénéité spatiale dans un tel rayon d'étude et que les différentes missions Oxybent tracent une évolution temporelle et non des variations spatiales locales. Dans le canyon de Capbreton, par contre, l'hétérogénéité spatiale est importante, en raison de sa morphologie particulièrement accidentée (c.f. *Chapitre V*).

En comparant les différents profils d'espèces diagénétiques aux différents sites Oxybent, nous avons constaté que les paramètres rédox n'étaient pas significativement influencés par des variations saisonnières (*Figures IV-19 à IV-22*). Malgré des différences en terme de concentrations, les profils d'espèces dissoutes montrent peu de variations en terme de profondeur des fronts rédox.

La respiration oxygène est le processus de minéralisation dominant les premiers centimètres de sédiments de la marge et l'estimation des taux de respiration et de minéralisation pour un site donné - mais à des périodes différentes (*Tableau IV-7*) - donne des résultats similaires. Dans le site B, par exemple, bien que les profils des différentes espèces rédox ne se chevauchent pas exactement, les taux de minéralisation du Corg, estimés à partir des flux exposés dans le *Tableau IV-3*, ne montrent aucune tendance saisonnière. Les différences observées ne peuvent être reliées à des variations d'apport (*Figure IV-16*) ou de teneur de surface en Corg (*Figure IV-1*)

Tableau IV-7 : Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC.cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) associés aux processus diagenétiques primaires oxygène ($\Gamma_{\text{min}_{\text{ox}} \text{Corg}}$) et anoxique ($\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{Corg}}$) dans le site Oxybent B. $\% \Gamma_{\text{O}_2}$ (esp. red) correspond au % d' O_2 utilisé pour oxyder les espèces réduites qui diffusent vers la zone oxygène. $\% \Gamma_{\text{min}_{\text{anox/ox}}}$ correspond au % de minéralisation de Corg par les processus anoxiques dominés par la sulfato-réduction.

	juillet 1998	janvier 1999	avril 1999	juin 1999	mai 2000
$\Gamma_{\text{resp O}_2}$	113	145	106	119	81
$\% \Gamma_{\text{O}_2}$ (esp. red)	8	6	7	3	9
$\Gamma_{\text{min Corg}}$	1041	1336	978	1096	750
$\Gamma_{\text{nitritification}}$	16	19	15	17	12
$\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{Corg}^1}$	11,5	18	16	23	26
$\Gamma_{\text{min}_{\text{deni}} \text{Corg}^2}$	153,5	182	144	163	115
$\Gamma_{\text{min}_{\text{anox}} \text{Corg}}$	135	159	79,5	143	143
$\% \Gamma_{\text{min}_{\text{anox/ox}}}$	13	12	8	13	19

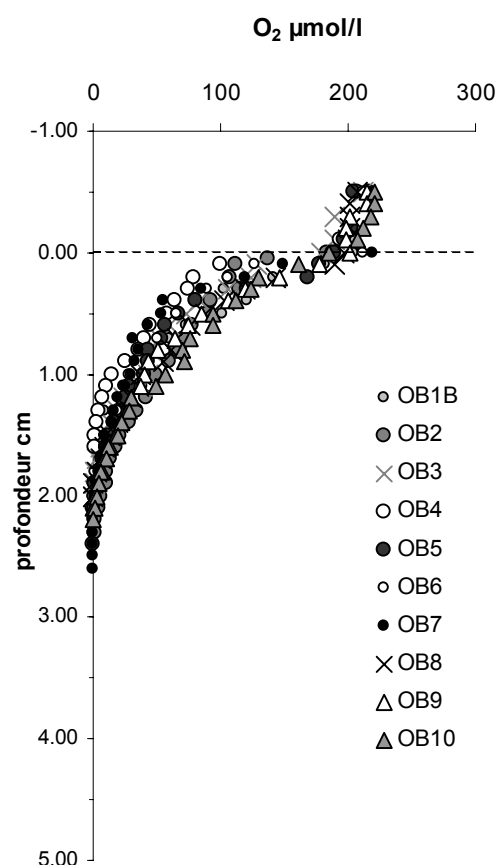


Figure IV-17 : Superposition des profils d' O_2 dissous (en $\mu\text{mol/l}$) dans les carottes Oxybent 1 à 10 du site B.

Malgré les variations de flux de particule à l'interface, la position des différents fronts rédox est invariante. Les profils de composés solides sont d'ailleurs pratiquement identiques (*Figure IV-20*). D'un point de vue enregistrement sédimentaire, nous pouvons donc considérer nos sédiments à l'état stationnaire.

Nos observations sur la variabilité temporelle des processus diagénétiques vont dans le même sens que les données de carbone organique de surface. Aucune variation saisonnière d'abondance n'a été trouvée dans les sédiments modernes de la marge Aquitaine. Ce phénomène a déjà été remarqué par Etcheber et al. (1999) dans les sédiments du canyon de Cap Ferret. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cela :

1. la matière organique est rapidement minéralisée juste au dessus de l'interface due à sa forte labilité,
2. l'échantillonnage du 1^{er} niveau (0-0,5 cm) n'est pas assez fin pour observer une variation saisonnière si la matière est minéralisée directement au niveau de l'interface,
3. l'existence de couches néphéloïdes de fond concentrées au dessus du sédiment et dans laquelle le matériel remis en suspension peut diluer les apports de matière fraîche,
4. un apport continu de matière organique homogène peut alimenter les sédiments de la marge.

Ces quatre hypothèses sont vraisemblables et expliqueraient pourquoi les paramètres rédox sont invariants contrairement aux paramètres biologiques (couleur de l'eau de surface ou teneur de surface en chlorophylle a, densité et distribution des foraminifères benthiques vivants ; voir Fontanier et al., 2002a, 2002b). En effet, les foraminifères semblent réagir rapidement à des apports sporadiques de matière organique labile, même si ces apports sont faibles par rapport au flux de matière organique totale. C'est leur distribution verticale dans les 10 premiers cm de sédiment et surtout la composition de la faune au niveau de l'interface qui vont nous informer sur l'état des apports de matière biogène. Plus les espèces opportunistes seront présentes (*Uvigerina* taxon), plus le flux de Corg labile pourra être considéré comme récent. Sur ce concept, Fontanier et al. (2002b) ont élaboré un modèle conceptuel expliquant la relation entre le temps de réponse des différents compartiments de l'écosystème benthique et les périodes de bloom phytoplanctonique. Il ressort de cette étude que le délai entre bloom en zone photique et arrivée de matière au sédiment est d'environ six semaines. Ce flux de matière labile exportée ne serait pas homogène mais se disperserait sous forme de patchs. Ce *patchiness* est d'autant plus accentué par la morphologie des fonds et la présence de creux topographiques dans lesquels les particules peuvent aisément se concentrer.

L'étude récente menée par Grémare et al. (soumis) sur la qualité de la matière organique arrivant à la surface des sédiments prélevés dans les différents sites Oxybent confirme l'homogénéité du flux particulaire qui arrive au fond. En étudiant le rapport entre acides aminés totaux et acides aminés hydrolysables à froid AAHF/AAAt qui est une "image" de la fraîcheur de la matière organique, les auteurs ont constaté que ce rapport était peu variable pour un site donné, et ceci quelque soit la saison. Les faibles valeurs AAHF/AAAt semblent aussi indiquer qu'une forte proportion de matière organique soit issue d'une remobilisation sédimentaire sur la marge. Ces valeurs augmentent avec la profondeur des sites étudiés suggérant une diminution de la part du flux advecté. Dans le canyon de Capbreton, le rapport est constant et faible quelle que soit la profondeur. Malgré ces nouvelles observations, nous ne pouvons pas déconvoluer les variabilités attribuables aux flux advectés de celles liées aux flux exportés de la zone de photique.

Si nous regardons les profils des composés rédox majeurs dans le détail, on constate qu'ils ne sont pas tout à fait superposés. Les profils ont bien des allures identiques (*Figure IV-18 à Figure IV-20*) et les gradients de concentrations ont la même amplitude, ce qui explique que l'on obtienne des flux comparables (*Tableau IV-7*).

Par exemple dans la station B, nous avons noté que le flux d'ammonium vers la zone oxygène est le même entre 2,5 et 8 cm (*Figure IV-19*). Dessous les profils s'individualisent.

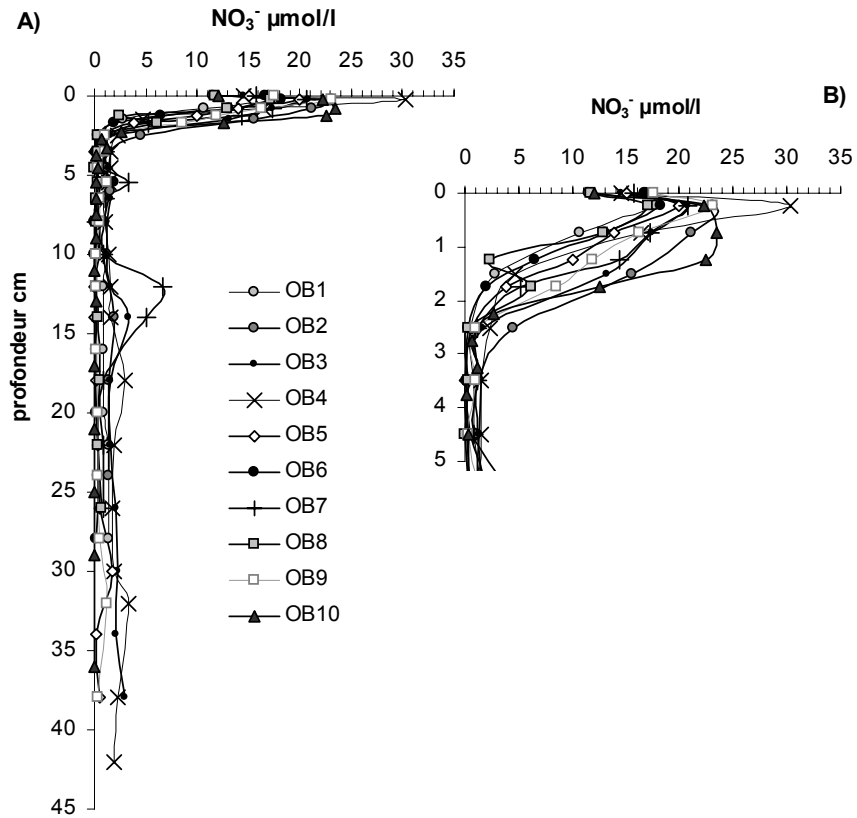


Figure IV-18 : A) Superposition des profils de NO_3^- ($\mu\text{mol/l}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B. B) Zoom sur la distribution de NO_3^- sur les 5 premiers cm de sédiment.

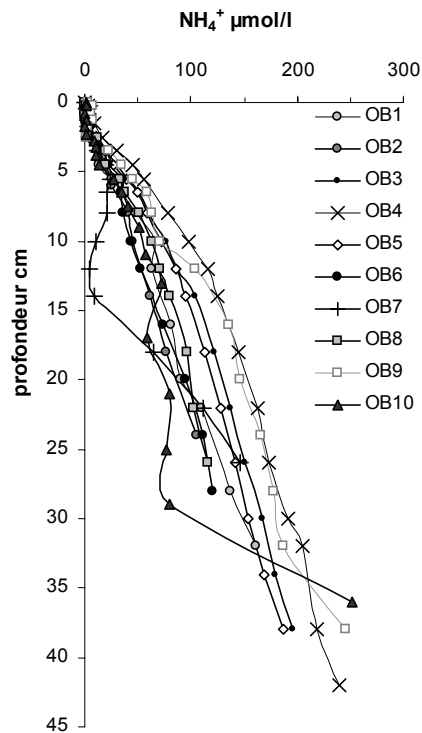


Figure IV-19 : Superposition des profils de NH_4^+ ($\mu\text{mol/l}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B.

Les nitrates (*Figure IV-18*) montrent toujours un pic à la surface, dans la zone oxiqne puis des concentrations nulles en dessous. Cependant, nous avons mesuré sporadiquement des concentrations faibles de NO_3^- dans des niveaux strictement anoxiques. Ces productions anoxiques de nitrate sont le témoin de réactions secondaires qui peuvent se mettre en place entre l'ammonium et des oxydes métalliques advectés en profondeur par les macroorganismes.

En ce qui concerne les métaux (*Figure IV-20*), la libération des métaux dissous suite à la réduction des oxydes métalliques s'effectue toujours à la même profondeur. Les profils des eaux interstitielles sont significativement différents mais les concentrations sont identiques dans le fond des colonnes sédimentaires. La présence et la taille des pics de Mn dissous par exemple varient probablement en fonction de la bioturbation et des apports en oxydes de Mn réactifs dans la zone anoxique.

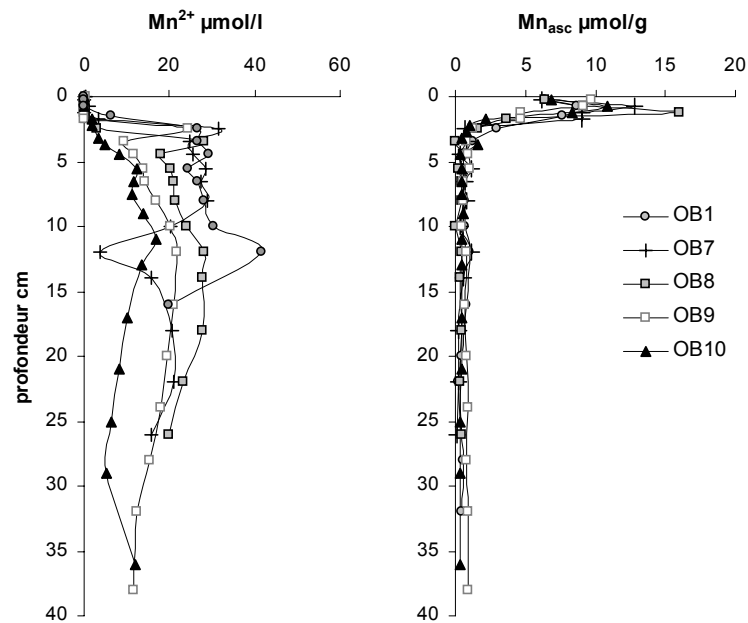


Figure IV-20 : Superposition des profils de Mn^{2+} ($\mu\text{mol/l}$) et de Mn_{asc} ($\mu\text{mol/g}$) dans les carottes 1 à 10 de la station B.

Les processus de bioturbation et de bioirrigation expliqueraient les différences de profils que nous observons dans nos sédiments. Dans la station OB10I, nous avons déjà constaté l'impact de ces processus sur la distribution de nos espèces rédox et particulièrement du nitrate (*Figure IV-8*). Alors que dans les autres sites aucune différence notable n'a été observée sur les taux de respiration et de minéralisation des processus primaires, la présence d'un terrier d'holothurie - entre 4 et 7 cm dans la carotte I - est un agent perturbant. Le calcul des différents taux de respiration à partir des flux d'espèces dissoutes exposés dans le *Tableau IV-4* indique l'importance des processus de ré-oxydation des espèces dissoutes par l'oxygène dans la carotte OB10I (*Tableau IV-8*). Cependant, au regard des profils des différentes espèces rédox dans la carotte de mai 2000 (Fig. 6a et b de la *Note 1*), nous constatons que ni Mn^{2+} , ni Fe^{2+} ne peut diffuser jusqu'à la zone oxiqne. L'horizon enrichi en NO_3^- agit comme une barrière à la diffusion de ces métaux dissous. Le nitrate apparaît ici comme l'oxydant premier de ces composés. L'augmentation significative des concentrations en Fe^{2+} sous 7,5 cm c'est-à-dire sous la zone riche en Mn_{asc} suggère aussi que les oxydes de Mn réactifs peuvent agir comme un oxydant vis-à-vis du fer.

Tableau IV-8: Estimation des différents taux de respiration ($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) et de minéralisation ($\mu\text{gC}\text{ cm}^{-2}\text{ an}^{-1}$) associés aux processus diagénétique primaire dans le site I en janvier et juin 1999 et en mai 2000. $\% \Gamma\text{O}_2$ (esp. red) correspond au $\%$ d' O_2 utilisé pour oxyder les espèces réduites.

	janvier 1999	juin 1999	mai 2000
$\Gamma_{\text{resp O}_2}$	107	83	17
$\% \Gamma\text{O}_2$ (esp. red)	2	4	45
$\Gamma_{\text{min Corg}}$	986	765	157

Les phénomènes de bioirrigation, c'est-à-dire de transport par diffusion via les galeries ou les terriers (construits par la macrofaune) peuvent avoir des conséquences considérables sur la dynamique des espèces diagénétiques et donc sur la minéralisation du carbone. Ces environnements perturbés nous permettent aussi de visualiser des réactions thermodynamiquement favorables mais peu observées dans les systèmes "classiques", à l'état stationnaire

La distribution des foraminifères est fortement dépendante des conditions rédox régnantes dans les sédiments, ou plus précisément des cortèges bactériens qui sont associés aux réactions diagénétiques. La note suivant présente les résultats combinés entre distribution et composition des foraminifères benthiques vivants et les conditions rédox dans les sédiments superficiels du site I. Dans ce site où les processus rédox sont bien individualisés, nous avons pu corréliser la présence de certains taxons avec des conditions diagénétiques précises. La présence de l'holothurie dans le site de mai 2000 nous a aussi permis d'étudier l'impact de la bioirrigation sur la distribution des foraminifères en association avec l'établissement de réaction diagénétiques alternatives.

4.3. Note 1 : "Live foraminiferal faunas from a 2800 m deep lower canyon station from the Bay of Biscay: Faunal response to focussing of refractory organic matter"

Note soumise à *Deep-Sea Research* en décembre 2002 ; Acceptée avec modifications en avril 2003.

**Live foraminiferal faunas from a 2800 m deep lower canyon station
from the Bay of Biscay:
Faunal response to focusing of refractory organic matter**

Fontanier C.¹, Chaillou G.¹, Jorissen F.J.², Anschutz P.¹

¹ Department of Geology and Oceanography, Bordeaux University,
CNRS UMR 5844, EPOC, Avenue des Facultés, 33405 Talence cedex, France
² Laboratory for the Study of Recent and Fossil Bio-Indicators, Angers University,
UPRES EA 2644, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex, France and
Laboratory for the Study of Marine Bio-indicators (LEBIM), 85350 Ile d'Yeu, France

Abstract

A 2800 m deep site in the lower part of Cap-Ferret Canyon (Bay of Biscay) was sampled on three occasions in January 1999, June 1999 and April 2000. Exceptionally high abundances of deep infaunal species are observed in the deeper parts of the sediment in all three periods. In our opinion, these high deep infaunal densities are unrelated to labile organic matter reaching the sediment-water interface, but are a response to a massive flux of refractory organic matter, which is slowly introduced into the deeper parts of the sediment, where it induces a rather stable succession of redox gradients. *Melonis barleeanus* lives in the dysoxic part of the sediment, where nitrification processes take place, whereas *Globobulimina affinis* appears in still deeper dysoxic and anoxic sediments where highest Fe_{asc} concentrations are recorded. *Chilostomella oolina*, when present, is found alive in anoxic sediments, and is associated with a sharp decrease of the content of Fe(III)-oxides and an intensive reduction of Mn(III, IV)-oxides and -oxyhydroxides. Because most of the geochemical reactions are catalysed by heterotrophic and chemolithoautotrophic bacterial consortia, deep infaunal foraminifera appear to be highly specialised protozoans, able to feed on, or live in symbiosis with these prokaryotic communities. The foraminiferal taxa living in superficial, oxic sediments, exhibit only a weak, but nevertheless perceptible, response to phytodetritus deposits in spring 2000. In this period, we observe a moderate density increase of shallow infaunal opportunistic taxa such as *Bulimina inflata*, *Hoeglundina elegans* and *Epistominella exigua*. A burrowing structure occupied by a holothurid, encountered in one of the cores collected in April 2000, caused a significantly deeper position of the subsequent redox gradients, as well as a significant modification of the benthic foraminiferal microhabitat patterns.

Keywords: canyon, benthic foraminifera, deep infauna, microhabitat, bacteria, redox gradient, burrow

Introduction

In deep-sea environments, the exported organic matter flux, and the oxygenation and redox conditions in the bottom and interstitial waters are generally considered as the major parameters controlling the density, composition and microhabitat of benthic foraminiferal faunas (e.g. Altenbach, 1988; Altenbach and Sarnthein, 1889; Lutze and Thiel, 1989; Mackensen and Douglas, 1989; Rathburn and Corliss, 1994; Jorissen et al., 1995; Rathburn et al., 1996; Fariduddin and Loubere, 1997; Jorissen, 1999a; Schmiedl et al., 2000; Morigi et al., 2001). In a recent study on benthic foraminiferal faunas from a five station (140 – 2000 m) open slope transect from the Bay of Biscay, Fontanier et al. (2002) showed that foraminiferal densities reflect the vertically exported organic matter flux, and thus show a significant decrease with water depth. Foraminiferal standing stocks are high in the relatively eutrophic lower shelf, upper and middle slope environments. Here, foraminifera are generally concentrated at the sediment-water interface, but the first cms of the sediment, where some important redox boundaries are situated, may provide microhabitats for specific foraminiferal taxa. For example, *Melonis barleeanus* generally concentrates in the hypoxic parts of the sediment and still deeper, *Globobulimina affinis* is generally distributed around the zero oxygen level (Fontanier et al., 2002). In the more oligotrophic lower slope environments, benthic foraminiferal density is much lower, and foraminifera are essentially limited to the sediment-water interface, where the scarce trophic resources are concentrated.

Furthermore, foraminiferal faunas respond to seasonal signals. Numerous *in situ* studies show that deep-sea foraminiferal taxa are capable to take rapid advantage of seasonal phytodetritus deposits to the sea floor, and exhibit a density increase close to sediment-water interface during more or less short eutrophic episodes (Goody, 1988, 1993; Goody and Lamshead, 1989; Jorissen et al., 1992; Barmawidjaja et al., 1992; Thurston et al., 1994; Silva et al., 1996; Ohga and Kitazato, 1997; Jannink et al., 1998; Loubere, 1998; Kitazato and Ohga, 2000). Phytoplankton detritus is supposed to consist of easily hydrolysable organic matter, which could sustain metabolic activities of the most opportunistic foraminiferal taxa colonising and reproducing in these compounds once they reach the sea bottom (Goody, 1988, 1993; Lamshead and Goody, 1990; Turley et al., 1993). Such opportunistic behaviour was

recently confirmed by laboratory experiments which depict a clear reproductive foraminiferal response to artificial food enrichment of the sediment (Heinz et al., 2001). In a study on the seasonal and inter-annual variability of benthic foraminifera at a 550 m deep upper slope station in the Bay of Biscay, Fontanier et al. (in press) suggest that the input of vertically transported phytodetritus deposits provokes a rapid reproductive response of the more opportunistic foraminiferal taxa living in the uppermost sediments (e.g. *Epistominella exigua*). Intermediate and deep infaunal populations that are dependent on the subsequent, deeper, redox fronts in the sediment are much more stable through time, and less affected by phytodetritus deposits.

Canyon environments differ from open slope environments by the sedimentary processes that determine the quantity and quality of inorganic and organic deposits. In open slope settings in temperate latitudes, the organic matter flux consists of seasonal vertical inputs of labile and easily hydrolysable phytodetritus that is directly exported from the surface waters to the sea floor (McCave, 1975; Billet et al., 1983; Lampitt, 1985; Bruland et al., 1989; Auffret et al., 1994; Newton et al., 1994). Resuspension processes induce considerable lateral advection and deposition of reworked organic matter (Verity et al., 2002). In canyons, organic supplies are predominantly induced by downslope transport and/or lateral advection (Van Weering et al., 2002). In this way, important amounts of reworked and/or terrestrial and shallow marine refractory organic matter can be transported to deep sea environments (Gardner, 1989; Buscail et al., 1990; Gadel et al., 1993; Crémer et al., 1993; 1999; Etcheber et al., 1999; Heussner et al., 1999; Van Weering et al., 2002). A recent study performed by Schmiedl et al. (2000) shows that foraminiferal faunas from a 920 m deep site in the Lacaze-Duthiers Canyon (western Mediterranean Sea) differ strongly from faunas sampled at a 800 m deep open slope station in the Gulf of Lyons. A high lateral advective organic matter flux in the canyon axis induces high organic carbon contents and steep redox gradients within the sediments, which results in high density faunas characterised by rather important amounts of intermediate and deep infaunal taxa (e.g. *Melonis barleeanus*, *Globobulimina* spp.). In open slope settings, the lower organic matter flux limits foraminiferal faunas to well oxygenated shallow infaunal niches, and restricts the abundance of intermediate and deep infaunal taxa. Only epifaunal and shallow infaunal taxa seem to respond to putative seasonal organic matter flux maxima from the photic zone.

In the lower part of Cap Ferret Canyon, a 2800 m deep station ("I") was sampled on three occasions in January 1999, June 1999 and April 2000, and four multitube cores (including a couple of duplicate cores in April 2000) were reserved for foraminiferal studies. Cap Ferret canyon has been intensively studied in the framework of the ECOMARGE program (Monaco et al., 1999). This canyon actually functions as a trap for resuspended sediment transported along-slope, and constitutes a marked depocenter for organic matter and fine terrigenous particles (Heussner et al., 1999; Etcheber et al., 1999). In view of its important water depth (2800 m), the important organic input at our station I (resulting in 1,35% C_{org} in the topmost sediment) is probably dominated by laterally advected refractory organic matter, with only a minor contribution of vertically transported labile organic matter. However, the spring bloom is a very strong primary production event in the Bay of Biscay (Tréguer et al., 1979; Laborde et al., 1999), and therefore, a weak spring bloom contribution, in terms of labile organic matter (phytodetritus) supply, has to be considered even for our deep canyon environment.

This rather particular setting, potentially with two strongly contrasting sources of organic matter, raises two important questions:

(1) How does the benthic ecosystem, and the benthic foraminiferal faunas in particular, respond to the dominant input of rather refractory organic material? More specifically, how do the canyon faunas differ from open slope faunas from comparable water depths?

(2) Is there, in spite of the dominance of refractory organic carbon, still a perceptible response to the temporal variability of the probably much weaker vertical flux of labile phytodetritus?

First, we will consider the major sedimentary processes affecting our study area. A major question is whether the lower part of Cap Ferret Canyon can be considered as active, and experiences erosional and/or turbiditic events, or is rather inactive, and serves as a depocenter for laterally advected or downslope transported organic matter.

Next, we will investigate how the sedimentological characteristics affect biogeochemical processes in the upper cm of the sediments and the ecology of benthic foraminiferal faunas. The presence of burrowing macrofauna in one of the duplicate cores collected in April 2000 provides the opportunity to study the impact of deep macrofaunal bioturbation on early diagenetic processes, and indirectly, on the benthic foraminiferal microhabitats.

Study area

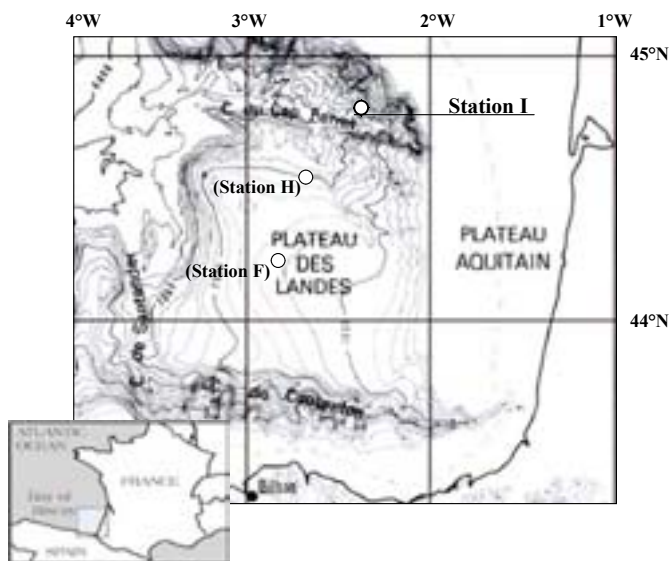


Fig. 1 Study area, bathymetry and geographical position of station I. Stations F and H, discussed in the text, are also presented (Fontanier et al., 2002).

Station I (44°49'N, 2°33'W, water depth 2800 m) is situated on a flat part of the northern flank of Cap Ferret Canyon (Fig. 1). It is bathed by the upper part of bottom waters, which are composed of Northeastern Atlantic Deep Waters (NEADW, $T = 2.9^{\circ}\text{C}$, $S = 34.95$ psu) and Antarctic Bottom Waters (AABW, $T = 2.5^{\circ}\text{C}$, $S = 34.92$ psu) (Vangriestem, 1985). Durrieu de Madron et al. (1999) showed that the water flow at a 3000 m deep station, only 5 km away from our site, is oriented along the canyon axis with a mean current velocity of only 6 cm s^{-1} . Bottom waters present low turbidity values (<30 mFTU), indicative of the absence of strong nepheloid layers in the lower canyon and of limited resuspension processes (Durrieu de Madron et al., 1999). The sediments at our station consist of silty muds with less than 30% of carbonates (Hyacinthe et al., 2001).

Between 1987 and 1991, the ECOMARGE program studied particle fluxes around Cap Ferret Canyon. In the present high sea-level stand situation, Cap Ferret Canyon is too far away from the continent to be directly fed by riverine sedimentary discharge (Ruch et al., 1993; Castaing et al., 1999). As discussed by Heussner et al. (1999) and Durrieu de Madron et al. (1999), lateral along-slope advection is the dominant particle transport mechanism in the canyon area, whereas sedimentary remobilization by gravity, mass or turbidity flows is supposed to be limited (Crémer et al., 1993; 1999). In the upper and lower parts of the canyon, particulate matter transport is mainly northward, and due to along-slope bottom currents. Suspended particles feeding the canyon preferentially originate from a homogeneous source on the shelf and upper slope (<380 m; Plateau des Landes) south of Cap-Ferret Canyon. A secondary southern source (<1000 m depth) may provide supplementary sediment input to the upper part of the canyon (Radakovitch and Heussner, 1999; Heussner et al., 1999). In the canyon channels, high concentrations of suspended particles move downward along- and/or cross-slope, following a horizontal downstream-decreasing gradient (Heussner et al., 1999). In comparison with the adjacent open slope margin, organic matter concentrates preferentially in the Cap-Ferret depression with an average organic carbon content of about 1.35% for the superficial sediment (Crémer et al., 1999; Etcheber et al., 1999).

Heussner et al. (1999) assumed that organic supplies consist mainly of reworked and refractory organic matter. However, they concluded also that a small contribution of vertically transported organic matter, originating from primary production in the photic zone, exists. Although Etcheber et al. (1999) show that the quality and quantity of organic carbon in surface sediments do not exhibit important seasonal changes, they do not exclude that minor amounts of organic matter may originate from the photic zone. Labile compounds may be quickly remineralized at the sediment-water interface or resuspended by bottom currents, and subsequently redeposited in local depressions. According to Sorbe et al. (1999), on the contrary, the pelagos-suprabenthos coupling is rather straightforward: at a 3000 m deep station in the lower part of Cap-Ferret Canyon, suprabenthos shows a clear response to seasonal organic matter inputs from the photic zone during spring bloom events. Isopoda and Amphipoda dominate the suprabenthic faunas, and show a density increase during bloom periods (May 1991).

The spring bloom is supposed to be the strongest primary production seasonal event in the Bay of Biscay (Tréguer et al., 1979; Laborde et al., 1999). Although the precise timing of the phytoplankton bloom is still debated, the spring bloom is thought to last for about two months, beginning in March and ending in May (Tréguer et al., 1979; Fontanier et al., in press). Laborde et al. (1999) recorded mean values of 1 mg m^{-3} for maximal Chlorophyll-a concentrations (eutrophic waters) in the surface layer (0-100 m depth) of ECOMARGE stations in May 1990 and in May 1991. Additionally, coccolithophorid blooms may occur in summer, in association with upwelling cells that develop along the shelf in relation to north-eastern winds blowing along the coast (Heaps, 1980). In the context of the ECOMARGE program, Beaufort and Heussner (1999) showed that direct and rapid input of vertically advected coccolithophore is a dominant component of punctual summer sedimentation events in the lower part of Cap Ferret Canyon.

Material and Methods

Station I was sampled in January 1999, June 1999, and April 2000. Cores with an undisturbed sediment-water interface, and with overlying bottom waters, were collected with a classical Barnett multitube corer (Barnett et al., 1984). Different cores were used for chemical, faunal and sedimentological analyses.

Geochemical and sedimentological analysis

Details on the sampling and the conditioning are described by Chaillou et al. (2002). Overlying waters were collected immediately after core recovery for dissolved O₂ measurements, using the Winkler titration method (Strickland and Parsons, 1972). Profiles of pore water O₂ were measured on board with cathode-type mini-electrode (Helder and Bakker, 1985; Revsbech and Jørgensen, 1986). Sediment temperature was maintained stable with an insulating device. Sampling resolution was 0.5 cm from the surface to 4 cm and 1 cm in the lower part of the cores. Pore water was extracted by centrifugation at 5000 rpm for 20 min under inert atmosphere (N₂). The supernatant was filtered (0.2 µm, syringe filter SFCA NALGENE[®] purged by N₂), acidified for dissolved metals analysis (HNO₃; s.p.), and frozen for nutrient analysis. Surface sediments from a second core were collected for ²¹⁰Pb and ²³⁴Th analysis.

Porosity was determined from weight loss upon freeze-drying. The freeze-dried solid fraction was homogenised for solid-phase analysis. The maximum sedimentation rates and the thickness of the mixed layer of the sediment were estimated from vertical profiles of excess ²¹⁰Pb and excess ²³⁴Th (²¹⁰Pb_{xs}, ²³⁴Th_{xs}). The activities of radiogenic isotopes, ²¹⁰Pb (half-life = 22.4 years) and ²³⁴Th (half-life = 24.1 days), were determined in freeze-dried samples of about 5 g each. They were sealed in a counting vial and measured by a high-resolution and low-background gamma spectrometer with a semi planar detector for at least 12 hours (Jouanneau et al., 1988). One of the cores collected in April 2000 was radiographed using a Scopix system which consists of an X-ray imaging system combined with image analysis software (Migeon et al., 1999). The aim of the X-ray radiography (Fig. 2) was to detect the presence of discrete sedimentary structures in the top 15 cm of the core. In purpose to evaluate visual changes, a photograph was made of the same core (Fig. 2). Particle grain sizes were measured with a Malvern Laser Diffraction Particle Sizer (type 2600). This technique was applied to sediment samples belonging to the previously radiographed and photographed core, and allowed the calculation of mean grain sizes (Fig. 2).

Dissolved nitrate (ΣNO₃⁻ = NO₃⁻ + NO₂⁻) and ammonia (NH₄⁺) were analysed by Flow Injection Analysis (FIA) according to standard procedures (Anderson, 1979; Hall and Aller, 1992). Precisions are ± 0.5 µmol l⁻¹ for ΣNO₃⁻ and ± 5% for NH₄⁺. Dissolved manganese (Mn²⁺) was measured by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300). Dissolved iron (Fe²⁺) was analysed by the ferrozine procedure described by Stookey (1970). The precision for both methods is ± 10%.

In order to extract the most reactive part of Fe (III) phases and all Mn (III, IV) oxides and oxihydroxides, sediment was treated with an ascorbate solution (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001). About 1 g of wet sediment was leached during 24 h with 25 ml of an ascorbate reagent consisting of 50 g of NaHCO₃, 50 g sodium citrate and 20 g ascorbic acid in one litre of water with a final pH of 8. In order to analyse Fe and Mn by flame atomic absorption spectrometry, aliquots of centrifuged solution were then diluted to obtain a 0.2 M HCl matrix. The precision estimated from replicates was ± 3% for Mn and ± 7% for Fe. Particulate organic carbon (C-org) and total carbon were measured on freeze-dried samples by combustion in an LECO C-S 125 analyzer. Particulate organic carbon was measured after removal of carbonates with 2 M HCl from 50 mg of powdered sample. The analyses were performed by direct combustion in an induction furnace. The newly formed CO₂ formed was determined quantitatively by infrared absorption. Inorganic carbon is the

difference between total carbon and particulate organic carbon. Inorganic carbon was also measured by calcimetry and gave identical results. The precision of these analyses was ± 3 µmol g⁻¹.

Faunal analysis

For faunal analysis, one entire 72 cm² core has been sliced horizontally; usually every 0.25 cm for the first cm of sediment, every half cm between 1 and 4 cm depth, and every cm between 4 and 10 cm. In April 2000, two replicate cores have been taken from the same multi-corer deployment. On board of the ship, sediments were stored in 500 cm³ bottles filled with 95% ethanol containing 1g/l Rose Bengal stain. The samples were shaken for several minutes in order to get a homogeneous mixture. Several weeks after the campaign, samples were sieved through 63 µm and 150 µm mesh screens, and the sieve residues were stored in 95% ethanol. Foraminifera belonging to the >150 µm fraction were sorted from wet (about 50% ethanol) samples, and stored in Chapman slides. Because of the extremely time consuming character, we limited this study of the 63-150µm fraction to the first half cm of the sediment. Our taxonomic framework is outlined in Appendix A.

The use of the rose Bengal staining technique to recognise live foraminifera from dead ones is a cheap and easy method (Walton, 1952; Bernhard, 1988; 2000). However, below the zero oxygen level within the sediment, the degradation of foraminiferal protoplasm may take a considerable period of time after the death of the organism (Corliss and Emerson, 1990); as a consequence, some dead taxa in the deeper anoxic part of the sediment may present a doubtful staining (Bernhard, 1988; 2000; Corliss and Emerson, 1990). We applied our staining criteria (all chambers except the last one stained brightly pink) always very strictly, and compared doubtful individuals with perfectly stained individuals from the same species found in oxic superficial sediment layers, where the staining efficiency is unambiguous. For deep infaunal taxa, that usually occupy the anoxic part of the sediment (e.g. *G. affinis*), the differentiation between live and dead foraminifera was based on the presence of a stained protoplasm body close to the aperture, and the absence of a mosaic-like veil of bacterial degradation at the interior of the test. Non-transparent agglutinated and porcellaneous taxa were crushed in purpose to investigate the test interior. *Glomospira* spp. (*Glomospira charoides* and *Glomospira gordialis*) were not included in the quantitative analyses, because the orange-reddish colour of their test makes it particularly difficult to appreciate whether the organism was alive or dead at the time of sampling. Also fragments of the very fragile arborescent agglutinating foraminiferal fragments (such as *Hyperammina* spp., *Rhizammina* spp., *Bathysiphon* spp.) have not been included, since it is impossible to determine to how many individuals they correspond. Faunal counting results are listed in Appendices B and C, for the 63-150 µm and >150 µm fractions, respectively.

In order to get a general idea about the microhabitat patterns, we calculated the Average Living Depth (ALD_x, Jorissen et al., 1995) of the total foraminifera fauna and/or of individual taxa. Following Buzas et al. (1993), we recognise only three different microhabitat categories: shallow, intermediate and deep infaunal taxa. Overall, weighed ALD₁₀ values have been calculated for each taxon by integrating the results obtained in the subsequent cores using:

$$\overline{ALD}_{10} = \sum_{C=1, y} ((ALD_{10})_y \times n_y) / N$$

C = Total number of cores, N = Total number of individuals in all cores, \overline{ALD}_{10}^y = Average Living depth for the ten first cm of core y, n_y = number of specimen in the core y.

Results

Sedimentary patterns

The photographic observation of a 15 cm long vertical section of the core collected in April 2000 allows us to

distinguish a vertical succession of four sub-horizontal layers separated by roughly sub-horizontal boundaries (Fig. 2). The topmost layer is olive-brown and extends down to 2 cm depth. Below, an olive-brown 2 cm thick layer presents discontinuous dark brown sub-horizontal sedimentary micro-horizons. Down to about 7-8 cm depth, a greyish brown layer is present; it exhibits a rather disturbed lower boundary and some punctual brown or brownish-yellow patches. Between 8 and 15 cm depth (the bottom of the core), the sediment is dominantly grey with lighter, ovoid or elongated sub-horizontal patches.

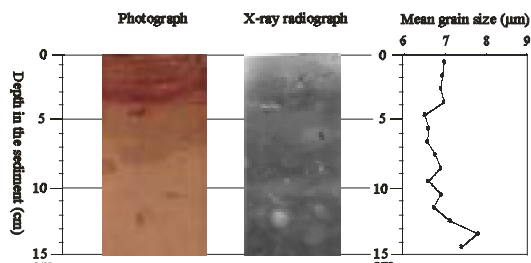


Fig. 2 Photograph and X-ray radiograph of a half core collected in April 2000 at station 1. Mean grain size is indicated along the same 15 cm long half-core.

Along the 15 cm long section, the X-Ray radiograph does neither show clear erosive surfaces, nor graded sediments (Fig. 2). From the sediment-water interface to about 2 cm depth, there is a bright layer with a disturbed lower limit. Below, darker layers present lighter sediment intrusions with more or less progressive boundary (e.g. see the white track at 4 cm depth or the grey patch at 6 cm depth.) and common ovoid or sub-horizontal elongated patches; those punctual structures cause a disturbed image for the deeper sedimentary layers.

The aforementioned patches probably correspond to burrow infills. In a second core taken in April 2000, we recorded the presence of a live subspherical holothurid (of about 3 cm diameter) and a 4 cm long live polychaete between 4 and 7 cm depth in the core. The Holothurid belongs to the genus *Molpadia* (Order Apodes, family Molpadidae), an infaunal taxon capable to dig important burrows within the sediment (M. Sibuet, pers. com.; 2002).

The grain size record for the upper 15 cm shows mean values ranging from 6.5 to 7.8 µm (Fig. 2). In the interval extending from 15 to 4 cm depth, a vague fining-up tendency can be distinguished. In the top 4 cm, mean grain size values are rather constant (about 7.0 µm).

Chemical analyses

The absolute values of $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ in the topmost sedimentary samples vary significantly between the various sampling periods (January 1999, June 1999, and April 2000) (Fig. 3). In all cores, excess ^{234}Th activity decreases rapidly below the sediment-water interface and reaches the detection limit at about 1 cm depth. The ^{210}Pb excess activity decreases exponentially below the sediment-water interface in all three cores (Fig. 3). In the absence of bioturbation, the downcore $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile allows dating of a recent sediment accumulation rate. In the studied sediments, however, where particle mixing by macrofauna will occur, the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile will be modified. In such a case, the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile allows only to obtain a maximum estimate of accumulation rate (Silverberg et al., 1986; Thomson et al., 2000). For our cores, these maximum sediment accumulation rates range from 0.033 to 0.046 cm yr⁻¹ (33-46 cm ka⁻¹). By combining sedimentation rates with porosity values and the density of particles, the maximum calculated mass accumulation rates range from 17 to 24 mg cm⁻² yr⁻¹. The organic carbon contents (C-org) of surficial sediments are rather similar (between 1.20 and 1.50 wt%, Fig. 3) for the various sampling periods (January 1999, June 1999, and April 2000). In all cores, the C-org content decreases strongly below the sediment-water interface and reaches ~0.9 wt% at about 4 cm depth. Deeper in the sediment, the C-org content decreases slowly. Exceptionally, in June 1999 the C-org profile shows a slight increase between 4 and 10 cm depth.

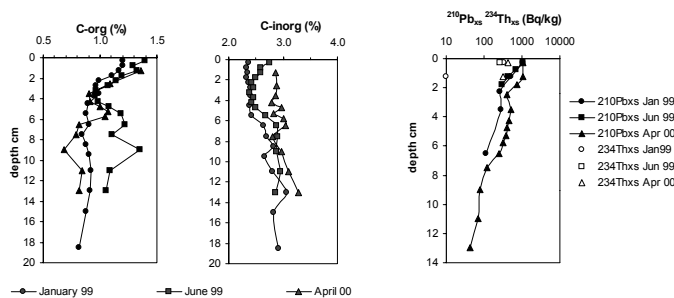


Fig. 3 $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ and organic and inorganic carbon content (C-org) vertical profiles for the three sampling periods (January 1999, June 1999 and April 2000).

The O_2 concentrations in the bottom waters and the vertical profiles in the sediment are very similar in January and June 1999 (Fig. 4a and 4a). At the sediment-water interface, O_2 concentrations are close to 240 µmol l⁻¹ (5.3 ml l⁻¹) and the oxygen penetration ranges from 4.8 to 5.4 cm depth, with the highest value recorded in January 1999. In April 2000, on the contrary, the O_2 concentration at the sediment-water interface is only 123 µmol l⁻¹ (2.7 ml l⁻¹) and the oxygen penetration depth is only 3.8 cm (Fig. 6a).

For all cores, the nitrate concentration ($\Sigma\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) of the bottom water is close to 20 µmol l⁻¹ (Fig. 4a, 5a and 6a). In comparison to bottom waters, interstitial waters of the topmost part of the cores are enriched in ΣNO_3^- . Below, the ΣNO_3^- concentration decreases irregularly and reaches zero below the zero oxygen boundary. However, ΣNO_3^- is present in the anoxic sediment, particularly in January 1999 and April 2000, when ΣNO_3^- concentrations drop to zero far below the O_2 -redox boundary (at 8 cm depth). Whereas the concentrations of dissolved NH_4^+ in bottom waters are too low to be detected, they exhibit relatively constant and low values in the oxic topmost layers of all cores (Fig. 4a, 5a and 6a). In January and June 1999, NH_4^+ concentrations increase rapidly below the oxic layer. In April 2000, on the contrary, the NH_4^+ profile is irregular and shows only a slight increase below 4 cm depth. Dissolved manganese (Mn^{2+}) remains undetectable in the oxic part of the sediments (Fig. 4b, 5b, and 6b). In the anoxic sediment, the Mn^{2+} concentration increases gently with depth. However, in April 2000 the Mn^{2+} values increase far below the zero redox boundary (at 6 cm depth) (Fig. 4b, 5b, and 6b). Dissolved iron (Fe^{2+}) appears directly below the zero oxygen boundary and increases gently downcore in the anoxic interval (Fig. 4b, 5b, and 6b).

In January and June 1999, the profiles of particulate manganese extractable by an ascorbate solution (Mn_{asc}) show subsurface maxima just above the zero oxygen boundary. Below the oxic front, the Mn_{asc} content decreases abruptly (Fig. 4b, 5b, and 6b). In April 2000, the Mn_{asc} profile does not exhibit a subsurface peak; the first decimetre of sediment is wholly enriched in reactive Mn (mean concentration of 30 µmol g⁻¹). Below 8 cm depth, the Mn_{asc} content decreases to zero (Fig. 6b). The vertical distribution of extractable iron (Fe_{asc}) is almost similar to Mn_{asc} with a subsurface maximum at the zero oxygen boundary just below Mn_{asc} peak and a downcore decrease into the anoxic sediment (Fig. 4b and 5b). In April 2000, the Fe_{asc} profile exhibits a peak between 7 and 10 cm (Fig. 6c).

Live foraminiferal assemblages

In the >150 µm fraction, total foraminiferal densities vary from about 550 (April 2000, core B) to about 240 individuals per 10 cm long, 72 cm² core (January 1999 and April 2000, core A) (Appendix C). In the 63-150 µm fraction, densities vary from about 400 (April 2000, core B) to about 130 individuals in the topmost half cm of a 72 cm² core (January 1999) (Appendix B).

In terms of vertical distribution, density profiles for the >150 µm fraction show a gradual downcore decrease of foraminiferal density in all cores (Fig. 7). This decrease is particularly well marked in one of the two cores (B) sampled in

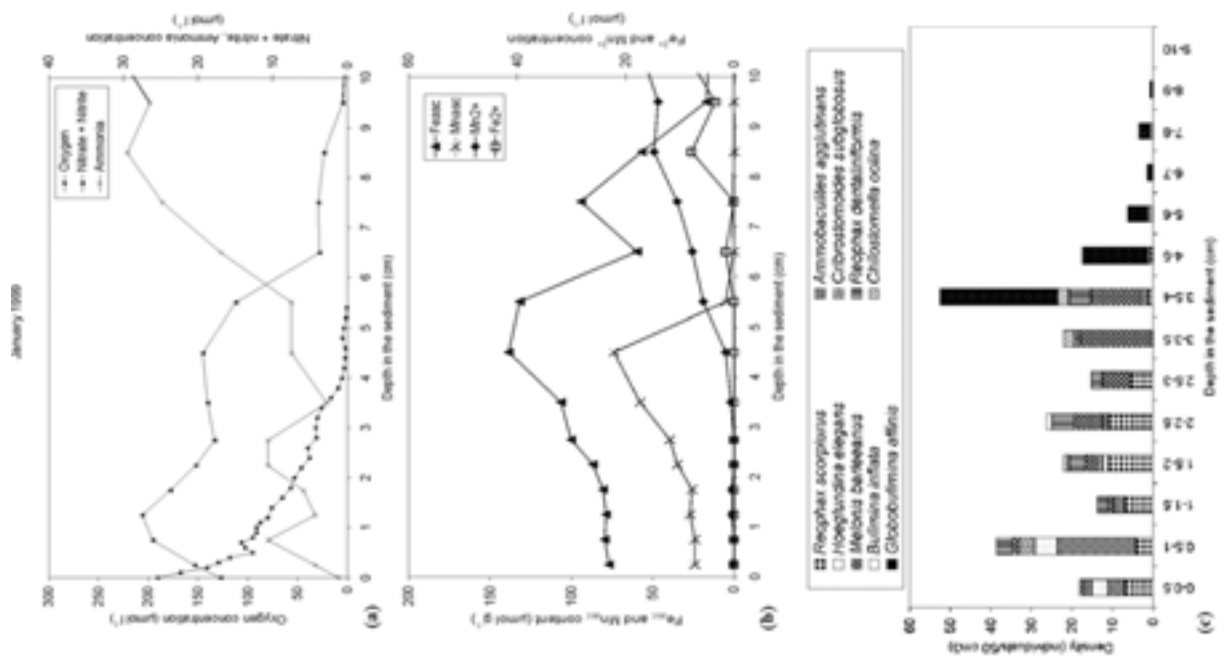


Fig. 4: 4a Dissolved oxygen, nitrate + nitrite and ammonia concentrations in a core collected in January 1999; 4b Reduced iron (Fe²⁺, Mn²⁺) and iron and manganese oxides oxihydroxides content (Fe_{asc}, Mn_{asc}) in the same core; 4c Foraminiferal distribution (number of individuals >150 µm fraction found in each level, standardized for a 50 cm³ sediment volume). Only taxa with a higher than 5% in one of the cores are presented. The arrow indicates the zero oxygen level.

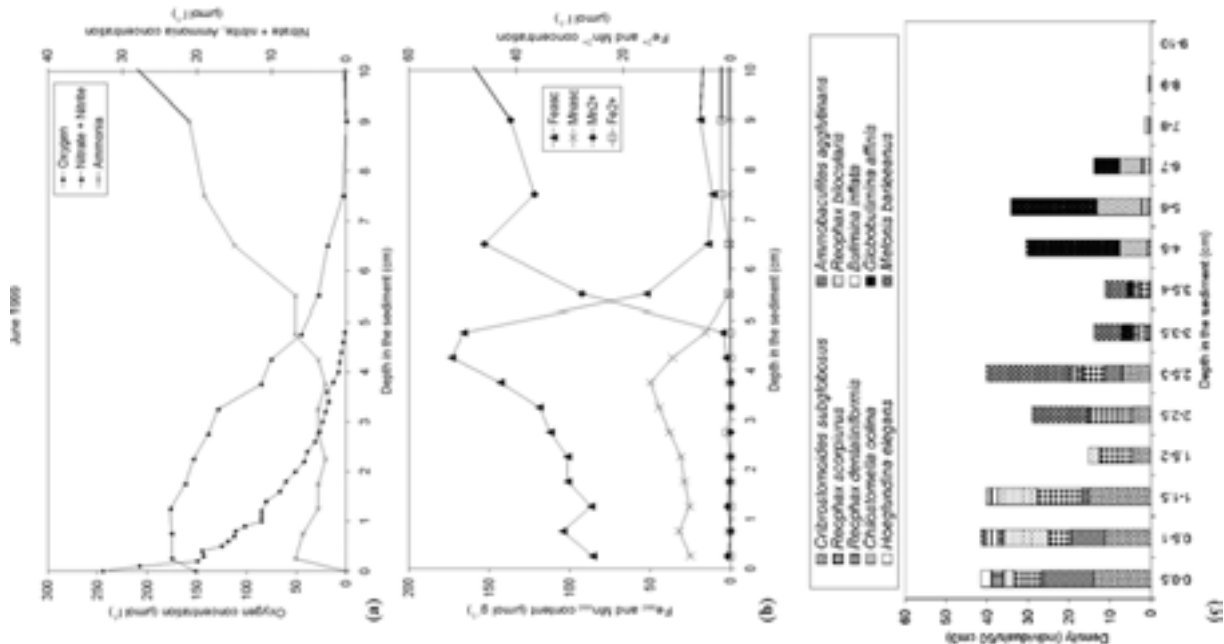


Fig. 5: 5a Dissolved oxygen, nitrate + nitrite and ammonia concentrations in a core collected in June 1999; 5b Reduced iron and manganese (Fe²⁺, Mn²⁺) and iron and manganese oxides oxihydroxides content (Fe_{asc}, Mn_{asc}) in the same core; 5c Foraminiferal distribution (number of individuals >150 µm fraction found in each level, standardized for a 50 cm³ sediment volume). Only taxa with a percentage higher than 5% in one of the cores are presented. The arrow indicates the zero oxygen level.

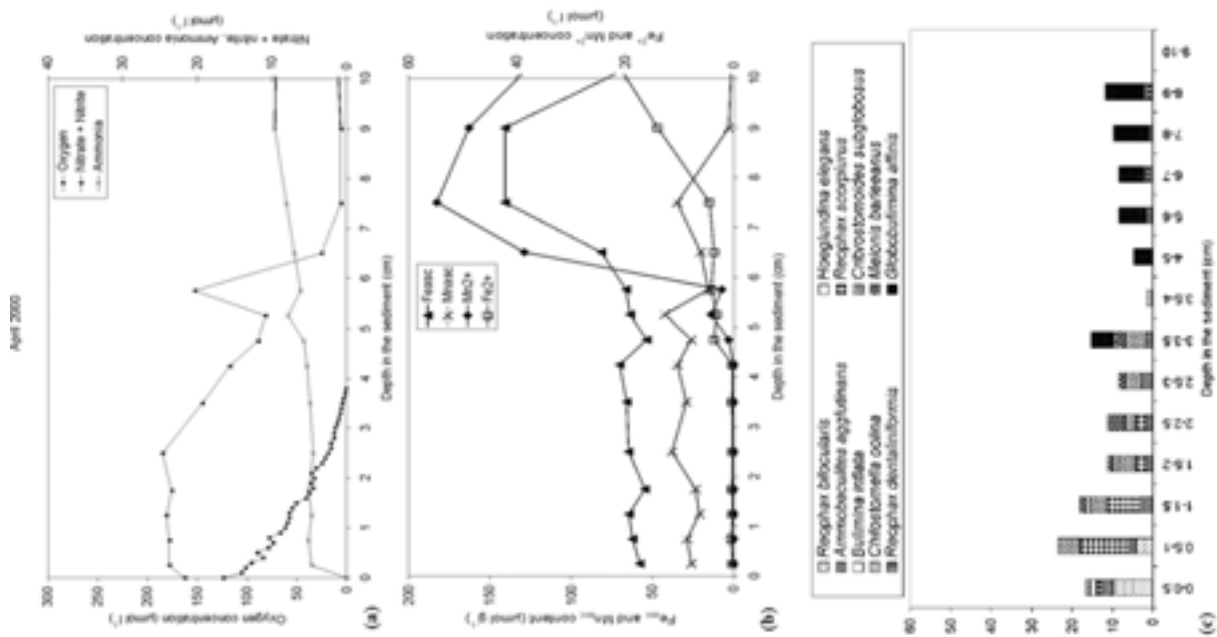


Fig. 6: 6a Dissolved oxygen, nitrate + nitrite and ammonia concentrations in core A collected in April 2000; 6b Reduced iron and manganese (Fe^{2+} , Mn^{2+}) and iron and manganese oxides oxihydroxides content (Fe_{asc} , Mn_{asc}) in the same core; 6c Foraminiferal distribution (number of individuals $>150\ \mu\text{m}$ fraction found in each level, standardized for a $50\ \text{cm}^3$ sediment volume). Only taxa with a percentage higher than 5% in one of the cores is presented. The arrow indicates the zero oxygen level.

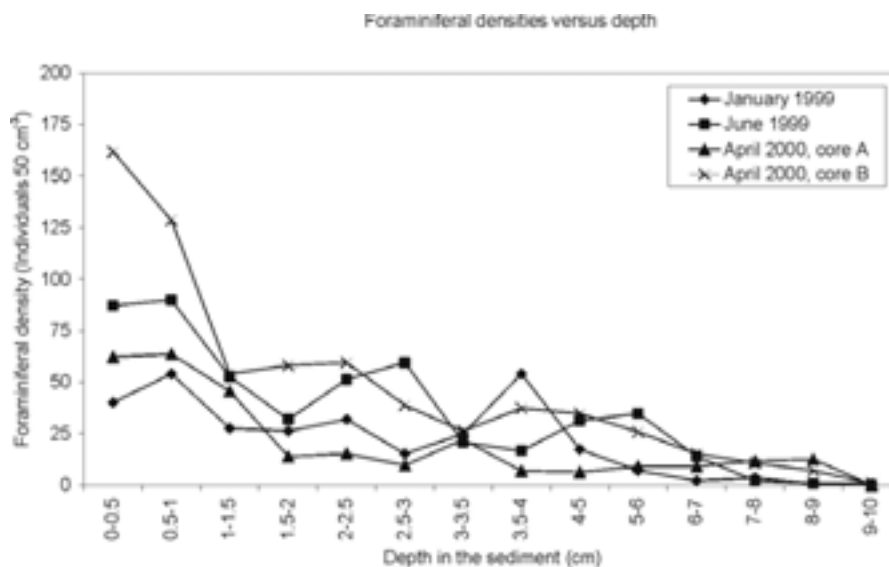


Fig. 7 Vertical profiles of foraminiferal density for the $>150\ \mu\text{m}$ fraction for all 4 cores. For each interval, density values are standardised for a $50\ \text{cm}^3$ sediment volume.

Table 1 Relative abundance of dominant taxa in the >150 µm fraction for the four cores.

Taxa (>150µm)	January 1999	June 1999	April 2000, core A	April 2000, core B
<i>Bulimina inflata</i>	0.83	1.21	0.82	4.60
<i>Chilostomella oolina</i>	3.31	9.20	2.06	0.00
<i>Globobulimina affinis</i>	23.97	17.92	23.46	2.02
<i>Hoeglundina elegans</i>	3.31	0.24	0.41	5.51
<i>Melonis barleeanus</i>	15.70	8.72	2.88	4.41
<i>Ammobaculites agglutinans</i>	8.26	4.60	4.52	9.37
<i>Cribrostomoides subglobosus</i>	2.48	10.17	9.64	12.50
<i>Reophax bilocularis</i>	0.00	6.05	4.11	4.60
<i>Reophax dentaliniformis</i>	7.85	1.45	0.41	0.92
<i>Reophax scorpiurus</i>	14.05	9.20	9.46	17.28

April 2000, where the faunas in the upper cm are very rich. In the >150 µm fraction, percentages of the perforate foraminiferal group range from 56% in January 1999 to 32% in April 2000 (core B). Percentages of non fossilising agglutinated foraminifera range from 63% in April 2000 (core B) to 39% in January 1999. Porcellaneous and fossilising agglutinated foraminifera always show low percentages (<10%) (Appendix C).

The faunal composition of the cores sampled in January 1999, June 1999 and April 2000 (core A) is rather similar (Table 1). The perforate taxa are dominated by *Globobulimina affinis* (18-24%), *Melonis barleeanus* (3-16%) and *Chilostomella oolina* (2-9%). The agglutinated part of the faunas is dominated by *Reophax scorpiurus* (9-14%), *Cribrostomoides subglobosus* (2.5-10%), *Ammobaculites agglutinans* (4-8%) and other *Reophax* species (4-8%). The second core (B) taken in April 2000, in which a holothurid individual was present in its burrow (4-7 cm depth), contains very low numbers of *G. affinis*, and *C. oolina*. This core shows, on the contrary, strongly increased numbers of *Bulimina inflata* and *Hoeglundina elegans*. The agglutinated part of the fauna is rather similar to that found in the other three cores.

In the 63-150 µm fraction of the top half cm, agglutinated non fossilising foraminifera are the major group; their relative contribution varies from 74% in January 1999 to about 45% in April 2000 (both cores) (Appendix B). Percentages of perforate foraminifera range from about 48% in April 2000 (both cores) to 21% in January 1999. Porcellaneous, fossilising agglutinated and

soft-shelled foraminifera are minor groups. *Epistominella exigua*, *Cassidulina crassa*, *Gyroidina umbonata*, *Nuttallides pusillus*, and *Pullenia* spp. dominate the perforate group, whereas *Reophax guttiferus*, *Reophax scorpiurus*, *Reophax bilocularis*, *Trochammina globigeriniformis*, *Hippocrepinella* sp. and *Cribrostomoides subglobosus* dominate the non-perforate group (Appendix B).

The vertical distribution of the dominant taxa of the >150 µm fraction is shown in figures 4c, 5c and 6c. ALD₁₀ values are represented in Table 2, in which for every taxon a mean, weighed ALD₁₀ is given which is based on all cores except core B of April 2000. In this core, the strongly modified vertical distribution of benthic foraminifera (Fig. 8) is probably caused by active macrofaunal bioturbation. Among the perforate taxa, *G. affinis* (mean weighed ALD₁₀ = 5.4 cm) and *C. oolina* (mean weighed ALD₁₀ = 5.0 cm) can be considered as deep infaunal. *M. barleeanus* (mean weighed ALD₁₀ = 2.8 cm) and *Pullenia quinqueloba* (mean weighed ALD₁₀ = 2.7 cm) occupy intermediate infaunal microhabitats, whereas *Uvigerina peregriana* and *H. elegans* live close to the sediment-water interface. The vertical distribution of agglutinated taxa is much less contrasted. *R. dentaliniformis* and *R. scorpiurus* tend to have infaunal maxima, but many other taxa combine slight surficial maxima with a persistent presence down to a significant depth in the sediment. This rather wide depth range makes it very difficult to attribute microhabitat labels to these taxa.

Vertical distribution of dominant foraminiferal taxa in core B, collected in April 2000

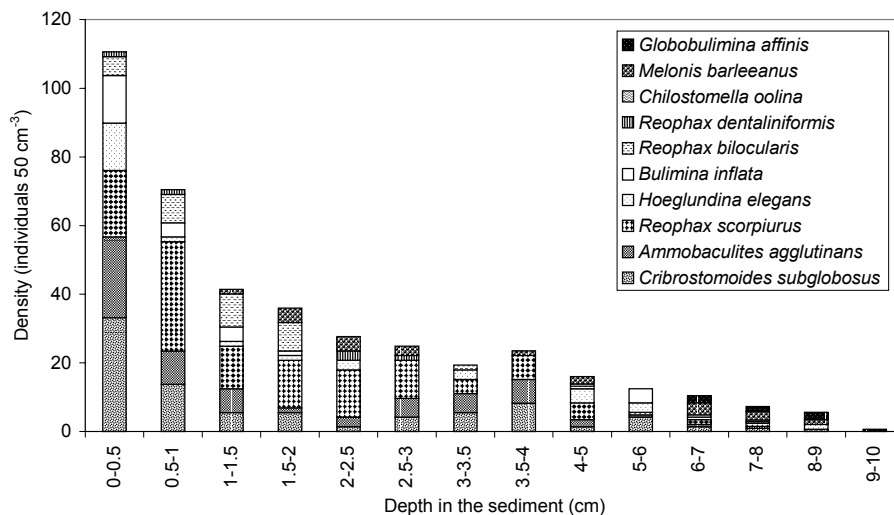


Fig. 8 Foraminiferal distribution (number of individuals >150 µm fraction found in each level, standardized for a 50 cm³ sediment volume) in core B collected in April 2000. Only taxa with a percentage higher than 5% in one of the cores are presented.

Table 2 Average Living Depth (ALD₁₀) of foraminiferal species and (between parentheses) the number of individuals on which the calculation is based. Only occurrence of ≥ 5 individuals are shown. The grey boxes represent dominant taxa with a relative abundance of $\geq 5\%$ in at least one of the stations. Microhabitat patterns are summarized as Shallow Infaunal (SI), Intermediate Infaunal (II) or Deep infaunal taxa (DI).

Taxa (>150 μm fraction)	January 1999	June 1999	April 2000, core A	Mean weighed ALD ₁₀	Microhabitat
<i>Chilostomella oolina</i>	3.68 (7)	5.37 (38)	4.15 (5)	5.01 (50)	DI
<i>Cibicides lobatulus</i>			0.66 (7)	0.66 (7)	SI
<i>Globobulimina affinis</i>	4.69 (58)	5.10 (74)	6.57 (57)	5.42 (189)	DI
<i>Hoeglundina elegans</i>	0.67 (8)			0.67 (8)	SI
<i>Melonis barleeanus</i>	2.93 (38)	2.79 (36)	2.25 (7)	2.81 (81)	II
<i>Pullenia quinqueloba</i>		2.69 (8)		2.69 (8)	II
<i>Uvigerina peregrina</i>	0.35 (12)	0.95 (13)		0.66 (25)	SI
<i>Quinqueloculina seminula</i>	0.68 (5)			0.67 (5)	SI
<i>Quinqueloculina sp.1</i>	1.38 (5)		0.55 (8)	0.87 (13)	SI
<i>Ammobaculites agglutinans</i>	0.78 (20)	0.82 (7)	1.66 (10)	0.98 (49)	SI
<i>Cribrostomoides subglobosus</i>	0.80 (5)	1.37 (42)	1.89 (20)	1.48 (67)	SI/II
<i>Hormosina sp.</i>		0.65 (5)	1.04 (7)	0.88 (12)	SI
<i>Karrerulina sp.</i>		1.21 (9)	0.98 (8)	1.10 (17)	SI/II
<i>Psammosphaera sp.</i>		0.91 (13)	3.40 (5)	2.06 (29)	SI/II
<i>Recurvoides sp.</i>	1.06 (6)	1.26 (13)		1.48 (22)	II
<i>Reophax bilocularis</i>		1.67 (28)	0.35 (10)	1.32 (38)	SI/II
<i>Reophax dentaliniformis</i>	2.24 (19)	1.85 (6)		2.15 (25)	II
<i>Reophax guttiferus</i>		0.51 (9)		0.51 (9)	SI
<i>Reophax scorpiurus</i>	1.67 (34)	1.69 (38)	2.01 (23)	1.87 (189)	II
Total perforate	3.31 (136)	3.93 (191)	4.52 (103)	3.87 (430)	
Total porcellaneous	1.11 (12)	1.66 (7)	0.82 (22)	1.05 (41)	
Total non fos. agglutinated	1.57 (92)	1.49 (214)	1.80 (118)	1.59 (424)	
Total live foraminifera	2.58 (242)	2.62 (413)	2.87 (243)	2.68 (898)	

Discussion

Sediment transport and mixing

An important question is whether our 2800 m deep lower canyon station is under the influence of erosional and/or turbiditic currents. Such disturbing agents may induce a strong modification of the redox conditions in the underlying and/or remobilized sediments layers (Mulder et al., 2001). Furthermore, recent data for the active Capbreton Canyon suggest that such sediment instability has a profound impact on the benthic foraminiferal faunas. Several successive stages of recolonisation can be recognised and foraminiferal faunas only rarely arrive at a stage of maturity corresponding to a complete ecosystem recovery (Jorissen et al., 1994; Mulder et al., 2001; Anschutz et al., 2002; Hess et al., in prep.). The sedimentary structures visible on the photograph and the radiograph of the core collected in April 2000 confirm the sedimentological trends described on the basis of the ECOMARGE results. The vertical succession of four distinct sedimentary faces found in our core is identical to the patterns described for lower canyon cores by Crémer et al., (1999) and Gerino et al. (1999). The lack of graded sediments (X-ray analysis and photograph) and the rather constant grain size (silty clay, mean between 6.5 and 7.8 μm ; Fig. 2) do not plead for the presence of turbidites. The $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profiles lead to the same conclusions. In all our cores, these two radioactive species show a rapid downcore decrease. There are no deeper secondary peaks such as found in a core of Cap Breton canyon with recent turbiditic deposition (Mulder et al., 2001). Only the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile obtained in April 2000 reveals an anomaly between 2.5 and 7.5 cm depth with relatively constant activity ($\sim 400 \text{ Bq kg}^{-1}$). This anomaly is probably the result of active sediment downmixing by macrofauna (see below).

Since $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ has a short half-life time (24.1 days) with respect to the burial rate resulting from continuous sediment input, the elevated $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ values at the sediment-water interface of all cores imply freshly deposited sediments with a total absence of erosional events. This suggests that the bottom current velocity in our study area (about 6 cm s^{-1}) is too weak to cause erosion of the sediment-water interface (Durrieu de Madron et al., 1999). The different $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ values in the topmost sediments of the successive cores further suggest short-term variability of sediment supply and/or mixing intensity. The

maximum sedimentation rates of 0.033 and 0.046 cm yr^{-1} , based on the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profiles, are close to the value of 0.060 cm yr^{-1} found by Radakovitch and Heussner (1999) at a site close to the site I. This very high sedimentation rate suggests a continuous succession of fine grained, non eroded sediments, caused by continuous deposits of suspended material. The 10 cm long core will probably represent only a few centuries of sedimentation history.

The centimetre-scale ovoid structures visible in the core collected in April 2000 (Fig. 2) are interpreted as cross-sections of macrofaunal burrows. Numerous cores sampled in Cap-Ferret Canyon during the ECOMARGE program exhibit similar bioturbative structures (Gerino et al., 1999). Abandoned burrows are very abundant in subsurface layers (between 5 and 20cm depth). According to Gerino et al. (1999), this intensive bioturbation, linked to high macrofaunal density, reflects the high organic matter supplies that characterise non-active canyon environments. According to the same authors, high bioturbating activity would create a rather homogeneous mixed layer on top of the sediment where burrows are permanently created and reworked (Young et al., 1985; Berger et al., 1979; Mullins et al., 1985; Gerino et al., 1999).

The presence of a living deep infaunal holothurid (*Molpadia* sp.) in the 4-7 cm depth interval in a core (B) collected in April 2000 offers the opportunity to evaluate the short-term impact of macrofaunal bioturbation on the sediment biogeochemistry and on the foraminiferal microhabitat distribution. The creation of burrows in hypoxic and/or anoxic part of the sediment will disturb the usual succession of redox zones (Froelich et al., 1979), and may produce partial re-oxygenation of infaunal micro-environments, creating niches for otherwise epifaunal, oxyphilic, taxa. These potential niches are reinforced by the drawdown of labile organic matter, and increased bacterial activity in the burrow walls (Aller, 1982; Aller and Aller, 1986; Gerino et al., 1999). More specifically, the introduction of oxidants into interstitial waters by bio-irrigation, and particularly the O_2 input, may inhibit the anoxic reduction of nitrate (and/or sulphate) and disturb the distribution of metal-oxides and -oxyhydroxides (Fe (III), Mn (III, IV)). In the immediate surroundings of the macrofaunal burrows, the classical succession of redox zones will shift to greater depth.

The diagenetic behaviour

Surface sedimentary C_{org} contents for the three cores (January 1999, June 1999, and April 2000) are consistent with the data obtained by Etcheber et al. (1999) in the lower part of the Cap-Ferret canyon (an average of 1.35% at 2500-3000 m water depth) and confirm the organic enrichment of the Cap-Ferret canyon compared to other open slope sedimentary environments in the Bay of Biscay (e.g. sites F and H located at 1200 and 2000 m deep respectively, average $C_{org} = 0.70\%$; unpublished data). Cap-Ferret Canyon can therefore be considered as a marked depocenter for reworked and low quality organic matter resuspended from adjacent open slopes (Heussner et al., 1999). The superficial C_{org} contents of our cores do not show a statistically significant seasonal trend. As at others slope stations studied in the Bay of Biscay (OXYBENT and ECOFER), no significant seasonal variations of abundance (and quality) of organic matter were found (Grémare, pers. com.; Etcheber et al., 1999). Even if very fresh organic matter corresponding to labile phytodetrital marine organic matter may seasonally reach the sediment-water interface, it will be quickly and substantially remineralised in the topmost millimetres of the sediment (Etcheber et al., 1999). This explains why such a short, seasonal C_{org} enrichment in the top of the cores is not detectable in our C_{org} profiles. The C_{org} contents generally decrease by 25-30% from the surface to about 4 cm depth, due to moderate mineralization of the most reactive organic compounds. In the deeper part of the cores, the degradation is probably slower due to the more refractory quality of the remaining organic carbon which is much more resistant to bacterial degradation (Henrich, 1992; Keil et al., 1994). Only in June 1999, we noted a slight local enrichment between 4 and 10 cm. This may correspond to reworked and refractory organic compounds related to past and enhanced suspension/deposition period, or to organic enrichment in an abandoned macrofaunal burrow. Furthermore, we can not exclude that the differences between the two cores sampled at station I are due to spatial variation resulting from minor topographic differences.

It is commonly accepted that the flux of organic matter to the sea floor (either vertical or lateral) governs the distribution of diagenetic species. In all cores, we observe that the dissolved O_2 concentration decreases gradually below the sediment-water interface. Nitrate increases in the top of the oxic layer and then decreases below; it disappears completely in the upper part of the anoxic zone. In relation to the abrupt decrease of Mn- and Fe-oxides and oxihydroxides contents around the zero oxygen boundary, dissolved Mn (Mn^{2+}) and Fe (Fe^{2+}) show remarkable increases in the anoxic sediments. This distribution pattern follows the well-established depth sequence (Fig. 9) resulting from the preferential use of the electron acceptor that yields the highest amount of free energy for the bacterially mediated oxidation of organic matter. Oxygen is reduced near the sediment-water interface, followed by the reduction of nitrate and manganese (Mn_{ox}) in the upper parts of the anoxic zone, and finally by the reduction of reactive iron oxide (Fe_{ox}) (Froelich et al., 1979; Postma and Jakobsen, 1996). All these diagenetic reactions, thermodynamically feasible, are accelerated by an order of magnitude through enzymatic catalysis in living organisms, particularly by prokaryote micro-organisms that use the chemical energy of organic and inorganic compounds for their cell functions (e.g. growth and division, movement, etc.). Whereas many heterotrophic bacteria, that directly use the carbon from the organic matter (both aerobic and anaerobic organisms, such as denitrifying bacteria, Mn- or Fe-reducing bacteria, sulfate-reducing bacteria), are essential for remineralisation, chemolithoautotrophic bacteria play also an important role in mineral cycling, and particularly in the cycles of N- and S-species (Fenchel et al., 1998; Jørgensen, 2000). These autotrophic organisms, that gain their energy by chemical oxidation, and do not depend on pre-existing organic matter, produce new bacterial biomass that becomes available for the fauna. The process of nitrification, for example, which consists of the oxidic conversion of ammonia to nitrate, is brought about by chemolithoautotrophic nitrifying bacteria (Nitrobacteraceae consortia, e.g. *Nitrobacter* sp., *Nitrosomonas* sp., Kaplan, 1993; Jørgensen, 2000, Hensen and Zabel, 2000). Such chemolithoautotrophic metabolisms have also been observed for iron bacteria (*Ferrobacillus* sp., *Shewanella* sp.) which can

oxidize Mn^{2+} and Fe^{2+} which diffuse from the anoxic sediment to the more superficial oxic layers (Fenchel et al., 1998; Jørgensen, 2000).

Specific features of the core collected in April 2000

Whereas the dissolved O_2 penetrates to 50 mm in January and June 1999, the depth of the oxic layer is limited to 37 mm in April 2000, when the values in the bottom water are considerably lower ($127 \mu\text{mol l}^{-1}$ compared to $240 \mu\text{mol l}^{-1}$). This involves a 60% decrease of the oxygen flux at the sediment-water interface. This oxygen flux value is much lower than that given by Etcheber et al. (1999) and appears to be exceptional.

This temporary decrease in bottom and pore water oxygenation may be explained by a change (quantity and/or quality) of organic carbon input, associated with the spring bloom event, prior to sampling. Although the C_{org} profile exhibits no significant difference with the two other cores, we think that the increased oxygen consumption is a response to a phytodetritus deposit. Some days or weeks after a depositional event of labile organic matter, which is corroborated by the composition of the benthic foraminiferal fauna (see next chapter), the bottom water oxygen concentration and the oxygen penetration depth into the sediment may still not have recovered from such a short period with a strongly increased oxygen demand. The geochemical response to episodic input of labile organic matter will be amplified in topographic depressions, where the labile organic matter will be concentrated, and the biological oxygen demand will be especially elevated.

Concerning the distribution of the diagenetic species, most geochemical profiles (of the N-, Mn- and Fe-species) show perturbations, particularly between 4 and 8 cm, just as the $^{210}\text{Pb}_{xs}$ -profile (see above). The presence of a deep infaunal living holothurid (*Molpadia* sp.) in the 4-6 cm depth interval in one of the collected cores in April 2000 suggests a strong potential macrofaunal sediment disturbance at this depth in the sediment. However, we can not exclude that part of the geochemical irregularities is due to sedimentary processes. Furthermore, the classical diagenetic sequence is not exactly respected in this core, where the presence of metal-oxides, far below the oxic layer, allows alternative redox reactions to take place (Hyacinthe et al., 2001).

Faunal characteristics

The benthic foraminiferal faunas of this 2800 m deep station in Cap Ferret Canyon are particular, when compared with deep open slope faunas. The two deepest stations from an open slope sample transect in the Bay of Biscay (Fontanier et al., 2002) shows that the faunal densities are high at our lower canyon station. Two 72 cm² cores sampled in the open slope stations F (1264 m) and H (1993 m) contain 122 and 179 specimens (>150 μm fraction), respectively, whereas the four cores described in this paper yield between 242 and 554 specimens. Specific richness ranging between 27 and 53 at station I is equal or higher than values recorded at station F and H (25 and 27, respectively). This is surprising in view of the much bigger water depth and the larger distance from coastal and shelf areas with increased primary production, which should cause a distinctly lower vertical flux of organic matter to the sea floor, and thus, a poor, low diversity foraminiferal fauna. The faunal composition shows even larger differences between the two areas. The relatively poor faunas from the two open slope stations contain about 80% of perforate taxa, and only about 10% of agglutinated taxa. The faunas, which are essentially restricted to the topmost two cm of sediment, are dominated by the surface dwelling taxa *Uvigerina peregriana* and *Hoeglundina elegans*. Intermediate and deep infaunal taxa are rare at 1264 m (some specimens of *Melonis barleeanus*) and almost totally absent at 1993 m (Fontanier et al., 2002). This poverty of deeper infaunal elements is in accordance with the oligotrophic nature of these sites (Jorissen et al., 1995; Jorissen 1999a). The faunas of our lower slope station "I", on the contrary, are strongly dominated by agglutinated taxa (39-64 %).

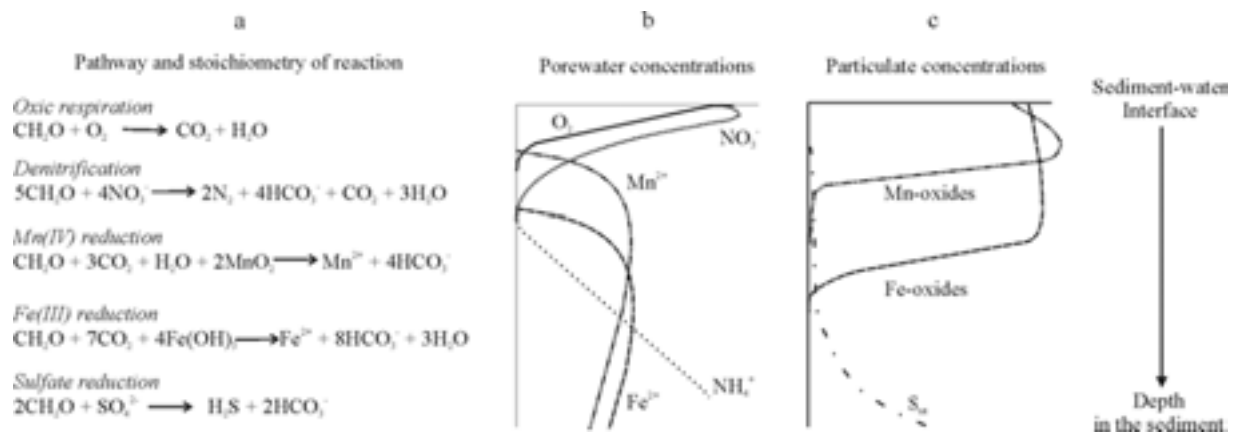


Fig. 9; 9a Vertical distribution of classical bacterially mediated redox reactions for the degradation of sedimentary organic matter in the topmost sediment. Only simple early diagenetic reactions are described. In chemical reaction, organic matter is represented by sucrose molecules (CH_2O); 9b Vertical profiles of main dissolved species in the topmost sediment; 9c Vertical profiles of main particulate phases in the topmost sediment.

The cores sampled in January 1999, June 1999 and April 2000 (core A) all show a significant presence of live foraminifera down to 9 cm, and the absence of a perspicuous maximum at the top of the sediment. The perforate component of the fauna shows surprisingly high densities of the intermediate (*M. barleeanus*) and deep infaunal species (*Chilostomella oolina* and *Globobulimina affinis*). These observations agree with a comparative study made by Schmiedl et al. (2000) on foraminiferal faunas from upper slope environments in the Western Mediterranean. In the axis of Lacaze-Duthiers Canyon, foraminiferal density and specific richness values recorded for a 900 m depth station are more elevated than those recorded at an open slope station at an equivalent water depth. Intermediate and deep infaunal taxa (e.g. *M. barleeanus*, *Reophax* spp., *C. oolina*, *G. affinis* and *Globobulimina pseudospinescens*) dominate the "canyon" faunas, and constitute rather stable populations which are adapted to live in the organic-rich sediments of canyon environments (Schmiedl et al., 2000).

Increased percentages of deep infaunal taxa are normally interpreted as indicative of increased organic input and/or low oxygen conditions (Corliss, 1988; Mackensen et Douglas, 1989; Sen Gupta and Machain-Castillo, 1993; Bernhard et Sen Gupta, 1999; Jorissen, 1999b; De Rijk et al., 2000; Morigi et al., 2001). In our 2800 m deep lower canyon station, where bottom water oxygenation are always superior of $123 \mu\text{mol l}^{-1}$ (2.7 ml l^{-1}), and where the vertical downward flux of labile organic matter should be relatively small, the apparent eutrophic aspect of the benthic foraminiferal faunas can only be explained by lateral or down-canyon advection of important amounts of refractory organic matter. This idea is comforted by the elevated percentages of organic matter found in the superficial and downcore sediments, which have also been recorded in Lacaze-Duthiers Canyon (Schmiedl et al., 2000). As previously discussed, this probably refractory organic matter will bypass the oxic niches at the sediment-water interface, and will be bioturbated into the deeper dysoxic and anoxic sediments layers (Carney, 1989). There, it will be subject to partial degradation by dysaerobic and anaerobic organoheterotrophic bacterial stocks (Fenchel and Finlay, 1995). This slow conversion of refractory organic matter into bacterial biomass opens ecological niches for deep infaunal taxa living in symbiosis with bacteria and/or feeding directly on the bacterial stocks or on their breakup products (Bernhard et Reimers, 1991; Bernhard, 1993; Bernhard, 1996; Bernhard and Sen Gupta, 1999). Chemolithoautotrophic bacterial consortia, such as iron or manganese oxidising and nitrifying bacteria, may also take advantage of a particular redox energetic background by converting newly reduced species (Fe^{2+} and Mn^{2+}) into oxidized compounds.

In our three cores unaffected by active deep macrofaunal bioturbation, *M. barleeanus*, *C. oolina* and *G. affinis* generally thrive below 3 cm depth. Such a deep microhabitat is in

agreement with numerous studies on the microhabitat characteristics of benthic foraminifera (e.g. Corliss, 1985; Mackensen and Douglas, 1989; Corliss and Emerson, 1990; Corliss, 1991; Kitazato, 1994; Rathburn and Corliss, 1994; Jorissen et al., 1995; Rathburn et al., 1996; Jorissen et al., 1998; Kitazato et al., 2000; Schmiedl et al., 2000; Fontanier et al., 2002; in press). In order to better understand the precise role of these taxa in the benthic ecosystem, we have compared their vertical distribution with the downcore concentrations of oxygen, nitrate/nitrite (ΣNO_3^-), ammonia (NH_4^+), dissolved metals (Mn^{2+} and Fe^{2+}) and metal-oxides and -oxyhydroxides (Mn_{asc} and Fe_{asc}). It should be kept in mind, however, that foraminiferal and geochemical analyses have been performed in two different cores. This may explain small discrepancies, especially in cases of active bioturbation.

Melonis barleeanus appears as an intermediate infaunal species. As already shown by Corliss (1988), Corliss and Emerson (1990), Jorissen et al. (1995; 1998; 1999a) and Fontanier et al. (2002; in press), this species mainly lives in the dysoxic part of the sediment. In all of our three unbioturbated cores without active burrows, it settles between 2 and 4 cm depth (Fig. 4c, 5c, 6c), exactly where oxygen values decrease from about 50 to about $5 \mu\text{mol l}^{-1}$ and where bacterially mediated nitrification explains the upward increase of nitrate concentrations. These observations confirm the suggestion of Jorissen et al. (1998) of a causative relationship between the microhabitat of *M. barleeanus* and the presence of bacterial consortia. *M. barleeanus* may use bacterial stocks as a direct food source, or entertain symbiotic relationships with chemolithoautotrophic nitrifying bacteria. Such life strategies are envisaged by Lee (1979), Bernhard et Reimers (1990), Thomsen et Altenbach (1993), Bernhard (1993; 1996), Jorissen et al. (1998) and Bernhard and Sen Gupta (1999). Symbiosis between chemosynthetic bacteria and marine benthic organisms is well known (Fisher, 1990; Vacelet et al., 1996; Dubilier et al., 2001). By chemosynthesis, bacteria can fix inorganic carbon and nutrients from interstitial waters and/or from metabolic waste produced by their host. They produce bacteriogenic organic compounds which can subsequently be used as food by their host (Fisher and Childress, 1986). A foraminiferal host would therefore no longer need to take up organic matter from its sedimentary biotope and could use dissolved oxygen from interstitial waters to degrade bacteriogenic and internal organic compounds. Conversely, bacterial consortia would take benefit of their host by obtaining a stable environment for growth and reproduction. Another explanation is that *M. barleeanus* may directly use nitrate (and/or nitrite) as an electron acceptor in purpose to degrade sedimentary or bacteriogenic organic matter (Bernhard et Reimers, 1990; Bernhard, 1993; 1996). *M. barleeanus* is obviously not tributary to freshly deposited labile organic matter here and should therefore not show a direct

response to seasonal input of phytodetritus to the ocean floor (Jorissen et al., 1998; Fontanier et al., in press).

Chilostomella oolina is only present in fair numbers in the core sampled in June 1999 where the species shows a frequency maximum between 4 and 8 cm core depth. This interval shows oxygen concentrations which descend from about 10 $\mu\text{mol l}^{-1}$ to total anoxia and corresponds to a zone of appearance of reduced species such as NH_4^+ , or dissolved Mn^{2+} and Fe^{2+} , and the disappearance of oxidised species, such as ΣNO_3^- and amorphous Mn-oxihydroxides. The *C. oolina* density maximum is rather well correlated with the total reduction of manganese, and with a slight increase of the organic carbon content in the subsurface layers (from 0.95 to 1.22 wt%). This subsurface organic matter peak may correspond to reworked and refractory organic compounds related to a past enhanced suspension/deposition period. We think that *C. oolina* is associated with bacterial consortia involved in the degradation of refractory organic matter in the dysoxic/anoxic parts of the sediment, and may behave as a facultative anaerobe (Bernhard, 1993; 1996). Its occurrence in dysoxic and anoxic sediments has already been discussed (e.g. Rathburn and Corliss, 1994; Rathburn et al., 1996; Fontanier et al., 2002). According to Rathburn and Corliss (1994) and Rathburn et al. (1996), the systematic strict deep infaunal microhabitat of *Chilostomella oolina* is related to subsurface peaks of labile organic matter resulting from turbiditic sedimentation in deep-sea environments. According to the same authors, this labile organic matter would originate from shallow-water and terrestrial sources. In our study, a dependence of labile organic matter input due to turbidite deposition is impossible in view of the previously discussed absence of turbidite sedimentation. According to Fontanier et al. (2002), the deep infaunal niches of *C. oolina* in a 150 m deep shelf-break environment could result from very important macrofaunal burial of labile organic matter originating from photic zone. At our station, deep macrofaunal burrowing activity may induce the subsurface organic matter enrichment recorded in June 1999, and the co-associated occurrence of *C. oolina*. Nevertheless, it is very improbable that important amounts of labile organic matter are introduced into the sediment. We think that anaerobic organoheterotrophic bacterial consortia such as Mn-reducing bacteria play an intermediate role, either as food source for *C. oolina* or by converting refractory organic matter into digestible food particles for this deep-dwelling foraminifer. It is surprising, however, that this deep infaunal taxon does not appear in other cores where putative bacterial reduction of metals occurs (January 1999).

In all three cores, *Globobulimina affinis* appears in deep infaunal microhabitats. In January 1999, it has a maximum between 3.5 and 5 cm (where the oxygen concentration descends from 20 to 3 $\mu\text{mol l}^{-1}$), and extends down to 8 cm. In June 1999, it appears between 4 and 7 cm, in a zone where oxygen concentration decreases from about 10 to 0 $\mu\text{mol l}^{-1}$; an important part of the fauna inhabits completely anoxic sediments. In the undisturbed core without active burrowing from April 2000 (core A), it appears from 4 to 9 cm depth, in completely anoxic sediments. In the core with active burrowing (B), from April 2000, finally, only small quantities are found from 6 cm downward, below the holothurid burrow. It can not be excluded that in the latter core the main part of the population lives below 10 cm depth, and has not been sampled. The deep infaunal microhabitat of *Globobulimina* spp., close and below the zero oxygen level, is well known (e.g. Corliss, 1985; Mackensen et Douglas, 1989; Corliss, 1991; Jorissen et al., 1995; Jorissen et al., 1998; Schmiedl et al., 2000; Fontanier et al., 2002; Fontanier et al., in press). In our study, the different position with respect to the zero oxygen level may be real, but can also be an artefact due to the fact that different cores are used for faunal and chemical analysis. Nevertheless, there is strong evidence that this species is capable to live in totally anoxic sediment and must therefore be a facultative anaerobe (Bernhard, 1993; 1996). In all our cores, the density maximum of *G. affinis* coincides with anoxic/dysoxic zones where Fe^{2+} oxidation occurs, suggesting a trophic relation with putative chemolithoautotrophic bacteria involved in this reaction (*Ferrobacillus* sp., *Shewanella* sp.). It may also be envisaged

that *G. affinis* lives in symbiosis with these prokaryotic and chemoautotrophic organisms capable of using reduced iron as energy source (Fisher, 1990; Vacelet et al., 1996; Dubilier et al., 2001).

Our present observations comfort earlier suggestions of a putative strong relationship with major redox boundaries that are entertained by heterotrophic (heterotrophs = chemoorganotrophs) bacterial consortia involved in the dysaerobic/anaerobic degradation of refractory organic matter and by the chemolithoautotrophic microbiota. *M. barleeanus*, *G. affinis* and *C. oolina* may behave as highly specialised deep infaunal species which require rather strict and stable bio-redox environments where predation and competition are strongly limited (Mackensen et Douglas, 1989; Van der Zwaan et al., 1999). If they are dysaerobic/anaerobic bacteriovores, there should be a more or less complete decoupling between the labile organic matter flux to the sediment-water interface and the behaviour of these deep infaunal taxa. As suggested by Kitazato et al., 2000 and Fontanier et al. (in press), *M. barleeanus* and *G. affinis* may show a delayed response to phytodetritus deposits in post-bloom periods, when juveniles of both taxa may feed on phytodetrital remains and/or bacterial aerobic consortia in the upper sediment layers after reproduction of the parental individuals in the uppermost niches of the total vertical distributional area of the species.

As discussed before, the benthic foraminiferal faunas appear to be strongly adapted to profit maximally from important supplies of refractory organic matter by downslope or lateral advection, enabled to do so by an intermediate step of bacterial activity. One may ask whether the input and temporal variability of probably much less important quantities of fresh phytodetritus provoke nevertheless a recognisable response of the foraminifera living close to the sediment surface. An important phytoplankton bloom generally occurs in the surface waters of the Bay of Biscay between March and May (Tréguer et al., 1979; Laborde et al., 1999; Fontanier et al., in press). Therefore, our cores sampled in April, and in a lesser degree, in June, could represent conditions of increased supply of labile organic matter to the sea floor. The presence of a sub-recent phytodetritus deposit is corroborated by the oxygen concentrations in the core sampled in April 2000. Bottom water oxygen concentration was only 123 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (2.7 ml l^{-1}), and the zero oxygen level was already encountered at 3.8 cm, suggesting a period of strongly increased benthic respiration rate immediately prior to sampling.

In general, the foraminiferal faunas close to the sediment surface are surprisingly poor; the usual maximum close to the sediment is even absent in the cores sampled in January, 1999, June 1999 and April 2000 (core A). Only the core with active burrow sampled in April 2000 (core B) exhibits a clear superficial density maximum (Fig. 8). The latter core has by far the richest fauna, which suggests that the surface maximum could indeed be a response to the sub-recent input of labile organic matter. The large differences between the surface faunas found in the two cores sampled in April 2000 suggests very important small scale patchiness due to sea bottom micro-reliefs. Labile organic matter may concentrate in local depressions, thus create ephemeral niches for taxa with an opportunistic tendency (Fontanier et al., in press).

When comparing the faunal composition of the core (B) with the surface maximum sampled in April 2000 with that of the three other cores, some striking differences appear. The surface maximum in core B from April 2000 is dominated by three agglutinated taxa (*Cribrostomoides subglobosus*, *Ammobaculites agglutinans* and *Reophax scorpiurus*) accompanied by *Bulimina inflata* and *Hoeglundina elegans*. The latter two taxa, which count here for about 10% of the total fauna (55 individuals) are almost absent in the cores sampled in June 1999 and April 2000 (core A), whereas only 8 specimens of *H. elegans* are found in January 1999. Both taxa are shallow infaunal surface dwellers with a moderate opportunistic tendency. Although *H. elegans* is typical of low organic carbon areas (Lutze and Coulbourne, 1984; Corliss, 1985; Corliss et Emerson, 1990; Corliss, 1991; Fontanier et al., 2002; Morigi et al., 2001), De Rijk et al. (2000) argue that *H. elegans* can not thrive under a labile organic matter flux lower than 2.5 g C m^{-2} yr^{-1} . This explains why it is not found in the very oligotrophic

waters of the Eastern Mediterranean basins. *B. inflata* appears to prefer slightly more eutrophic conditions, such as those encountered on the middle slope environments under the very productive surface waters off Cape Blanc, NW Africa (Jorissen et al., 1998; Morigi et al., 2001). It seems that the significant increase of these taxa is a response to the input of fresh organic matter, and subsequent local redistribution by weak bottom currents, during the spring bloom of 2000. The elevated absolute and as well as relative abundances of the three agglutinated taxa (a total of 39.1% of the fauna versus 23.6 to 24.8% in other cores) suggest that they are the most opportunistic components of the agglutinated part of the fauna. This confirms observations of the opportunistic behaviour of these taxa by Linke (1992), Altenbach (1992), Sarnthein and Altenbach (1995) and Harloff and Mackensen (1997).

In order to see whether there is a strong response of smaller surface dwelling opportunistic species to the supposed phytodetritus input, we studied the 63-150 µm fraction in the top 0.5 cm of all cores. Again, highest foraminiferal density was found in the top 0.5 cm of the bioturbated core sampled in April 2000 (core B). In this core, the fauna shows elevated percentages of *Cassidulina crassa*, *Epistominella exigua*, *Gyroidina umbonata*, *Nuttallides pusillus* and *Trifarina angulosa*. For several of these taxa, an opportunistic life style has been described or suggested (e.g. Gooday, 1988; Gooday and Lamshead, 1989; Jorissen et al., 1992; Thurston et al., 1994; Silva et al., 1996; Ohga and Kitazato, 1997; Jannink et al., 1998; Loubere, 1998; Jorissen 1999b; Heinz et al., 2001; Fontanier et al., in press). Together these taxa count for about one third of the fauna, whereas in the probably most oligotrophic conditions represented in the core sampled in January, they count for less than 10% of the total fauna. Nevertheless, the absolute densities of these taxa are relatively low in comparison with the huge frequency peaks of *E. exigua* observed at a 550 m depth open slope station during the 2000 spring bloom (Fontanier et al., in press).

We conclude that there is indeed a recognisable response to phytodetritus deposit following the 2000 spring bloom, but that this response is restricted to the sediment surface of depressional areas where phytodetritus may concentrate. Such areas can easily be missed in studies based on multitube samples, where, due to time limits, only a small sediment surface area is studied. As suggested by Thiel et al. (1990), current activity and microtopography may indeed induce a mosaic-like and patchy distribution of phytodetritus at the sea floor. Patchiness is responsible for a certain sea floor heterogeneity and may contribute to the high diversity of deep sea benthic communities (Grassle and Morse-Porteous, 1987; Grassle, 1989; Snelgrove et al., 1994; 1996). However, this episodic faunal response does not change the general aspect of the fauna, which is strongly marked by the permanent input of refractory organic matter by sedimentary processes typical for this lower canyon environment.

In one of the cores collected in April 2000 (core B), a holothurid in life position was encountered between 4 and 7 cm depth. The presence of this large burrowing structure apparently has significantly modified the succession of redox zones, and the accompanying bacterial consortia (Aller and Aller, 1986; Meyers et al., 1987; 1988; Thomsen and Altenbach, 1993; Gerino et al., 1999). In view of their supposed dependence of the redox conditions and/or bacterial consortia, a response of the foraminiferal faunas may be expected. In our case, this response is twofold:

(1) *B. inflata* and *H. elegans*, which are known as shallow infaunal surface dwellers (Corliss, 1985; Mackensen et Douglas, 1989; Corliss et Emerson, 1990; Corliss, 1991; Rathburn et al., 1996; Jorissen et al., 1998; Fontanier et al., 2002) reappear between 4 and 7 cm depth, suggesting the creation of oxygenated microenvironments and/or the presence of labile organic carbon deep in the sediment. A very similar faunal response to the presence of deep oxic microenvironments has been found in laboratory experiments by Geslin et al. (2002).

(2) Intermediate and deep infaunal taxa are much less numerous than in all other cores. The intermediate infaunal taxon *M. barleeanus* appears with weak densities that are mainly concentrated from 1.5 to 3 and from 6 to 8 cm, at both sides of

the holothurid burrowing structure. The deep infaunal species *G. affinis* appears only in small numbers at 6 cm depth, but it can not be excluded that the main part of the population was situated below ten cm depth and was consequently not sampled. *C. oolina* is totally absent in this core. These observations confirm the supposed relationship between deeper infaunal taxa and redox gradients (via bacterial consortia (1) involved in the dysaerobic and anaerobic degradation of organic matter and (2) using energy of redox reactions and inorganic carbon to sustain autotrophic metabolic activities). The burrowing activity of the holothurid will not only introduce oxidants into the deeper sediments layers, and drag down the succession of redox zones, but it will also cause the introduction of labile organic matter into the sediment (Aller and Aller, 1986; Meyers et al., 1987; 1988; Thomsen and Altenbach, 1993; Gerino et al., 1999). This newly formed niche is apparently colonised by shallow infaunal taxa such as *H. elegans* and *B. inflata*, whereas the normal inhabitants of these deeper sediment layers appear to be less competitive. The normal succession of redox fronts and accompanying bacterial and foraminiferal populations may only be present below the holothurid life structure, from 6 cm downward.

Conclusions

The sedimentary environment of our 2800 m deep lower canyon station is characterised by the rapid accumulation of fine-grained sediments with an important component of refractory organic matter. Quantitatively, the input of labile organic matter from the photic zone is much less important. Benthic foraminiferal faunas show a dual response to these two sources of organic compounds. This response is shown in figure 10, which summarises the relationships between the input of labile and refractory organic matter, bacterially mediated biogeochemical reactions and the foraminiferal response to these processes.

At the sediment-water interface, the flux of labile organic matter is normally too low to sustain important epifaunal/shallow infaunal foraminiferal standing stocks. Only after important phytoplankton blooms, episodic inputs of fresh phytodetritus creates an ephemeral niche for slightly opportunistic shallow infaunal taxa such as *H. elegans* and *B. inflata*.

The continuous input of large amounts of refractory organic matter, which is specific for this canyon environment, causes an intense bacterial activity deeper in the sediment. These bacterial stocks are involved in the dysaerobic/anaerobic breaking up of the refractory organic compounds, and induce a particularly well-established vertical zonation of subsequent redox zones. Chemolithoautotrophic bacterial consortia may take an indirect benefit of redox reactions by oxidizing newly reduced species, and may form consistent labile biomass. Benthic foraminiferal faunas respond to this system by a very strong dominance of intermediate and deep infaunal taxa which are thought to feed directly on bacterial consortia, on their breaking up products, or to live in symbiosis with these bacteria. The vertical zonation of the three principal taxa concerned shows an intriguing correspondence with the precise location of the major biogeochemical gradients. *M. barleeanus* is systematically found in the dysoxic part of the sediment (< 50 µmol/l), in the zone where nitrification by nitrifying bacteria occurs. When present, *C. oolina* settles in the anoxic sediment, in a zone where the reduction of Mn_{asc} and Fe_{asc} by putative Mn- and Fe-reducing bacteria is marked. *G. affinis* finally, which lives around as well as below the zero oxygen boundary, shows high densities in areas of important oxidation of reduced iron components (Fe-oxidizing bacteria). These observations suggest a dependence of the various deeper infaunal taxa of specific bacterial consortia that are associated with chemolithoautotrophic and/or heterotrophic processes.

The peculiar fauna found at this lower canyon station, with its very rich deeper infaunal components poses the problem of the use of these taxa for paleoceanographic reconstructions. Normally, fossil assemblages dominated by these taxa are interpreted as characteristic of eutrophic (important input of labile organic matter) and/or dysoxic conditions. The formation

of such an assemblage in a well-oxygenated environment with important focusing of refractory organic matter shows that these taxa should be used for paleoenvironmental analysis with the utmost care.

Acknowledgement

We would like to thank the French national program PROOF (INSU-CNRS) for sponsoring the OXYBENT program. We have special and kind thoughts for the crews and the captains of the Côte de la Manche, our scientific ship during all

campaigns. We also thank M. Sibuet, F. Monniot and J.C. Sorbe for the very interesting and helpful discussions we had about macro- and meiofaunal ecology in the Bay of Biscay and elsewhere. We thank very much S. Hess for her help with the identification of some of the foraminiferal taxa. We are grateful to J.M. Jouanneau for providing us access to his data on radioactive elements in our cores. We thank O. Weber for his help in purpose to better understand the X-ray radiography and for providing many of the sedimentological data. We finally thank H. Howa for reviewing our sedimentological analysis.

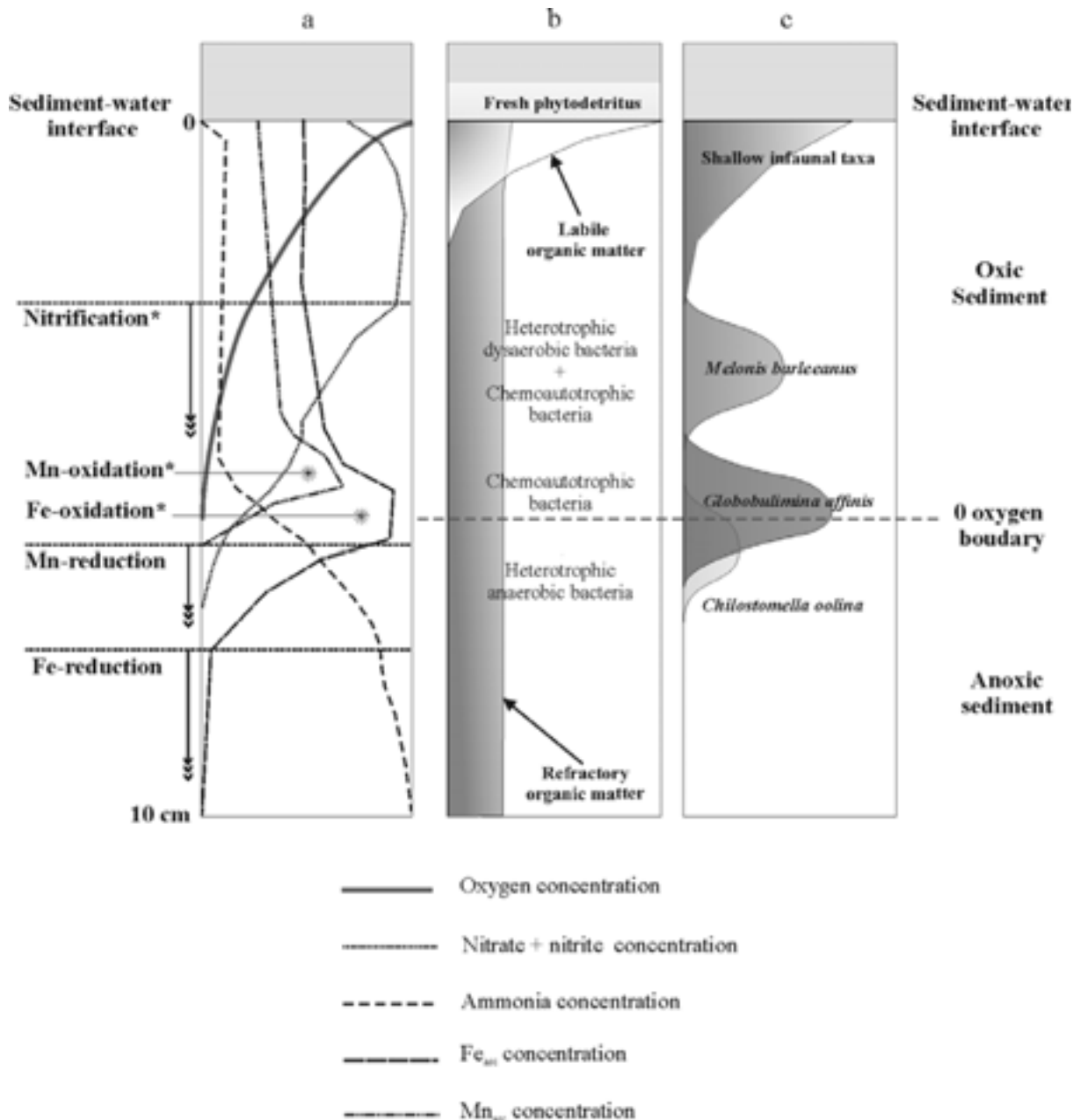


Fig. 10; 10a Principal redox boundaries in the top 10 cm of a virtual core which synthesizes the biogeochemical patterns of cores collected at station I in January or June 1999; 10b Inferred downcore distribution of labile and refractory organic matter as well as deep labile organic carbon produced by bacterial conversion; 10c Vertical distribution and density profiles of shallow infauna (as a unique group), *Melonis barleeanus*, *Chilostomella oolina* and *Globobulimina affinis* are presented

References

- Aller R.C. (1982) The effect of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: Mc Call, P.C., Tevest M.J.S. (Eds.), *Animal-Sediment Relations*. Plenum Press, New York, pp. 53-102.
- Aller J.Y. and R.C. Aller (1986) Evidence for localized enhancement of biological activity associated with tube and burrow structures in deep-sea sediments at the HEBBLE site, western North Atlantic. *Deep-Sea Research*, 33 (6), 1986.
- Altenbach A.V. (1988) Deep sea benthic foraminifera and flux rate of organic carbon. *Revue de Paléobiologie* (special vol.), 2, 719-720.
- Altenbach A.V. (1992) Short term processes and patterns in the foraminiferal response to organic flux rates. *Marine Micropaleontology*, 19, 119-129.
- Altenbach A.V. and M. Sarnthein (1989) Productivity record in benthic foraminifera. In: W.H. Berger, V.S. Smetacek and G. Wefer (Editors), *Productivity of the ocean: present and past*. John Wiley, Chichester, pp. 255-269.
- Anderson L. (1979) Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 110, 123-128.
- Anschutz, P., S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci and C. Gobeil (1998) Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 43, 53-64.
- Anschutz P., Jorissen F.J., Chaillou G., Abu-Zied R. and C. Fontanier Recent turbidite deposition in the eastern diagenesis and biotic recovery, *Journal of Marine Research*, in press.
- Auffret G., A. Khrifounoff and A. Vangriesheim. Rapid post-bloom resuspension in the northeastern Atlantic (1994) *Deep-sea Research I*, 41, 925-939.
- Barmawidjaja D.M., F.J. Jorissen, S. Puskarić and G.J. Van der Zwaan (1992) Microhabitat selection by benthic foraminifera in the northern Adriatic Sea. *Journal of Foraminiferal Research*, 22, 297-317.
- Barnett P.R.O., J. Watson and D. Connelly (1984) A multiple corer for taking virtually undisturbed sample from shelf, bathyal and abyssal sediments. *Oceanologica Acta*, 7, 399-408.
- Beaufort L. and S. Heussner (1999) Coccolithophorids on the continental slope of the Bay of Biscay – production, transport and contribution to mass fluxes. *Deep-Sea Research II*, 46, 2146-2174.
- Berger W.H., A.A. Ekdale, P.P. Bryant (1979) Selective preservation of burrows in deep-sea carbonates. *Marine Geology*, 32, 205-230.
- Bernhard J.M. (1988) Postmortem vital staining in benthic foraminifera: duration and importance in population and distributional studies. *Journal of Foraminiferal Research*, 18, 143-146.
- Bernhard J.M. (1993) Experimental and field evidence of Antarctic foraminiferal tolerance to anoxia and hydrogen sulfide. *Marine Micropaleontology*, 20, 203-213.
- Bernhard J.M. (1996) Microaerophilic and facultative anaerobic benthic foraminifera: a review of experimental and ultrastructural evidence. *Revue de Paléobiologie*, 15, 261-275.
- Bernhard J.M. (2000) Distinguishing live from dead foraminifera: Methods review and proper applications. *Micropaleontology*, 46, 1, 38-46.
- Bernhard J.M. and C.E. Reimers (1990) Benthic foraminiferal population fluctuations related to anoxia: Santa Barbara Basin. *Biogeochemistry*, 15, 127-149.
- Bernhard J.M. and B. Sen Gupta (1999) Foraminifera of oxygen-depleted environments. In: Sen Gupta B.K. (Ed.), *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic Press, Dordrecht.
- Billet D.S.M., R.S. Lampitt, A.L. Rice and R.F.C. Mantoura (1983) Seasonal sedimentation of phytodetritus to the deep sea benthos. *Nature*, 302, 520-522.
- Bruland K.W., P.K. Beinfang, J.K. Bishop, G. Eglinton, V.A.W. Ittekkot, R. Lampitt, M. Sarnthein, J. Theide, J.J. Walsh and G. Wefer (1989) Flux to the sea floor. In: Berger W.H., V.S. Smetacek and G. Wefer (Editors), *Productivity of the ocean: Present and past*. Wiley, Chichester, pp. 193-215.
- Buscail R., R. Pocklington, R. Daumas and L. Guidi (1990) Flux and budget of organic matter in the benthic boundary layer over the Northwestern Mediterranean Margin. *Continental Shelf Research*, 10, 1089-1122.
- Buzas M., S.J. Culver and F.J. Jorissen (1993) A statistical evaluation of the microhabitats of living (stained) infaunal benthic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 20, 3-4.
- Carney R.S. (1989) Examining relationship between organic carbon flux and deep-sea deposit feeding. In: Lopez G., G. Taghon and J. Levinton (editors) *Ecology of Marine Deposit Feeders*, 31, Springer-Verlag, New York, pp. 24-58.
- Castaing P., J.-M. Froidefond, P. Lazure, O. Weber, R. Prud'homme and J.-M. Jouanneau (1999) Relationship between hydrology and seasonal distribution of suspended sediments on the continental shelf of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research II*, 46, 1979-2001.
- Chaillou G., P. Anschutz, G. Lavaux and J. Schäfer (2002) The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry*, 80, 41-59.
- Corliss B.H. (1985) Microhabitats of benthic foraminifera within deep-sea sediments. *Nature*, 314, 435-438.
- Corliss B.H. (1991) Morphology and microhabitat preferences of benthic foraminifera from the northwest Atlantic Ocean. *Marine Micropaleontology*, 17, 195-236.
- Corliss B.H. and S. Emerson (1990) Distribution of Rose Bengal stained deep-sea benthic foraminifera from the Nova Scotia continental margin and Gulf of Maine. *Deep-sea Research I*, 37, 381-400.
- Crémer M., O. Weber and J.-M. Jouanneau (1993) Les sédiments de l'interface dans la région du canyon de Cap-Ferret (Golfe de Gascogne) In: Actes du III^{ème} Colloque international « Océanographie du Golfe de Gascogne » pp. 153-157.
- Crémer M., O. Weber and J.-M. Jouanneau (1999) Sedimentology of box cores from the Cap-Ferret Canyon area (Bay of Biscay). *Deep-Sea Research II*, 46, 221-2247.
- Cushman J.A. (1929) The Foraminifera of the Atlantic Ocean. Part 6. *Miliolidae, Ophalmidiidae and Fischeriidae*. Smithsonian Institution. United States National Museum. Bulletin 104.
- De Rijk S., F.J. Jorissen, E.J. Rohling and S.R. Troelstra (2000) Organic flux control on bathymetric zonation of Mediterranean benthic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 40, 151-166.
- Dubilier N., C. Mülders, T. Ferdelman, D. de Beer, A. Pernthaler D., M. Klein, M. Wagner, C. Erséus, F. Thiermann, J. Krieger, O. Giere and R. Amann (2001) Endosymbiotic sulfate-reducing and sulfide-oxidizing bacteria in an oligochaete worm. *Nature*, 411, 298-302.
- Durrieu de Madron X., P. Castaing, F. Nyffeler and T. Coupp (1999) Slope transport of resuspended particulate matter on the Aquitanian margin of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research II*, 46, 2003-2027.
- Etcheber H., J.-C. Relexans, M. Béliard, O. Weber, R. Buscail and S. Heussner (1999) Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep-Sea Research II*, 46, 2249-2288.
- Fariduddin M. and P. Loubere (1997) The surface ocean productivity response of deeper water benthic foraminifera in the Atlantic Ocean. *Marine Micropaleontology*, 32, 289-310.
- Fenchel T.M. and B.J. Finlay (1995) Ecology and evolution in anoxic worlds. Oxford University Press, 276 pp.
- Fenchel T., King G.M. and T.H. Blackburn (1998) Bacterial biogeochemistry: The ecophysiology of mineral cycling. Academic Press, London, 307 pp.
- Fisher C.R. (1990) Chemoautotrophic and methanotrophic symbiosis in marine invertebrates. *Rev. Aquat. Sci.*, 2, 399-436.
- Fontanier C., F.J. Jorissen, L. Licari, A. Alexandre, P. Anschutz and P. Carbonel (2002) Live benthic foraminiferal faunas from the Bay of Biscay: faunal density, composition, and microhabitats. *Deep-Sea Research I*, 49, 751-785.
- Fontanier C., F.J. Jorissen, Chaillou G., David C., Anschutz P. and V. Lafon. Seasonal and interannual variability of benthic foraminiferal faunas at 550 m depth in the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research I*, in press.
- Froelich P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090.
- Gadel F., B. Charrière and L. Serve (1993) Behaviour of suspended and sedimentary organic matter in the deltaic areas of the Gulf of Lions (Mediterranean Sea). *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 27 (2-4), 437-447.
- Gardner W.D. (1989) Baltimore canyon as a modern conduit of sediment to the deep sea. *Deep-Sea Research*, 56, 323-338.
- Gerino M., G. Stora and O. Weber (1999) Evidence of bioturbation in the Cap-Ferret Canyon in the deep northeastern Atlantic. *Deep-Sea Research II*, 46, 2289-2307.
- Gaslin E., Heinz P. and C. Hemleben Response of deep-sea benthic foraminifera to variable oxygen conditions: laboratory investigations. Submitted to *Marine Micropaleontology*.
- Goody A.J. (1988) A response by benthic Foraminifera to the deposition of phytodetritus in the deep-sea. *Nature London*, 332, 70-73.
- Goody A. (1993) Deep-sea benthic foraminifera species which exploit phytodetritus: characteristic features and controls on distribution. *Marine Micropaleontology*, 22, 187-205.
- Goody A.J. and P.J.D. Lamshead (1989) Influence of seasonally deposited phytodetritus on benthic foraminiferal populations in the bathyal northeast Atlantic: The species response. *Marine Ecology Progress Series*, 5, 53-67.
- Grassle J.F. (1989) Species diversity in deep-sea communities. *Trends Ecol. Evol.*, 4, 12-15
- Grassle J.F. and L.S. Morse-Porteous (1987) Macrofaunal colonization of disturbed deep-sea environments and the structure of deep-sea benthic communities. *Deep-sea Research I*, 34, 1911-1950.
- Hall P. O. J. and R.C. Aller (1992) Rapid, small-volume flow injection analysis for CO₂ and NH₄⁺ in marine and freshwaters. *Limnology Oceanography*, 37, 1113-1119.
- Harloff J. and A. Mackensen (1997) Recent benthic foraminiferal associations and ecology of the Scotia Sea and Argentine Basin. *Marine Micropaleontology*, 31, 1-29.
- Heaps, N.S. (1980) A mechanism for local upwelling along the European continental slope. *Oceanologica Acta*, 3, 449-454.
- Heinz P., G. Schmiedl, H. Kitazato and C. Hemleben (2001) Response of deep-sea benthic foraminifera from the Mediterranean Sea to simulated phytoplankton pulses under laboratory conditions. *Journal of Foraminiferal Research*, 31 (3), 210-227.
- Helder W. and J.F. Bakker (1985) Shipboard comparison of micro- and mini electrodes for measuring oxygen in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 30, 1106-1109.
- Henrichs S.M. (1992) Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine Chemistry*, 39, 119-149.
- Hensen C. and M. Zabel (2000) Early diagenesis at the benthic boundary Layer: oxygen and nitrate in marine sediments. In: Shultz H.D. and M. Zabel (Editors), *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 209-231.
- Hess S. (1998) Verteilungsmuster rezenter benthischer Foraminiferen im Südnordischen Meer. *Reports, Geologisch-Paläontologisches Institut und Museum Christian-Albrechts-Universität Kiel, Deutschland*, 59, 155 pp.
- Hess S., F.J. Jorissen, V. Venet, C. Fontanier, P. Anschutz and G. Chaillou (in prep.) Foraminiferal repopulation of turbiditic sediments deposited in Cap Breton Canyon (Gulf of Biscaye) in December 1999.
- Heussner S., X. Durrieu de Madron, O. Radakovitch, L. Beaufort, P.E. Biscaye, J. Carbonne, N. Delsaut, H. Etcheber and A. Monaco (1999) Spatial and temporal patterns of downward particle fluxes on the continental slope of the Bay of Biscay (northeastern Atlantic). *Deep-sea Research II*, 46, 2101-2146.
- Hyaicnthe C., P. Anschutz, P. Carbonel, J.M. Jouanneau and F.J. Jorissen (2001) Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, 177, 111-128.
- Jamnik N.T., W.J. Zachariasse and G.J. Van der Zwaan (1998) Living (Rose Bengal stained) benthic foraminifera from the Pakistan continental margin (northern Arabian Sea). *Deep-Sea Research I*, 45, 1483-1513.
- Jones R.W. (1994) *The Challenger Foraminifera*. Oxford Science Publications - The Natural History Museum, 149 pp.
- Jorissen F.J. (1987) The distribution of benthic foraminifera in the Adriatic Sea. *Marine Micropaleontology*, 12, 21-48.
- Jorissen F.J. (1999a) Benthic foraminiferal microhabitats. In: *Foraminifera*, B.K. Sen Gupta (editor), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 161-179.
- Jorissen F.J. (1999b) Benthic foraminiferal successions across late Quaternary Mediterranean sapropels. In: *Fifth decade of Mediterranean paleoclimate and sapropel studies*, E.J. Rohling (editor), *Marine Geology*, 153 (1-4), 91-101.
- Jorissen F.J., R. Abu-Zied, J. Bonnin, M. Crihan, C. Fontanier and E.J. Rohling. Benthic foraminiferal extinction patterns in Mediterranean sapropels, in preparation.
- Jorissen F.J., M. Buzas, S. Culver and S. Kuehl (1994) Vertical distribution of living benthic Foraminifera in submarine canyons off New Jersey. *Journal of Foraminiferal Research*, 24, 28-36.
- Jorissen F.J., D.M. Barmawidjaja, S. Puskarić and G.J. Van der Zwaan (1992) Vertical distribution of benthic Foraminifera in the Northern Adriatic Sea. The relation with high organic flux. *Marine Micropaleontology*, 19, 131-146.
- Jorissen F.J., H.C. De Stigter and J.G.V. Widmark (1995) A conceptual model explaining benthic foraminiferal microhabitats. *Marine Micropaleontology*, 22, 3-15.
- Jorissen F.J., I. Wittling, J.P. Peypouquet, C. Rabouille and J.C. Relexans (1998) Live benthic foraminiferal faunas off Cap Blanc, NW Africa: community structure and microhabitats. *Deep-Sea Research I*, 45, 2157-2188.
- Jørgensen B.B. (2000) Bacteria and Marine Biochemistry. In: Shultz H.D. and M. Zabel (Editors), *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 173-207.

- Jouanneau J.M., C. Garcia, A. Oliveria, A. Rodrigues, J.A. Dias and O. Weber (1988) Dispersal and deposition of suspended sediment on the shelf off the Tagus and Sado estuaries, SW Portugal. *Progress in Oceanography*, 42(1-4), 233-257.
- Kaplan W.A. (1983) Nitrification. In: Carpenter J.E. and D.G. Capone (Editors), Nitrogen in the marine environment. Academic Press, NY, pp. 139-190.
- Keil R.G., Montluçon P.F.G. and J.I. Hedges (1994) Sorptive preparation of labile organic matter in marine sediments. *Nature*, 370, 549-552.
- Kitazato H. (1994) Foraminiferal microhabitats in four marine environments around Japan. *Marine Micropaleontology*, 24, 29-41.
- Kitazato H., Y. Shirayama, T. Nakatsuka, S. Fujiwara, M. Shimanaga, Y. Kato, Y. Okada, J. Kanda, A. Yamaoka, T. Masukawa and K. Suzuki (2000) Seasonal phytodetritus deposition and responses of bathyal benthic foraminiferal populations in Sagami Bay, Japan: preliminary results from "Project Sagami 1996-1999". *Marine Micropaleontology*, 40, 135-149.
- Kostka J.E. and G.W. Luther III, G.W. (1994) Portioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 1701-1710.
- Laborde P., J. Urrutia and V. Valencia (1999) Seasonal variability of primary production in the Cap-Ferret Canyon area (Bay of Biscay) during the ECOFER cruises. *Deep-Sea Research II*, 46, 2057-2079.
- Lambshhead P.J.D. and A.J. Gooday (1990) The impact of seasonally deposited phytodetritus on epifaunal and shallow infaunal benthic foraminiferal populations in the bathyal northeast Atlantic: the assemblage response. *Deep-Sea Research I*, 37, 1263-1283.
- Lampitt R.S. (1985) Evidence for seasonal deposition of detritus to deep sea floor and its subsequent resuspension. *Deep-Sea Research I*, 32, 885-897.
- Lee J.J. (1979) Nutrition and physiology of the foraminifera. In: *Biochemistry and physiology of Foraminifera*, M. Levandowsky and S.H. Hutner (Editors), Academic Press, New York, pp. 42-66.
- Linke P. (1992) Metabolic adaptation of deep-sea benthic foraminifera to seasonally varying food input. *Marine Ecology Progress Series*, 81, 51-63.
- Loeblich A.R. and H. Tappan (1988) Foraminifera genera and their classification, Van Nostrand Reinhold, New York, 970 pp.
- Loeblich A.R. and H. Tappan (1988) Foraminifera genera and their classification - Plates, Van Nostrand Reinhold, New York, 212 pp.
- Loubere P. (1998) The impact of seasonality on the benthos as reflected in the assemblages of deep-sea foraminifera. *Deep-Sea Research I*, 45, 409-432.
- Lutze G.F. and W.T. Coulbourn (1984) Recent benthic foraminifera from the continental margin of northwest Africa: Community structure and distribution. *Marine Micropaleontology*, 8, 361-401.
- Lutze G.F. and H. Thiel (1989) *Cibicides wuellerstorfi* and *Planulina ariminensis*, elevated epibenthic Foraminifera. In: Altenbach A.V., G.F. Lutze and P. Weinholz (Editors), *Beobachtungen an Benthos-Foraminiferen*, 6, Ber. Sonderforschungsbereich 313, Kiel University, pp. 17-30.
- Mackensen A. and R.G. Douglas (1989) Down-core distribution of live and dead-water benthic foraminifera in box cores from the Weddell Sea and the California continental borderland. *Deep-Sea Research*, 36 (6), 879-900.
- McCave, I.N. (1975) Vertical flux of particles in the ocean. *Deep-sea Research I*, 22, 491-502.
- Meyers M.B., Fossing H. and E.N. Powell (1987) Microdistribution of interstitial meiofauna, oxygen and sulfate gradients, and the tubes of macro-infauna. *Marine Ecology Progress Series*, 35, 223-241.
- Meyers M.B., E.N. Powell and H. Fossing (1988) Movement of oxybiotic and thiothiobiotic meiofauna in response to changes in pore-water oxygen and sulfide gradients around macro-infaunal tubes. *Marine Biology*, 98, 395-414.
- Migeon S., O. Weber, J.-C. Faugère and J. Saint-Paul (1999) SCOPIX: a new X-ray imaging system for core analysis. *Geo-Marine Letters*, 18, 251-255.
- Monaco A., P.E. Biscaye and P. Laborde (1999) The ECOFER (ECOSystème du canyon du cap-FERret) experiment in the Bay of Biscay: introduction, objectives and major results. *Deep-Sea Research II*, 46, 1967-1978.
- Morigi C., F.J. Jorissen, A. Gervais, S. Guichard and A.M. Borsetti (2001) Benthic foraminiferal faunas in surface sediments off NW Africa: Relationship with the organic flux to the ocean floor. *Journal of Foraminiferal Research*, 31, 350-368.
- Mulder T., O. Weber, P. Anschutz, F.J. Jorissen and J.M. Jouanneau (2001) A few months-old storm-generated turbidite deposited in the Capbreton Canyon (Bay of Biscay, SW France). *Geo-Marine Letters*, 21, 149-156.
- Mullins H.T., J.B. Thompson, K. McDougall and T.L. Vercoutere (1985) Oxygen minimum zone edge effects: evidence from the central California coastal upwelling system. *Geology*, 13, 491-494.
- Newton P.P., R.S. Lampitt, T.D. Jickells, P. King and C. Boutle (1994) Temporal and spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS northeast Atlantic process studies at 47°N, 20°W. *Deep-Sea Research I*, 41, 1617-1642.
- Ohga T. and H. Kitazato (1997) Seasonal changes in bathyal foraminiferal populations in response to the flux of organic matter (Sagami Bay, Japan). *Terra Nova*, 9, 33-37.
- Parker F.L. (1958) Eastern Mediterranean Foraminifera. Reports of the Swedish deep-sea expedition 1947-1948, vol. VIII: Sediment cores from the mediterranean and the Red Sea, 4, 283 pp.
- Phleger F.B., F.L. Parker and J.F. Peirson (1953) North Atlantic Foraminifera. Reports of the Swedish deep-sea expedition 1947-1948, vol. VII: Sediment cores from the North Atlantic, 1, 122 pp.
- Postma D. and R. Jakobsen (1996) Redox zonation: Equilibrium contains on the Fe(III)/SO₄²⁻ reduction interface. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 3169-3175.
- Radakovitch O. and S. Heussner (1999) Fluxes and Budget of 210Pb on the continental margin of the Bay of Biscay (northeastern Atlantic). *Deep-Sea Research II*, 46, 2175-2203.
- Rathburn A.E. and B.H. Corliss (1994) The ecology of living (stained) deep-sea benthic foraminifera from the Sulu Sea. *Paleoceanography*, 9, 87-150.
- Rathburn A.E., B.H. Corliss, K.D. Tappa and K.C. Lohmann (1996) Comparison of the ecology and stable isotopic compositions of living (stained) benthic foraminifera from the Sulu and South China Seas. *Deep-Sea Research*, 43, 1617-1646.
- Revsbech N.P. and B.B. Jørgensen (1986) Microelectrodes: their use in microbial ecology. In: *Advances in Microbial Ecology*, Vol. 9, Plenum Press, New York, 293-352.
- Ruch P., M. Mirmand, J.-M. Jouanneau and C. Latouche (1993) Sediment budget and transfer of suspended sediment from the Gironde Estuary to Cap-Ferret canyon. *Marine Geology* 111, 109-119.
- Sarnthein M. and A.V. Altenbach (1995) Late Quaternary changes in surface water and deep water masses of the Nordic Seas and north-eastern North Atlantic: a review. *Geol. Rundsch.*, 84, 89-107.
- Schiebel R. (1992) Rezente benthische Foraminiferen in Sedimenten des Schelfes und oberen Kontinentalhanges im Golf von Guinea (Westafrika). *Berichte - Reports, Geologisch-Paläontologisches Institut und Museum Christian-Albrechts-Universität Kiel, Deutschland*, 51, 126 pp.
- Schmid G., F. de Bovée, R. Buscail, B. Charrière, C. Hemleben, L. Medernach and P. Picon (2000) Trophic control of benthic foraminiferal abundance and microhabitat in the bathyal Gulf of Lions, western Mediterranean Sea. *Marine Micropaleontology*, 40, 167-188.
- Sen Gupta B.K. and M.L. Machain-Castillo (1993) Benthic foraminifera in oxygen-poor habitats. *Marine Micropaleontology*, 20, 3-4.
- Silva K.A., B.C. Corliss, A.E. Rathburn and Thunell R.C. (1996). Seasonality of living benthic foraminifera from the San Pedro Basin, California Borderland. *Journal of Foraminiferal Research*, 26, 71-93.
- Strickland, J.D.H. and T.R. Parsons (1972) A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Resour. Board Can.* 167, 1-311.
- Silverberg N., H.V. Nguyen, G. Delibrias, M. Koide, B. Sundby, Y. Yokoyama and R. Chesseelet, (1986) Radionuclide profiles, sedimentation rates, and bioturbation in modern sediments of Laurentian Trough, Gulf of St. Lawrence. *Oceanologica Acta*, 9, 285-290.
- Snelgrove P.V.R., J.F. Grassle and R.F. Petrecca (1994) Macrofaunal response to artificial enrichments and depressions in the deep-sea habitat. *Journal of Marine Research*, 52, 345-369.
- Snelgrove P.V.R., J.F. Grassle and R.F. Petrecca (1996) Experimental evidence for aging food patches as a factor contributing to high deep-sea macrofaunal diversity. *Limnology and Oceanography*, 41, 605-614.
- Sorbe J.C. (1999) Deep-sea macrofaunal assemblages within the Benthic Boundary Layer of the Cap-Ferret Canyon (Bay of Biscay, NE Atlantic). *Deep-sea Research II*, 46, 2309-2329.
- Strickland J.D.H. and T.R. Parsons (1972) A practical handbook of seawater analysis. *Bulletin of Fisheries Resource B Canada*, 167, 311.
- Stokey L.L. (1970) A new spectrometric reagent for Iron. *Anal. Chem.* 42, 779-781.
- Thiel H., O. Pfannkuche, G. Schrieber, K. Lochte, A. J. Gooday, C. Hemleben, R.F.C. Montoura, C.M. Turley, J.W. Patching and F. Rieman (1990) Phytodetritus on the deep-sea floor in a central oceanic region of the north-east Atlantic. *Biological Oceanography*, 6, 203-239.
- Thomsen L. and A.V. Altenbach (1993) Vertical and areal distribution of foraminiferal abundance and biomass in microhabitats around inhabited tubes of marine echinurids. *Marine Micropaleontology*, 20, 303-309.
- Thomson J., L. Brown, S. Nixon, G.T. Cook and A.B. MacKenzie (2000) Bioturbation and Holocene sediment accumulation fluxes in the north-east Atlantic Ocean (Benthic Boundary Layer experiment sites). *Marine Geology*, 169, 21-39.
- Thurston M., B. Bett, A. Rice and P. Jackson (1994) Variations in the invertebrate abyssal megafauna in the North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I*, 41, 1321-1348.
- Timm S. (1992) Rezente Tiefsee-Benthosforaminiferen aus Oberflächensedimenten des Golfes von Guinea (Westafrika) - Taxonomie, Verbreitung, Ökologie und Korngrößenfraktionen - *Reports, Geologisch-Paläontologisches Institut und Museum Christian-Albrechts-Universität Kiel, Deutschland*, 59, 155 pp.
- Tréguer P., P. Le Corre and J.R. Grall (1979) The seasonal variations of nutrients in the upper waters of the Bay of Biscay and their relation to phytoplanktonic growth. *Deep-Sea Research I*, 26 (10A), 1121-1152.
- Turley C.M., A.J. Gooday and J.C. Green (1993) Maintenance of abyssal benthic foraminifera under high pressure and low temperature: some preliminary results. *Deep-Sea Research I*, 40, 643-652.
- Vacelet J., A. Fiala-Mzidoni, C.R. Fisher and N. Boury-Esnault (1996) Symbiosis between methane oxidizing bacteria and a deep-sea carnivorous cladorhizid sponge. *Marine Ecology Progress Series*, 145, 77-85.
- Van der Zwaan G.J., Jorissen F.J., Verhallen P.J.J.M. and C.H. Von Daniels (1986) Atlantic-European Oligocene to recent *Uvigerina*: taxonomy, paleoecology and paleobiogeography. *Utrecht Micropaleontological Bulletins*, 35, 240 pp.
- Van der Zwaan G.J., I.A.P. Duijnste, M. Den Dulk, S.R. Ernst and N.T. Kouwenhoven (1999) Benthic foraminifers: proxies or problems? A review of paleoecological concepts. *Earth Sciences Reviews*, 46, 213-236.
- Vangriehem, A (1985) Hydrologie et circulation profonde. In: *Peuplements profonds du golfe de Gascogne: Campagne BIOGAS*, Laubier L. and C. Monniot (Editors), IFREMER, pp. 43-70.
- Van Leeuwen, R.J.W. (1989) Sea-floor distribution and Late Quaternary faunal patterns of planktonic and benthic foraminifers in the Angola Basin. *Utrecht Micropaleontological Bulletins*, 38, 288 pp.
- Van Weering T.C.E., H.C. de Stigter, W. Boer and H. de Haas (2002) Recent sediment transport and accumulation on the NW Iberian margin. *Progress in Oceanography*, 52, 349-371.
- Verity P.G., J.E. Bauer, C.N. Flagg, D.J. DeMaster and D.J. Repeta (2002) The Ocean Margin Program: an interdisciplinary study of carbon sources, transformation, and sinks in the temperate continental margin system. *Deep-Sea Research II*, 49, 4273-4295.
- Walton W.R. (1952) Techniques for recognition of living Foraminifera. *Contributions from the Cushman Foundation for Foraminiferal Research*, 3, 56-60.
- Young D.K., W.H. Jahn, M.D. Richardson and A.W. Lohanick (1985). Photographs of deep-sea lebensspuren: a comparison of sedimentary provinces in the Venezuela basin, Caribbean Sea. *Marine Geology*, 68, 269-301.

5. Résumé et perspectives

- Les caractéristiques morphologiques et hydrologiques de la marge continentale Aquitaine nous permettent d'avoir des sites d'étude contrastés en terme de flux de matière organique exportée et de taux de sédimentation.
- Les profils géochimiques sont expliqués par la séquence verticale de réactions d'oxydo-réduction liée à la dégradation de la matière organique par les microorganismes.
- Dans les sites étudiés, la respiration aérobie est le processus dominant la minéralisation du Corg bien que l'oxygène serve aussi à oxyder les espèces réduites produites lors de cette minéralisation. Les processus anaérobies représentent moins de 25% de celle-ci et sont dominés par la sulfato-réduction.
- Si le schéma classique de zonation verticale, établi par Froelich et al. (1979) est bien respecté, d'autres réactions alternatives peuvent se mettre en place. Dans nos sites, les réactions secondaires ont peu d'impact sur la minéralisation du Corg mais la forme des profils et l'estimation des différents flux confirment la viabilité de ces voies alternatives surtout en milieu perturbé. Ces mécanismes mettent principalement en interaction les cycles benthiques des espèces azotées et des métaux.
- Ces réactions sont particulièrement visibles dans les systèmes perturbés où les oxydes métalliques sont advectés en profondeur, loin sous la zone oxique. Dans les sédiments du talus continental Aquitain, la bioturbation augmente les possibilités de mise en place de ces voies alternatives. Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à des environnements plus particuliers : les environnements turbiditiques. Nous verrons que ces systèmes non stationnaires sont de véritables laboratoires "grandeur nature" pour étudier les interactions entre espèces azotées et métaux.
- La distribution des phases diagénétiques majeures va conditionner la distribution des métaux en trace. L'étude de la dynamique des phases porteuses est donc essentielle pour comprendre le comportement diagénétique de ces composés couramment utilisés en paléocéanographie.

Chapitre V : Les mécanismes diagénétiques dans des environnements non stationnaires, exemple des sédiments turbiditiques du Canyon de Capbreton

La diagenèse précoce est souvent décrite dans les sédiments marins comme un phénomène à l'état stationnaire (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). Nous avons d'ailleurs utilisé ce modèle pour étudier les sédiments de la marge Aquitaine, dans le chapitre précédent. En réalité, ce concept universel ne peut être validé que dans des environnements marginaux. Dans le système naturel, nous savons que la composition des sédiments peut varier sous l'action de plusieurs facteurs externes : le flux de matière organique exportée (Gehlen et al., 1997), l'oxygénation des eaux de fond (Thomson et al., 1990), le taux de sédimentation (Thomson et al., 1996), ou encore l'activité biologique (Aller, 1994).

Des événements sédimentaires tels que l'érosion, le transport et le dépôt soudain de matériaux, représentent aussi une source de perturbations pour le système benthique. Ces perturbations se produisent avec des intensités variables dans les zones intertidales, les pentes continentales ou les plaines abyssales. Dans la partie sud du Golfe de Gascogne, le Canyon de Capbreton est connu pour être le lieu de nombreux événements sédimentaires qui correspondent à des courants turbides sous-marins (Mulder et al., 2001). L'arrivée d'une turbidite se traduit par le dépôt soudain de sédiments allochtones homogènes et le plus souvent réduits (Thomson et al., 1998). Ces dépôts, qui peuvent atteindre plusieurs centimètres d'épaisseur (Bouma, 1962; Mulder and Cochonat, 1996), entraînent l'érosion partielle des sédiments sous-jacents ou la fossilisation de la précédente interface. Le sommet de la turbidite constitue alors une nouvelle interface qui sera progressivement recolonisée. Ces événements perturbent les processus biogéochimiques et biologiques préalablement établis (Anschutz et al., 2002; Deflandre et al., 2002; Mucci et al., 2003).

Dans ce chapitre, j'étudie l'impact de ces dépôts turbiditiques sur les mécanismes de diagenèse précoce. Dans un premier temps, je me suis basée sur l'observation des processus d'oxydo-réduction dans le système naturel, en étudiant la dynamique des espèces diagénétiques dans des carottes sédimentaires prélevées dans l'axe du canyon de Capbreton. J'ai ensuite mis au point, dans le cadre du stage de maîtrise de Carolle Dubrulle - que j'ai dirigé -, une étude expérimentale des conséquences d'un **dépôt gravitaire soudain** sur la diagenèse précoce. Mon travail sur les environnements non stationnaires, qui combine observations du milieu naturel et expérimentations en laboratoire, fait aujourd'hui l'objet d'une note soumise à *Earth and Planetary Science Letters*.

1. Les mécanismes de diagenèse précoce dans les sédiments turbiditiques

1.1. Intérêts des études géochimiques des sédiments turbiditiques

L'utilisation préférentielle de l'accepteur d'électron qui fournit la plus importante quantité d'énergie libre lors de la dégradation de la matière organique par les bactéries explique la séquence verticale de réactions rédox sous l'interface eau/sédiment. Cependant dans les sédiments où la position relative des composés oxydés et réduits est modifiée, le concept de zonation verticale s'applique difficilement. C'est ce que nous observons par exemple dans le site Oxybent D où le taux de bioturbation est très important ou encore dans la carotte OB10I où la présence d'un terrier en profondeur entraîne des phénomènes de bioirrigation. Cette perturbation est particulièrement amplifiée lorsqu'une interface oxygénée, riche en oxydes métalliques, se retrouve soudainement séparée des eaux de fond oxygénées par le dépôt d'une turbidite. L'étude d'une turbidite récente permet d'examiner 1) le devenir des espèces rédox piégées au niveau de l'ancienne interface et particulièrement des oxydes métalliques, mais aussi 2) l'établissement de nouvelles propriétés géochimiques à la nouvelle interface eau/sédiment.

En mai 2000, au cours de la mission Oxybent 10, nous avons prélevé à 650 m de profondeur une carotte sédimentaire (OB10K, *figure III-2*) située dans le talweg du canyon de Capbreton. Les données de granularité et l'image RX de cette carotte ont révélé la présence de trois séquences turbiditiques successives (c.f. *Annexe I*). La séquence du sommet s'étale sur 18 cm et présente une parfaite série de type Bouma avec des sables à la base et des vases fines à l'interface eau/sédiment (Mulder et al., 2001). L'étude de l'activité des radionucléides dans les différentes séquences sédimentaires a permis à Mulder et al. (2001) d'évaluer l'âge du dernier dépôt. C'est en particulier la présence d'activité en excès de ^{234}Th au niveau de l'ancienne interface qui a permis de l'estimer. Celui-ci remonterait à quelques mois et pourrait être le résultat d'une déstabilisation sédimentaire induite par la forte tempête du 29 Décembre 1999. L'analyse combinée des foraminifères benthiques et des composés rédox majeurs laisse d'ailleurs entendre que les dépôts turbiditiques répétés maintiennent le système dans des stades précoces de recolonisation aussi bien faunistique que géochimique (Anschutz et al., 2002).

Ce matériel récent a alors permis à Anschutz et al. (2002 ; c.f. *Annexe II*) d'examiner en détails l'impact d'un dépôt turbiditique sur les processus diagénétiques. Au cours de la mission Sédican 1 (25 juin 2001), nous avons prélevé à 748 m de profondeur une autre carotte située dans le talweg du canyon (SC1R, *figure III-2*). L'ouverture effectuée directement à bord a révélé la présence de cinq unités turbiditiques, toutes marquées par une couche sédimentaire de couleur ocre à leurs sommets. Ce matériel sédimentaire, d'une soixantaine de cm, m'a permis d'étudier le devenir et la ré-organisation des espèces rédox au sein d'un système perturbé.

Le 1^{er} octobre 2001 (Sédican 2), une nouvelle carotte a été collectée le site K (IIL, *figure III-2*). La comparaison des deux carottes (OB10K et IIL), prélevées à 18 mois d'intervalle, me donnait la possibilité d'étudier l'évolution des conditions d'oxydo-réduction dans les sédiments turbiditiques.

1.2. Exemple de la station IIL

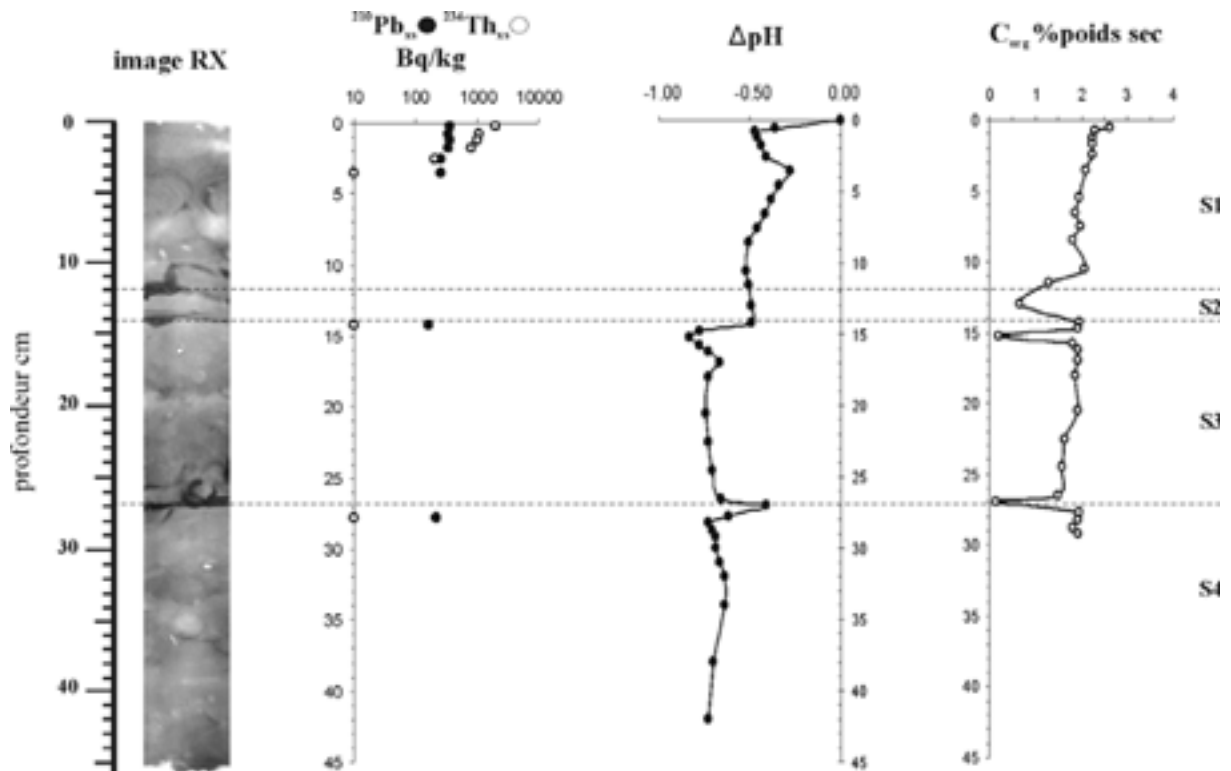


Figure V-1 : Image RX et paramètres physiques mesurés dans les sédiments de la station IIL de Sédican 2. Les pointillés indiquent la position des interface des différentes unités turbiditiques.

L'observation macroscopique et l'image RX de la carotte IIL révèle la présence de quatre séquences sédimentaires successives (Figure V-1). Les trois premières correspondraient à celles observées dans OB10K (Annexe I). Toutes apparaissent fortement bioturbées contrairement à ce que nous avons observé pour la station K, indiquant une recolonisation du milieu par les organismes benthiques. Le profil de thorium, uniquement présent sous la nouvelle interface, suggère aussi un fort taux de bioturbation. L'absence d'activité du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ sous les anciennes interfaces indique que le nouveau dépôt s'est déposé il y a plus de 144 jours. En profondeur par contre, l'activité du ^{210}Pb en excès n'est pas nulle. Cette activité peut être reliée soit au mélange des particules par l'activité biologique, soit aux récents apports (moins de 100 ans) de sédiments sous l'action des courants turbiditiques. Les teneurs en C_{org} montrent d'importantes variations au niveau des paléointerfaces, soulignant les limites des différentes unités sédimentaires. Par contre au sein des dépôts, les teneurs sont constantes (comprises autour de 2% de poids sec) : tout comme à la station Oxybent D, la bioturbation homogénéiserait la distribution du carbone sur toute la colonne sédimentaire. Les données de ΔpH soulignent aussi la présence des anciennes interfaces. Les brusques variations de ΔpH suggèrent la mise en place de processus de respiration benthique.

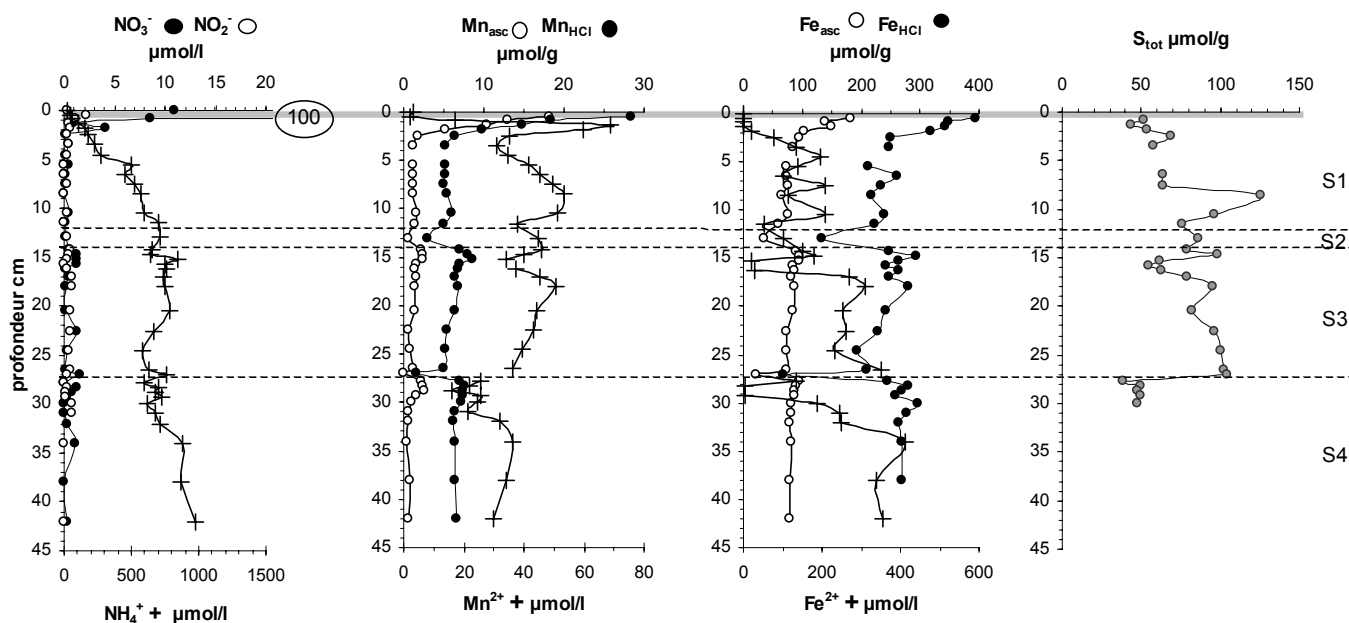


Figure V-2 : Distribution des composés rédox majeurs dans les sédiments de la station IIL prélevée en octobre 2001 lors de la mission Sédican 2. La zone grisée symbolise l'horizon oxygène et les pointillés indiquent la position des interfaces des différentes unités turbiditiques.

- A la nouvelle interface

Tout comme dans la carotte K, la zone oxygène est limitée au 7 premiers mm de sédiment sous la nouvelle interface. Cette couche oxygène est enrichie en oxydes de Mn et de Fe réactifs (Figure V-2). Cet enrichissement peut avoir deux origines : une **origine purement diagenétique** et en relation avec l'oxydation du flux métallique dissous qui diffuse de la zone anoxique ; et une **origine détritique** liée à l'apport de particules issues de la colonne d'eau après le dépôt de la turbidite. Les profils de Mn et Fe dissous (Figure V-2) montrent un fort gradient de concentration dans les premiers cm de sédiment, indiquant que les processus diagenétiques se produisent. Comme l'avait déjà observé Anschutz et al. (2002), l'établissement d'un enrichissement superficiel en oxydes métalliques nécessite du temps car la diffusion moléculaire est un processus lent. Afin d'estimer le temps requis pour obtenir un tel enrichissement à partir des processus de ré-oxydation des métaux dissous, j'utilise le modèle de diffusion moléculaire donné par la loi de Fick, en considérant que le système observé est momentanément à l'état stationnaire. Je suppose aussi que l'apport d'oxydes réactifs d'origine détritique est nul et que les gradients de Fe et Mn dissous sont restés constants. Ces hypothèses de départ sont fausses en réalité, surtout si le dépôt est récent, mais elles nous permettent d'estimer un délai qui correspondrait à l'âge de la turbidite.

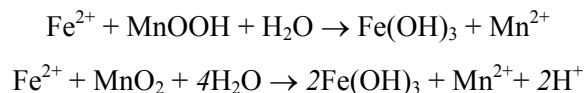
L'excès d'oxydes réactifs (Mn_{asc} , Fe_{asc} , Figure V-2) présent au sommet de la carotte est calculé en comparant les concentrations superficielles avec la teneur estimée du bruit de fond (i.e. 1,2 et 75 $\mu\text{mol/g}$ pour Mn et Fe respectivement) et ceci pour une section de 1 cm^2 de surface. J'obtiens alors des teneurs en excès de 6,4 μmol pour Mn et de 40,5 μmol pour Fe. La comparaison entre ces valeurs et les flux diffusifs maximum me permet d'estimer le temps nécessaire pour développer l'enrichissement observé. Le flux de Mn(II), estimé à $1,7 \times 10^{-4}$ $\text{nmol/cm}^2/\text{s}$, explique l'enrichissement observé en Mn_{asc} en ~ 15 mois. Ce délai est inférieur à celui qui sépare notre prélèvement de la date estimée par Mulder et al. (2001) de la formation de la turbidite (20 mois) mais est tout de même du même ordre de grandeur. Le flux estimé pour Fe(II) explique l'enrichissement observé en Fe_{asc} en plus de 8 ans. Cette valeur est largement supérieure à celle calculée pour Mn et suggère que l'enrichissement en oxydes de fer nécessite un apport détritique d'oxydes de Fe(III) à la nouvelle interface.

Bien que le calcul à partir de la loi de Fick soit erroné (puisque j'étudie un système à l'état non stationnaire), les profils de Mn (dissous et particulaire) permettent d'estimer l'âge du dépôt turbiditique dans les sédiments du canyon de Capbreton. Ces calculs confirment aussi les observations déjà faites dans la station OB10K (Anschutz et al., 2002) : les fortes teneurs en Mn particulaire, mesurées au sommet de la carotte, proviennent d'un enrichissement diagénétique, alors que les teneurs en oxyde de Fe découlent de la sédimentation. Cet enrichissement superficiel de Fe réactif montre que la sédimentation dans le canyon apporte plus de Fe(III) que n'en contenait le matériel turbiditique.

- **Aux anciennes interfaces**

Aux sommets des anciennes unités turbiditiques, la présence de pics de Mn_{asc} et Fe_{asc} indique que les oxydes de Mn et Fe réactifs n'ont pas été totalement réduits après le dépôt des turbidites sus-jacentes, qui les ont piégés en zone anoxiques. Bien que les teneurs en oxy-hydroxydes de Mn soient constantes aux paléointerfaces, le profil de Mn(II) indique une dissolution des oxydes particulièrement au sommet de S3 (Figure V-2). Les diminutions de concentrations en Mn(II) au fond des différentes unités turbiditiques suggèrent aussi que Mn dissous est contrôlé par une autre phase solide authigène. Les oxydes de Mn seraient alors réduits et rapidement transformés en une autre phase authigène. Bien que les valeurs de ΔpH , et de Mn_{HCl} ne montrent aucune variation significative en profondeur, je ne peux pas exclure la formation de carbonate de Mn.

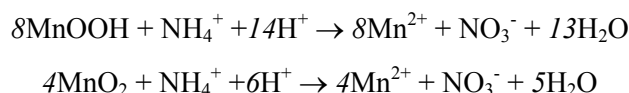
Contrairement au Mn(II), les concentrations de Fe(II) aux paléointerfaces sont nulles : les oxydes de Fe réactifs plus réfractaires que les oxy-hydroxydes de Mn ne seraient donc pas réduits. Cependant, les oxy-hydroxydes de Mn peuvent aussi agir comme un oxydant pour Fe(II) selon les réactions suivantes (équations 10, tableau IV-6) :



Ceci expliquerait l'augmentation des teneurs en Fe_{asc} aux dépens des oxydes de Mn.

- **distribution des espèces azotées**

Au sommet de la carotte, les profils des espèces azotées montrent une distribution diagénétique classique avec, sous l'interface, un pic de NO_3^- et de NO_2^- dont les concentrations peuvent atteindre de très fortes valeurs, puis une rapide diminution pour atteindre des teneurs proches de zéro ($\sim 0,5 \mu mol/l$) sous l'horizon enrichi en oxydes de Fe(III). Les concentrations en NH_4^+ , au contraire, augmentent progressivement avec la profondeur indiquant l'établissement de processus de dégradation anoxique. La présence de NO_3^- (accompagné de NO_2^-) loin de la zone oxiqne implique une production anoxique de nitrate. La forme irrégulière du profil de NH_4^+ suggère aussi une compétition entre la production microbiologique d'ammonium liée à la dégradation de la matière organique et sa consommation par des processus diagénétiques alternatifs. En effet, en conditions anoxiques, NH_4^+ peut être oxydé en nitrate en présence d'oxydes métalliques (Aller et al., 1998; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2002, in press; Luther and Popp, 2002) selon les équilibres suivants (équations 12, tableau IV-6) :



1.3. Evolution des conditions rédox entre les stations OB10K et IIL

A la nouvelle interface les teneurs en excès d'oxydes de Mn réactifs (Mn_{asc}) sont passées de 4,4 à 6,4 μmol en 17 mois. Cet enrichissement entièrement diagénétique est expliqué par la réduction du Mn dissous qui diffuse de la zone anoxique et par la remobilisation des oxydes de Mn, apportés avec l'unité S1 de la station K. Aux paléointerfaces, les teneurs en Mn_{asc} de la carotte IIL sont inférieures à celles mesurées dans la K, confirmant l'établissement des processus de réduction/dissolution des oxydes et la libération de Mn(II) dans la phase dissoute.

L'excès superficiel d'oxydes de Fe réactif a doublé, passant de 20 à 40,5 μmol entre K et IIL. L'horizon enrichi en Fe cantonné aux deux premiers cm dans la carotte K s'est élargi et atteint 5 cm de profondeur en octobre 2001. Cet enrichissement peut être expliqué par :

1. les processus de diagenèse,
2. l'addition de Fe(III) particulaire d'origine détritique après le dépôt,
3. ou encore par le mélange sédimentaire induit par la bioturbation

Aux anciennes interfaces, les pics de Fe_{asc} sont toujours associés à des concentrations nulles de Fe(II) et on constate que les teneurs en oxydes de Fe(III) sont similaires dans les deux carottes. En effet, le stock d'oxydes de Fe réactifs est si grand par rapport à celui de Mn que les variations de teneurs liées à la réduction de ces oxydes peuvent passer inaperçues. Cependant, les données de thermodynamique (Tableau I-1 et Tableau I-3) indiquent que le fer dissous peut être oxydé en oxydes de Fe(III) temps qu'il y a des oxydes de Mn. Cette production anaérobie peut contre-balancer la réduction diagénétique.

Les profils de nitrate et ammonium montrent encore le même genre de distribution avec une production anoxique de NO_3^- . Le profil de NH_4^+ apparaît beaucoup plus perturbé dans la carotte IIL suggérant une intensification de la compétition entre production et consommation.

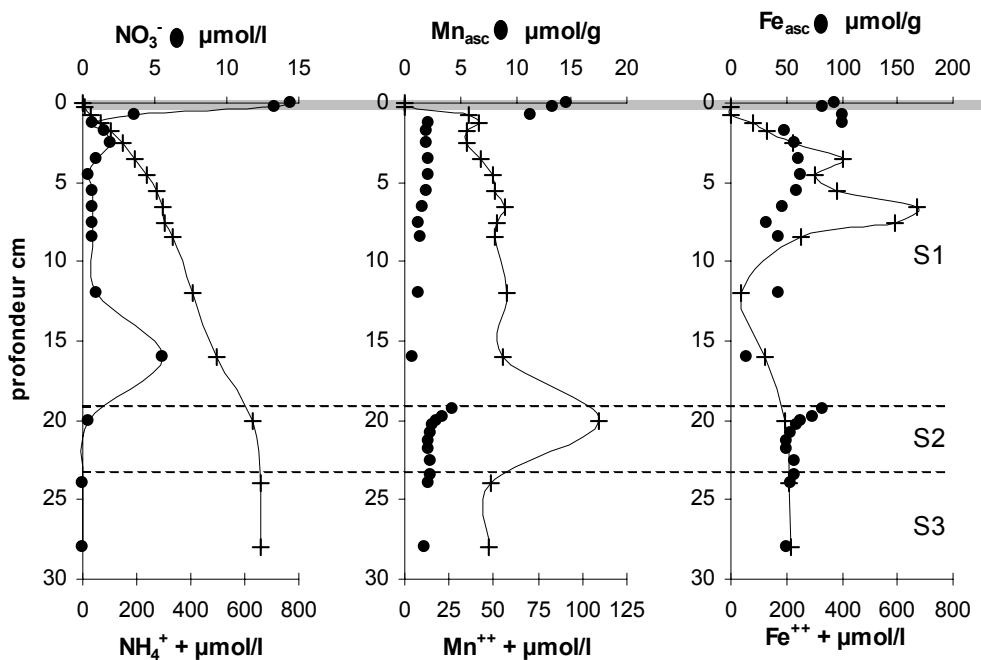


Figure V-3 : Distribution des composés rédox majeurs dans les sédiments de la station K prélevée lors de la mission Oxybent 10 d'après Anschutz et al. (2002). La zone grisée correspond à l'horizon oxygène et les pointillés indiquent la position des interface des différentes unités turbiditiques.

1.4. Un autre exemple, celui de la carotte SC1R

La carotte SC1R est particulièrement intéressante puisqu'elle m'a permis d'examiner l'évolution temporelle (verticale) de différentes interfaces piégées par des dépôts turbiditiques successifs. Ce site, situé un peu plus en aval du site K (*figure III-2*), a été prélevé en juin 2001 au cours de la mission Sédican 1. Cette carotte R contient quatre turbidites successives et donc trois paléointerfaces, peu érodées et non bioiturbées. L'activité du ^{210}Pb en excès a été détectée au sommet des trois anciennes interfaces, indiquant que les unités turbiditiques s'étaient déposées successivement au cours des dernières décennies.

L'examen détaillé de la dynamique des espèces diagénétiques majeures est reporté en fin de chapitre dans la *Note 2*.

2. Etude expérimentale des effets d'un dépôt gravitaire sur les processus rédox

Dans le cadre du stage de maîtrise de Carolle Dubrulle, nous avons expérimentalement étudié l'évolution géochimique à court terme d'une turbidite. Nous avons pour cela recréé au laboratoire un dépôt gravitaire sur un sédiment marin et nous avons observé l'évolution du système les jours puis les semaines qui ont suivis. Cette expérience a été menée de mars 2002 à janvier 2003, soit pendant 295 jours.

2.1. Cadre expérimental

Sept unités en verre de 400 cm^3 ont été préparées avec des sédiments prélevés dans le canyon de Capbreton au cours de la mission Sédican 1 de juin 2001. Deux types de sédiments étaient nécessaires pour reproduire le sédiment indigène ou basal et le dépôt gravitaire. La *Figure V-4* schématise le système expérimental.

Pour le sédiment de base (S2), il nous fallait un matériel fin et homogène où les processus diagénétiques ne seraient pas perturbés par des effets de granularité. Nous avons donc utilisé les sédiments de la station E, localisée sur une terrasse adjacente au talweg (*figure III-2*), à 735 m de profondeur, et qui correspond à une aire de vases homogènes ou laminées, avec un grain moyen de $9\ \mu\text{m}$ (c.f. *Annexe I*). Ces vases ont été homogénéisées et re-hydratées afin d'obtenir un mélange sédimentaire de porosité 0,8. Environ 150 cm^3 de ce mélange ont ensuite été déposés dans les sept unités placées dans un bac d'eau de mer ($S = 35,5\%$), continuellement oxygénée par une pompe à oxygène d'aquarium. Ces unités ont reposé quinze jours sous des conditions stables ($S = 35,5\%$, $T = 18^\circ\text{C}$) afin d'obtenir un système diagénétique à l'état stationnaire.

Pour le dépôt gravitaire (S1), je désirais obtenir un granoclassement lors du dépôt, afin de reproduire au mieux ce que l'on observait dans le canyon. Le matériel sédimentaire prélevé au site K, à 646 m de profondeur dans le talweg (*figure III-2*), contenait trois unités turbiditiques de type Bouma et nous permettait d'avoir des sables fins, des silts et des vases fines. Nous avons alors homogénéisé au mieux ces particules et re-hydraté le mélange (porosité 0,8). Le 21 mars 2002, nous avons rapidement versé 350 ml de ce mélange continuellement homogénéisé dans les sept unités. Nous avons à chaque fois utilisé la même méthode de versement dans le but d'obtenir sept systèmes sédimentaires identiques et donc comparables. Nous considérons ce jour de dépôt comme le 1^{er} jour de notre expérience. Il est noté J.

Malgré les précautions prises pendant toute la durée de l'expérience, nous avons constaté d'importantes variations de température, de salinité et donc d'oxygénation dans le bac, surtout pendant la période estivale.

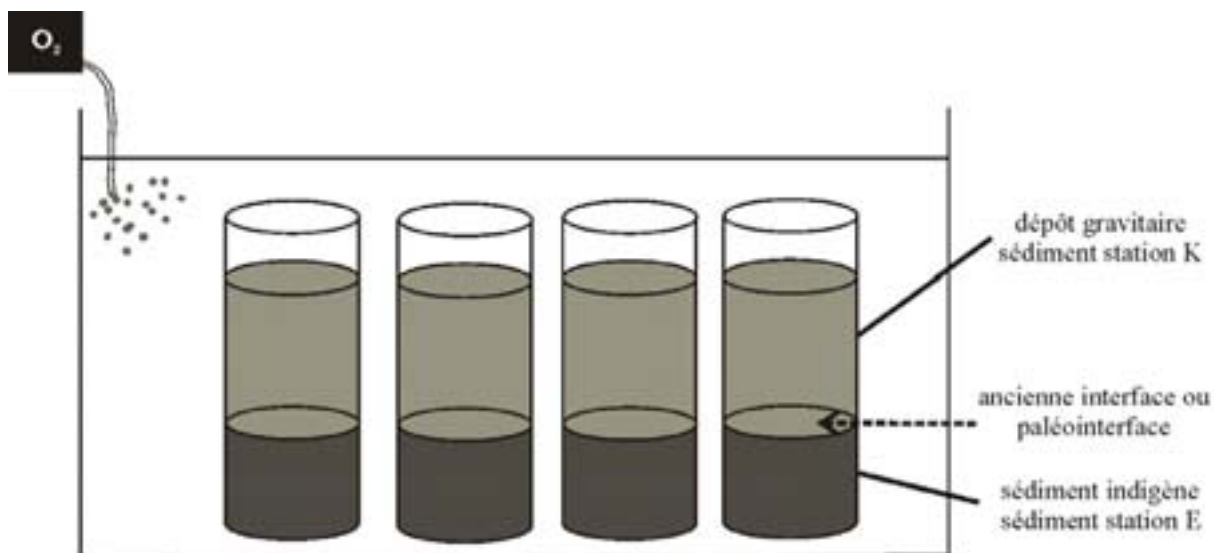


Figure V-4 : schéma simplifié du montage expérimental mis en œuvre dans le cadre de l'étude de l'impact d'un dépôt gravitaire sur les processus diagénétiques.

2.2. Les analyses

Nous avons mené deux types d'analyses au cours de ces 295 jours. Nous avons tout d'abord mesuré quotidiennement la distribution des éléments dissous (O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+}) à l'aide des microélectrodes voltammétriques à amalgame Au/Hg. Puis à des temps définis (J+1, J+7, J+33, J+75, J+295) nous avons découpé et échantillonné une unité de la même façon que sur le terrain, afin d'analyser la fraction solide et les eaux interstitielles. Nitrate, ammonium, manganèse et fer dissous ont été mesuré dans la phase dissoute ; carbone organique et inorganique, soufre total, oxydes de fer et de manganèse (extrait par ascorbate et HCl 1N), dans la phase solide.

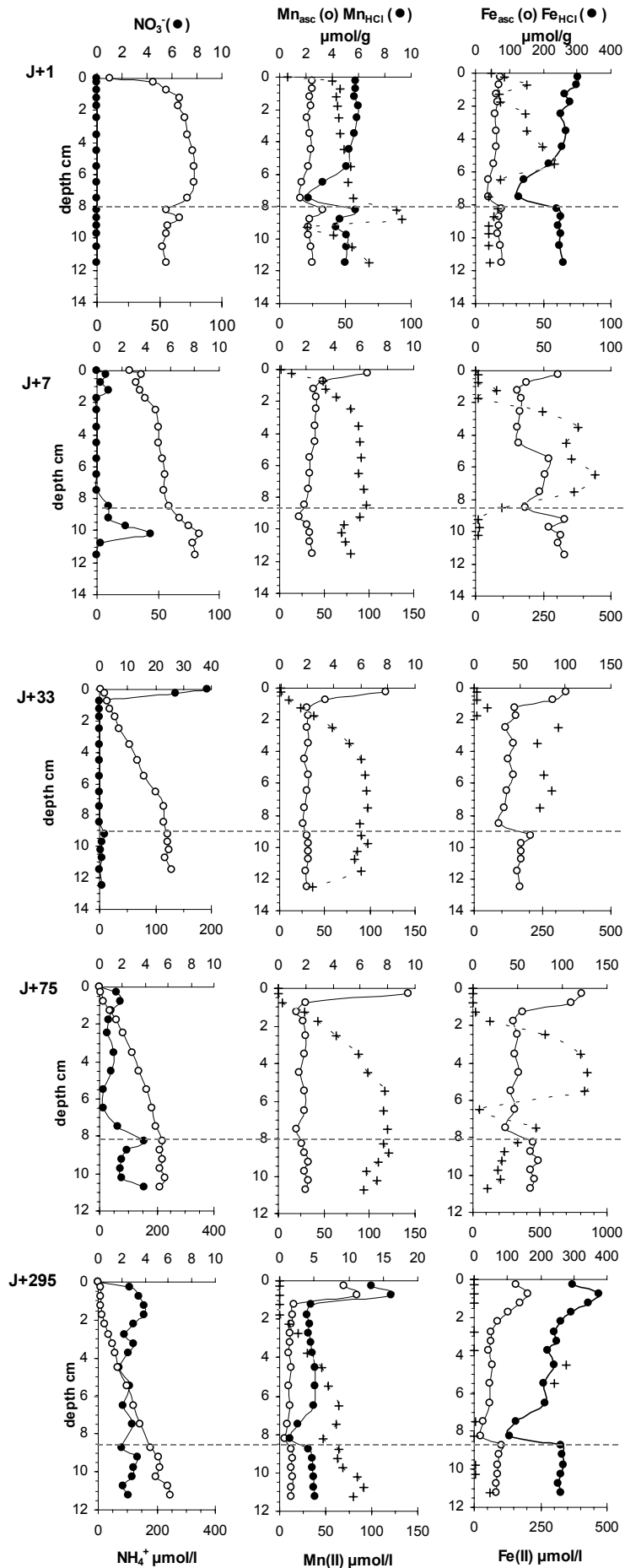
2.3. Les résultats

Dans cette partie, je ne présente que très brièvement les résultats déjà exposés dans la Note 2. Je vais, par contre, revenir sur les profils de fer et de manganèse acquis à l'aide des micro-électrodes voltammétriques et les problèmes que j'ai rencontrés lors de l'analyse des résultats.

2.3.1. Résumé des résultats présentés dans la note 2

Les résultats acquis à la suite des méthodes conventionnelles (découpe/filtration/analyses) sont reportés dans la Figure V-5.

Figure V-5 : (page adjacente) Distribution des espèces diagénétiques majeures dissoutes (nitrate, ammonium, Mn et Fe dissous) et particulière (Mn et Fe extrait par ascorbate et HCl), mesurées aux temps J+1, J+7, J+33, J+75 et J+295 de l'expérience.



Diagenèse du manganèse suite au dépôt gravitaire- Le contenu en Mn des unités expérimentales est identique pendant toute la durée de l'expérience : il n'y a donc aucun apport extérieur à la suite du dépôt et tous les changements de distribution peuvent s'expliquer par des processus diagénétiques (oxydation/réduction - dissolution/précipitation). Quelques jours après le dépôt de S1 et l'établissement des conditions anoxiques, le pic d'oxy-hydroxydes de Mn au sommet de S2 (relique de l'ancienne zone oxique) a totalement disparu. Par contre, nous observons un net enrichissement en Mn particulière au sommet du nouveau dépôt. Ce pic augmente avec le temps et passe de 6,3 $\mu\text{mol Mn}_{\text{asc}}/\text{g}$ à J+7 à 12 $\mu\text{mol Mn}_{\text{asc}}/\text{g}$ à la fin de l'expérience. L'évolution des profils nous indique qu'une partie du Mn présent dans la zone anoxique du sédiment est rapidement transférée vers le sommet de S1 où Mn précipite sous forme d'oxydes ou d'oxy-hydroxydes. Cet enrichissement superficiel est plus important que l'enrichissement initialement mesuré au sommet de S2 suggérant que les particules de Mn qui enrichissent la nouvelle interface viennent non seulement du pic relique mais aussi du Mn apporté par le dépôt S1. D'ailleurs le bilan de masse du Mn (basé sur la taille des unités, la porosité et la concentration en Mn) nous confirme que la réduction des oxydes de Mn présents initialement à l'ancienne interface ne peut pas expliquer l'enrichissement au sommet de S1.

Diagenèse du fer suite au dépôt gravitaire- Comme pour Mn, le contenu en Fe des unités expérimentales est invariant pendant toute la durée de l'expérience. L'évolution des profils de Fe extrait par ascorbate est caractérisée par le développement d'un pic au sommet de l'unité. Par contre, le contenu en Fe_{asc} de S2 reste relativement constant pendant toute la durée de l'expérience. La distribution de Fe dans les eaux interstitielles suggère que l'enrichissement superficiel en oxydes de Fe réactif proviendrait directement de la dissolution/réduction des oxydes initialement présents dans le dépôt gravitaire : Fe dissous serait alors transporté par diffusion vers la nouvelle zone oxique où il reprécipiterait sous l'action de plusieurs oxydants potentiels O_2 , NO_3^- ou les oxydes de Mn.

Bien que bruités, les profils de Fe dissous montrent tous des concentrations minimales au sommet de S2 qui provoquent l'établissement d'un gradient de concentration du fond de S1 au sommet de S2. Ceci suggère que la dissolution/réduction des oxydes de Fe(III) réactifs est plus rapide en S2 qu'en S1 ou que du fer réduit en S1 précipite au niveau de l'ancienne zone oxique. En effet, Fe^{2+} étant un réducteur potentiel pour les oxy-hydroxydes de Mn ou les nitrates, nous pouvons avoir une production anoxique d'oxydes de fer tant que les oxydes de Mn sont présents et/ou tant que du NO_3^- est produit.

Diagenèse des espèces azotées : production anoxique de NO_3^- - Alors qu'au premier jour de l'expérience NO_3^- est complètement absent (établissement rapide des conditions anoxiques dans toute l'unité sédimentaire), la nouvelle interface est progressivement enrichie en nitrate dans la suite de l'expérience. Cet enrichissement superficiel est expliqué par la nitrification de l'azote organique ou de l'ammonium qui diffuse des sédiments anoxiques sous-jacents. Les profils de NO_3^- sont alors relativement classiques bien qu'on puisse sporadiquement observer des concentrations non nulles à la frontière S1/S2 dès le 7^{ème} jour. Cette production anoxique de nitrate devient évidente à la fin de l'expérience indiquant que le taux de production de NO_3^- est nettement supérieur à sa consommation. La présence simultanée d'oxy-hydroxydes de Mn et de NH_4^+ dans toute l'unité sédimentaire peut expliquer l'accumulation anoxique du nitrate. Cependant les concentrations restant faibles, les processus de dénitrification doivent se produire et limiter l'accumulation de NO_3^- .

Nous avons réussi à reproduire en laboratoire un processus sédimentaire rencontré en milieu naturel. La principale différence entre les deux situations est l'échelle de temps des processus. En effet en milieu naturel, le temps joue sur l'âge des composés, particulièrement sur la maturation des oxydes réactifs (Mn et Fe) et donc sur leur réactivité au cours de la diagenèse précoce. Cependant nous faisons les mêmes constats :

- **Mn et Fe ont un comportement bien différent**
- **La présence d'oxydes en milieu anoxique induit la mise en place de réactions diagénétiques secondaires**
- **La production anoxique de nitrate est encore observée et l'état-rédox des oxy-hydroxydes de Mn a un rôle prépondérant dans cette production.**

2.3.2. Suivi des composés dissous par les micro-électrodes

La distribution des éléments dissous a été régulièrement suivie à l'aide des micro-électrodes voltammétriques dans une des unités sédimentaires (U₂) et ceci pendant toute la durée de l'expérience. Je présente dans cette partie les résultats de cinétique qui n'ont pas été exposés dans la *Note 2* mais je me focalise essentiellement sur le suivi de Mn(II).

2.3.2.1. Le manganèse dissous

Les profils établis à l'aide des micro-électrodes voltammétriques dans l'unité sédimentaire U₂ sont exposés dans la *Figure V-6*. La variation des profils souligne la dynamique de l'espèce Mn²⁺. Globalement les profils sont contrôlés par deux phénomènes :

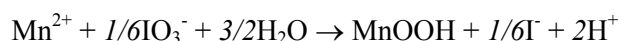
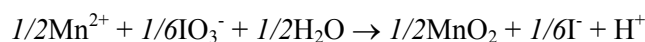
- 1) la production liée à la réduction des oxydes et oxy-hydroxydes de Mn directement couplée à l'oxydation de la matière organique (Myers and Nealson, 1988b) (équation 3, *tableau IV-6*) ou à l'oxydation des solutés réduits tels que Fe²⁺, NH₄⁺, les sulfures ou les acides organiques (Stone, 1987; Myers and Nealson, 1988a; Hulth et al., 1999).
- 2) la consommation liée soit à l'utilisation du Mn²⁺ en tant qu'agent réducteur d'espèces oxydées comme l'oxygène ou les nitrates (équations 7 et 8, *tableau IV-6*), soit à sa précipitation sous forme de minéral authigène (phases carbonatées pures ou mélangées, (Pedersen and Price, 1982; Thomson et al., 1986) soit encore à son adsorption sur des phases particulières (Ca, Mn-CO₃ ou MnO_x; Morgan and Stumm, 1964; Franklin and Morse, 1983).

- Au sommet de S1

On observe dans les premiers jours une augmentation de la profondeur de remobilisation du Mn en association avec l'augmentation de l'épaisseur de la zone oxique. Alors qu'à J+2 la libération des ions Mn²⁺ s'effectue directement à 2 mm sous l'interface, la profondeur de libération se stabilise dans les jours qui suivent vers 6 mm de profondeur, soit juste sous la zone oxique. Cette distribution est en accord avec les processus diagénétiques primaires liés à la minéralisation de la matière organique (Froelich et al., 1979; Berner, 1980; Myers and Nealson, 1988b) : Mn²⁺ est produit via la réduction des oxydes de Mn présents dans les sédiments de surface (*Figure V-5*, équations 3, *tableau IV-6*), les ions remobilisés en phase dissoute diffusent alors vers la surface du sédiment où ils sont directement réoxydés en zone oxique et reprécipitent sous forme d'oxydes de Mn (équations 8, *tableau I-2*). Bien que l'épaisseur de la zone oxique soit ensuite constante, la profondeur de libération de Mn²⁺ augmente avec le temps.

Au dernier jour de l'expérience, Mn dissous n'est détectable qu'à 36 mm mais sa concentration n'est quantifiable qu'à 43 mm de profondeur. Pour tous les autres profils compris entre J+7 et J+143, on enregistre des traces de Mn dans la fraction dissoute juste sous la zone oxique mais les concentrations deviennent mesurable seulement quelques millimètres en dessous (~10 mm). Il existe donc une lacune entre la zone oxique et la zone enrichie en Mn²⁺ suggérant que l'oxygène n'est pas le seul oxydant du Mn dissous. En effet les nitrates, largement présents dans nos unités expérimentales dès le 33^{ème} jour (*Figure V-5*), sont un oxydant potentiel pour Mn dissous (*figure I-2*; équations 8, *tableau IV-6*). Cependant, la présence de traces de Mn²⁺ (<~5 µmol/l) dans le 1^{er} cm de sédiment me suggère trois hypothèses :

- 1) les processus d'oxydation via le nitrate sont lents et incomplets par rapport à ceux mis en jeu avec l'oxygène,
- 2) la mise en place d'une éventuelle réaction avec un autre oxydant tel que l'iodate, selon les réactions suivantes :



Ces deux réactions, thermodynamiquement envisageables, ont déjà été évoquées dans les sédiments marins (Luther et al., 1997; Anschutz et al., 2000). Cependant, dans notre système expérimental, les résultats de micro-électrodes ne nous ont pas révélé la présence de Γ ($E_h = -0,30$ V, détection limite $< 0,2$ μM , c.f. *tableau III-4*).

3) un autre mécanisme pourrait intervenir : celui de l'adsorption sur des phases particulières.

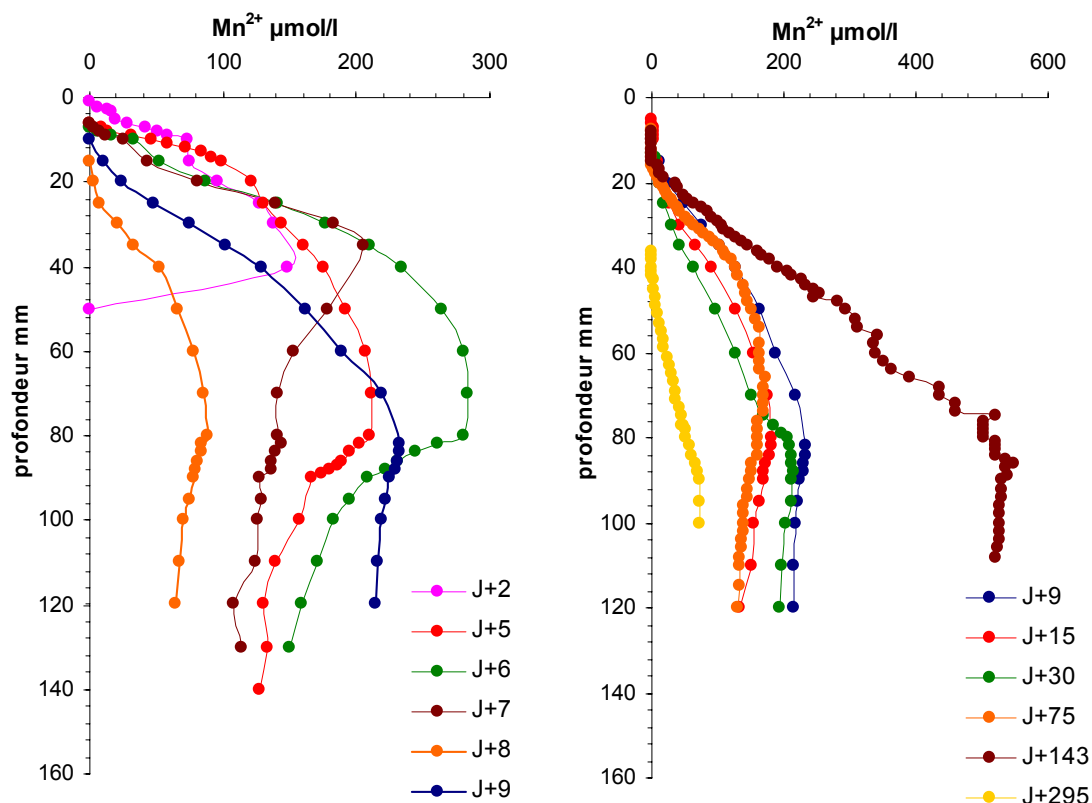


Figure V-6 : Cinétique de distribution du Mn^{2+} (en $\mu\text{mol/l}$) mesuré à l'aide des micro-électrodes dans l'unité U_2 au cours de l'expérience. Sous la zone oxydante, il est parfois difficile de quantifier les signaux quand les concentrations sont proches de la limite de détection. J'ai symbolisé ces traces de concentrations ($< \sim 5$ $\mu\text{mol/l}$) de la même façon que les concentrations. Quand il n'y a aucun point, la détection du Mn^{2+} est donc nulle : il n'y a pas de Mn mesurable par les micro-électrodes dans la fraction dissoute. La position de l'interface piégée a varié au cours de la première semaine en relation avec le tassement des sédiments sus-jacents. Elle s'est ensuite stabilisée autour de 8 cm de profondeur jusqu'à la fin de l'expérience.

Bien que je n'exclue pas les deux premières hypothèses, il me semble que les phénomènes d'absorption du Mn^{2+} tiennent un rôle important dans la distribution du manganèse. Les ions remobilisés dans les eaux interstitielles peuvent en effet diffuser vers la zone enrichie en oxydes et oxy-hydroxydes de Mn et être adsorbés sur ces MnO_x fraîchement formés (Morgan and Stumm, 1964; Murray et al., 1984; Burdige, 1993; Van der Zee et al., 2001). De plus, l'intervalle où l'on mesure des traces de Mn^{2+} s'épaissit avec le temps, en accord avec les données de Mn particulaire (Figure V-5). La capacité adsorbante des oxydes de Mn varierait avec le temps (en relation avec leur maturation rédox ; Anschutz et al., in press), expliquant l'épaississement de l'intervalle. Cet épaississement semble se propager vers le haut de la colonne sédimentaire. Taylor (1986) a déjà suggéré une relation entre capacité d'adsorption et granularité du sédiment. Canfield et al. (1993) ont mis en évidence une corrélation positive entre capacité d'adsorption et teneur en oxydes de Mn. Mais alors que Morgan et Stumm (1964) mesuraient une capacité maximale d'adsorption de 0,5 moles de Mn(II) par mole de

MnO₂⁷, Murray et al. (1984) ont souligné l'impact de l'état rédox des oxydes de Mn sur les phénomènes d'adsorption du Mn(II). Dans le cadre de notre étude, nous avons peu de variations de granularité dans cette zone superficielle (c.f. Fig. 5, Note 2, page 204) mais plusieurs mécanismes peuvent être envisagés :

- Le Mn²⁺ diffuse de sa zone de production (située autour de 12,5-15 mm, Figure V-5) vers la zone oxydée. Or dans l'horizon enrichi en MnO_x il est adsorbé jusqu'à ce que les sites d'adsorption des MnO_x soient saturés. Les ions diffusent alors vers les sites vacants situés au sommet de l'horizon. Une fois ceux-ci saturés, la diffusion vers l'interface continue jusqu'à atteindre la zone oxydée où Mn(II) est directement oxydé par O₂.
- Si l'état d'oxydo-réduction des oxydes de Mn a déjà été évoqué par Murray et al. (1984), Anschutz et al. (in press) ont mis en évidence la variabilité spatio-temporelle (en terme de profondeur et de maturation) de l'état rédox de ces oxydes. Si ces variations ont un impact sur la réactivité de ces composés, je pense qu'elles peuvent aussi jouer sur la capacité d'adsorption. En effet, les oxy-hydroxydes de Mn(III), néoformés suite à l'oxydation des Mn(II), sont fortement amorphes. La capacité d'adsorption serait supérieure à celle de composés plus âgés et donc plus cristallisés comme Mn^(IV)O₂. La diminution du taux d'adsorption des Mn(II) sur les MnO_x pourrait s'expliquer par la maturation des oxydes présents dans notre système. Pour confirmer cette hypothèse, je compte prochainement estimer l'état rédox du Mn particulière dans ces unités expérimentales.
- Le profil obtenu à J+295 est différent. Des traces de Mn(II) ne sont observables qu'à 36 mm soit juste sous la zone enrichie en NO₃⁻ (Figure V-5). Tout comme l'oxygène, NO₃⁻ a le pouvoir d'oxyder complètement le Mn. Les concentrations deviennent réellement mesurables qu'à 43 mm, largement sous l'horizon enrichi en Mn particulière. La superposition des profils de Mn(II) et de Fe particulière extrait par ascorbate (Figure V-5, Figure V-6) suggère que les oxydes de Fe réactifs peuvent être des phases adsorbantes et/ou oxydantes pour Mn(II).

La présence d'oxy-hydroxydes de Mn néoformés crée un barrage à la fuite du Mn dissous des sédiments vers les eaux surnageantes. De plus, en milieu naturel bioturbé, la capture de Mn²⁺ sur les MnO_x peut être une voie de transport des ions vers la zone oxydée où ils seront directement ré-oxydés. Ce mécanisme contribuerait à augmenter le recyclage du Mn dans les sédiments marins.

Le calcul des flux de Mn²⁺ qui diffuse vers la surface (estimés sur les cinq premiers mm qui suivent la libération en phase dissoute) sont compris entre $3,6 \times 10^{-4}$ et $4,5 \times 10^{-3}$ nmol/cm²/jour pour J+295 et J+5 respectivement. Les gradients de diffusion observés sur les profils sont superposables exceptés à J+295 : les processus qui gèrent la distribution du Mn(II) dans les eaux interstitielles sont différents à la fin de l'expérience.

Alors qu'à J+2 Mn²⁺ n'est présent que dans les sédiments de surface, on l'observe sur toute la colonne sédimentaire aux autres temps de l'expérience. Ceci souligne son intense production particulièrement lors de la première semaine. On atteint d'ailleurs des teneurs importantes dès le 6^{ème} jour (~300 µmol/l). La dissolution réductive des oxydes de Mn apportés initialement par le dépôt gravitaire (J+1 Figure V-5) explique les concentrations observées dans la phase dissoute. Pourtant cette dissolution n'apparaît pas comme un processus spontané. Nous pouvons invoquer la présence d'oxydes de Mn moins réactifs (car plus âgés, c.f. Note 2). La réduction chimique de ces composés nécessite plus de temps et la libération de Mn(II) peut être retardée. L'utilisation instantanée du Mn(II) produit en profondeur pour réduire les espèces oxydées piégées à l'ancienne interface (O₂, NO₃⁻) est aussi envisageable. Cependant les résultats reportés dans la Note 2 montrent que ces espèces disparaissent très rapidement après le dépôt (en moins de 35 min pour O₂ et de 24h pour NO₃⁻), mais

⁷ Capacité d'adsorption mesurée à pH=7,5.

ces disparitions sont reliées aux processus primaires de minéralisation de Corg. D'autres mécanismes de piégeage impliquant les carbonates peuvent aussi être mis en jeu.

- Au niveau de la frontière S1/S2

Tout comme dans le fond du dépôt gravitaire, le Mn^{2+} n'apparaît que tardivement au niveau de l'ancienne interface (seulement à J+5, *Figure V-6*). La diffusion de l'oxygène de l'eau de fond vers ce niveau a été brusquement coupée par le dépôt. Oxygène et nitrate sont alors rapidement consommés pour dégrader la matière organique encore présente. Ensuite les processus de respiration suboxique prennent le relais (tant que les oxydes sont présents). De fortes concentrations de Mn(II) devraient être observées à la frontière S1/S2, en relation à la réduction des MnO_x brusquement piégés à cette profondeur. L'établissement brutal de processus suboxiques peut provoquer une augmentation de l'alcalinité et donc une libération d'ions CO_3^{2-} . Les ions Mn^{2+} produits pourront précipiter sous forme de phases carbonatées pures ou mélangées (Mn, Ca, Mg)- CO_3^{2-} . Les profils de C- $CaCO_3$ montrent que les teneurs, initialement inférieures à 10% au sommet de S2, atteignent des valeurs constantes (~ 15%) du 7^{ème} jour jusqu'à la fin de l'expérience. La production de carbonate peut provoquer l'immobilisation de Mn. Lorsque les eaux sont en équilibre avec la phase authigène produite, les concentrations en manganèse dissous se stabilisent (globalement entre 150 et 200 $\mu mol/l$)

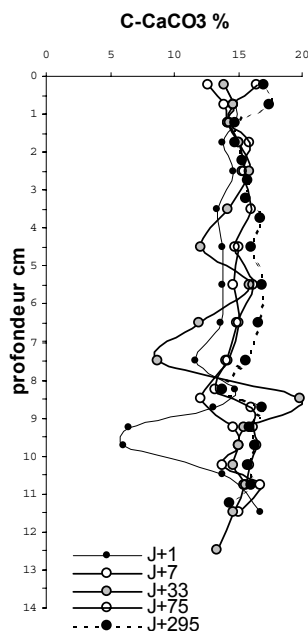
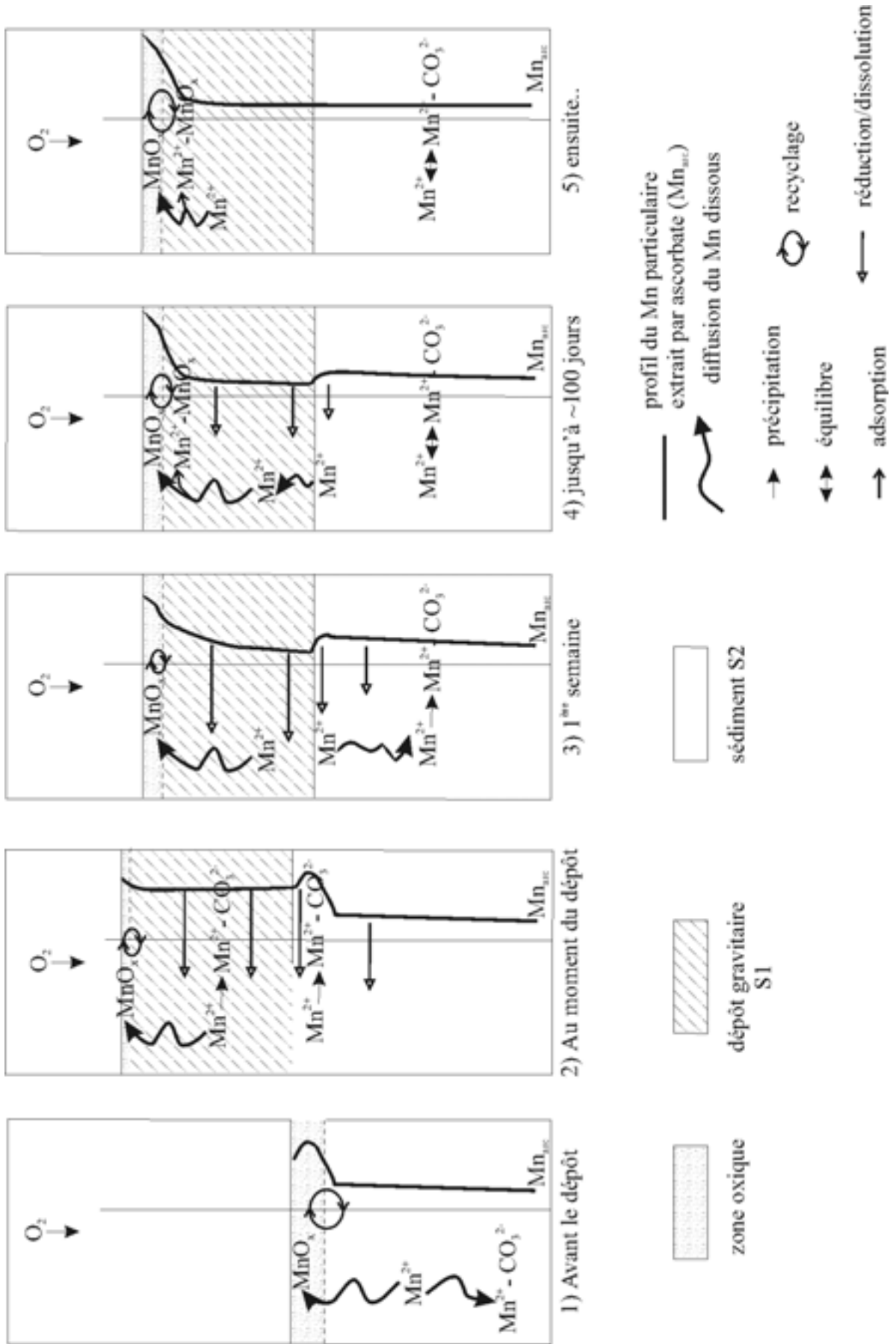


Figure V-7 : Distribution du C sous forme de carbonates (en % de poids sec) mesurée dans les unités sédimentaires découpées puis analysées de façon conventionnelles aux temps J+1, J+7, J+33, J+75 et J+295 de l'expérience.

- Comportement du Mn(II) mesuré par voltammétrie

La *Figure V-8* schématise la remobilisation de Mn et la migration des fronts rédox après un événement sédimentaire de type turbiditique. Cette figure est basée sur les résultats de notre expérience.

Figure V-8 (page adjacente): Représentation schématique et séquentielle de la remobilisation du Mn et de la migration des front rédox à la suite d'un dépôt gravitaire. Le détail des schémas est donné dans le texte.



Nous partons de l'hypothèse que les sédiments S2 étaient dans des conditions diagénétiques stationnaires (*Figure V-8, 1*). Suite au dépôt gravitaire, les conditions suboxiques dominent brusquement à la frontière S1/S2. La réserve alcaline augmente et favorise alors la précipitation des carbonates. Le manganèse dissous, disponible à cette profondeur via la dissolution réductive des oxy-hydroxydes de Mn piégés, pourra précipiter et/ou s'adsorber sur ces phases carbonatées jusqu'à la saturation des eaux par rapport à celles-ci (*Figure V-8, 2*).

Mais les oxy-hydroxydes de manganèse piégés au sommet de S2 ne sont pas la seule source de Mn dissous du système : la dissolution réductive des MnO_x apportés par le nouveau dépôt contribue aussi à augmenter le budget de Mn(II). Le manganèse dissous diffuse vers la nouvelle couche oxique et contribue à l'enrichissement superficiel en MnO_x . La concavité des profils obtenus à la fin de la 1^{ère} semaine indique que Mn^{2+} libéré au fond de S1 et au sommet de S2 diffuse principalement vers le bas de l'unité où il précipite sous une forme authigène - certainement carbonatée. Le système carbonaté atteint rapidement son équilibre et le budget de Mn^{2+} provient alors directement de la réduction des MnO_x réactifs initialement présents dans le mélange S1 (*Figure V-8, 3*). La cinétique de réduction des oxydes et oxy-hydroxydes présents dépend de l'âge et de la maturation des phases. Au bout d'une centaine de jours (*Figure V-8, 4*), tous les ions Mn^{2+} issus de la réduction des oxydes piégés en zone anoxique sont utilisés (soit pour former un précipité authigène en profondeur, soit pour former des oxy-hydroxyde de Mn à la nouvelle interface), nous obtenons alors des profils "classiques" de Mn dissous à l'équilibre (*Figure V-8, 5*).

Nous constatons que l'histoire diagénétique du Mn décrite à partir des données voltammétriques est similaire à celle relatée dans la *Note 2*, malgré les différences de profils et de concentrations observées.

A la suite du dépôt gravitaire, le ré-équilibre du système carbonaté apparaît relativement rapide. Le retour du système diagénétique à l'état stationnaire demande beaucoup plus de temps. La mise en place de réactions alternatives (entre NO_3^- et Mn^{2+} ; c.f. *Note 2*) et la possibilité de mécanismes d'adsorption compliquent la compréhension des processus de ré-établissement.

2.3.2.2. Le fer dissous

Le produit terminal issu de la réduction du fer est communément le Fe^{2+} . Cependant, contrairement au manganèse l'ion ferreux est beaucoup moins soluble que Mn(II) et forme souvent des phases insolubles comme la sidérite ($FeCO_3$), la pyrite (FeS_2), des monosulfures de Fe (FeS) ou de la vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) (c.f. Burdige, 1993). Cette différence de solubilité entre Fe et Mn réduit peut dans certains cas mener à des différences significatives de comportement de ces éléments au niveau des fronts rédox (Burdige and Nealson, 1986). Mais cette complexité du cycle benthique du fer complique aussi l'interprétation de nos mesures. Tout comme pour Mn(II), nous avons suivi la distribution du fer dissous à l'aide des micro-électrodes. Cette technique permet aussi de mettre en évidence la présence de Fe(III) aqueux (lié à des ligands organiques, c.f. Taillefert et al., 2000, 2002; Bull and Taillefert, 2001) et de FeS (Theberge and Luther, 1997; Luther et al., 2001) mais sans pouvoir les quantifier.

Initialement le stage de maîtrise de Carole Dubrule se focalisait sur l'étude du devenir du fer et du manganèse après un événement sédimentaire de type turbiditique. Dans ce but nous avons utilisé les techniques voltammétriques adéquates. Bien qu'elles nous permettent aussi d'observer la présence de sulfures, il est aujourd'hui impossible d'utiliser ces données pour évaluer les espèces aqueuses soufrées. Néanmoins, j'estime - sur la base des données voltammétriques - que ces phases étaient très abondantes dans les premiers jours, elles ont disparues au cours de l'expérience pour devenir inexistantes après le 75^{ème} jour. Ces phases ont soit été oxydées (par exemple par les oxydes de Mn et

Fe piégés en profondeur, c.f. Hulth et al., 1999) soit ont précipité sous forme de minéraux authigènes (FeS_2) sans que cela se répercute de façon mesurable sur le particulaire.

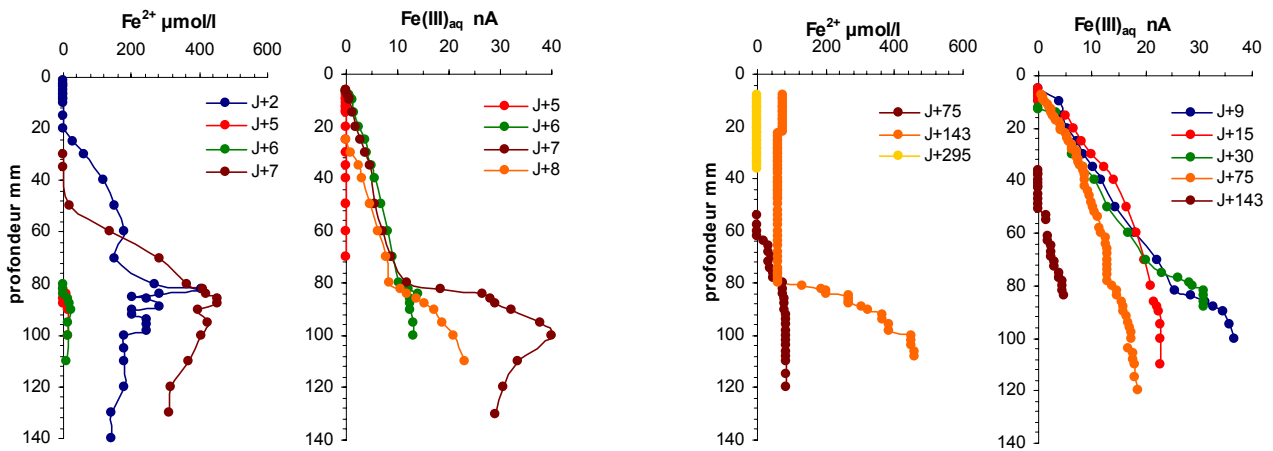


Figure V-9 : Cinétique de distribution du Fe^{2+} (en $\mu\text{mol/l}$) et du $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ lié à des ligands organiques (en nA) mesurés à l'aide des micro-électrodes dans l'unité U_2 au cours de l'expérience. Sous la zone oxygène, il est parfois difficile de quantifier les signaux quand les concentrations sont proches de la limite de détection. J'ai symbolisé ces traces de concentrations ($< \sim 15 \mu\text{mol/l}$ pour Fe(II)) de la même façon que les concentrations. Quand il n'y a aucun point, la détection du Fe^{2+} est donc nulle : il n'y a pas de Fe mesurable par les micro-électrodes dans la fraction dissoute.

Le suivi du fer dissous obtenu lors de cette expérience est plutôt complexe (Figure V-9) et j'ai encore beaucoup de difficultés à comprendre son comportement. Globalement Fe dissous est présent sur toute la colonne sédimentaire ($\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}$) au cours de toute l'expérience. Les oxydes de Fe sont donc rapidement réduits et Fe remobilisé. Cette dissolution réductive est particulièrement visible dans les 1^{ers} jours qui suivent le dépôt (Figure V-9). Le $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ apparaît ensuite dans le dépôt S1 (J+5) puis dans S2.

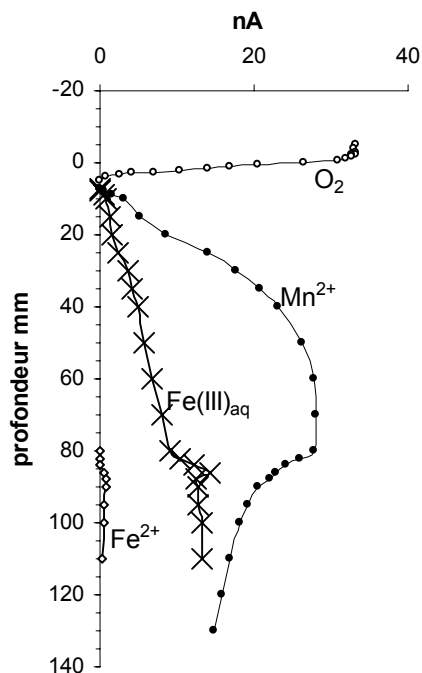


Figure V-10 : Exemple de superposition des micro-profil de O_2 , Mn^{2+} , Fe^{2+} et $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ dans l'unité U_2 au temps J+6.

L'oxydation du Fe(II) en présence d'oxygène et de ligands organiques dissous peut facilement produire du Fe(III)-organique soluble (Taillefert et al., 2000) mais cette réaction n'est pas envisageable dans nos unités, la zone oxique se limitant aux 1^{ers} mm de sédiment sous l'interface. Les oxydes de Mn peuvent aussi oxyder Fe(II) (Myers and Nealson, 1988b) et former des Fe(III) solubles en présence de ligands organiques. Ce mécanisme qui produit du Mn(II) peut en effet expliquer nos profils (Figure V-10). Nous pouvons aussi invoquer l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) directement par les oxydes de Fe - toujours en présence de ligands - largement présents au niveau de la paléo-interface tout au long de l'expérience (Figure V-5).

Le suivi du fer par les micro-électrodes est complexe. D'un point de vue technique, il est déjà difficile sur les balayages voltammétriques de séparer les pics de Fe(II) et de Mn(II) et ceci malgré l'utilisation d'un programme de déconvolution. Cette difficulté est augmentée par le fait que nous n'avons pas pu éviter les variations de salinité et de température dans notre microcosme, particulièrement en période estivale. Ces variations entraînent irrémédiablement des variations de la force ionique et de la conductivité du milieu et donc des changements de potentiel rédox des espèces dissoutes présentes. Il me semble aujourd'hui évident que l'étude du cycle benthique de Fe nécessite de prendre plus de précautions (quitte à effectuer moins d'analyses) afin de pouvoir mesurer simultanément les espèces soufrées solubles et Fe dissous.

2.4. Comparaison des deux méthodes de mesure : analyses conventionnelles/micro-électrodes

Même si les mesures se font à des échelles différentes (de l'ordre du mm pour les micro-électrodes et du cm pour les analyses conventionnelles), je pense que comparer les méthodes m'aidera à mieux comprendre ce que je mesure. Ceci me permet aussi d'acquérir un esprit critique vis-à-vis de mes propres données et de ne pas faire des interprétations trop hâtives.

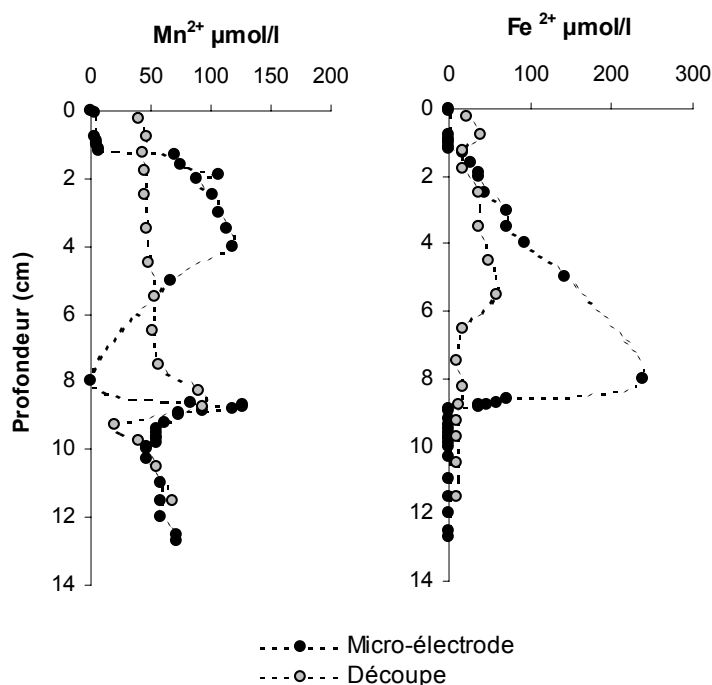


Figure V-11 : Comparaison des profils de Fe et Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) obtenus par les analyses conventionnelles (ferrozine et AAF pour Fe et Mn respectivement, c.f. Chapitre III) et les micro-électrodes voltammétriques dans l'unité U_3 découpée à J+1.

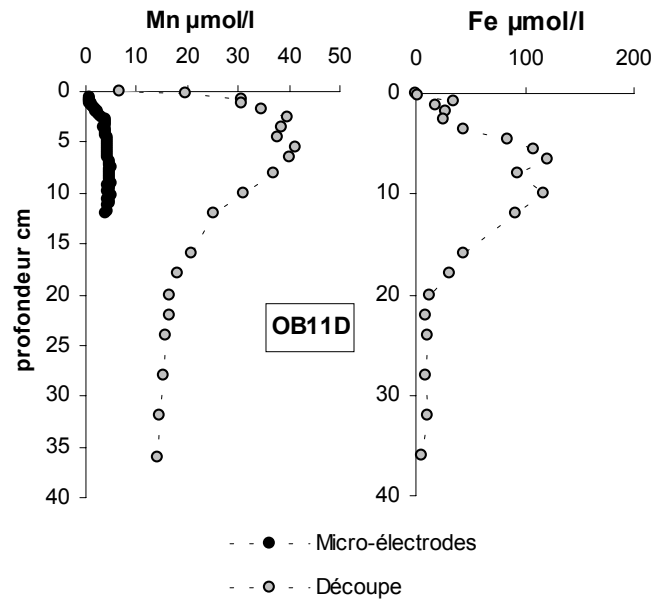


Figure V-12 : Comparaison des profils de Fe et Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) obtenus par les analyses conventionnelles (ferrozine et AAF pour Fe et Mn respectivement, c.f. Chapitre III) et les micro-électrodes voltammétriques dans la carotte sédimentaire OB11D prélevée à 150 m de profondeur en Avril 2000.

La Figure V-11 superpose les deux profils (découpe et micro-électrode) pour le fer et le manganèse mesurés dans l'unité U₃ découpée le 1^{er} jour de l'expérience. Bien que les concentrations soient du même ordre de grandeur, on constate rapidement que les profils sont ni superposables ni parallèles, excepté dans le sédiment indigène (sous 8 cm de profondeur). Les deux méthodes ne dosent donc pas les mêmes solutés. Nous faisons le même constat dans le milieu naturel (Figure V-12).

Quelles sont les différences significatives entre les deux méthodes ? La micro-voltammétrie est une technique *in-situ* non destructive qui permet de doser simultanément des éléments dissous présents dans l'eau interstitielle dans une goutte de quelques μm ètres autour de l'amalgame Au/Hg. Nous obtenons une vision 2D d'un système très localisé. Les analyses conventionnelles qui suivent une découpe représentent un volume d'eau interstitielle beaucoup plus grand (~ 3 ml pour une tranche de sédiment de 0,25 cm d'épaisseur et jusqu'à ~ 7 ml pour celle de 2 cm). Ces eaux, extraites par centrifugation, sont filtrées puis placées dans des tubes d'analyse. Cette procédure est beaucoup plus destructrice et source d'incertitudes : nous ne pouvons jamais exclure les problèmes liés à la contamination par l'oxygène de l'air mais aussi par des contaminants extérieurs, à la variation de température, aux erreurs de manipulation... Cependant, malgré tous ces désagréments, nous obtenons toujours des profils propres et peu perturbés. Je suis donc persuadée que les deux méthodes sont complémentaires pour comprendre les cycles benthiques des espèces rédox et qu'il est actuellement indispensable d'étudier la ou les causes impliquées dans ces différences.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour les expliquer :

- **Les phénomènes d'adsorption**

S'il existe des études comparant les différentes méthodes d'extraction (centrifugation, presse hydraulique, presse à gaz ; c.f. de Lange et al., 1992), aujourd'hui peu de travaux (voire aucun)

confrontent résultats de découpes conventionnelles/données *in-situ*, particulièrement des données acquises à l'aide de micro-électrodes voltammétriques.

Fer et Mn peuvent être adsorbés sur de nombreuses phases (oxydes, carbonates, sulfures, argiles...). Si cette adsorption est établie avec des liaisons très faibles (effet de collage), l'énergie libérée lors de la centrifugation peut alors décoller et libérer les solutés dans la phase dissoute. Alors qu'ils essayaient d'analyser le fer dissous dans des eaux interstitielles, Perret et al. (1990) ont montré que l'utilisation des procédures de filtrations et centrifugations influençaient la taille et/ou les propriétés chimiques des particules. Certains éléments seraient alors mesurés artificiellement par les méthodes conventionnelles. Ceci expliquerait les différences de distribution des métaux dissous dans les horizons enrichis en oxydes métalliques ou en minéraux authigènes - (Mn, Ca, Mg)-CO₃ ou FeS₂.

- **La présence de colloïdes**

Depuis quelques années ces composés situés entre le dissous et le particulaire sont largement invoqués dans la littérature. Ces espèces passeraient à travers nos filtres de 0,2 µm et seraient ensuite dosées comme des espèces dissoutes. Malgré le faible volume d'eau récupéré après la centrifugation des échantillons des unités expérimentales, j'ai tenté sur l'unité U₆ (découpée à J+295) de faire deux types de filtration : la 1^{ère} à 0,2 µm et la 2^{ème} à 0,02 µm. Les résultats de ces filtrations sont présentés dans les *Figures V-13* et *V-14*

Pour le **manganèse**, on constate qu'il n'y a pas de différence entre les deux filtrations (*Figure V-13*). Les phénomènes liés au relargage artificiel de Mn dissous collé à des phases particulières peuvent expliquer la lacune de résultats voltammétriques entre 2 et 5 cm. Cependant il faut aussi évoquer l'existence du manganèse dissous sous d'autres formes que Mn(II). Plusieurs études ont déjà suggéré l'existence de Mn soluble au pouvoir fortement oxydant (Davison, 1993; Luther et al., 1994, 1999, 2002; Kostka et al., 1995) :

- La présence de **Mn(III) complexé à des ligands organiques** a été observé en milieu marin et lacustre (Luther et al., 1994 ; Kostka et al., 1995). Mn(III) dissous serait un intermédiaire dans la transformation microbologique du Mn (Ehrlich, 1987; Ghiorse, 1989) mais il a aussi été détecté lors de l'oxydation de Mn(II) et de la réduction aérobie du Mn(IV) (Ehrlich, 1987). Plus récemment, Luther et al. (1994) ont suggéré que les complexes de Mn(III) dissous pouvaient être stables ou métastables, pour un large éventail de conditions oxydantes et anoxiques, et réagir comme une espèce oxydante (Luther et al., 1999). Les études expérimentales de Kostka et Luther (1995) ont confirmé l'utilisation du Mn(III) par la respiration bactérienne et le couplage de ces processus rédox à l'oxydation du carbone. Bien que les ligands soient nombreux, les espèces solubles MnL₃ sont électroactives. L'analyse voltammétrique du Mn(III) soluble à l'aide des microélectrodes est possible (Luther et al., 1994) : la réduction du Mn(III) en Mn(II) à partir des complexes de forme MnL₃ s'effectue sur 900 mV (de -0,3 à -1,2 V). Mn(II) est ensuite réduit à l'électrode en Mn(0). Cette réduction qui se produit aux alentours de -1,5 V (c.f. *Chapitre III :2.2.2*) correspond alors au manganèse soluble total. La présence de MnL₃ n'expliquerait donc pas les différences observées dans nos échantillons.
- Un **polymère soluble de MnO₂** a aussi été identifié par Perez-Benito et al. (1989). Mn(III, IV) soluble correspond à des particules sphériques colloïdales de très petites tailles (inférieures à 50 nm), qui passent à travers nos filtres. Luther et al. (1999) ont déterminé que ces particules ne sont pas électroactives et leur dosage s'effectue par spectrométrie (UV-VIS dans le domaine 400-450 nm ; Perez-Benito et al., 1989, 1996; Luther et al. 1999). Cette espèce soluble de Mn proviendrait de l'oxydation microbienne et/ou chimique du Mn(II). MnO₂ polymérique est un potentiel oxydant dans le milieu marin. Non seulement sa solubilité augmente sa mobilité et donc sa capacité à être transporté par les processus de diffusion moléculaire mais l'énergie nécessaire à briser les polymères solubles lors des réactions rédox est moins importante que pour une phase MnO₂ solide. Les composés Mn^{3+,4+} solubles pourraient alors avoir un impact important sur les processus de minéralisation de la matière organique dans les zones oxydantes, suboxydantes et anoxiques

où ils peuvent être formés suite à l'oxydation du Mn^{2+} (Kostka et al., 1995 ; Luther et al., 1999). L'oxydation expérimentale de composés organiques de type thiols par ce polymère a récemment été validée (Luther et al., 2003). Luther et al. (2002) ont aussi observé que l'oxydation des nitrites par ce composé était possible expérimentalement. Cette réaction permet la production anoxygène de nitrate. Si aucune étude ne s'est focalisée sur le milieu naturel pour l'instant, les auteurs estiment qu'aux pH de l'eau de mer (8,0) et des eaux interstitielles (6,5 - 8,0) ces processus sont envisageables. La présence de composés $Mn^{3+,4+}$ solubles dans les eaux interstitielles de nos échantillons pourraient donc expliquer les différences de résultats obtenus entre découpe et voltammétrie.

Si les oxy-hydroxydes de Mn(III, IV) existent sous plusieurs états redox, il est envisageable que les polymères de MnO_x puissent se trouver sous différents états redox ; ces composés ayant alors des réactivités et des capacités oxydantes différentes.

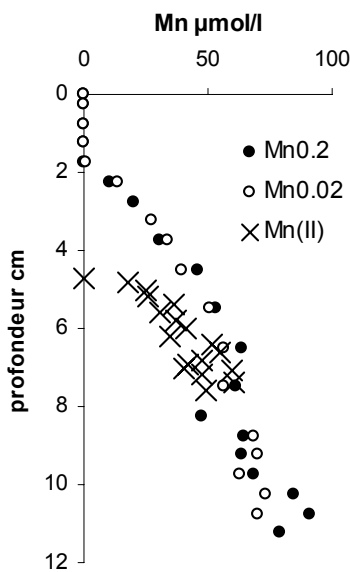


Figure V-13 : Distribution dans l'unité U_6 du Mn dissous (en $\mu\text{mol/l}$) mesuré par différentes méthodes. Mn0,2 (ronds noirs) représente Mn dosé suite à une filtration de $0,2 \mu\text{m}$, Mn0,02 (ronds blancs) est dosé après une filtration à $0,02 \mu\text{m}$ et Mn(II) (croix) est le résultat des analyses voltammétriques.

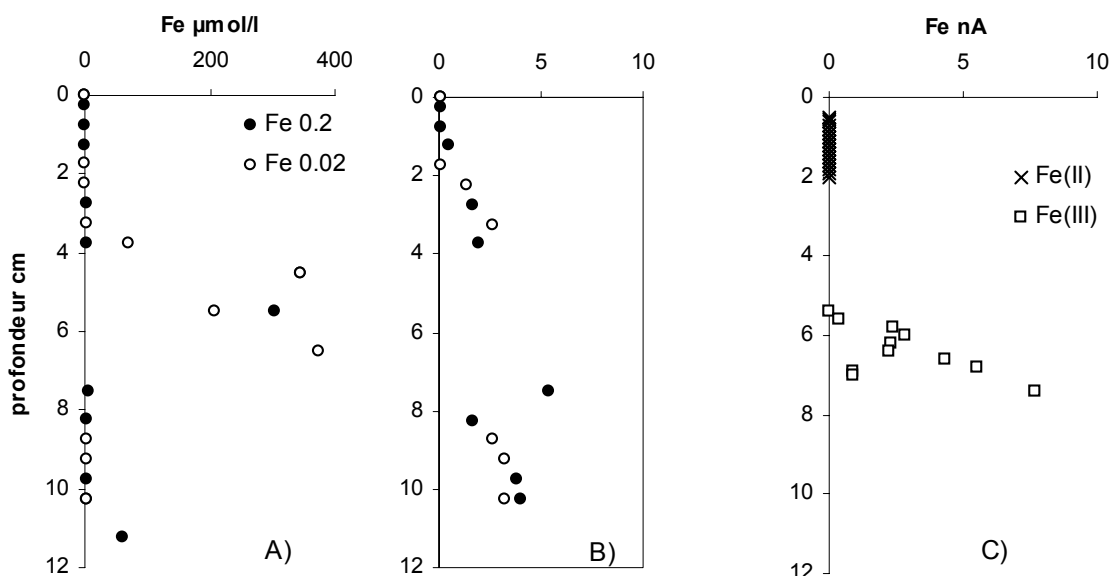


Figure V-14 : Distribution dans l'unité U_6 du Fe dissous mesuré par différentes méthodes. A) Fe 0,2 (ronds noirs) représente Fe dosé suite à une filtration de $0,2 \mu\text{m}$ (en $\mu\text{mol/l}$), Fe 0,02 (ronds blancs) est dosé après une filtration à $0,02 \mu\text{m}$ (en $\mu\text{mol/l}$) ; B) est un zoom sur les concentrations $< 10 \mu\text{mol/l}$; C) Fe (II) (croix) et Fe(III) aqueux (carrés) déterminés par analyses voltammétriques (en nA).

Pour le fer (*Figure V-14*), nos données ne sont pas suffisantes pour tirer des conclusions claires. Cependant, on constate que les fortes concentrations observées aussi bien sur Fe 0,2 que sur Fe 0,02 sont situées à la même profondeur que Fe(III) soluble déterminé par micro-électrode. Ces complexes organiques aussi appelés colloïdes de Fe organiques (Taillefert et al., 2000) passeraient donc à travers nos filtres et seraient dosés en tant que Fe²⁺. Les colloïdes passant à travers les filtres alimentent la fraction dissoute et augmentent la concentration des solutés.

- **Les micro-environnements**

Le milieu sédimentaire n'est pas un milieu homogène. Lors de la découpe des carottes sédimentaires, on constate souvent la présence de micro-environnements réduits qui sont des reliques de l'activité biologique (terriers ou galeries abandonnées). Ces micro-zones riches en matière organique (apportée par les organismes ou organisme mort) sont rapidement réduites et forment très localement des gradients de solutés. A l'échelle de nos échantillons sédimentaires, ces micro-zones réduites ne sont pas représentatives. Par contre, la micro-électrode peut les traverser et enregistrer très localement de grandes variations de concentration.

L'utilisation des micro-électrodes voltammétriques permet de souligner la complexité des cycles benthiques des espèces majeures. Le modèle classique proposé par Froelich et ses collaborateurs en 1979 n'est qu'une 1^{ère} approche simplifiée des mécanismes diagénétiques. Les méthodes conventionnelles utilisées pour étudier la diagenèse précoce apparaissent beaucoup moins sûres et spécifiques en comparant les différents résultats de cette expérience. Il me semble essentiel, dans les années à venir, de travailler non seulement à des échelles spatiales différentes, mais aussi avec des outils différents. Les méthodes conventionnelles ne doivent pas être négligées car elles servent de base à notre compréhension. Des études combinées peeper/optodes/micro-électrodes pourraient par exemple nous fournir un grand nombre d'informations sur le comportement des solutés diagénétiques. Le travail en laboratoire reste essentiel pour valider les techniques récentes, et pour appréhender la complexité du milieu naturel (bioturbation, micro-environnements, interactions rédox...).

3. Note 2 : "Rapid changes of sedimentary geochemistry after a gravity deposit".

Gwénaëlle Chaillou, Pierre Anschutz, Carole Dubrule.

Note soumise à *Earth and Planetary Sciences Letter* en septembre 2003.

Rapid changes of sedimentary geochemistry after a gravity deposit.

ABSTRACT

Early diagenesis in marine sediments is often described as a steady state phenomenon but this universal concept does not correspond to reality for major natural sediments. The deposition of a turbidite represents a source of temporally disturbances for the both geochemical and biological functioning of sedimentary column. We describe here a laboratory experiment carried out during eleven months which allowed us to study the behaviour and the restoring of the steady state conditions of diagenetic species (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Mn- Fe-oxides) after a gravity deposit. We have observed that O_2 and NO_3^- are directly consumed at the previous interface after the gravity deposit. Reactive Mn and Fe have different behaviour. Mn-oxihydroxides trapped at the buried interface were rapidly reduced and contribute with the less reactive Mn-oxides present in the cores to enrich the new oxic layer. The molecular diffusion of reduced Mn to the oxic zone of the sediment explains alone the formation of the Mnasc peak. The time evolution of reactive Fe-oxides profiles is characterized by the development of a peak at the new interface which came only from the reductive dissolution of Fe-oxides initially present in the mixed gravity deposit. At the end of the experiment, the presence of Mn-oxihydroxides in the whole experimental units, associated to the presence of NH_4^+ lead to an anoxic NO_3^- production in porewaters.

These experimental results are compared to an interface core taken in the Capbreton canyon (NE Atlantic) in 2001 shows a succession of several sedimentary facies interpreted as turbidite sequences. The studied core allowed us to study the temporal diagenetic evolution toward a succession of recent turbiditic events and the geochemical record of redox-sensitive elements (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} and Mn- Fe-oxides) induced by these non-steady state periods. Almost all of the most recent-turbiditic layer, and the previous oxic sediment-water interfaces, contained reduced dissolved metal species and were anoxic. The buried interfaces contained both metal oxides inherited from their recent oxic past. The reduction of manganese oxides was in progress at the time of core collection. Iron-oxides did not undergo significant reductive dissolution. The top of the newly deposited turbidite formed an oxic layer, which was rapidly enriched in metal-oxides.

Introduction

Early diagenesis in marine sediments is often described as a steady state phenomenon [1, 2]. This universal concept, which could be only validated in marginal environments, such as defaunated areas, does not correspond to reality for major natural sediments. In natural environments, the sediments composition can vary temporally in association with variation of organic carbon input [3], oxygenation of bottom waters [4], sedimentation rates, and biologic activity [5]. Sedimentary events such as erosion, transport, and surge flow deposit represent also sources of temporally disturbances for both the geochemical and the biological functioning of sedimentary column. These sedimentary events occur with variable intensities in intertidal areas, on continental slopes, and on abyssal plain. In the eastern Atlantic, the canyon of Capbreton is the locus of many natural sedimentary events, which correspond to submarine turbidity currents. The deposition of a turbidite, triggered by a mass wasting event, permit the rapid deposition of several centimetres of new sedimentary material over indigenous sediments [6, 7] and contribute to disturb strongly the ongoing biogeochemical and biological processes [8-10].

In May 2000, the top of a sedimentary sequence recovered at 650 m water depth in the canyon of Capbreton contained an 18-cm-thick turbidite layer, presumably deposited only a few months before sampling [11]. This material gave to Anschutz et al. (2002) the opportunity to study for the first time the transient behaviour of redox sensitive species in a recent buried sediment-water interface and the biogeochemical properties of newly formed sediment-water interface. They showed that at the top of the newly deposited turbidite, the oxic layer was rapidly enriched in Mn- and Fe-oxides but that this oxides have two different origins: the enrichment of Mn-oxides was mostly due to the diagenetic oxidation of dissolved Mn^{2+} ; and those of Fe-oxides implied an additional detrital source of particulate Fe-input after or at the end of the turbidite deposition. The authors concluded that the distribution of redox-sensitive species showed that anaerobic processes rapidly occurred in the turbidite layer due to organic matter mineralization. In the previous oxic sediment-water interface Mn-oxides were continually reduced and directly trapped in the sediment in an other authigenic phase, whereas Fe-oxides were not significantly reduced. In this study, the authors pointed also out the anaerobic nitrate production linked to the interaction of biogeochemical cycles of N-species and metal-oxides as already observed in experiments [12-14] and in the field [8, 15]. These secondary diagenetic reactions became visible by the non-steady state conditions induced by turbidite deposition.

The objective of this study was to observe with time-series analyses the short-term evolution of particulate and porewater chemistry of non-steady state diagenesis. An experimental study of a gravity deposit has been carried out, and a sedimentary core collected in June 2001 in the talweg of the Capbreton canyon has been analyzed. The laboratory experiment was carried out during eleven months and permitted us to study the behaviour of redox sensitive species and the restoring of the steady state conditions at short time scale (e.g. from

hours to months). The core allowed us to observe a succession of several turbidites, which gave us the opportunity to study the diagenetic evolution of tubiditic layers that deposited within the XX^e century and the geochemical record induced by these non-steady state periods.

Materials and methods

Environmental setting

The studied sediments were collected with an SMBA multi-corer in the southeastern part of the Bay of Biscay (43°36,238'N – 1°45,544'W), at 748 m water depth (station R), in the talweg of Capbreton canyon (Fig.1), on June 2001, during the cruise Sedican 1. The bottom waters correspond to North Atlantic Central Waters, with an *in situ* temperature of 11°C [16]. The Capbreton canyon corresponds to a 300-km-long submarine valleys, and its talweg is a location of active turbidite deposition [11, 17]. The SMBA multi-corer allowed us to sample the first decimeters of the sediment, the overlying bottom waters, and the undisturbed sediment-water interface, in a 10 cm diameter Plexiglas tube [18]. Overlying water samples were collected immediately after core recovery for dissolved O₂ measurements, using the Winkler titration method [19]. Profiles of pore water O₂ were measured on board with a voltammetric microelectrode [15, 20, 21]. The measurement was completed within 15 min after core recovery.

Experimental study of a gravity deposit

Seven sedimentary experimental units of 400 cm³ (noted from U1 to U7) were prepared with sediment collected in the Capbreton canyon area during the cruise Sedican 1 (June 2001). In order to reproduce the basal or indigenous sediment we used muddy sediment collected at 735 m water depth (station E; 43°36'N – 1°47,982'W; Fig. 1), in a terrace, which correspond to areas of laminated to homogenous mud deposits. This corresponded to fine sediments with a mean grain size equal to 9 μm (data not shown). For this experimentation, this fine sediment was homogenized and hydrated to obtain a sedimentary mixed with a mean porosity of 80%. Then ~150 cm² of this homogenized mixing has been poured in the seven glass units and directly placed in a rack filled with seawater (~ 35.5‰), which was continuously oxygenated by bubbling air. In order to obtain a diagenetic steady-state system, the seven sedimentary units were placed in the dark during fifteen days with constant conditions (S = 35.5‰, T = 18°C). Then, at what we named the Day of deposition (D), we created a new sediment layer that covered the first one to mimic a gravity deposition.

We used sediment cored at 646 m water depth (station K, 43°37,732'N – 1°43,620'W; Fig.1) on the axis of the canyon. Macroscopic observation of this core showed three sedimentary units that could be interpreted as classical Bouma sequences that contained particles with grain sizes ranging from fine sands to mud. These sequences were homogenized and hydrated with seawater to obtain a sediment with a mean porosity of 80%. On March 21st, 2002 (D), 350 ml of this suspension that was continually homogenized, was poured suddenly in the water column that overlaid the bottom sediment layer. Particles "decanted" then, and created after a few hours a new sediment layer of muddy fine sand at the bottom, and mud at the top.

The evolution of the porewater and sediment chemistry was carried out during eleven months between D+1 day and D+295 days. Dissolved redox species were regularly measured with voltammetric microelectrodes and five sedimentary units were sampled at different times (D+1, D+7, D+33, D+75, D+295 days for units U3, U7, U1, U4, and U6 respectively) for solid-phase and porewater analysis, as described in section 2.4.

Porewater profiling of O₂

High resolution vertical profiling was carried out using Au/Hg microelectrodes as described previously [15, 20, 22-24]. A standard three-electrode voltammetric device was used for all electrochemical measurements with the minielectrode as working electrode, a platinum wire as counter electrode, and a saturated Ag/AgCl electrode as reference electrode. An Analytical Instrument Systems Inc. (AIS) model DLK-100 electrochemical analyser was used for all measurements. The electrodes were calibrated against O₂ and Mn²⁺ standards before use as described by Brendel [25] and Brendel and Luther [20]. The counter and reference electrodes were inserted into the surface of the core. The minielectrode profiling was performed at *in situ* temperature immediately upon the arrival of the sedimentary core of station R on ship's board during Sedican cruise in order to measure porewater O₂. During the laboratory experiment, the minielectrode profiling was carried out on each experimental unit at several times, from the start of the experiment to the day of the core proceeding for sampling.

Sample collection and treatment

As soon as the microelectrode profiling was completed, the cores from station R and experimental units were sectioned, and subsamples were taken with 0.5 cm resolution from the surface to 4 cm depth and at the level of the previous interfaces, and with 1 cm resolution in between these levels. Porewater was extracted by centrifugation at 5000 rpm for 20 min under inert N₂-atmosphere. The supernatant was immediately filtered (0.2 µm, syringe filter SFCA NALGENE^R purged by N₂), acidified (HNO₃; s.p.) for dissolved metals analysis, or frozen for nutrient analysis. For the station R, a second tube of the same multi-core deployment was brought back to the laboratory and opened for sedimentological observations and high-resolution sub-sampling of the solid fraction in order to measure activities of radiogenic isotopes, ²¹⁰Pb (half-life = 22.4 years) and ²³⁴Th (half-life = 24.1 days). Dissolved nitrate ($\Sigma\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) and NH₄⁺ were analysed by Flow Injection Analysis (FIA) according to [26, 27]. The precision was $\pm 0.5 \mu\text{mol/l}$ for ΣNO_3^- and $\pm 5\%$ for NH₄⁺. Dissolved Mn was measured by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300). Dissolved Fe was analysed by the ferrozine procedure described by Stookey [28]. The precision of both methods is $\pm 10\%$.

The activities of ²¹⁰Pb and ²³⁴Th were determined in freeze-dried samples by gamma counting. The excess activity of ²¹⁰Pb was calculated from ²²⁶Ra-supported ²¹⁰Pb deduced from the activities of ²¹⁴Pb and ²¹⁴Bi.

Sediment porosity was calculated from water loss after freeze drying using a porewater density of 1.025 g cm⁻³ and dry sediment density of 2.65 g cm⁻³ [2]. Porosity and solid phase content was corrected from the presence of sea salt. Sediment was leached with an ascorbate solution (50 g of NaHCO₃, 50 g of Na-citrate, 20 g of ascorbic acid for 1 l solution; buffer at pH 8). This procedure removed the most reactive Fe (III) phases, all Mn (III, IV) oxides and oxihydroxides [29-31]. A separate extraction was carried out with 1N HCl to determine acid soluble Mn and Fe. This reagent was used to dissolve AVS, carbonate, amorphous Fe-oxihydroxides, Fe-monosulphides, and also extracted elements from clay minerals [29, 31]. For both procedures, about 0.25 g of freeze-dried and homogenized sediment was leached for 24 h at ambient temperature with 12.5 ml of the reagent. The centrifuged solution was then diluted with 0.2 N HCl. Iron and manganese were analysed using flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300).

Particulate organic carbon (C_{org}), total carbon, and sulfur (S_{tot}) were measured on freeze-dried samples by infrared spectroscopy using a LECO C-S 125. Particulate organic carbon was measured after removal of carbonates with 2 N HCl from 50 mg of powdered sample. Inorganic carbon is the difference between total carbon and particulate organic carbon. Inorganic carbon was also measured by calcimetry giving identical results. The precision of these analyses was $\pm 3 \mu\text{mol/g}$.

Flux estimates

In the absence of re-suspension and bioturbation, molecular diffusion is the main transport mechanism in sediment [2]. The vertical diffusional flux of dissolved species was estimated using Fick's first law : $J = -\emptyset D_s (\Delta C / \Delta z)$, where J is the diffusional flux ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$), $\Delta C / \Delta z$ is the concentration gradient, \emptyset is porosity, D_s is the bulk sediment diffusion coefficient corrected by tortuosity, i.e. $D_s = D_o / \theta^2$ where θ is tortuosity and D_o the molecular diffusion coefficient in water [2]. The D_o values obtained from Li and Gregory [32] were corrected for the *in situ* temperature at the time of sampling; tortuosity (θ) is assumed to be equal to $1 - \ln(\emptyset^2)$ [33]. This method was adopted to calculate instantaneous fluxes.

Results and discussion

Experimental study of a tubiditic deposit

Initial conditions

Fifteen days after the deposition of the sedimentary bottom layer, the thickness of sedimentary columns was 7 cm (which correspond to $\sim 172 \text{ cm}^3$ of humid sediment). The distribution of dissolved O₂ and Mn²⁺, and both Mn-oxihydroxides and amorphous Fe-oxides (data not shown) agreed with the classical depth sequence of diagenetic reactions [1, 34]. From the top to the bottom, we observed an oxygenated sediment-water interface ($\sim 200 \mu\text{mol/l}$ of O₂; Fig. 2); an oxic layer within the sediment limited to the first 7 mm (Fig. 2), and enriched in Mn- and Fe-oxides; and below an suboxic or anoxic layer enriched in reduced species (Mn²⁺). We consider that the distribution of the major diagenetic species had the same pattern in the seven sedimentary units. The homogenized sediment used to reproduce the gravity deposit, contains some Mn²⁺ and $\Sigma\text{S(-II)}$ (Fig. 3) suggesting that it was anoxic, even if it mixed with oxic seawater.

The "decantation" of the gravity deposit lasted approximately 24h. Therefore, it was not possible to obtain accurate profiles of dissolved species within this layer.

Bulk sediment structure after gravity deposit

Five experimental cores have been used to analyze particulate and major dissolved redox species. These experimental units were sampled at different times: D+1, D+7, D+33, D+75, and D+295 days. Each unit shows two distinct sedimentary layers noted S1 at the top and S2 at the bottom. S1 and S2 are separated by a non-erosive contact, which corresponds to the initial interface or paleo-interface. The porosity profiles (Fig. 5) point out this succession with values that decreases from 0.9 at the very top to about 0.5-0.6 at the bottom of S1 and relatively constant values around 0.75 in S2. The low values observed at the bottom of S1 characteristic of sandy sediments [9, 11]. This suggests that we successfully reproduced a sedimentary deposit with a fining-up trend that simulated coarsely a turbidite [6].

The profiles of C_{org} (Fig. 5) also point out the boundary between S1 and S2. The vertical distribution of C_{org} exhibits contents above 2 wt% at the new interface. The concentration drops below 1.0 wt% in the coarse grain facies of S1. At the previous interface, the C_{org} content is around 1.5-2 wt%, creating a C_{org} -rich layer in anaerobic environment.

Evolution of the redox sensitive species

The deposition of a turbiditic flood corresponds to the arrival of a mixture of allochthonous particles, pore waters, and oxic bottom waters. The composition of the pore waters and sedimentary particles of our experimental cores is the result of initial composition, geochemical reactions, and diffusive transport of dissolved compounds since the flood deposit. The figures 4 and 6 illustrate this re-organization for both particulate and dissolved phases during the ten months of the experiment.

Oxygen penetration and consumption

At the level of the previous sediment-water interfaces where O_2 penetrated initially at 7 mm depth, we measured no dissolved O_2 35 minutes after the gravity deposition. This indicates that the consumption of all free oxygen was very fast after the isolation of the sediment from the oxygenated overlying waters. The high organic carbon content of the sediments (2.13%; Fig.5) suggests that oxic respiration was the major way of oxygen consumption. The time required to remove all O_2 can be estimated by assuming that O_2 consumption rate corresponds to the flux of O_2 to the sediment, which produced the O_2 concentration gradient observed before the deposition of turbidite. This flux can be estimated using a diffusion model, based on Fick's first law. We calculate an approximate time of 50 minutes. This time is short, as observed during our experiment (< 35 minutes) but it is somewhat longer. This suggests another O_2 -consumption process occurred, probably linked to the oxidation of reduced species brought suddenly by the turbiditic deposit, just above the previous oxic layer.

The concentrations of O_2 in the overlying waters the first days comprise between 100 and 220 $\mu\text{mol/l}$ become relatively constant and close to 220 $\mu\text{mol/l}$ from the 2nd day to the end of the experience. At the new sediment-water interface, we observe the formation of an oxic layer (Fig. 4). The penetration depth of O_2 reach 5 mm depth after five days. The time-series profiles from D+5 to D+143 are relatively similar, suggesting that steady-state condition were established during this period. At the end of the experiment period (D+295, Fig. 4) the profile is more scattered, probably because the experimental conditions were no more controlled after several months of incubation. Using Fick's first law, we estimate a mean flux of dissolved O_2 equal to 235 $\mu\text{mol/cm}^2/\text{d}$ ($\pm 6 \mu\text{mol/cm}^2/\text{d}$) for the first week (D+5, D+6, D+7, D+8), which is similar to this calculated for the indigenous sediment before the turbiditic deposit. During the rest of the experiment, the estimated flux fluctuate between 130 and 180 $\mu\text{mol/cm}^2/\text{d}$. Variations of O_2 -consumption, and particularly by oxidation of reduced species which diffuse from anoxic part of the sediment, could explain these flux fluctuations during time experiment.

Post-turbidite diagenesis of manganese

The concentration of particulate Mn at the bottom of the layer S2, from 9 to 12 cm depth, did not change during time. Mn-oxides and oxihydroxides extracted by ascorbate remained at about 2 $\mu\text{mol/g}$ and reactive particulate Mn concentration was close to 5 $\mu\text{mol/g}$. The top sample of S2 showed a peak of Mn_{asc} and Mn_{HCl} at D+1, with concentrations which were 1.3 $\mu\text{mol.g}$ higher than below. This peak was probably a relict of the oxic layer that corresponded to this sample interval before the settling of S1. The presence of a peak of particulate Mn in the oxic part of the sediment is well known in marine sediments (Burdige 1993; Hyacinthe 2001). A few days after the deposition of S1, and the settling of anoxic conditions in S2, the peak of particulate Mn totally disappeared. At D+1 the distribution of particulate Mn_{asc} was close to 2 $\mu\text{mol/g}$ in S1. The concentration was approximately constant in the first six cm probably due to the homogenisation of the sediment that was used to create S1. The bottom of S1 (6 to 8 cm) showed lower concentrations of particulate Mn than above. This indicates that the sandy particles, that were more abundant at the bottom of S1, contained less Mn than the fine particles of the upper part of S1. After 7 days of incubation of S1, a peak of Mn_{asc} appeared in the newly formed oxic layer at the top of S1. This peak increased during time from 6.3 $\mu\text{mol/g}$ at D+7 to 12 $\mu\text{mol/g}$ at D+295. The concentration of Mn_{asc} decreased little in the anoxic part of S1 during this period. The evolution of the profiles of particulate Mn indicates that a part of Mn present in the anoxic zone of the sediment was rapidly transferred toward the new water sediment interface, and precipitated as oxides or oxihydroxides. The Mn that cumulated at this interface is much more concentrated than the Mn that was present at D+1 at the top of S2, which suggests

that the Mn that migrated upwards came from the whole core, and not only from the previous interface. Moreover, the peak of particulate Mn at the top of S2 disappeared after 7 days, whereas the concentration of particulate Mn at the top of S1 continued to increase long after 7 days. This suggests that the Mn particles that constituted the peak of Mn_{asc} at the top of S2 were very sensitive to reductive dissolution once the oxygen was consumed. The peak of dissolved Mn present at this level at D+1 (fig 6) indicates that reductive dissolution occurred from the first day after the gravity deposition of S1. Then, less reactive Mn-oxides present in the cores as pointed out by the non-zero concentration of Mn_{asc}, were continuously reduced during the incubation time.

A mass balance based on the size of the experimental units, porosity measurements and the measured concentrations indicate that the units contained 210±20 g of particles. The overall content of Mn_{asc} was 430±20 µmol. The excess of Mn_{asc} present at the top of S2 at D+1, relative to the content measured at D+7 or D+295 represented only 7 µmol, which was less than 2% of the Mn_{asc} inventory. The Mn_{asc} that accumulated at the top of S1 represented 17, 29, 44, and 80 µmol at D+7, D+33, D+75, and D+295, respectively. At D+295, the Mn_{asc} maximum represented about 20% of the total Mn_{asc}-content of the unit. Therefore, the peak present in the new oxic layer did not originate from the dissolution of Mn-oxides present in the previous interface, but rather from the rapid establishment of anoxic condition in the turbiditic layer S1 itself, and the gradual dissolution of the Mn-oxides it contained.

The transfer of Mn from the anoxic sediment to the oxic layer probably occurred through molecular diffusion of Mn dissolved in pore waters. Pore waters represented 260±10 mL in the units. The budget of Mn present as dissolved form represented 15 µmol at D+1, 21 µmol at D+7, D+33, and D+75, and 11 µmol at D+295. The pore water analyses show a well defined concentration gradient of dissolved Mn that must have sustained a diffusive flux toward the top of the sedimentary units. The calculation of upward diffusive fluxes of Mn by using Fick's first law, and by taking into account the porosity and the measured gradients gives 70, 24, 6.8, 7.2, and 5.2 nmol/cm²/day at D+1, D+7, D+33, D+75, and D+295, respectively. The integration with time of these fluxes, using an average flux value between two time intervals, allows us to calculate the accumulation of Mn in the top layer of the sediment. We obtain an accumulation of Mn_{asc} of 10, 21, 30, and 70 µmol after 7, 33, 75, and 295 days, respectively. This result is relatively close to our mass balance calculation. It shows that molecular diffusion of reduced Mn to the oxic zone of the sediment explains alone the formation of the Mn_{asc} peak.

Post-turbidite diagenesis of iron

Iron extracted with the ascorbate reagent corresponds to the most reducible fraction of particulate Fe(III) (Kostka and Luther, 1994). At the beginning of the incubation (D+1), Fe_{asc} decreased downward in S1, from 75 µmol/g at the top to 39 µmol/g at the bottom. This trend was probably related to the grain sorting, and showed that fine particles were enriched in reactive Fe(III) relative to the sandy sediment of the bottom of S1. The concentration of Fe_{asc} was close to 65 µmol/g in S2. The time evolution of Fe_{asc} profiles is characterized by the development of a peak at the top of the sedimentary column, analogous to Mn_{asc} profiles. Fe_{asc} concentrations decreased little in the anoxic part of S1, and it did not change in S2. The mass balance calculation indicates that the experimental units contained 11±1 mol of Fe_{asc}. 7±1 mmol were present in S1. The first 2 cm of S1 accumulated about 1.5 mmol of Fe_{asc} after 295 days of incubation. The pore water profiles showed the highest concentrations of dissolved Fe(II) in the anoxic part of S1. This suggests that the surface peak of Fe_{asc} came from the reductive dissolution of iron oxides initially present in the mixed gravity deposit. Dissolved iron was then transported by molecular diffusion toward the sediment water interface, where it precipitated by oxidation with the several oxidant for Fe(II) present at this level, such as O₂, Mn-oxides or nitrates (Postma 1996, Hyacinthe, 2001).

The pore water profiles of dissolved Fe(II) were scattered. We observe for example lower concentrations in S2 than in S1. This difference induced a concentration gradient from the bottom of S1 to the top of S2. This gradient can be seen at D+7. This suggests that the reductive dissolution of Fe(III) phases was faster in S1 than in S2. It is also possible that some iron reduced in S1 precipitated at the top of S2. Dissolved iron may act as a reducing agent for Mn oxihydroxides and nitrate, and these reactions can produce Fe(III) phases as long as Mn-oxides are present (Deflandre, 2002; Anschutz 2002), or nitrate is produced (Sorensen, 1987; Aller, 1994; Hensen 2000; Hyacinthe, 2001).

Nitrate and Ammonia : evidence for an anaerobic nitrate production

At D+1, the porewater ammonia concentration was above 50 µmol/l, and NO₃⁻ was absent, probably because of the prevailing anoxic conditions (Fig. 6a). The new oxic layer, was progressively enriched in nitrate, due to bacterial nitrification of organic N or ammonia that diffuses from below. During the first month of experiment, we observe that nitrate was only present in the oxic layer and decreases downwards, whereas ammonia concentration increased downwards in the anoxic sediment. Below the oxic layer, NO₃⁻ was continuously consumed by bacterial denitrification or by oxidation of dissolved Fe(II) [35, 36]. However non-negligible NO₃⁻ concentrations (>1 µmol/l) were observed sporadically at D+7 in the anoxic part of S1 close to the S1/S2 boundary, suggesting the possible anoxic production of NO₃⁻. This anoxic production became efficient at the end of the experiment (D+75 and D+295), where the concentrations reached 4 µmol/l. Bioirrigation and bottom water infiltration can be totally excluded in our experiment. The presence of NO₃⁻ implies that the rate of

production exceeded the nitrate consumption linked to the denitrification. Several recent laboratory and field studies [Luther, 1997 #119; Hulth, 1999 #39; Anschutz, 2000 #6; Deflandre, 2002 #148; Anschutz, 2002 #116; Thamdrup, 2002 #246; Anschutz, submitted #268] indicate that nitrate can be produced anaerobically, probably from the oxidation of ammonia with reactive manganese oxides. The presence of Mn_{asc} in the whole experimental units, and the presence of NH_4^+ has probably triggered the accumulation of NO_3^- in porewaters. However, the concentrations of NO_3^- are low, which suggests that denitrification is also efficient.

In our experimental sediment, nitrification and denitrification appear to be closely coupled. These processes may play an important role on the mineralization of organic matter and the chemoautotrophic production of organic carbon.

The availability of reactive organic matter is a key of the diagenetic reactions and despite the profiles are relatively similar at the different analyse times, we estimate that ~ 0.2 wt% of C_{org} disappeared during the experiment due to the diagenetic mineralisation.

Early diagenesis in natural turbiditic sequences

Facies analysis

Figure 7 shows the sedimentological features of the core collected at the station R in the canyon of Capbreton. X-ray analysis shows four units denoted S1, S2, S3, and S4 from the top to the bottom. Sequences S1, S2, and S3 are separated by an erosive contact. Sequences S3 and S4 are separated by a sharp contact. Layers of ochre colour have been observed at the top of each sequence.

Sequence S4 is a homogeneous mud sequence. Sequence S3 is 7 cm thick. It contains homogeneous mud (silty clay facies), and some evidence of bioturbation at its top, overlain by an ochre layer. Sequence S2 is similar to S3 but it is 18 cm thick, and the disturbed mud layer appears broader. Sequence S1 corresponds to a 18 cm thick layer, with parallel lamination at its base, followed by a facies of homogeneous mud without disturbance or bioturbated layer. The top oxidized layer of S1 was missing, in the action of core used for X-ray analysis. Sequences S1, S2, S3 and S4 correspond to the sedimentation from turbulent unsteady flows and are separated by relicts of hemipelagic oxidized layer.

As described by Mulder et al. (2001) and Anschutz et al. (2002) the core had a $^{210}Pb_{xs}$ activity of about 300 Bq/kg. The activity at the top of S2, S3, and S4 was always about 100 Bq/kg, which suggests that the settling of successive sequences occurred within the last 100 years (Fig. 7). The sediment/water interface at the top of S1 showed also high activity of $^{234}Th_{xs}$, which is consistent with an input of $^{234}Th_{xs}$, probably originating from the sedimentation of particles after the deposition of S1. The activity of $^{234}Th_{xs}$ has been detected down to 2 cm depth, which suggests particles mixing by bioturbation within this thickness. The old interfaces or paleointerfaces (top of) are depleted in $^{234}Th_{xs}$ activity, indicating an age higher than 100 days for these layers.

The porosity profile showed values of about 0.75 at the top of each sequence, and it decreased toward the bottom (Fig. 7). The variation of porosity is due to the compaction of the sediments, but also to the variations of a mean grain size distribution. The low values at the bottom of the sequences is related to the presence of sandy sediments.

The distribution of the redox species: an example of vertical evolution

The organic carbon content maximum concentrations at the top of the sequences, where it reached ~ 2 wt%, and decreased to minimal values at the bottom, just above the underlying interface (Fig. 7).

Oxygen was limited to the top 6 millimetres below the sediment/water interface and was absent at depth (Fig. 7). The absence of O_2 within the main part of the upper turbidites (S1) is in agreement with the experimental study of a gravity deposit, which showed us that that O_2 was consumed within few tenth of minutes.

Reactive Mn- and Fe-oxides concentrations, as determined from the ascorbate extraction, showed maximum values at the top of S1, in the oxic sediment (Fig. 8). The anoxic part of S1 had lower values. The minimal concentrations were measured in the sandy layer at the bottom of the sequence. The enrichment of metal oxides has two possible origins. First, it can be explained by a purely diagenetic source via the oxidation of the dissolved metals which diffuse from below, as shown during the incubation experiment. Second, particle enriched in Mn- and Fe-oxides can be supplied at the top of the sequence after the deposition of the turbidite. The profiles of dissolved metals showed well developed concentration gradient below the surface peaks, from high concentrations in the anoxic part of S1 to zero in the oxic layer. In the same way that we have used in our experiment to calculate the fluxes of Mn and Fe, we have used a model of molecular diffusion to estimate the role of diagenetic enrichment, and the time requested for the surficial accumulation of metals. We assumed that the detrital input was zero, and that the gradient of dissolved Fe and Mn remained constant during time. This assumption is probably erroneous, particularly if the flow deposit was recent, but it allows us to calculate a rough maximum age for the turbidite.

The excess of Mn_{asc} and Fe_{asc} present in the oxic layer of the sediment in comparison with the underlying sediment, was calculated for a surface section of 1 cm^2 , and corresponded to $1.54\text{ }\mu\text{mol}$ for Mn and $11.6\text{ }\mu\text{mol}$

for the Fe. The comparison of these values with a diffusive flux expressed in $\mu\text{mol per cm}^2$ per unit time allowed us to estimate the time required to develop the observed metal-oxide enrichment. The estimated flux of Mn(II) is $2.88 \text{ nmol/cm}^2/\text{d}$. It was able to Mn in excess in the oxic layer within ~ 17 months. This space of time correspond roughly to the time elapsed between the core sampling (June 2000) and the estimated date of turbidite formation in December 1999, as mentioned by Mulder et al. [2001 #115]. Therefore, this diffusion model accurately explains the formation of the peak of particulate Mn in the oxic layer, and corroborate the conclusion of the experimental incubation. The estimated flux of Fe(II) was $15.9 \text{ nmol/cm}^2/\text{d}$. It explained the Fe in excess present in the oxic layer in 24 months. This duration is longer than the age of the turbidite. Therefore, the steady state diffusion model cannot explain alone the enrichment of Fe_{asc} . This suggests that the porewater profile we measured was transient, or that some detrital input of particulate Fe(III)-oxides occurred after the deposition of the tubiditic layer.

Unlike the experimental incubation, we observed at the top of the deeper tubiditic units (S2, S3, and S4, Fig. 8), maxima of Mn_{asc} and Fe_{asc} which probably correspond to relict of Mn-oxihydroxides and reactive Fe-oxides that precipitated at the time when these levels were located at the sediment/water interface. This suggests that the oxides present at depth in the core were less reducible than in the experiment. The difference in Mn-oxide reactivity must be probably related to the time of their formation. In the experimental units, the Mn_{asc} enrichment at the top of S2 was produced within 2 weeks, whereas the peak of Mn_{asc} located at the top of S2, S3, and S4 in the core was formed I, several month or years. Our study shows that the aging of Mn-oxides or oxihydroxides decreases their reactivity. The aging probably corresponds to the transformation of a primary Mn(III)-oxihydroxides that precipitates from Mn^{2+} oxidation, to a less reactive Mn(IV)-oxide [37]. At the top of S2, the peak of Mn_{asc} is associated to a maximum content of dissolved Mn(II) suggesting that the reductive dissolution of Mn-oxides was occurring at the time of the sampling. The concentration gradients of dissolved Mn(II) suggests that Mn(II) diffused upward to the new interface, where it contributed to surficial Mn-enrichment. It diffused also downward to the bottom of the unit, where it seemed to be rapidly trapped in another authigenic phase. At the oldest unit S4, the dissolved Mn concentrations were relatively constant. It was probably controlled by an equilibrium with a solid authigenic phase. The removal of dissolved Mn could be related to the precipitation of Mn-containing carbonates, favored by the production of alkalinity linked to anaerobic mineralization of organic carbon [38]. The shape of dissolved Mn-peak applies the trapping of Mn close to the S1-S2 interface. Anschutz et al. (2002) have already seen the same fate in the neighbour site. The authors have suggested that the current reductive dissolution of Mn-oxide at the paleo-interface produced an environment, which was temporarily supersaturated with a Mn-carbonate phase, probably due to kinetic effect of carbonates precipitation. The profile obtained by the HCl reagent, which dissolves both Mn-oxides and carbonate [29, 31], show high content of Mn_{HCL} in S3 and S4 layers ($\sim 6 \mu\text{mol/g}$), excepted in the sand facies at the bottom of S4 and confirms the authigenic Mn-carbonate phase formation, which becomes the definitive sink of Mn.

The profile of dissolved iron shows minimum concentrations at tops of previous interfaces, similarly to our laboratory experiment. This suggests that, unlike Mn, Fe-oxides are not, or only very weakly, reduced at paleo-interfaces. They appear to be more refractory. Manganese oxihydroxides may act as an oxidants for Fe^{2+} , which can explain the removal of Fe^{2+} and a part of the reductive dissolution of particulate Mn. The profile of iron extracted by HCl reagent associated to the profiles of particulate sulfur (data not shown) points out the precipitation of Fe-monosulfides in the units S2, S3, and S4. This authigenic phase may contribute to trap Fe(II) released to porewater. It can limit the upward flux from the anoxic part of the core to the new interface.

The profiles of nitrogen species (Fig. 8) exhibit a "classical" diagenetic distribution at the top of the core, with a peak of NO_3^- at the top, and weak concentrations close to zero below. NH_4^+ profile increases progressively below the oxic layer. The presence of nitrate is attributed to the succession of reactions that lead to bacterial nitrification of organic N or ammonia, which diffuses from anoxic part of the sediment. Nitrifying bacteria are considered to be strictly aerobic and therefore depend on the oxygen supply. Denitrification starts when oxygen is almost depleted. But the presence of NO_3^- far below the oxic layer (to 4.5 cm depth) and in the anoxic part of the core (at 17.5, 33, and 42.5 cm depth) implies an anaerobic nitrate production, as observed in our experiment. The irregular shape of ammonia profile suggests also a competition between a bacterial production of NH_4^+ , and its consumption by secondary diagenetic processes. Ammonia is generally re-oxidized in anoxic sediment when it diffuses to the water/sediment interface, but recent studies show that NH_4^+ can be oxidized by Mn-oxides [12, 15, 39]. Experiments of Hulth et al. (1999) indicate that the rate of anoxic nitrate production is directly proportional to the amount of Mn-oxides added. Anschutz et al. (in press) showed that the oxidation of NH_4^+ with Mn(III)-oxihydroxides was faster than with Mn(IV) phases. The presence of nitrate peaks in the core of station R, and our laboratory experiment seem to confirm the anaerobic nitrate production hypothesis.

Conclusions

The non steady-state diagenetic processes has been studied in the both natural and experimental deposition of turbidite. Dissolved O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn and Fe, and particulate C_{org} , Mn- and Fe-oxides have been analyzed in order to understand the short-term evolution of solid and porewater chemistry after an instantaneous sedimentary input.

The experimental study of a gravity deposit has been carried out during eleven months and the sedimentary core collected in the Capbreton canyon gave us the same diagenetic features. The isolation of the sediment from oxygenated overlying waters leads to a fast consumption of the free oxygen which was previously present at the top of the deposit. The new interface forms an oxic layer, which is enriched in Mn- and Fe-oxides but the distribution of the redox-sensitive species indicates that anoxic conditions rapidly occur in the recent turbidite layer and in the previous interfaces. Manganese and iron have different diagenetic behaviour. Whereas the surficial Mn-enrichment is mostly due to the oxidation of dissolved Mn^{2+} diffuses from the anoxic part of the core, in natural conditions the surficial Fe-peak requires the input of detrital iron oxides after the turbidite deposition. In the whole anoxic sediment, Mn was rapidly reduced. The comparison of the both mass balance and upward diffusive flux calculations shows that molecular diffusion of Mn^{2+} to the oxic layer explains the formation of Mn-oxihydroxides. The reductive dissolution of reactive Fe-oxides initially present in the recent mixed deposit produces alone the surface Fe-peak. The dissolution of Fe-oxides buried below the newly deposited turbidite is not evident because Fe^{2+} , produced in anoxic conditions, may act as a reducing agent for Mn-oxihydroxides and nitrate. Then these reaction can produce Fe(III) phase as long as Mn-oxides are present or nitrate is produced. The major difference between the experiment and the natural core is the aging of metal oxides which control the reactivity of the components. Nevertheless in the two studies, an anoxic NO_3^- production has been observed related to the presence of reactive Mn-oxihydroxides and NH_4^+ .

References

- 1 P.N. Froelich, G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard, Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis., *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075-1090, 1979.
- 2 R.A. Berner, Early diagenesis : Theoretical approach., 241 pp., Princeton, 1980.
- 3 M. Gehlen, C. Rabouille, U. Ezat and L.D. Guidi-guilvard, Drastic changes in deep-sea sediment porewater composition induced by episodic input of organic matter., *Limnology Oceanography* 42(5), 980-986, 1997.
- 4 J. Thomson, H.E. Wallace, S. Colley and J. Toole, Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage - a diagenetic phenomenon., *Earth. Planet. Sci. Lett* 98, 222-232, 1990.
- 5 R.C. Aller, Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation., *Chem. Geol.* 114, 331-345., 1994.
- 6 A.H. Bouma, Sedimentology of Some Flysch Deposits: A Graphic Approach to Facies Interpretation., Elsevier, ed., pp. 168, Amsterdam, 1962.
- 7 T. Mulder and P. Cochonot, Classification of offshore mass movements., *J. Sedim. Res.* 66, 43-57, 1996.
- 8 B. Deflandre, A. Mucci, J.-P. Gagné, C. Guignard and B. Sundby, Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(14), 2547-2558., 2002.
- 9 P. Anschutz, F.J. Jorissen, G. Chaillou, R. Abu-Zied and C. Fontanier, Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: early diagenesis and biotic recovery., *Journal of Marine Research* 60, 835-854, 2002.
- 10 A. Mucci, B. Boudreau and C. Guignard, Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe, and As., *Applied Geochemistry* 18, 1011-1026, 2003.
- 11 T. Mulder, O. Weber, P. Anschutz, F.J. Jorissen and J.-M. Jouanneau, A few months-old storm-generated turbidite deposited in the Capbreton Canyon (Bay of Biscay, SW France), *Geo-Marine Letters* 21, 149-156, 2001.
- 12 S. Hulth, R.C. Aller and F. Gibert, Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments., *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 49-66, 1999.
- 13 G.W. Luther III, and J.I. Popp, Kinetics of the abiotic reduction of polymeric manganese dioxide by nitrite; an anaerobic nitrification reaction., *Aquat. Geochem.* 8, 15-36, 2002.
- 14 P. Anschutz, K. Dedieu, F. Desmaze and G. Chaillou, Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments., *Chemical Geology*, in press.
- 15 P. Anschutz, B. Sundby, L. Lefrançois, G.W. Luther III and A. Mucci, Interaction between metal oxides and nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments., *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2751-2763, 2000.
- 16 N. Ogawa and P. Tazuin, Contribution à l'étude hydrologique et géochimique du Gouf de Cap-Breton., *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* 14, 19-46, 1973.
- 17 W.D. Nesteroff, S. Duplaix, J. Sauvage, Y. Lancelot, F. Melières and E. Vincent, Les dépôts récents du canyon de Cap-Breton. *Bull., Soc. Géol. Fra.* 10(218-252), 1968.
- 18 P.R.O. Barnett, J. Watson and D. Connelly, A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments., *Oceanologica Acta* 7(4), 399-408, 1984.
- 19 J.D.H. Strickland and T.R. Parsons, A practical handbook of seawater analysis., *Bull. Fish. Resour. Board Can.* 167, 1-31, 1972.
- 20 P.J. Brendel and G.W.I. Luther, Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(-II) in porewaters of marine and fresh-water sediments., *Environment. Sciences. Technology.* 29, 751-761, 1995.
- 21 G. W. Luther III, P.J. Brendel, B.L. Lewis, B. Sundby, L. Lefrançois, N. Silverberg and D. Nuzzio, Oxygen, manganese, iron, iodide, and sulfide distributions in pore waters of marine sediments measured simultaneously with a solid state voltammetric microelectrode., *Limnol. Oceanogr.* 43, 325-333, 1998.
- 22 D.C. Bull and M. Taillefert, Seasonal and topographic variations in pore waters of a southeastern U.S.A. salt marsh as revealed by voltammetric profiling., *Geochem. Transact.* 13, 1-6, 2001.
- 23 M. Taillefert, T.F. Rozan, B.T. Glazer, J. Herszage, R.E. Trouwborst and G.W. Luther III, Seasonal Variations of soluble Organic-Fe(III) in Sediment Porewaters as Revealed by Voltammetric Microelectrodes., in: *Environmental Electrochemistry, Analyses of Trace Elements Biogeochemistry.*, T.F.R. Martial Taillefert, ed., pp. 247-264, American Chemical Society., 2002.
- 24 E. Viollier, C. Rabouille, S.E. Apitz, E. Breuer, G. Chaillou, K. Dedieu, Y. Furukawa, C. Grenz, P. Hall, F. Janssen, J.L. Morford, J.-C. Poggiale, S. Roberts, T. Shimmield, M. Taillefert, A. Tengberg, F. Wenzhöferm and U. Witte, Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey., *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 285-286, 5-31, 2003.
- 25 P.J. Brendel, Development of a mercury thin film voltammetric microelectrode for the determination of of boigeochemically important redox species in porewaters of marine and fresh-water sediments., univ. Delaware, 1995.
- 26 L. Anderson, Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis., *Anal. Chim. Acta* 110, 123-128, 1979.
- 27 P.O.J. Hall and R.C. Aller, Rapid, small-volume flow injection analysis for CO₂ and NH_4^+ in marine and freshwaters., *Limnol. Oceanogr.* 37, 1113-1119, 1992.
- 28 L.L. Stookey, Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron., *Anal. Chem* 42, 779-781, 1970.
- 29 J.E. Kostka and G.W. Luther III, Portioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments., *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701-1710, 1994.
- 30 P. Anschutz, S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci and C. Gobeil, Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments., *Limnol. Oceanogr.* 43, 53-64, 1998.
- 31 C. Hyacinthe, P. Anschutz, J.-M. Jouanneau and F.J. Jorissen, Early diagenesis processes in the muddy sediment of the Bay of Biscay., *Mar. Geol.* 177, 111-128, 2001.
- 32 Y.H. Li and S. Gregory, Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703-714, 1974.
- 33 B.P. Boudreau, The diffusive tortuosity of fine-grained un lithified sediments., *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3139-3142, 1996.
- 34 D. Postma and R. Jakobsen, Redox zonation: Equilibrium constrains on the Fe(III)/SO₄-reduction interface., *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(17), 3169-3175, 1996.
- 35 J. Sorensen and B.B. Jorgensen, Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1583-1590, 1987.

- 36 G. W. Luther III, B. Sundby, B.L. Lewis, P.J. Brendel and N. Silverberg, Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen., *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61(19), 4043-4052, 1997.
- 37 J.D. Hem and C.J. Lind, Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2037-2046, 1983.
- 38 A. Mucci, B. Sundby, M. Gehlen, T. Arakaki, S. Zhong and N. Silverberg, The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study., *Deep-Sea Research II* 47, 733-760, 1999.
- 39 R.C. Aller, P.O.J. Hall, P.D. Rude and J.Y. Aller, Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin., *Deep Sea Research I* 45, 133-165, 1998.
- 40 D.J. Burdige, The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediment., *Earth-Science Reviews* 35, 249-285, 1993.
- 41 B. Tamdrup and T. Dalsgaard, Production of N₂ through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediment., *Applied and Environmental Microbiology* 68, 1312-1318, 2002.

Tables

Table 1: Vertical upward fluxes, estimated from porewater gradients of dissolved iron (II) and manganese (II) (Fig. 5) using the molecular diffusion model, compared to the calculated excess content of particulate iron and manganese at the new formed water/sediment interface in our experimental core during the experiment.

Table 1:

		upward fluxes nmol/cm ² /d	excess content μmol/cm ²
Mn(II)	D+1	70.1	0.26
	D+7	23.5	0.921
	D+33	6.8	1.33
	D+75	7.2	2.36
	D+295	5.2	3.16
Fe(II)	D+1	14.7	11.3
	D+7	631	10.61
	D+33	3509	21.33
	D+75	11414	30.73
	D+295	35046	61.86

Table 2: Calculation of the upward fluxes, estimated from porewater gradients of dissolved iron (II) and manganese (II) (Fig. 8) using the molecular diffusion model, in order to estimate the requested time for explain the surficial excess of particulate iron and manganese in the sediment of the station R.

Table 2:

	interval of depth (cm)	gradient (nmol/cm ⁴)	upward flux (nmol/cm ² /s)	excess content (nmol)	time requested (months)
Mn	4.5 - 2.5	16.5	3.47 x 10 ⁻⁵	1540	17
Fe	7.5 - 4.5	89	1.86 x 10 ⁻⁴	11600	24

Figures

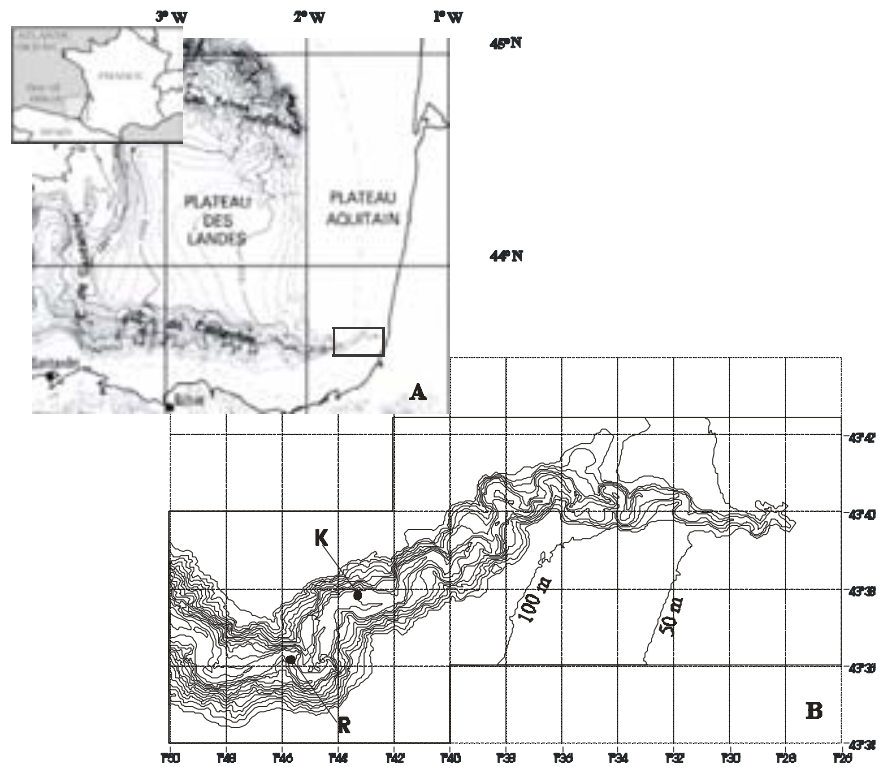


Fig. 1: **A** - General map of the southern part of the Bay of Biscay showing the location of the Capbreton canyon. **B** – Detailed map of the study area showing the bathymetry of the Capbreton canyon and the location of cores K (646 m), E (735 m), and R (748 m). Isobaths at 50 m intervals.

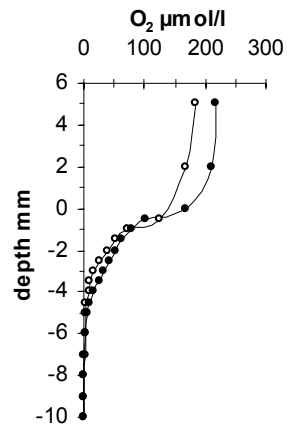


Fig. 2: Vertical profiles of pore water oxygen in $\mu\text{mol/l}$ in sediment of the station E during initial steps of the experiment.

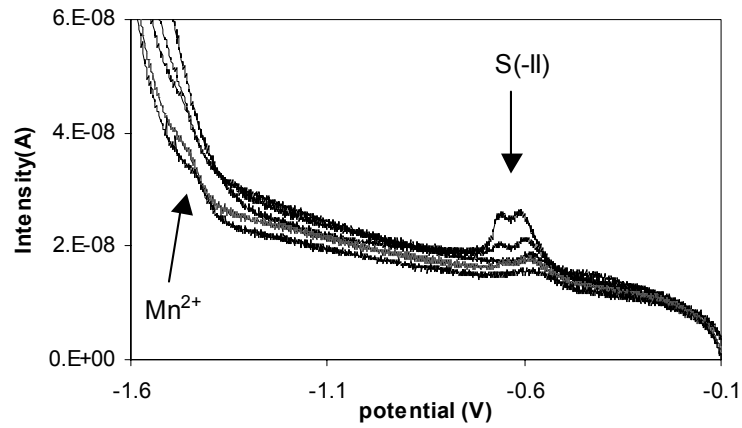


Fig. 3: Representative SWV scans showing $\Sigma S(-II)$ species and Mn(II) as electrode penetrates through homogenized sediment of the station K, used to reproduce the turbiditic deposit.

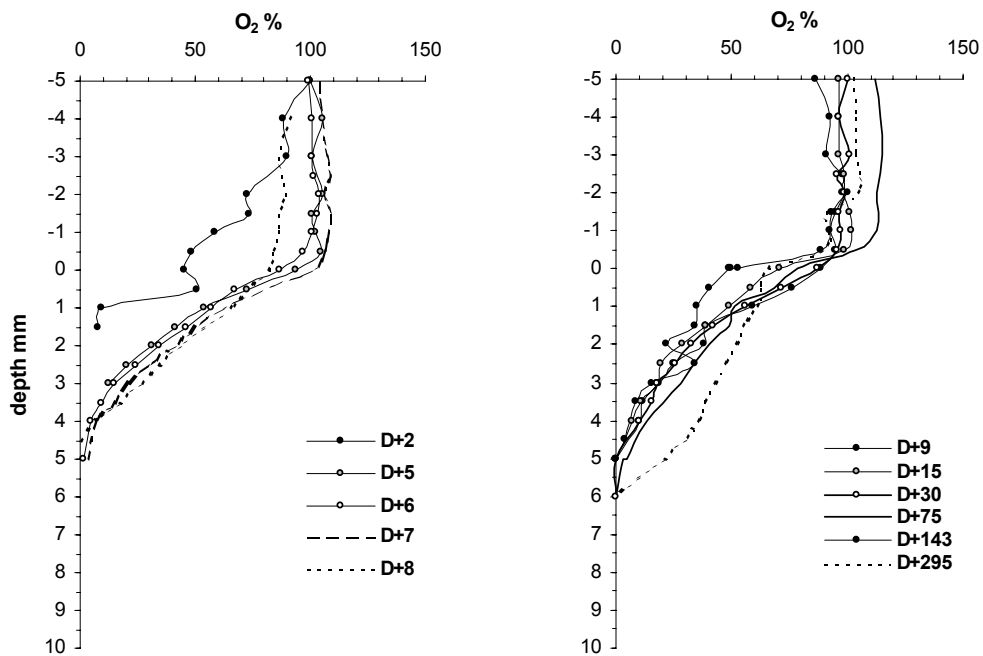


Fig. 4: Vertical profiles of pore water oxygen in $\mu\text{mol/l}$ at the new water/sediment interface during the time of the experiment. The depth is in millimeter and 0 mm depth corresponds to the water/sediment interface position.

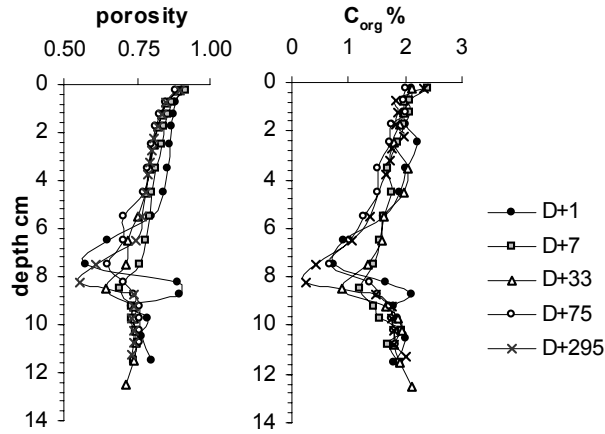


Fig. 5: Vertical profiles of porosity (in %) and organic carbon (C_{org} in weight % corrected for salt content) in experimental cores sliced at D+1, D+7, D+33, D+75, and D+295 days. The depth is in centimetre.

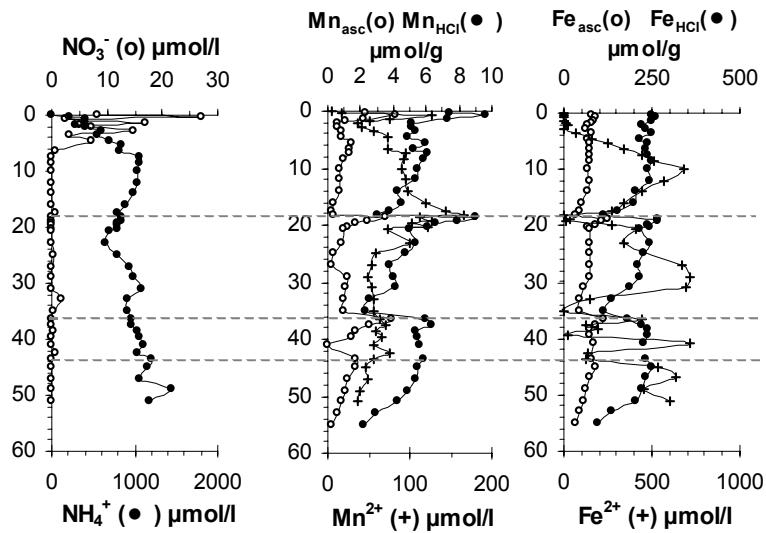


Fig. 8: Vertical profiles of redox sensitive species in sediments of the station R. The pore water compounds are given in $\mu\text{mol/l}$ (NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+}). The value indicated at depth 0 cm represents the value measured in the bottom water. The reactive particulate phases are given in $\mu\text{mol/g}$ and correspond to ascorbate and HCl extractable manganese (Mn_{asc} , Mn_{HCl}) and iron (Fe_{asc} , Fe_{HCl}). The dashed lines indicate approximate boundary between the different turbiditic units.

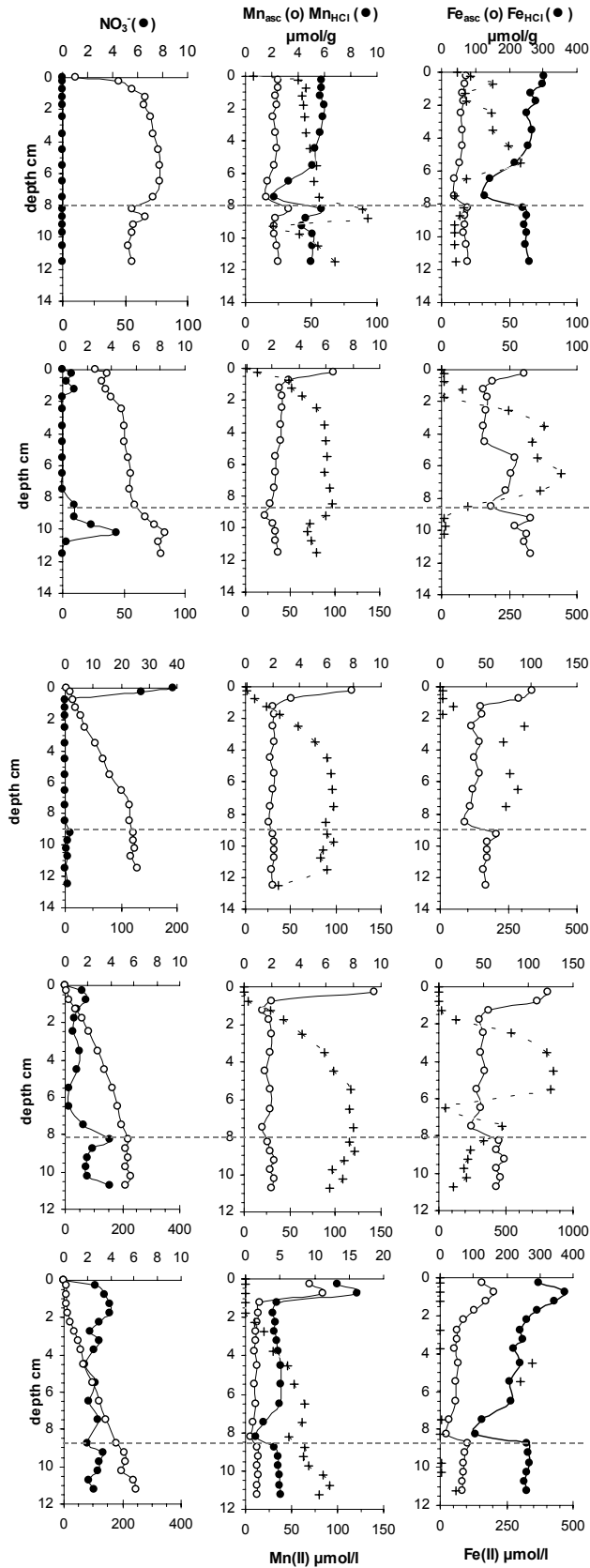


Fig. 6: Vertical profiles of major dissolved compounds (NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+}), ascorbate and HCl extractable manganese (Mn_{asc} , Mn_{HCl}) and iron (Fe_{asc} , Fe_{HCl}) in experimental cores sliced at D+1, D+7, D+33, D+75, and D+295 days. The depth is in centimetre.

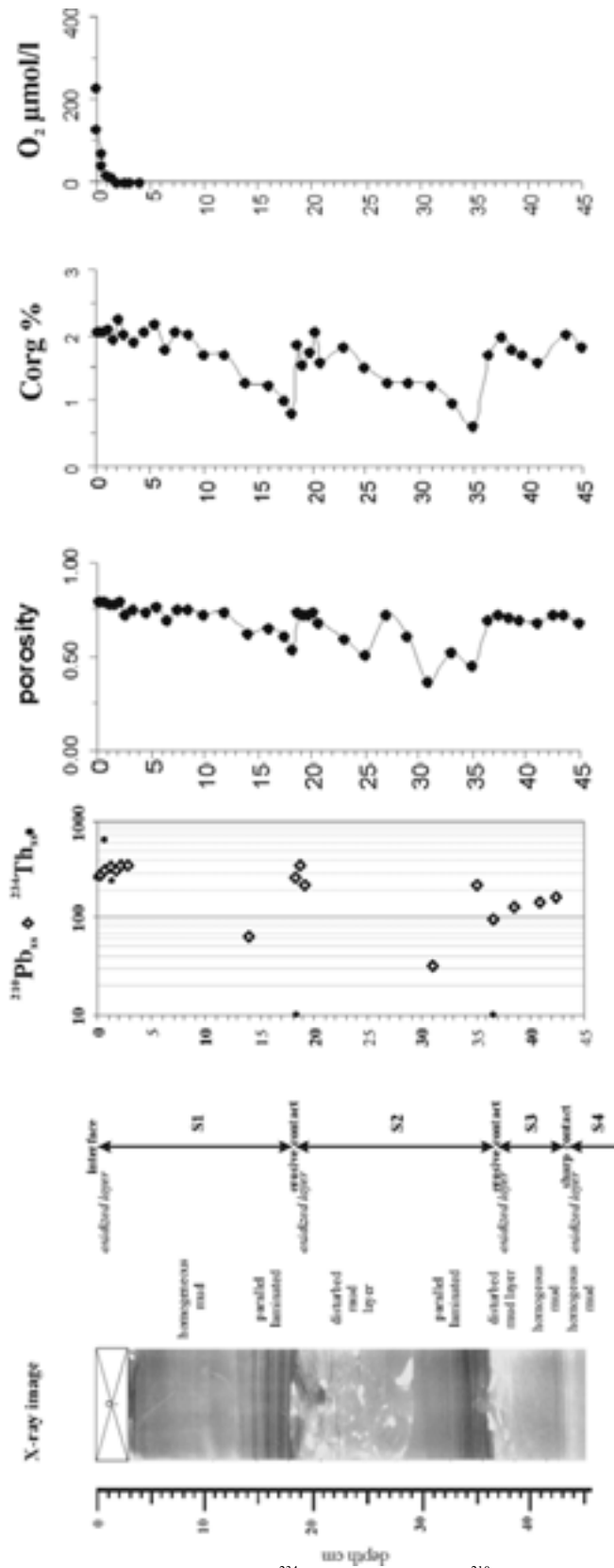


Fig. 7: X-ray image, facies interpretation, vertical distribution of $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ (black dots) and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (grey diamonds) activity in Bq/kg, porosity in %, organic carbon (Corg; in weight % of dry sediment corrected for salt content), and porewater oxygen (in $\mu\text{mol/l}$) in the sediment of the station R.

4. Bilan et perspectives

- L'étude des mécanismes biogéochimiques menée sur les sédiments du Canyon de Capbreton a révélé que le canyon était un environnement fortement dynamique, rythmé par de fréquents apports sédimentaires. L'analyse combinée des foraminifères benthiques et des composés rédox majeurs laisse d'ailleurs entendre que ces dépôts turbiditiques répétés maintiennent le système dans des stades précoces de recolonisation aussi bien faunistique que géochimique.
- Les turbidites modernes du canyon de Capbreton sont un laboratoire naturel pour étudier le devenir des espèces diagénétiques face à (1) la ré-oxydation progressive d'un dépôt récent et (2) le piégeage soudain d'espèces oxydées en milieu anoxique.
- Nous avons ainsi mis en évidence la différence de comportement du fer et du manganèse.
- La production anoxique de nitrate a été observée dans toutes les turbidites étudiées tant que les oxydes de Mn étaient présents aux paléo-interfaces. Ceci souligne la nécessité de mieux étudier l'interaction entre les cycles benthiques des espèces azotées et du manganèse. L'étude de l'état d'oxydo-réduction des oxydes de Mn, ou du seuil de concentration d'ammonium nécessaire à la production de NO_3^- par exemple, peuvent être des futures voies de recherche.
- Après deux années de ré-organisation diagénétique, les systèmes turbiditiques étudiés étaient encore à l'état non stationnaire : la cinétique des réactions mises en jeu est lente dès que nous abordons les processus de respiration suboxique.
- J'ai pu reproduire en laboratoire des dépôts gravitaires soudains ayant des caractéristiques diagénétiques analogues au milieu turbiditique naturel (comportement du Fe et Mn, production anoxique de NO_3^-).
- L'utilisation de micro-électrodes voltammétriques pour suivre le devenir des espèces dissoutes m'a permis d'affiner mes connaissances sur le comportement du manganèse mais leur emploi nécessite de nombreuses précautions et leurs données requièrent encore des études complémentaires.
- Dans les environnements turbiditiques la zonation rédox proposée par Froelich et al. (1979) est inapplicable. Les perturbations qu'elles soient biologiques ou sédimentaires soulignent donc la complexité des cycles benthiques des espèces biogéochimiques majeures et nous obligent à réviser notre vision du domaine benthique.
- La présence de phases porteuses (oxydes métalliques) et les cinétiques des réactions rédox font alors des turbidites modernes un laboratoire idéal pour étudier le comportement diagénétique des métaux en trace.

**Chapitre VI : Le comportement des métaux en trace
dans les sédiments de la marge continentale**

L'étude des processus diagénétiques primaires et secondaires dans les sédiments du Golfe de Gascogne nous a conduit à acquérir les profils verticaux des principaux composés rédox dans les premiers décimètres de sédiments. L'oxygène, les espèces azotées (NO_3^- , NH_4^+), le manganèse (sous forme d'oxy-hydroxydes, de carbonates, et sous forme dissoute), le fer (sous forme d'oxydes réactifs, de monosulfures et sous forme dissoute), le soufre (particulaire, SO_4^{2-}), le carbone (organique et inorganique), additionnés aux paramètres physiques tels que la porosité, la granulométrie, l'activité en excès du ^{210}Pb et du ^{234}Th , nous permet aujourd'hui de bien appréhender les conditions rédox de nos sites. Nous en avons profité pour étudier la dynamique géochimique de certains éléments en trace au cours de la diagenèse précoce. Quatre sites nous ont particulièrement intéressés : le site D, situé à 150 m de profondeur, le site B à 550 m, le site A à 1000 m, et le site I à 2800 m (*Figure III-1*) Ces stations ont été choisies en raison de leur fort contraste en terme de flux de matière exportée, taux de sédimentation et intensité de bioturbation. L'étude, menée sur des carottes sédimentaires prélevées au cours de la mission Oxybent 9 (*Tableau VI-1*), est focalisée sur le comportement d'éléments en trace couramment utilisés en paléo-océanographie (l'uranium, le molybdène, le cadmium et la série des lanthanides ou Terres Rares) et sur l'arsenic. Tous les résultats présentés dans les différents articles qui constituent ce chapitre sont passé en revu dans une figure récapitulative (*Figure VI-3*) à la fin du chapitre.

Tableau VI-1: Récapitulatif des caractéristiques des sédiments de surface prélevés lors de la mission Oxybent 9, en Juin 1999. Ces quatre sites nous ont servi de support à l'étude des métaux en trace présentée dans ce chapitre.

	Station I	Station A	Station B	Station D
Position géographique	44°49,46' N 2°33,78' W	44°10,24' N 2°20,06' W	43°50,31' N 2°03,47' W	43°42,00' N 1°33,45'
Profondeur (m)	2800	1000	500	150
Température (°C)	4	12	12	12,5
O ₂ eau de fond (μmol/l)	253	200	215	235
%C _{org} à l'interface	1,39	1,51	1,83	2,32
%C _{inorg} à l'interface	2,75	3,37	2,12	1,59
Taux d'accumulation maximum (mg cm ⁻² an ⁻¹)	17	36	80	

1. Comportement du molybdène (Mo), de l'uranium (U) et du cadmium (Cd)

1.1. Résumé des principaux résultats et perspectives

1.1.1. Contexte général de l'étude

Dans les sédiments marins, l'accumulation de certains métaux, particulièrement les métaux sensibles à l'état d'oxydo-réduction du milieu environnant, est considéré en général comme le résultat d'une augmentation du flux de matière organique exportée vers le fond (c'est-à-dire une augmentation de la productivité biologique de surface, *Figure VI-1*). L'enregistrement sédimentaire, ou la distribution verticale de ces *marqueurs*, aide alors à reconstituer l'évolution au cours du temps de l'état d'oxygénation des eaux de fond ou de la productivité primaire de surface (*Figure VI-1*).

L'uranium et le molybdène sont deux marqueurs particulièrement intéressants, leurs solubilités ainsi que leurs états redox variant en fonction des conditions d'oxydo-réduction du milieu. Ils sont dissous en milieu oxygène mais précipitent dans les environnements dépourvus d'oxygène et notamment dans les sédiments réduits (Bertine, 1972 ; François, 1988). Leur caractère conservatif dans l'eau de mer simplifie énormément l'interprétation de leur enrichissement dans le passé. Le cadmium réagit différemment : il se comporte comme un élément nutritif dans l'océan ouvert mais est très fortement enrichi dans les sédiments réduits où il précipite avec des sulfures pour former un minéral authigène insoluble (Rosenthal et al., 1995).

Bien qu'il soit classiquement admis que les flux de métaux, (quantité authigène d'uranium, de molybdène ou de cadmium), soient fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans nos sédiments (Gobeil et al., 1987; Thomson et al., 1990; Martinez et al., 2000), des études ont néanmoins révélé le caractère plus complexe de ces marqueurs. En paléo-océanographie, l'utilisation de ces signaux sédimentaires nécessite donc une très bonne connaissance de leur comportement géochimique, en particulier au cours de la diagenèse précoce qui correspond à une phase de modifications intenses aussi bien chimiques, biologiques que minéralogiques. Au cours de nos travaux, l'U, le Mo et le Cd de la fraction solide ont été mesurés par ICP-MS après une attaque acide totale et une extraction à l'ascorbate, l'ascorbate permettant d'extraire la fraction authigène de Mo et de U. Nous avons aussi analysé ces éléments dans la phase dissoute des eaux interstitielles.

1.1.2. Le comportement des marqueurs

- Le molybdène : Dans les trois stations les plus profondes, les stations B (550 m), A (1000 m) et I (2800 m), la zone oxygène est largement enrichie en Mo particulaire. Le molybdate (MoO_4^{2-}), qui est la forme soluble de Mo(VI), est fortement adsorbé sur les particules d'oxydes de manganèse. Sous cette zone superficielle, les teneurs diminuent rapidement (ceci est dû à la remobilisation et à la réduction du Mo(VI) en Mo(IV)), et atteignent des valeurs proches du bruit de fond. Malgré les différences environnementales (profondeur de pénétration de l'oxygène, taux de sédimentation et de bioturbation, présence de phases majeures telles que les sulfures...) entre les quatre sites étudiés, nous n'observons pas de différences significatives dans le signal sédimentaire authigène du Mo mesuré au fond de nos carottes. Nous rappelons que le signal authigène correspond au signal mesuré au dessus de la valeur du bruit de fond de l'élément : il n'y a donc aucune relation entre l'accumulation authigène de Mo en zone oxygène, et son accumulation en profondeur, en terme de concentration. L'enregistrement sédimentaire du molybdène ne nous permet pas de distinguer les trois sites. Les teneurs en carbone organique varient pourtant d'un facteur ~ 2.5 et les profondeurs de pénétration d'oxygène fluctuent entre 20 et 50 mm.

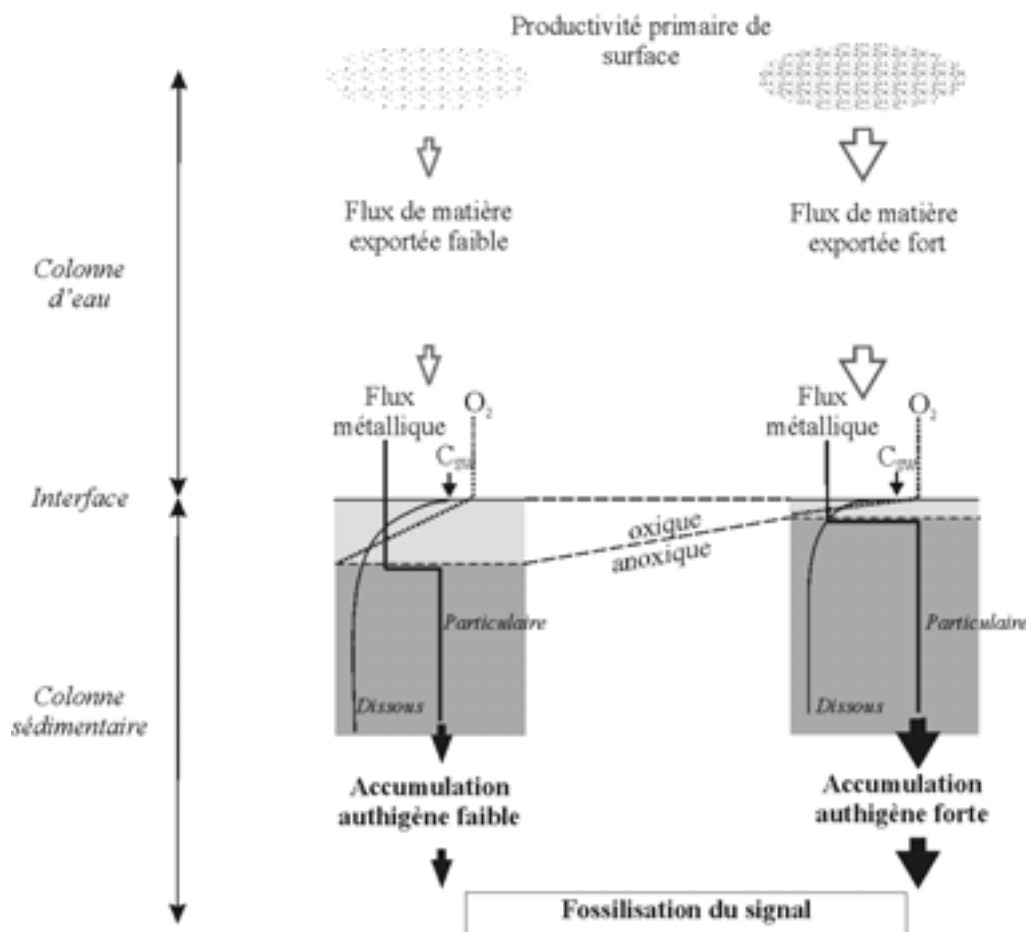


Figure VI-1 : Modélisation théorique du comportement des métaux en trace marqueurs des conditions d'oxydo-réduction dans un système à l'état stationnaire. Les phases particulaire (trait épais) et dissoutes (trait fin) sont représentées. C_{sw} correspond à la concentration des métaux dissous dans l'eau de mer. Le signal enregistré susceptible d'être fossilisé correspond à l'accumulation authigène de métaux en trace en phase particulaire.

L'authigenèse anoxique de Mo ne s'observe que dans les sédiments du site D (situé à 150 m de profondeur) où les sulfures sont présents en grande quantité. Le facteur contrôlant la précipitation authigène du molybdène est donc la production de sulfures ; et comme l'ont récemment souligné Zheng et al. (2000), un seuil minimal de sulfato-réduction, ou de production de sulfures, apparaît nécessaire à la formation d'un complexe Mo-S authigène. Contrairement aux autres sites, le taux de production de $\Sigma S(-II)$ (e.i. H_2S , HS^- , S^{2-}) ou de monosulfures de fer (FeS), directement lié à la réduction des sulfates, est suffisamment important dans le site D pour permettre la précipitation de Mo en un minéral sulfuré. Cet enrichissement ne se fait pas brutalement sous le front rédox, mais de façon progressive avec la profondeur. Le site D étant très bioturbé, nous attribuons cette augmentation graduelle au transport en profondeur des phases porteuses telles que les oxydes de Mn. Le molybdène peut alors être remobilisé en profondeur suite à la dissolution réductive des oxydes et simultanément piégé par co-précipitation en un mélange de Mo-S-Fe ou plus directement en MoS_2 ou MoS_3 . Ce comportement, induit par la bioturbation, lisse complètement le signal du molybdène sur toute la couche de mélange. Dans ce site, la profondeur de précipitation de Mo est contrôlée par l'épaisseur de la couche de mélange, c'est-à-dire par la bioturbation.

Les profils de molybdène dissous nous en apprennent beaucoup sur le comportement diagenétique de cet élément. Alors qu'ils sont relativement "classiques" dans les sites profonds, avec des concentrations constantes en zone anoxique qui suggèrent un état d'équilibre, le profil obtenu dans les eaux interstitielles du site D est complètement différent. L'augmentation de Mo en phase particulaire est accompagnée d'une augmentation en phase dissoute ; les concentrations atteignant jusqu'à ~5 fois

les concentrations de l'eau de fond dans la zone réduite. Bien qu'il nous soit impossible d'exclure l'hypothèse d'une contamination par l'oxygène de l'air, (pendant ou après l'échantillonnage), l'observation de plus en plus fréquente dans la bibliographie d'irrégularités et de fortes concentrations de Mo dissous dans les sédiments réduits (Shaw et al., 1990; Zheng et al., 2000; Morford et al., 2003) nous donne à penser que nos résultats sont significatifs. Zengh et al. (2000) ont émis trois hypothèses pouvant expliquer ce phénomène :

- (1) des artefacts liés à l'échantillonnage,
- (2) la libération de Mo formé préalablement sous des conditions plus réductrices,
- (3) la présence de micro-zones où Mo précipite lors de la réduction des sulfates puis est libéré lorsque ces sulfures sont réoxydés.

Morford et ses collègues (Morford et al., 2003) se sont attachés à comparer des techniques de mesures *in situ* (gel probes de type DET) et des techniques d'extraction de la phase dissoute plus conventionnelles (découpe/centrifugation/filtration sous atmosphère inerte)⁸. Les profils de Mo obtenus sont peu différents quelle que soit la méthode employée. Ces travaux nous confortent dans le choix de nos méthodes d'échantillonnage et marginalisent l'hypothèse d'une contamination. L'étude de la variation temporelle sur le site D ne nous permet pas de valider la deuxième hypothèse de Zheng. En revanche, la présence d'agents oxydants (oxydes de Mn, oxydes de Fe) amenés dans la couche de mélange par la bioturbation pourrait localement provoquer l'oxydation des espèces soufrées (HS⁻, H₂S, FeS) et libérer MoO²⁺ dans la phase dissoute avant qu'il ne reprécipite avec S. Cette dernière hypothèse nous semble la plus probable mais nécessite d'être validée par des études plus poussées sur l'effet de la bioturbation.

• L'uranium : Dans chaque site, nous observons en zone anoxique un enrichissement en U particulière, directement sous le front rédox du fer. Le complexe carbonaté UO₂(CO₃)₃⁴⁻ ou uranyle, qui correspond à l'espèce soluble et stable de U(VI) dans les sédiments marins oxygénés (Langmuir, 1978) est réduit en U(V) ou U(IV), beaucoup moins solubles. Ces espèces peuvent alors précipiter sous forme d'oxydes insolubles (uranite : UO₂, U₃O₇, U₃O₈), ou être adsorbés à la surface de minéraux préexistants (Langmuir, 1978; Kniewald and Branica, 1988; Anderson et al., 1989). Le potentiel rédox du couple U(VI)/U(IV) est proche de celui du couple Fe(III)/Fe(II) au pH et à la température de l'eau de mer. D'après Klinkhammer et Palmer (1991), cette réduction est surtout contrôlée par des facteurs cinétiques liés à l'existence de plusieurs trajets réactionnels :

- (1) une possible adsorption de U(VI) sur des particules solides et particulièrement des oxydes de fer et de manganèse qui constitueraient un excellent piège pour U(VI),
- (2) une réduction à la surface des sulfures issus de la sulfato-réduction (Langmuir, 1978; Wersin et al., 1994),
- (3) une réduction enzymatique par des bactéries réductrices de Fe(III) et/ou de sulfate (Fredrickson et al., 2000; Lovley et al., 1991).

Bien que les teneurs en S authigène diffèrent, nous observons un enrichissement en U dans tous les sites et nous constatons que ces enrichissements sont similaires -compris entre 2,2 et 2,9 µg/g- dans le fond de chacune de nos carottes. Par conséquent, dans les sédiments du Golfe de Gascogne, le signal en uranium authigène nous apparaît indépendant de la sulfato-réduction.

Dans la zone oxiqne du sédiment, aucune relation n'a été observée entre les oxydes métalliques (fer ou manganèse) et l'uranium particulière. Dans cette zone, tous les profils d'uranium dissous montrent en revanche une forte diminution que nous interprétons comme un profil de diffusion moléculaire. A partir du rapport entre le flux diffusif d'U et le taux maximal d'accumulation des particules, nous estimons l'enrichissement minimal théorique d'uranium dans la fraction solide. Les valeurs obtenues sont bien supérieures à l'enrichissement observé directement sous la zone oxiqne mais correspondent aux teneurs mesurées dans le fond de nos stations. Le signal en U susceptible d'être fossilisé coïncide donc bien avec le flux d'uranium dissous des eaux de fond au sédiment anoxique, estimé par un modèle de diffusion à l'état stationnaire, comme proposé par de nombreux auteurs (Barnes and

⁸ Cette étude a été menée dans les sédiments hétérogènes de Buzzards Bay, au nord-est des Etats-Unis. L'article de Morford et al. (2003). n'aborde que les problèmes techniques mais les auteurs doivent publier leurs conclusions sur le comportement diagenétique de Mo et U dans les mois à venir.

Cochran, 1989; Anderson et al., 1989; Thomson et al., 2001). Le mécanisme d'enrichissement de l'uranium particulaire apparaît néanmoins beaucoup plus complexe qu'une simple et directe précipitation sous le front oxygène.

Dans nos quatre sites, cet enrichissement authigène est aussi associé à une augmentation de la concentration en uranium dissous dans la zone réduite des sédiments. Ce phénomène est encore peu évoqué mais il a néanmoins déjà été observé (e.g. Anderson et al., 1989; Kolodny and Kaplan, 1973). Les auteurs ont interprété ces augmentations anoxiques comme des artefacts d'échantillonnage, l'uranium particulaire s'oxydant très vite au contact de l'air (Santschi et al., 1988). Dans nos échantillons, nous estimons que l'oxydation d'à peine 1% de l'uranium authigène expliquerait ces concentrations. Des études plus récentes (e.g. Morford et al., 2003)⁸ montrent qu'il est possible d'observer de fortes concentrations d'uranium dissous en milieu réduit. Bien qu'il nous soit impossible d'exclure totalement l'hypothèse d'une ré-oxygénation liée à l'échantillonnage, ces travaux appuient le caractère significatif de nos résultats. Des études microbiologiques (Fredrickson et al., 2002) ont récemment démontré qu'en milieu tamponné et continuellement mélangé des oxydes tels que la pyrolusite ($Mn^{(IV)}O_2$) ou la bixbyite ($Mn^{(IV)}_2O_3$) agissaient comme des agents oxydants sur l'uranite biogénique (UO_2 solide). Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les données thermodynamiques et pourraient expliquer le profil d'U dissous obtenu dans le site D (où la bioturbation est importante sur toute la colonne sédimentaire, c.f. chapitre III). Le potentiel réducteur du couple U(IV)/U(VI) indique que les oxydes de Mn(III,IV) peuvent oxyder U(IV); les deux éléments étant peu solubles (dans les conditions de pH et de température du milieu naturel) la faisabilité de cette réaction abiotique s'en trouve amoindri.

Que nos sites soient bioturbés ou non, on constate une augmentation des concentrations en uranium dissous en zone anoxique. Une telle augmentation devrait déclencher la mise en place d'un flux diffusif vers le sommet de la carotte et donc produire un maximum dans la phase solide. Ce maximum n'est jamais observé: il est envisageable que cet U corresponde à une phase transitoire dans la précipitation de l'uranite. Les travaux de Gorby et Lovley (1992) ont montré que lors des premiers stades de réduction de U(VI), U(IV) produit biotiquement passait à travers les filtres de 0,2 μm de porosité. La formation d'un large précipité d'uranite (i.e., > 0,2 μm de diamètre) n'est donc pas un processus instantané et n'est pas directement lié à la réduction de U(VI). La viabilité de U(IV) sous forme aqueuse ou colloïdale, reste sujette à caution en milieu nature, mais pourrait expliquer nos profils.

- Le cadmium: Seul le cadmium total a pu être mesuré, Cd dissous et extrait par ascorbate étant largement sous la limite de détection de l'appareil analytique (ICP-MS). Dans la zone oxygène, les profils obtenus pour les quatre sites diminuent directement sous l'interface eau/sédiment. Le cadmium incorporé sur la matière organique est libéré suite à la dégradation oxygène de celle-ci, suggérant que les sédiments de surface sont une source de Cd dissous pour les eaux sur-nageantes mais aussi pour les sédiments anoxiques sous-jacents.

Dès l'établissement de conditions anoxiques, le cadmium précipite en un minéral soufré très insoluble, CdS. La présence de ce minéral authigène dans tous nos sites suppose que la concentration des sulfures n'est pas un facteur limitant sa formation. Lapp et Balzer (1993) ont d'ailleurs montré que de très faibles concentrations de H_2S suffisaient à la précipitation de CdS. Même à un taux très faible, et bien que les profils de SO_4^{2-} ne le signalent pas, la réduction des sulfates s'effectue dans nos sédiments. Le cadmium est donc un indicateur très sensible de la sulfato-réduction mais son enregistrement sédimentaire ne nous permet pas de différencier les sites étudiés.

1.1.3. Intérêt paléo-océanographique de notre étude

L'intérêt fondamental des études en paléo-océanographie est de reconstituer l'évolution temporelle des paramètres océanographiques (oxygénation des eaux de fond, flux de matière exportée et productivité de surface). Nous rappelons que l'utilisation de Mo, U et Cd est basée sur l'hypothèse que le flux des espèces -de l'eau de fond à la zone anoxique du sédiment- et que le taux de fixation sous le front oxygène/anoxique, augmentent proportionnellement au flux de matière organique exporté et au flux d'oxygène dans les sédiments (*Figure VI-1*). Notre étude montre que ce modèle n'est pas

applicable à tous les environnements. Alors que les sites B, A et I sont contrastés en terme de flux de carbone et de pénétration d'oxygène, les trois marqueurs n'enregistrent que peu de différences.

La bioturbation perturbe aussi l'enregistrement sédimentaire : elle lisse les signaux et accentue l'intervalle entre la profondeur de précipitation des éléments et le front rédox.

Le comportement diagénétique de U, Mo et Cd est donc très complexe. La présence de phases majeures influencent directement leur distribution au sein de la colonne sédimentaire. De nombreuses questions restent en suspens particulièrement en ce qui concerne leurs cycles diagénétiques. Seule la compilation de travaux spécifiques et poussés aussi bien dans les domaines de la géochimie, de la minéralogie, de la bactériologie, de la modélisation..., permettront de comprendre leur enregistrement et la signification de leur enregistrement.

1.2. Note 3 : "The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay"

Gwénaëlle Chaillou, Pierre Anschutz, Gilbert Lavaux, Jörg Schäfer, Gérard Blanc.

Note soumise à *Marine Chemistry* le 4 Juin 2001 ; acceptée le 7 Août 2002.



Marine Chemistry 80 (2002) 41–59

MARINE
CHEMISTRY

www.elsevier.com/locate/mchem

The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay

Gwénaëlle Chaillou*, Pierre Anschutz, Gilbert Lavaux, Jörg Schäfer, Gérard Blanc

Université Bordeaux I, D.G.O. UMR 5805 CNRS, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

Received 4 June 2001; received in revised form 7 August 2002; accepted 7 August 2002

Abstract

In order to understand the relationship between authigenic precipitation of U, Mo, Cd, and the redox properties of the marine environment, we have studied the vertical distribution of these metals and of the major redox species (oxygen, nitrate, manganese, reactive iron, sulfate, carbon, and sulfur) in modern sediment. We have sampled four sites at 150 to 2800 m depth in the Bay of Biscay. At the shallowest station, where sediment is highly bioturbated, organic carbon levels are above 2% and particulate sulfides are abundant. At the deepest stations, sediment is much less bioturbated, and organic carbon levels are lower. At all sites, early diagenesis follows a well-established depth sequence of redox reactions, based on the bacterially mediated oxidation of organic matter. Manganese-oxides and authigenic U and Mo were extracted by an ascorbate solution. Molybdenum is associated with these oxides in the oxic part of cores. In the anoxic layer of the sediment, Mo precipitates as a detectable authigenic phase only when sulfide minerals are present, i.e. when sulfate reduction becomes important. In anoxic sediments, Cd enrichment is a good indicator of sulfide production from sulfate reduction even if the production is weak. Uranium precipitates at the depth of reactive iron (III) reduction. No relationship was observed between U and S. The U concentration at the depth of precipitation agrees with values calculated using estimated accumulation rates and a downward diffusive flux of dissolved U from the bottom seawater into the sediment. However, authigenic U concentrations continue to increase in the anoxic part of the cores. Therefore, it is difficult to establish a direct relationship between the process of U accumulation and the flux of C_{org} to the sediment.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Molybdenum; Uranium; Cadmium; Early diagenesis; Sediment; Bay of Biscay

1. Introduction

The pattern of accumulation of redox-sensitive metals in marine sediments is thought to reflect oceanic productivity represented by a flux of organic

matter to the seafloor. The distribution of these metals in marine sediments can be used to determine bottom water redox conditions at the time of deposition. This information allows us to define areas where the flux of organic carbon exported to the sediment was important.

Uranium and molybdenum are two interesting proxies of redox conditions in marine sediments, because they are conservative in the oxygenated ocean and enriched in anoxic sediments (Bertine, 1972;

* Corresponding author. Tel.: +33-5-56-84-88-73; fax: +33-5-56-84-08-48.

E-mail address: g.chaillou@geocesan.u-bordeaux.fr (G. Chaillou).

François, 1988). Their valence and solubility vary as a function of redox potential (Calvert and Pedersen, 1993). Cadmium is also interesting: it exhibits a nutrient-like distribution in the oxygenated column but is enriched in sulfidic sediments, where it forms highly insoluble sulfides (Rosenthal et al., 1995).

In order to improve paleoceanographic interpretations based on the sedimentary metal distribution, it is necessary to understand geochemical behaviour during early diagenesis. Therefore, we have studied the distribution and authigenesis of U, Mo, and Cd in modern sediments. The thickness of the oxic layer defines the diffusive gradient of dissolved metal between bottom water and the anoxic part of the sediment, where metals precipitate. The flux of metals, i.e. the amount of authigenic U, Mo, and Cd, is function of the O₂ penetration in the sediment (Gobeil et al., 1987; Thomson et al., 1990; Martinez et al., 2000). Recent studies have revealed a more complex behaviour of redox-sensitive trace metals. For example, trace metals can interact strongly with metal oxides in the oxic sediment layer, and with sulfides in the anoxic layer. The depth where metals precipitate is not necessarily identical to the depth of O₂ penetration, because species such as NO₃⁻ or Mn-oxides, present deeper in the sediment, can be oxidants for trace metals. Therefore, the redox stratification of sediments is not simply restricted to a surficial oxic and a deeper anoxic layer. Furthermore, bioturbation can redistribute chemical species in the sediment, by transporting trace metals associated with particulate material across redox gradients.

The vertical degradation sequence of organic matter proceeds by a sequential consumption of electron acceptors during oxidation of organic carbon (C_{org}) according to the energy yield per unit of reactive organic matter. Reduction of oxygen near the sediment/water interface is followed by reduction of nitrate, manganese- and reactive iron-oxides, sulfate, and, finally, carbon dioxide (Froelich et al., 1979; Postma and Jacobsen, 1996). In this study, we present vertical profiles of total, extractable, and dissolved trace metals as well as major components of the redox system. Early diagenesis yields reduced products and creates chemical gradients and fluxes. The processes involved in reoxidation of reduced products, particularly of N, Mn, Fe compounds, is still a matter of debate (Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000;

Hyacinthe et al., 2001) and can contribute to the distribution of trace metals. This study is based on four sediment cores collected between 150 and 2800 m depth on the Aquitaine margin in the Bay of Biscay (France). The four sites differ in terms of organic matter content, sedimentation rate, and bioturbation intensity. This study is a part of the program Oxybent, which focuses on the mechanisms of benthic biogeochemistry and their role in the fossilisation of sedimentary signals.

2. Material and methods

2.1. Sampling location

Sediment samples were collected in June 1999 during cruise Oxybent 9. Undisturbed sediment cores were collected between 150 and 2800 m depth in the southeastern part of the Bay of Biscay on the slope of the Aquitaine margin (stations A, B, and D), and close to the canyon of Cap Ferret (station I; Fig. 1). The sediments of the stations located above 700 m (D and B) are in contact with North Atlantic Central Waters, whereas station A is under the influence of a layer of Mediterranean waters (Table 1). The temperature of both water masses range from 10.5 to 13 °C. The bottom of station I is overlaid by North Atlantic Deep Waters, with a temperature of 4 °C.

2.2. Material

Cores were collected with a multicorer, which allows the sampling of sediment/water interface sampled with minimum disturbance. Grain size was measured using a laser diffractometer (Malvern Mastersizer). Overlying water was collected immediately after core recovery for dissolved O₂ measurements, using the Winkler titration method (Strickland and Parsons, 1972). Profiles of pore water O₂ were measured on board using a cathode-type mini-electrode (Revsbech, 1983; Helder and Backer, 1985; Revsbech and Jørgensen, 1986). The temperature was maintained constant with an insulating device. This operation was completed within 15 min after core recovery for sediments where the oxygen penetration depth was lowest, and within 30 min for other cores. Subsequently, the core used for O₂ profiling was sliced in thin horizontal

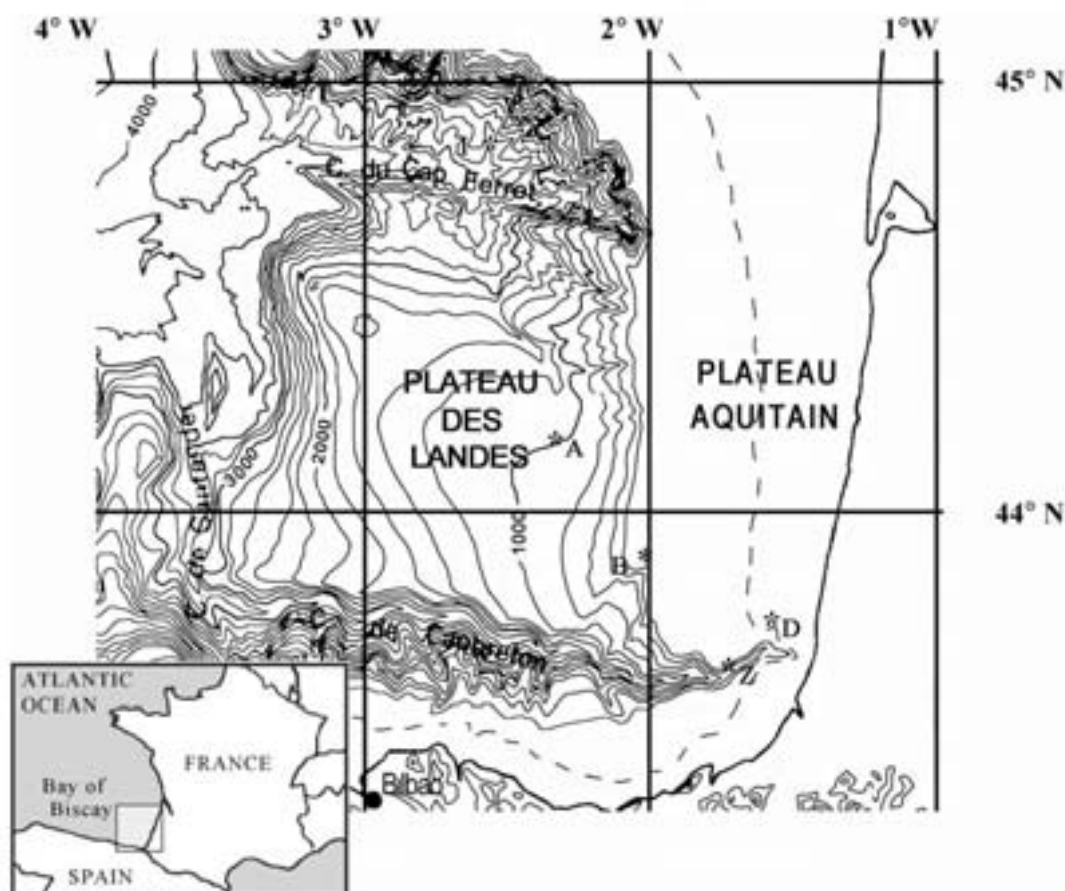


Fig. 1. Map of the southeastern part of the Bay of Biscay showing the location of Oxybert 9 cruise stations.

sections (0.5 cm for the top 2 cm, 1 cm below, and 2 cm at the bottom) within 1.5 h. A subsample of each slice was immediately sealed in a preweighed vial and frozen under inert atmosphere (N_2) for later determination of porosity. Another subsample was centrifuged under N_2 at 5000 rpm for 20 min to extract pore water. Two aliquots of water were filtered (0.2 μm , syringe filter SFC A purged with N_2) and frozen at $-25^\circ C$ for nutrient analysis, and a third aliquot was filtered and acidified to pH 1.6 with ultrapure HNO_3 for dissolved Mn and Fe analysis. Eliminating oxygen contamination completely during pore water extraction is difficult. Despite the precautions taken, we cannot exclude the possibility that traces of oxygen may have affected the pore water concentrations of redox-sensitive elements during slicing of cores and the filtration.

Surface sediments from a second core were collected for ^{210}Pb and ^{234}Th analysis. The complete vertical profiles of ^{210}Pb and ^{234}Th activities for stations A, B, and D were obtained in cores collected at the same locations during mission Oxybert 1 (Anschutz et al., 1999). We noted the presence of polychaetes and burrows down to 40 cm at station D. At all the stations, the sediment consisted of mud composed of clay, silt, and less than 30% carbonates.

2.3. Laboratory analyses

The maximum sedimentation rates and the thickness of the mixed layer of the sediment were estimated from vertical profiles of excess ^{210}Pb and excess ^{234}Th ($^{210}Pb_{ex}$, $^{234}Th_{ex}$). The activities of radiogenic iso-

Table 1
Some properties of the studied stations (Oxybest 9)

	Station I	Station A	Station B	Station D
Geographic position	44°49'00"N 2°33'00"W	44°10'00"N 2°22'00"W	43°50'00"N 2°09'00"W	43°42'00"N 1°34'00"W
Depth (m)	2800	1000	550	150
Temperature (°C)	4	12	12	12.5
O ₂ bottom water (μmol/l)	253	200	215	235
%C _{org} interface	1.39	1.51	1.83	2.32
%C _{org} interface	2.75	3.37	2.12	1.59

topes, ^{210}Pb (half-life = 22.4 years) and ^{234}Th (half-life = 24.1 days), were determined in freeze-dried samples of about 5 g each, sealed in a counting vial, by a high-resolution and low-background gamma spectrometer with a semiplanar detector for at least 12 h (Jouanneau et al., 1988). Supported ^{210}Pb was determined by three independent methods, which gave the same result within the counting errors. It was estimated first from the average of ^{210}Pb activities in deeper sections of the cores (except for station D). Second, ^{226}Ra -supported ^{210}Pb activities were estimated from direct measurements of ^{226}Ra activities by gamma counting, and third, ^{226}Ra activities were

obtained from ^{214}Bi and ^{214}Pb . ^{226}Ra activities did not vary greatly within the cores. The mean values of ^{226}Ra -supported were 24.3, 25.9, 32.45, and 48.3 Bq/kg for the stations D, B, A, and I, respectively. These data were significantly lower than the total ^{210}Pb activities, where $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ were reported (Fig. 2), suggesting a minimal error in the profiles of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$. Supported ^{234}Th activities were determined from average activities in deep layers of the sediment cores, and by recounting some surface samples after more than 1 year. Porosity was determined from weight loss upon freeze-drying. The freeze-dried solid fraction was homogenised for solid-phase analysis. The water content was used to correct these analyses for the presence of sea salt.

2.3.1. Solid phase analyses

Total element concentrations were determined from 30 mg freeze-dried samples that had been completely digested in a mixture of 2 ml HF, 250 μl HNO₃ 70%, and 750 μl HCl 30% according to the procedure described by Loring and Rantala (1992). The final solution consisted of 1% HNO₃ solution with a water/sediment ratio of 500. Sediment was also extracted with an ascorbate solution, in order to extract the most reactive part of Fe (III) phases and all Mn (III, IV)-oxides and oxyhydroxides, and the co-precipitated or adsorbed trace metals associated with these metal oxides. The ascorbate solution also

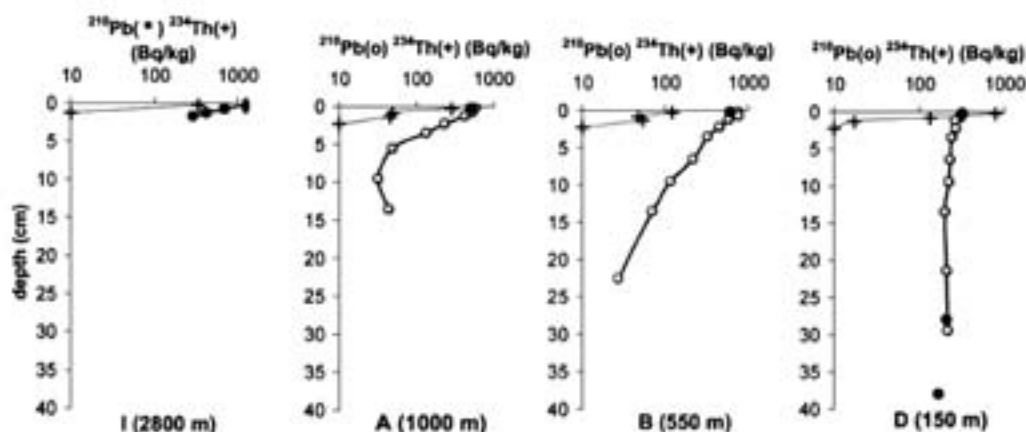


Fig. 2. Vertical profiles of $\log^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and $\log^{234}\text{Th}_{\text{sa}}$ in Bq/kg. The $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profiles of stations A, B, and D (open dots, ○) were obtained from cores collected during the mission Oxybest I (October 1997). The black dots (●) represent the $\log^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ of surface sediments collected during Oxybest-9 (June 1999). The crosses (+) represent the $\log^{234}\text{Th}_{\text{sa}}$ profiles of surface sediments collected during Oxybest 9.

dissolves partially Fe monosulfides (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001). About 1 g of wet sediment was leached during 24 h with 25 ml of an ascorbate reagent consisting of 50 g of NaHCO₃, 50 g sodium citrate, and 20 g ascorbic acid in 1 l H₂O with a final pH of 8. Aliquots of centrifuged solution were then diluted to obtain 0.2 M HCl for Fe and Mn analysis and 1% HNO₃ for trace metal analysis.

Iron and manganese were analysed using flame atomic absorption spectrometry. The precision estimated from replicates was $\pm 3\%$ for Mn and $\pm 7\%$ for Fe. Accuracy was better than 10%. Trace metals were determined using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, ELAN 5000; Perkin-Elmer). The applied analytical methods were continuously quality checked by the analysis of international certified reference materials (MESS-2 and SL-1); accuracy was within 14% for Mo, 7% for U, 8% for Cd, and precision was generally better than 10% for concentrations 10 times higher than detection limits.

Particulate organic carbon (C_{org}), total carbon, and sulfur (S_{tot}) were measured on freeze-dried samples by infrared spectroscopy using a LECO C-S 125. Particulate organic carbon was measured after removal of carbonates with 2 M HCl from 50 mg of powdered sample. Inorganic carbon is the difference between total carbon and particulate organic carbon. Inorganic carbon was also measured by calcimetry giving identical results. The precision of these analyses was $\pm 3 \mu\text{mol/g}$.

2.3.2. Pore water analyses

Dissolved nitrate ($\Sigma\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) and NH₄⁺ were analysed by Flow Injection Analysis (FIA), according to the procedures described by Anderson (1979) and Hall and Aller (1992). The precision was $\pm 0.5 \mu\text{mol/l}$ for ΣNO_3^- and $\pm 5\%$ for NH₄⁺. Dissolved Mn (acidified pore water samples) was directly measured by flame atomic absorption spectrometry. Dissolved Fe was analysed with the ferrozine procedure described by Stookey (1970). The precision was $\pm 10\%$. Sulfate was measured with a nephelometric method.

Dissolved trace metals were analysed in acidified pore water by ICP-MS after dilution (1:20) in 1% HNO₃ solution. The applied analytical methods were continuously quality checked by the analysis of an

international certified reference material (SLRS-4). Multipoint calibrations were applied for all the elements studied. Working standards were prepared daily by diluting ready-to-use Analab standards. Matrix effects due to the salinity have been reduced by dilution (20-fold; dissolved charge <1.8‰), and were checked by measuring representative samples using the standard addition method. Results obtained by external calibration and standard addition were compatible ($\sim 2\%$). Isobaric interferences have been checked for Mo and U by measuring different isotopes (⁹²Mo, ⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo, and ²³⁸U) and can be excluded. Pore water Cd (isotopes ¹¹²Cd and ¹¹⁴Cd) has been analysed, but the concentrations in all samples were below the detection limit of the ICP-MS (concentrations <300 pmol/l).

3. Results and discussion

3.1. Activity of ²³⁴Th_{ex} and ²¹⁰Pb_{ex} and the flux of particles

The excess activity of ²³⁴Th in the four cores decreased rapidly below the water/sediment interface (Fig. 2). The activity of ²³⁴Th_{ex} was below the detection limit at 1 cm depth at the station I, and below 2 cm depth at the stations B and A. At station D, ²³⁴Th_{ex} was detected even at 4 cm depth. The presence of ²³⁴Th_{ex} in the surficial sediments suggests that we have collected fresh deposit sediments and that the water/sediment interfaces were conserved during sampling. Because the half-life of ²³⁴Th_{ex} is short in relation to the rate of burial due to simple sedimentation, its occurrence below the sediment interface suggests that bioturbation occurred in the studied sediments. At station D, the occurrence of activity of ²³⁴Th_{ex} below the oxic layer (5 mm) and down to 4 cm suggests an important biological mixing. The absolute values of ²³⁴Th_{ex} in the surface sediment were different in October 1997 (Oxybent 1 cruise) and in June 1999 (Oxybent 9 cruise; Fig. 2). This indicates the ²³⁴Th_{ex} flux and/or the mixing intensity of the sediment changed with time.

The excess activity of ²¹⁰Pb decreased exponentially below the interface at the deep slope stations (I, A, and B; Fig. 2). The ²¹⁰Pb_{ex} activities of surface sediments measured in cores from Oxybent 9 were close to those measured during previous Oxybent

cruises, which suggests that the flux was constant. In the absence of bioturbation, the depth distribution of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ permits the dating of the sediment over a recent time period. However, in the studied sediments, where particle mixing by the macrofauna occurs, the profile of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ is subject to disturbance by burrowing organisms, and may only yield a maximum value for the accumulation rate (Silverberg et al., 1986; Thomson et al., 2000). The exponential decrease of activity of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ at the deep slope stations (I, A, and B) suggests that the maximum accumulation rate was constant over time (Fig. 2). The maximum sedimentation rates deduced from the slopes of the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profiles, and the radioactive decay constant, are 0.033, 0.068, and 0.15 cm/year for stations I, A, and B, respectively. The maximum accumulation rates deduced from these sedimentation rates, the porosity, and the density of particles for stations B, A, and I, are 79.5, 36, and 17 mg/cm²/year, respectively.

The $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile was almost vertical at station D, and exhibited only a small decrease from 320 to 168 Bq/kg at 40 cm depth (Fig. 2). A sediment core collected at the same location was radiomicrographed using a Scopix system (Migeon et al., 1999), which consists of an X-ray imaging system combined with image analysis software. The image of the station D exhibited unlaminate sediment, with no evidence of slumping structures, and a lot of burrows and galleries down to the bottom of the sediment section, which suggests strong biological activity far below the oxic layer. The presence of polychaetes and numerous active burrows observed during sampling, down to several decimetres depth at this station, supports also this hypothesis. The maximum sedimentation rate calculated from the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile is about 2 cm/year. This value is probably far from the real sedimentation rate, because the shape of the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile is obviously influenced by biological mixing of particles. Such a shape of $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile has been already observed by Aller et al. (1998) in hemipelagic sediments of the Panama Basin (~3900 m): despite an O₂ penetration of 7 mm, the $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ profile was almost vertical down to 20 cm. This profile was interpreted as high sediment rate with high bioturbation (Aller et al., 1998). It is likely that the accumulation rate at the station D is higher than that of the others, because this station is the shallowest, located near the continent, and the most enriched in C_{org}.

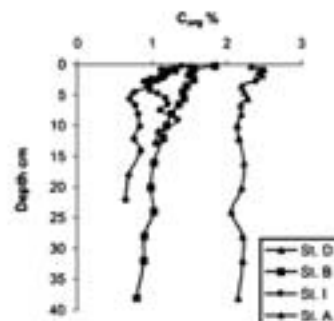


Fig. 3. Vertical profiles of pore water oxygen in $\mu\text{mol/l}$ for stations D, B, A, and I.

The surface sediment C_{org} concentration (Fig. 3) decreased from the shallowest station D (2.32%) to the deepest station I (1.39%). At stations I, A, and B, the C_{org} content decreased slowly down core. It remained approximately constant at station D. The C_{org} content of surficial sediments are positively related to the calculated maximum accumulation rates as suggested by Calvert (1987). Consequently, we can estimate that the C_{org} flux at the sediment/water interface decreases as D > B > A > I.

3.2. The distribution of the major species reacting during early diagenesis

3.2.1. Description of the concentration vs. depth profiles

The penetration depth of dissolved O₂ ranged between 5 mm at station D and 50 mm at station I (Fig. 4). The profiles of stations I and A showed a sharp O₂ gradient in the top 5 mm, and below, a smoother decrease until total anoxia. The concentrations of nitrate in the bottom waters of stations A and I were 15 and 20 $\mu\text{mol/l}$, respectively. Nitrate concentration was lowest at the shallowest station (Figs. 5–8). The top sample of the pore water profiles was enriched in NO₃⁻ relative to the bottom water, suggesting that the sediment was a source of nitrate for the water column in June 1999. Nitrate dropped to concentrations close to zero below the oxic layer. However, NO₃⁻ was sporadically present in the anaerobic part of the sediment. The NO₃⁻ profile of station I (Fig. 8) shows a maximum concentration in the oxic layer at 1 cm depth. Below which, the concentration

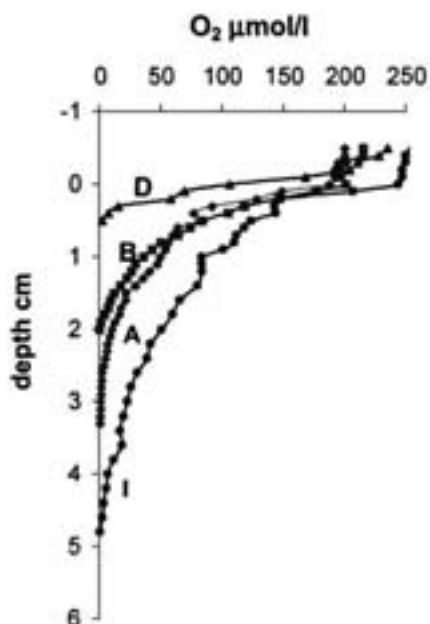


Fig. 4. Vertical profiles of C_{org} in weight % of the whole rock for stations D, B, A, and I.

decreased irregularly. Dissolved NH_4^+ concentrations were below the detection limit in the bottom water and remained low in the oxic part of the sediment (Figs. 5–8). They increased generally in a regular manner just below. The concentrations were highest at the bottom of the cores and at the station enriched in C_{org} .

Dissolved manganese, Mn (II), became detectable in samples where the oxygen concentration reached values close to zero (Figs. 5–8). Below this, the Mn (II) concentrations increased gently with depth at station I. At stations A, B, and D, the Mn (II) profiles showed a peak below the oxic layer (13, 25, and 43 $\mu\text{mol/l}$, respectively). Below the peak, the concentration decreased towards lower but constant values. Dissolved iron, Fe (II), appeared deeper than dissolved manganese, at a depth corresponding to the disappearance of NO_3^- (Figs. 5–8). The profiles of Fe (II) were more noisy than those of Mn (II). Sulfate concentration remained close to seawater concentration in the two deepest stations. The SO_4^{2-} profiles exhibited a slight decrease with depth at station D and to a lesser extent at station B (Figs. 5–8). Dissolved sulfide has not been analysed, but the concentrations

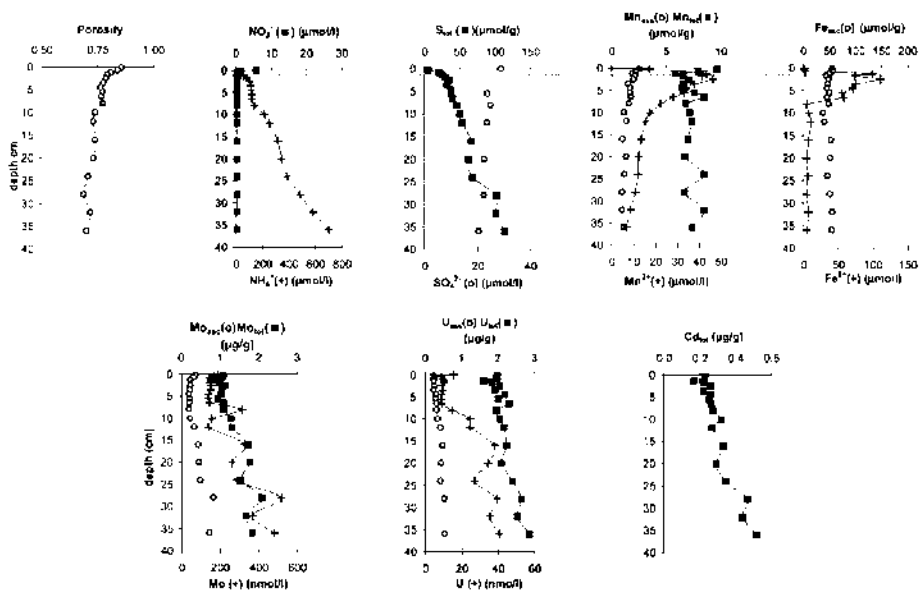
were probably quite low, for we noted no smell of sulfide during core processing.

The profiles of Mn_{asc} and Mn_{tot} are parallel. Total Mn in the anaerobic part of the cores was between 4 and 10 $\mu\text{mol/g}$ (Figs. 5–8). Solid Mn was higher in the oxic layer than in anoxic part of sediments (Figs. 5–8). The difference in particulate Mn corresponded to the Mn extracted by the ascorbate solution, indicating that it was present as Mn-oxides. The top of station D also showed high Mn-oxides concentrations, but the enriched layer extended even a few cm below the oxic front (Fig. 5). The shape of the Fe_{asc} profile, corresponding to poorly crystallized Fe (III) species, was similar to the profile of Mn_{asc} for stations I, A, and B (Figs. 6–8). Ascorbate-extractable Fe reached low constant values at the depth where dissolved Fe^{2+} first appeared in the pore water. The Fe_{asc} profile of station D was relatively linear in the whole core.

3.2.2. Early diagenetic processes

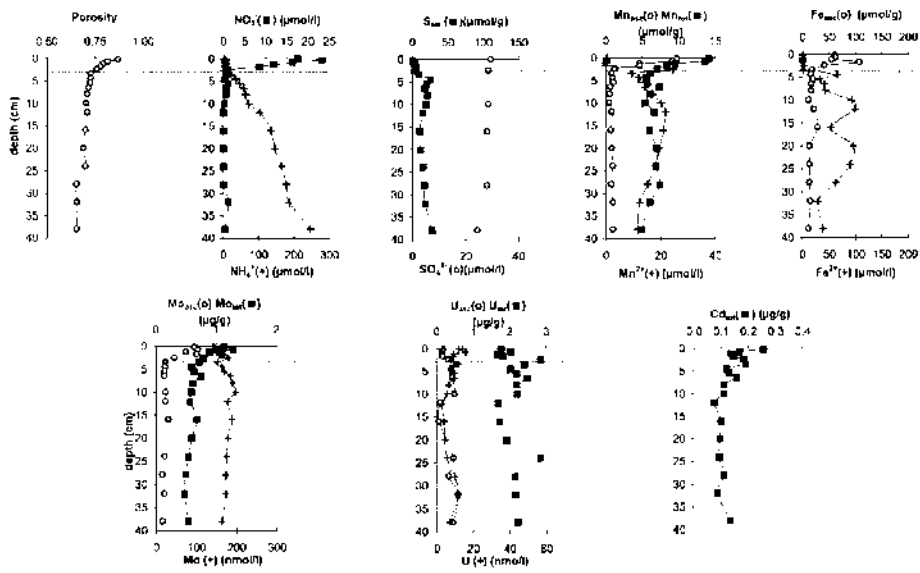
The distribution of major redox species showed the same pattern in the four studied cores. Oxygen concentration decreased rapidly below the sediment surface. Nitrate increased in the oxygen containing layer and then decreased below. The disappearance of oxygen and nitrate was accompanied by a decline of the Mn-oxide content and an increase in dissolved Mn, followed deeper down by an increase in dissolved Fe. Dissolved sulfate decreased with depth in the cores B and D. This distribution follows the well-established depth sequence of diagenetic reactions governed by the preferential use of the electron acceptor that yields the highest amount of free energy for the bacterially mediated oxidation of organic matter. Oxygen is reduced near the sediment/water interface, followed by the reduction of nitrate and manganese-oxide, then reactive iron-oxide (Fe_{asc}), and sulfate (Froelich et al., 1979; Postma and Jakobsen, 1996).

The O_2 consumption is attributed to oxic degradation of organic matter and the reoxidation of the reduced products from the anaerobic degradation of organic matter (Canfield et al., 1993). The observed thickness of the oxic layer depends directly on the C_{org} flux transport to the sediment surface. The peak of nitrate in the oxic layer is attributed to the succession of reactions that lead to the bacterial nitrification of organic N or ammonia diffusing from below. The consumption of nitrate below the oxic layer is due to



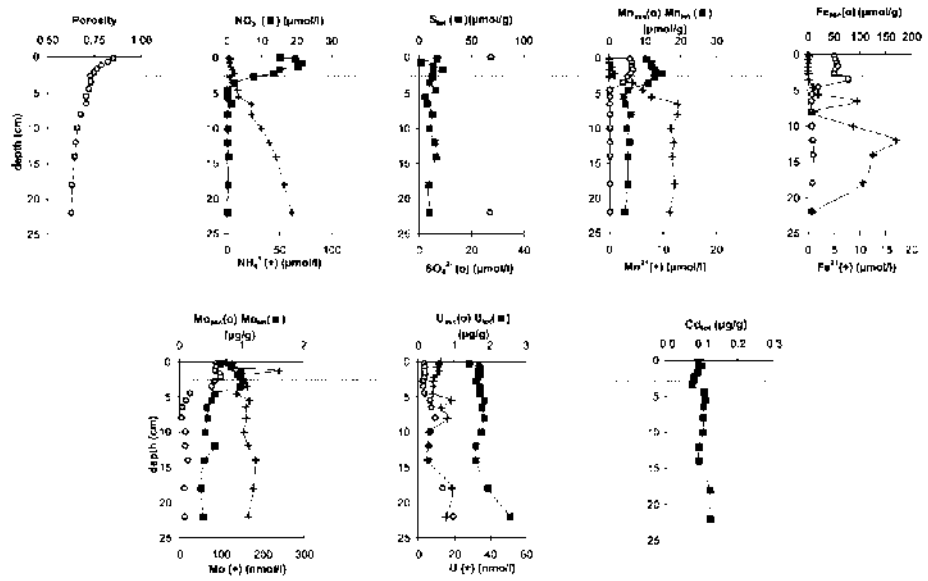
U. Chandra et al. / Marine Chemistry 171 (2015) 47–59

Fig. 5. Vertical distribution of redox species in pore waters and in the solid fraction as determined from total digestion and ascorbate leaching in the core of station D (15 m). The dashed line represents the depth of O_2 penetration.



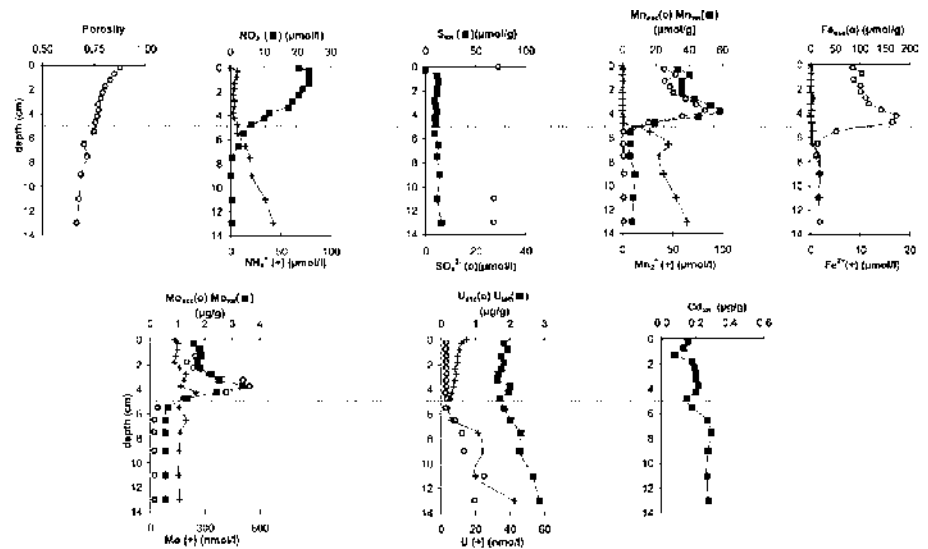
U. Chandra et al. / Marine Chemistry 161 (2014) 47–59

Fig. 6. Vertical distribution of redox species in pore waters and in the solid fraction as determined from total digestion and ascorbate leaching in the core of station B (55 m). The dashed line represents the depth of O_2 penetration.



G. Chaboussou et al. / Marine Chemistry 161 (2014) 41–59

Fig. 7. Vertical distribution of redox species in pore waters and in the solid fraction as determined from total digestion and ascorbate leaching in the core at station A (1000 m). The dashed line represents the depth of O_2 penetration.



G. Chaboussou et al. / Marine Chemistry 161 (2014) 41–59

Fig. 8. Vertical distribution of redox species in pore waters and in the solid fraction as determined from total digestion and ascorbate leaching in the core at station I (2000 m). The dashed line represents the depth of O_2 penetration.

51

bacterial denitrification. Ammonia is produced from anaerobic mineralization of organic N. The addition of dissolved Mn^{2+} and Fe^{2+} in anaerobic sediments is attributed to dissimilatory reduction of Mn- and Fe-oxides by bacteria. The peak of particulate Mn extracted by ascorbate can be attributed to detrital Mn-oxides and authigenic Mn-oxides precipitated from the oxidation of dissolved Mn^{2+} that diffuses from below (Sundby, 1977). In the sediment of stations I, A, and B, the concentration of Mn_{asc} decreases abruptly below the oxic front, reaching values close to zero, which indicates that the Mn-oxides are totally reduced. At station D, concentrations decrease more gradually, probably as the consequence of sediment mixing by bioturbation.

The concentration of Fe_{asc} is highest near the oxic layer and decreases below. Amorphous oxide phases may be used as terminal electron acceptors in bacterial oxidation of organic carbon or they may react with reduced sulfur to form FeS. The first hypothesis is supported by the occurrence of a peak of dissolved Fe (II) at the depth where Fe_{asc} decreases. However, Fe from FeS can be extracted with the ascorbate solution. This may explain the presence of Fe_{asc} in the anoxic part of the cores. This fraction can also consist of a less reactive fraction toward bacterial reduction of Fe-oxides (Postma and Jakobsen, 1996).

At each of the four stations, the lowest solid sulfur concentrations were measured in the sediment surface layer. Stations A and I contained less than 20 $\mu\text{mol/g}$ of S_{tot} and the values remained relatively constant with depth. Station B showed an enrichment of S_{tot} at 5 cm depth, which did not exceed 30 $\mu\text{mol/g}$. The concentrations in the core of station D increased with depth and reached values higher than 100 $\mu\text{mol/g}$ (Figs. 5–8). The presence of particulate sulfur in continental margin sediments can be mostly attributed to authigenic iron sulfide minerals that precipitate during the degradation of organic matter by sulfate reduction (Bernier, 1980; Jørgensen, 1982). The diluted presence of FeS in the deep sediments of stations I, A, and B was confirmed by the presence of small black dots at the surface of the deeper sediment slices. At station D, the presence of FeS was confirmed by the black or dark grey colour below 5 cm depth, and by the characteristic odour of H_2S that emanated when a solution of 1 N HCl was poured on sediment subsamples.

The explanations for the distribution of the major redox species confirm these proposed for cores collected 6 months earlier at comparable stations (Hyacinthe et al., 2001). Some additional reaction pathways have been considered to explain the profiles of Fe, Mn, and N species. These reactions deal with the Mn-oxide reduction by NH_4^+ , aerobic denitrification and oxidation of dissolved Fe (II) by NO_3^- or Mn-oxides (Hyacinthe et al., 2001).

3.3. Trace metals: Mo, U, and Cd

Uranium, cadmium, and molybdenum are sensitive to redox changes. These metals are known to be soluble in oxygenated conditions and to precipitate immediately where post-oxic conditions are encountered (Thomson et al., 2001). Under anoxic or suboxic conditions, Mo (VI) is reduced to Mo (IV) (e.g. Bertine, 1972; Malcolm, 1985; Calvert and Pedersen, 1993; Martinez, 1997), and U (VI) to U (IV) (Cochran et al., 1986; Klumhammer and Palmer, 1991; Calvert and Pedersen, 1993; Thomson et al., 2001). Molybdenum (IV) and U (IV) form poorly soluble precipitates. Cadmium does not change oxidation state, but in the presence of H_2S , it is usually removed from solution as insoluble CdS (Pedersen et al., 1989; Calvert and Pedersen, 1993). The redox layers in the studied sediments have been defined using major redox species and can be used to refine our understanding of the authigenesis of trace metals.

3.3.1. Molybdenum

The total content of particulate Mo (Mo_{tot}) in the surficial samples is 1 $\mu\text{g/g}$ at stations D and B, 0.65 $\mu\text{g/g}$ at station A, and 1.59 $\mu\text{g/g}$ at station I (Figs. 5–8), which is relatively similar to the detrital background values assessed to 1.1 $\mu\text{g/g}$ (Manheim and Landergren, 1978). For the three deepest cores, we observed a subsurface enrichment. The Mo_{asc} values reached 3.36 $\mu\text{g/g}$ at 3.75 cm at station I, and 1.03 $\mu\text{g/g}$ at 2.75 cm at station A. At station B, a maximum of 1.28 $\mu\text{g/g}$ was located in the first centimetre below the interface. Particulate Mo parallels the distribution of ascorbate extractable Mn. Molybdenum in the oxic layer appears therefore to be linked to Mn-oxides. Molybdate (MoO_4^{2-}), the soluble form of Mo in oxic seawater, is adsorbed by Mn-oxides and preferentially by MnO_2 (Shrimmield and Price, 1986; Calvert and

Pedersen, 1993). Shimmiel and Price (1986) and Martinez (1997) have shown that the Mo/Mn ratio in hemipelagic oxic sediments is close to 0.002, which may reflect co-precipitation or adsorption equilibrium of Mo on MnO_2 . We obtain the same ratio in the oxic sediments at stations B, A, and I. Therefore, the Mo enrichment at the surface is most probably linked to Mn-oxide enrichment. Below the Mn-redox boundary, Mo_{asc} values remained constant and were similar (0.4–0.5 $\mu\text{g/g}$) at the stations B, A, and I, which can be considered as the crustal level value in the three cores. Molybdenum extracted by ascorbate (Mo_{asc}) remained parallel with the Mn_{asc} profile and corresponded to the total Mo minus the estimated crustal values (0.4 $\mu\text{g/g}$) (Figs. 6–8).

The bottom water concentrations of Mo were between 112 and 144 nmol/l at stations I, A, and B, which was close to, but higher than the average sea water value estimated at 103 nmol/l (Martin and Whitfield, 1983). The concentrations of dissolved Mo increased within the first centimetres of the cores and remained approximately vertical below, with concentrations between 160 and 190 nmol/l. The Mo_{asc} content decreased and became close to zero below the oxic front. Molybdenum was probably released into pore water during the reduction of Mn-oxides (Malcolm, 1985). This agrees with the higher pore water Mo concentration in the anoxic part of the sediment (Figs. 5–8). If we consider that sedimentary authigenic Mo is defined as Mo enrichment over its detrital background value, there is no detectable authigenesis of Mo in the first decimetres of the anoxic part of the stations I, A, and B. There is thus no relationship between Mo accumulation in the oxic layer and Mo accumulation at depth. Consequently, the sedimentary record of Mo does not allow environmental differences to be distinguished among the three stations I, A, and B, even though the C_{org} flux varies by a factor of ~ 2.5 , and the O_2 penetration depth varies from 20 to 50 mm.

Station D exhibited no significant maximum of particulate total Mo at the sediment surface below which the Mo content increased gradually, reaching 1.83 $\mu\text{g/g}$ at 36 cm. The thin oxic layer of the station exhibited a weak maximum of Mo_{asc} at the surface, which corresponded to the peak of Mn_{asc} . Below 7 cm depth, the concentration of Mo_{asc} increased. This increase was parallel to the profile of S_{tot} in this core.

Anoxic molybdenum authigenesis occurs only at the station D where reduced S is present in high concentrations. The master variable regulating Mo precipitation thus could be the production of sulfides. A threshold value of 0.1 μM dissolved sulfide seems to be prerequisite for the formation of the onset of authigenic Mo–S co-precipitation (Zheng et al., 2000). This suggests that the rate of H_2S or FeS production is sufficiently high at station D to precipitate Mo as sulfide minerals, with or without Fe. Sulfide content was low or not detectable in the other cores, which may explain the lack of Mo authigenesis in the moxic part of sediments. Several studies have shown that Mo may form a separate insoluble sulfide phase, possibly MoS_3 or MoS_2 , when FeS is converted to pyrite (Shimmiel and Pedersen, 1990; Calvert and Pedersen, 1993). Molybdenum enrichment did not appear abruptly below the redox front. Molybdenum concentrations increased progressively with depth, probably due to the transport of Mo-bearing particles, such as Mn-oxides, deep in the sediment by bioturbation. Molybdenum can be released into pore water due to Mn-oxide reduction and directly be trapped with reduced sulfur forming Mo–Fe–S by co-precipitation or directly MoS_2 or MoS_3 . This process can smooth the Mo signal in the entire mixed layer, as observed.

At station D, dissolved Mo concentrations decreased slightly in the thin oxic layer, from 189 nmol/l, which was the bottom water value, to 146 nmol/l. Then, the concentration remained approximately constant down to 7 cm depth. Below, Mo concentrations were higher and more variable. The depth of 7 cm corresponded to several changes in sediment chemistry. Mo_{asc} increased below this depth. Ammonia also increased abruptly, whereas dissolved Fe^{2+} dropped to low concentrations. At this depth, Mn_{asc} also decreased (Fig. 5). All these observations can be combined together in the following scenario: Mn-oxides extracted with the ascorbate solution are present in the anoxic sediment down to 7 cm because of the sediment mixing by bioturbation, which is important at station D. Dissolved sulfide cannot reach high concentrations in this layer, because Mn-oxides are efficient oxidizing species for reduced sulfur (Aller and Rude, 1988). Therefore, within this upper part of the anoxic sediment, Mo cannot precipitate as Mo–S species and the distribution of particulate and soluble Mo must be controlled by Mn-oxides. Below 7 cm,

dissolved sulfide from sulfate reduction probably appears and triggers dissolved Fe concentrations to low values due to iron sulfide precipitation. Authigenic Mo probably co-precipitates with FeS at this depth. Therefore, at station D, the depth of authigenic Mo precipitation seems to be controlled by bioturbation.

The concentration of dissolved Mo increased in the deeper part of the sediment core of station D. Therefore, the gradual increase of solid Mo below 7 cm can be due to the availability of dissolved Mo for precipitation throughout the length of the core. The occurrence of irregularities and the high concentration of Mo in the pore water has been observed in several other studies (Shaw et al., 1990; Zheng et al., 2000) and remain a matter of debate. Zheng et al. (2000) suggested that several factors could contribute to this pore water Mo: (1) the relaxation of Mo from previous more reducing conditions, (2) the presence of micro-zones of Mo precipitation due to the sulfate reduction and oxidation of sulfide in these areas, or (3) sampling artefacts. In our study, it is possible that during the release of Mo by Mn-oxides advected by bioturbation below the oxic layer, some parts of the Mo remain as MoO_4^{2-} before precipitation with S. Nevertheless, we cannot exclude the hypothesis of oxidation and redissolution of reduced particulate Mo during the sampling of pore waters. We have calculated that a redissolution of 1:1000 of the particulate Mo can explain the concentration of dissolved Mo we measured.

3.3.2. Uranium

The concentrations of total U (U_{tot}) ranged between 1.5 and 2 $\mu\text{g/g}$ in the core tops (Figs. 5–8). These values are below the mean value of 2.7 $\mu\text{g/g}$ in hemipelagic sediments (Colley and Thomson, 1985; Thomson et al., 1990). We noted an increase of the concentrations to 2 or 3 $\mu\text{g/g}$ at the bottom of the four cores. The concentration at the bottom of the deepest core I was equal to that measured at the bottom of the shallowest core D (2.85 $\mu\text{g/g}$). The profiles of U extracted by the ascorbate solution (U_{asc}) showed lower concentrations and were less noisy than U_{tot} . At stations I, A, and B, the concentration of U_{asc} remained constant between 0.1 and 0.2 $\mu\text{g/g}$ in the top part of the cores. This layer was thicker than the oxic layer and corresponded to the area enriched in Fe_{asc} . U_{asc} concentrations increased to 0.4–0.5 $\mu\text{g/g}$ just below the Fe_{asc} -enriched area. Below, the U_{asc} content remained

relatively constant, except for some samples at the bottom of the cores, which reached 1 $\mu\text{g/g}$. The U_{asc} content of the sediment from station D was above 0.2 $\mu\text{g/g}$ at the top and increased gradually to 0.53 $\mu\text{g/g}$ at the bottom of the core.

The subsurface enrichment of U_{asc} in the four cores suggests authigenic U precipitation in the anoxic zone of the sediment. The carbonate complex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ is the soluble stable U (VI) species in oxic marine sediments (Langmuir, 1978). Under reducing conditions, U (VI) is reduced to much less soluble U (IV) or U (V), which may then precipitate as UO_2 , U_3O_7 , or U_2O_5 , or be adsorbed on the surface of existing minerals (Langmuir, 1978; Kniewald and Branica, 1988; Anderson et al., 1989). The redox potential at which the U (VI) to U (IV) transition occurs is close to that of the reduction of Fe (III) to Fe (II) at the pH and alkalinity of seawater. Langmuir (1978) suggested that HS created during sulfate reduction could be a reducing agent for U (VI). Dissimilatory bacterial reduction of U in the presence of Fe (III) and sulfate was also suggested (Lovley et al., 1991; Fredrickson et al., 2000). However, all cores (D, B, A, and I) showed U authigenesis although the content of authigenic S was low or undetectable at stations I, A, and B, whereas it was high at station D. We also noted that the U content at the bottom of the cores was similar, between 2.2 and 2.9 $\mu\text{g/g}$. Consequently, in these sediments, the concentration of authigenic U appeared to be independent of sulfide authigenesis.

The dissolved U content in the bottom water was close to 14 nmol/l, which is the global seawater value (Cochran et al., 1986; Klinkhammer and Palmer, 1991). In all cores, we noted a decrease of dissolved U from the bottom water to the depth where U_{asc} exceeded 0.2 $\mu\text{g/g}$. The minimal concentration of dissolved U measured at this depth is far from zero. At station I, where the oxic layer is the most extended, the dissolved U profile showed a very smooth decrease from 0 to 6 cm, which can be interpreted as a diffusion profile of U from the seawater to the depth where U is removed. The minimum concentration of dissolved U at 6 cm is 4.7 nmol/l, and not 0, which indicates that the removal of dissolved U is not total. We observed the same pattern in the sediment of the other stations, where the smooth gradient of dissolved U is restricted to a thinner layer. These profiles can be used to estimate

water source. The profiles of stations I, A, and B show that the flux of U is controlled by the thickness of the oxic layer. Uranium begins to be fixed in the presence of reducing environment, below the oxic/anoxic boundary. However, the definite depth of U precipitation is not equal to three times the depth of O₂ penetration as suggested by Crusius and Thomson (1999), but it corresponds to a broad layer of enrichment that occurs gradually below the Fe_{ox} reduction. Therefore, it is difficult to use authigenic U retroactively to estimate the depth of the oxic/anoxic boundary in sediments. Moreover, this phenomenon tends to create a vertical gap between the recorded signal and the sediment/water interface. Therefore, this effect can bias dating scales of paleoclimatic trace metals records. Station D shows that the relation between authigenic metal concentration and the depth of precipitation is even more complex when this depth is located within the layer mixed by bioturbation.

4. Conclusions

We have described the geochemical distribution of Mo, U, and Cd in modern sediments of the Bay of Biscay in relation to the distribution of major redox species (dissolved O₂, NO₃⁻, NH₄⁺, Mn, and Fe, and particulate S, C_{org}, Mn- and Fe-oxides). The sediments at the shallowest station are enriched in organic carbon and sulfide minerals and are highly bioturbated. The sediments at the three deeper stations are much less bioturbated and organic carbon levels are lower. In all sites, early diagenesis follows the depth sequence of redox reactions established by Froelich et al. (1979).

The vertical distribution of the trace metals is often related to the presence of major phases. Authigenic Mo and U were successfully extracted with an ascorbate solution. Molybdenum is associated with Mn-oxides in the oxic layer of cores. In the anoxic layer, Mo is precipitated as a detectable authigenic phase only when sulfide minerals are abundant, i.e. when sulfate reduction is important. Molybdenum and sulfur give the same information.

Particulate Cd is depleted just below the sediment/water interface due to oxic degradation of organic matter and subsequent release of Cd to the pore water. In the anoxic sediments, in the four studied cores, Cd

enrichment seems to be a good indicator of sulfide production.

No relationship was observed between U and S. Uranium begins to precipitate at the depth where reduction of reactive iron (III) occurs. The U concentration at this depth is lower than the minimum values calculated from estimated accumulation rates and a downward diffusive flux of dissolved U from the bottom seawater. However, authigenic U concentrations continue to increase in the anoxic part of the cores. The downward flux of dissolved U to form authigenic enrichment appears to be controlled by the redox conditions at the water/sediment interface (downward flux of O₂ from bottom water and both quality and quantity of exported organic matter) but U immobilization requires probably a multistep reduction with slow kinetics at one or more of the electron reactions.

Acknowledgements

This research was funded by the program PROOF of the Institut National des Sciences de l'Univers and by a Marie Curie fellowship of the European Community programme "Energy, Environment and Sustainable Development" under contract number EVK1-CT-2000-5003. We gratefully acknowledge the assistance of the crew of the "Côte de la Manche" and the participants of the Oxybent missions. We would like to express our gratitude to Philippe Martinez, Jean-Marie Jouanneau, Karine Dedieu, and Hervé Derriennic who have contributed in different ways to this work. We would also like to thank Bjørn Sundby for his helpful comments on the manuscript. Drs. P. Santschi, J. Bruno, and three anonymous reviewers are gratefully acknowledged for their useful comments and suggestions. This is the contribution No. 1426 of the UMR 5805 EPOC.

Associate editor: Dr. Peter Santschi.

References

- Allen, R.C., Rude, P.D., 1988. Complete oxidation of solid phase sulfide by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 751–765.
- Allen, R.C., Hall, P.O.J., Rude, P.D., Allen, J.Y., 1998. Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin. *Deep-Sea Res., Part 1* 45, 133–165.

2. Influence de la diagenèse précoce sur l'enregistrement des Terres Rares

2.1. Résumé des principaux résultats et perspectives

2.1.1. Contexte général de l'étude

Les propriétés des terres rares (T.R.) tels que le contenu des différentes roches, les courbes de normalisation et la composition isotopique ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) sont largement utilisées comme traceurs géochimiques en milieu marin (Piper, 1974; Broecker and Peng, 1982; Elderfield, 1988; Tachikawa et al., 1999). Ils permettent par exemple de déterminer l'histoire pétrogenétique de certaines roches (Shields and Stille, 2001), d'étudier les sources de matériels sédimentaires détritiques (Grousset et al., 1998), de retracer la trajectoire et l'intensité des circulations profondes (Chassery, 1997; Tachikawa et al., 1999), d'étudier les flux hydrothermaux (German et al., 1999), ou encore l'état d'oxydo-réduction passé des océans (Henderson, 1984)...Pour exploiter au mieux ces traceurs, il est essentiel de comprendre leur comportement non seulement durant leur transport dans la colonne d'eau mais aussi après leur dépôt, durant leur enfouissement dans la colonne sédimentaire. Jusqu'à présent, peu d'études se sont penchées sur le devenir diagénétique des T.R. car il est implicitement admis que leur mobilité est insignifiante pendant et après leur enfouissement (Elderfield, 1988; McLennan, 1989).

En milieu naturel, les T.R. se trouvent sous un état rédox trivalent (III). Deux lanthanides se différencient du groupe : le cérium (Ce) et l'euporium (Eu). Le cérium est connu pour être oxydé en Ce(IV) dans l'océan ouvert (De Baar et al., 1985; Moffet, 1990; Sholkovitz et al., 1994) et l'euporium peut être réduit en Eu(II) en milieu réduit et dans les eaux hydrothermales (Klinkhammer et al., 1994; MacRae et al., 1992; Sverjensky, 1984). La distribution de ces deux éléments, sensibles aux conditions rédox du milieu, pourrait alors être influencée par les processus diagénétiques dans les premiers décimètres de sédiment. Afin de nous en assurer, nous avons mesuré les T.R. par ICP-MS dans la fraction solide totale et dans l'extraction ascorbate.

2.1.2. Le comportement des Terres Rares

Les profils verticaux des T.R. extraits après une digestion totale (représentés dans toute l'étude par les profils de cérium, *Tableau VI-2*) sont similaires pour les quatorze éléments. Ils ne sont influencés ni par les conditions rédox, ni par la présence de phases majeures telles que les oxydes de manganèse ou de fer. Nous observons aucune anomalie en Ce ou Eu. En revanche, par rapport au North American Shale Composit (NASC, (Gromet et al., 1984)), les profils de normalisation montrent tous un léger fractionnement des T.R. et une petite anomalie en Gd, d'ailleurs identique à ce que montrait déjà Jouanneau et al. (Jouanneau et al., 1998) dans les sédiments superficiels du plateau continental du Golfe de Gascogne. Cette distribution est une signature des sources sédimentaires.

Excepté pour Eu, la fraction des T.R. extraite par ascorbate représente moins de 10% de la concentration totale (*Tableau VI-3*). Pour toutes les T.R., les profils montrent un léger enrichissement au sommet des carottes, exactement dans l'horizon enrichi en oxydes de fer et de manganèse. Nous considérons que cette fraction est authigène. Elle est donc alors mobilisée au cours de la diagenèse, mais en proportion trop faible pour influencer le signal sédimentaire.

Les teneurs d'Eu extraites par ascorbate représentent en revanche plus de 50% des teneurs totales. Ces profils étant parallèles aux autres profils de T.R., nous ne pensons pas que l'Eu ait un comportement spécifique dans ces sédiments. Nous attribuons plutôt cette différence à sa réactivité spécifique par rapport à la solution réductrice d'ascorbate. Alors que les autres T.R. conservent leur trivalence, Eu(III) est probablement réduit en Eu(II) durant l'attaque. Eu(II) étant plus soluble qu'Eu(III), il est plus facilement extrait de la phase solide. Ceci suggère que la majeure partie de Eu n'est pas particulièrement liée à la fraction réfractaire du sédiment, mais est plutôt adsorbée à la surface des particules. Les autres T.R. doivent aussi être présentes dans ces mêmes sites.

Les variations rédox induites par la minéralisation de la matière organique dans les sédiments modernes ne perturbent pas le signal sédimentaire des terres rares. Leur utilisation comme traceurs n'est pas affectée par la diagenèse précoce mais elle requiert une parfaite connaissance de leur comportement dans la colonne d'eau.

2.2. Note 4 : “Rare earth elements in the modern sediments of the southern part of Bay of Biscay (France)”

Gwénaëlle Chaillou, Pierre Anschutz, and Gérard Blanc

Note soumise à *Marine Chemistry* le 1^{er} Octobre 2003.

Tableau VI-2 : Teneur en terres rares après une digestion totale dans les sédiments des sites D (150 m), B (550), A (1000 m) et I (2800 m). Nous avons reporté les teneurs certifiées du North American Shale composit selon (Gromet et al., 1984). Toutes les teneurs sont données en µg/g.

	profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		µg/g													
NASC station D		30.00	65.00	6.70	27.00	5.30	1.30	4.00	0.65	3.80	0.80	2.10	0.30	2.00	0.35
	0.25	14.29	29.22	3.50	13.73	2.60	0.66	2.42	0.33	1.76	0.33	0.96	0.13	0.87	0.13
	0.75	19.36	40.00	4.66	18.00	3.52	0.81	3.39	0.46	2.30	0.44	1.22	0.17	1.13	0.18
	1.25	17.90	37.54	4.37	16.84	3.17	0.77	3.00	0.44	2.11	0.43	1.16	0.18	1.03	0.17
	1.75	15.45	32.27	3.87	14.75	2.99	0.71	2.83	0.40	1.92	0.39	1.03	0.14	0.99	0.14
	2.50	25.43	51.79	6.24	23.39	4.59	1.02	4.29	0.61	2.94	0.54	1.58	0.21	1.45	0.21
	3.50	23.85	48.51	5.86	21.91	4.30	0.96	4.02	0.57	2.75	0.50	1.47	0.20	1.36	0.20
	4.50	20.73	40.98	4.84	18.46	3.55	0.83	3.42	0.46	2.53	0.42	1.25	0.18	1.19	0.17
	5.50	21.77	44.67	5.24	20.44	4.09	0.97	3.85	0.58	2.67	0.57	1.51	0.25	1.31	0.24
	6.50	24.70	51.68	6.04	23.53	4.91	1.15	4.50	0.62	3.22	0.60	1.68	0.24	1.49	0.22
	8.00	18.97	40.03	4.91	18.75	3.78	0.92	3.53	0.49	2.57	0.48	1.37	0.19	1.22	0.17
	10.00	21.35	44.83	5.07	20.55	4.08	0.96	3.82	0.53	2.70	0.52	1.50	0.20	1.33	0.20
	12.00	22.59	44.81	5.16	20.71	4.24	0.93	3.92	0.55	2.75	0.51	1.51	0.21	1.31	0.20
	16.00	24.54	50.56	5.94	23.24	4.65	1.15	4.44	0.67	3.09	0.59	1.72	0.28	1.56	0.26
	20.00	20.74	41.70	5.19	19.75	4.10	0.96	3.77	0.54	2.68	0.50	1.45	0.22	1.42	0.19
	24.00	21.42	42.93	5.23	19.85	3.75	0.89	3.52	0.50	2.70	0.49	1.41	0.20	1.24	0.18
	28.00	17.30	34.78	4.19	16.10	3.09	0.73	3.28	0.40	2.02	0.37	1.12	0.16	1.02	0.15
32.00	26.12	53.70	6.33	24.19	4.75	1.17	4.66	0.64	3.25	0.61	1.78	0.23	1.53	0.22	
38.00	23.64	48.85	5.74	21.73	4.31	1.03	4.22	0.59	2.98	0.58	1.68	0.25	1.45	0.23	
station B	0.25	20.76	40.05	5.01	18.76	3.67	0.83	3.33	0.45	2.36	0.41	1.18	0.17	1.16	0.16
	0.75	27.27	53.75	6.41	24.42	4.84	1.10	4.28	0.60	2.94	0.53	1.59	0.22	1.47	0.22
	1.25	23.48	46.05	5.49	21.03	4.05	0.88	3.69	0.49	2.47	0.48	1.43	0.20	1.29	0.18
	1.75	22.71	44.79	5.39	20.05	3.92	0.91	3.69	0.49	2.36	0.46	1.32	0.18	1.25	0.18
	2.50	24.31	49.01	5.74	22.17	4.36	1.00	4.07	0.53	2.57	0.52	1.41	0.22	1.37	0.26
	3.50	23.95	46.44	5.59	23.65	4.33	1.00	4.17	0.57	2.67	0.51	1.47	0.21	1.43	0.21
	4.50	24.06	48.03	5.68	21.82	4.17	0.92	3.93	0.49	2.47	0.50	1.30	0.20	1.24	0.18
	5.50	23.70	46.57	5.59	21.16	4.14	0.97	3.91	0.52	2.54	0.52	1.47	0.20	1.35	0.19
	6.50	24.06	49.17	5.81	22.26	4.46	1.03	4.11	0.56	2.74	0.52	1.52	0.22	1.43	0.22
	8.00	23.44	46.92	5.76	21.97	4.16	0.95	3.78	0.53	2.56	0.56	1.38	0.25	1.49	0.23
	10.00	27.66	56.50	6.56	24.96	4.70	1.04	4.46	0.57	3.01	0.58	1.66	0.24	1.51	0.23
	12.00	23.62	46.42	5.56	21.57	4.22	0.89	3.68	0.49	2.52	0.48	1.41	0.19	1.29	0.19
	16.00	23.93	46.33	5.73	21.87	4.03	0.93	3.65	0.51	2.47	0.46	1.38	0.20	1.26	0.18
	20.00	27.44	54.91	6.41	24.56	4.54	0.99	4.22	0.54	2.73	0.50	1.53	0.20	1.45	0.20
	24.00	24.10	47.86	5.78	21.88	4.12	0.95	3.85	0.57	2.48	0.50	1.51	0.23	1.42	0.21
	28.00	24.97	48.98	5.84	22.00	4.29	0.97	3.86	0.52	2.73	0.51	1.48	0.22	1.38	0.21
	32.00	24.17	46.75	5.56	21.88	4.30	0.91	3.64	0.51	2.42	0.47	1.40	0.20	1.27	0.19
38.00	21.17	41.66	4.96	19.44	3.62	0.87	3.45	0.48	2.39	0.45	1.44	0.23	1.25	0.18	
Station A	0.25	17.77	34.45	4.25	16.09	3.10	0.68	2.80	0.35	1.86	0.37	1.05	0.15	0.95	0.13
	0.75	21.38	43.02	5.16	19.38	3.71	0.82	3.34	0.44	2.16	0.41	1.25	0.16	1.12	0.16
	1.25	14.18	27.94	3.37	12.83	2.44	0.54	2.08	0.29	1.54	0.27	0.84	0.11	0.88	0.09
	1.75	21.13	39.72	4.99	18.61	3.58	0.79	3.28	0.41	2.14	0.38	1.23	0.16	1.20	0.14
	2.25	10.06	19.88	2.36	9.40	1.78	0.42	1.60	0.26	1.14	0.27	0.67	0.13	0.64	0.12
	2.75	8.01	16.87	1.96	7.68	1.44	0.32	1.31	0.17	0.93	0.17	0.52	0.07	0.44	0.06
	3.50	23.29	44.68	5.68	21.39	3.96	0.88	3.71	0.48	2.45	0.50	1.36	0.19	1.31	0.21
	4.50	14.64	27.56	3.32	12.81	2.36	0.53	2.34	0.28	1.55	0.28	0.91	0.11	0.78	0.10
	5.50	20.62	39.97	4.95	19.47	3.62	0.78	3.42	0.45	2.42	0.46	1.33	0.17	1.25	0.16
	6.50	16.88	33.00	3.96	15.41	2.86	0.69	2.74	0.40	1.93	0.41	1.08	0.16	0.97	0.15
	8.00	15.69	28.61	3.55	13.38	2.57	0.55	2.38	0.28	1.50	0.29	0.88	0.12	0.76	0.10
	10.00	15.45	29.59	3.56	13.36	2.49	0.61	2.49	0.31	1.58	0.30	0.91	0.12	0.84	0.11
	12.00	14.39	28.52	3.62	13.47	2.56	0.55	2.39	0.36	1.60	0.29	0.91	0.12	0.87	0.09
14.00	11.51	21.59	2.67	10.24	2.04	0.42	1.77	0.23	1.21	0.22	0.65	0.09	0.61	0.07	
18.00	7.47	14.26	1.81	7.32	1.30	0.29	1.21	0.18	0.79	0.15	0.40	0.07	0.35	0.06	
22.00	7.03	12.80	1.74	6.53	1.19	0.25	1.06	0.13	0.64	0.12	0.38	0.05	0.33	0.04	
Station I	0.25	21.79	42.83	5.20	19.73	3.77	0.88	3.44	0.48	2.36	0.48	1.40	0.20	1.28	0.19
	0.75	25.64	50.65	6.08	23.59	4.41	1.07	4.11	0.58	2.83	0.53	1.57	0.21	1.44	0.22
	1.25	26.29	53.15	6.34	24.59	4.74	1.11	4.41	0.59	2.93	0.56	1.59	0.25	1.47	0.23
	1.75	22.46	44.37	5.37	20.50	3.96	0.92	3.63	0.49	2.46	0.47	1.40	0.20	1.26	0.19
	2.25	25.16	49.37	6.10	23.64	4.41	0.99	4.00	0.56	2.73	0.53	1.56	0.22	1.43	0.21
	2.75	22.55	45.61	5.49	21.31	4.09	0.94	3.73	0.50	2.60	0.48	1.39	0.20	1.26	0.18
	3.25	23.41	46.55	5.65	20.93	3.96	0.97	3.88	0.57	2.87	0.54	1.60	0.23	1.47	0.22
	3.75	21.65	44.23	5.21	19.55	3.58	0.87	3.53	0.49	2.52	0.50	1.50	0.21	1.37	0.21
	4.25	25.15	49.33	5.96	22.54	4.32	1.04	4.02	0.60	3.02	0.61	1.78	0.29	1.58	0.28
	4.75	27.73	54.67	6.63	25.19	4.93	1.15	4.36	0.61	3.04	0.57	1.69	0.23	1.50	0.23
	5.50	26.91	52.62	6.45	24.75	4.61	1.09	4.36	0.58	2.94	0.54	1.64	0.23	1.51	0.23
	6.50	25.63	51.02	6.18	23.63	4.48	1.07	4.22	0.58	2.86	0.59	1.59	0.22	1.57	0.21
	7.50	24.53	46.06	5.79	22.13	3.98	0.92	3.77	0.53	2.73	0.52	1.57	0.22	1.40	0.21
	9.00	16.48	32.86	3.80	14.32	2.78	0.67	2.62	0.40	1.97	0.40	1.15	0.19	1.06	0.17
	11.00	25.84	49.15	6.17	23.64	4.54	1.05	4.11	0.58	2.85	0.55	1.62	0.23	1.44	0.23
	13.00	21.69	42.19	5.04	19.33	3.65	0.86	3.42	0.50	2.56	0.49	1.50	0.20	1.40	0.21

Tableau VI-3 : Teneur en terres rares après une attaque ascorbate dans les sédiments des sites D (150 m), B (550), A (1000 m) et I (2800 m). Toutes les teneurs sont données en µg/g.

	profondeur cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd µg/g	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
station D															
	0.25	2.05	5.12	0.72	2.59	0.67	0.55	0.76	0.08	0.56	0.06	0.23	0.02	0.17	0.02
	0.75	2.98	7.51	1.00	3.39	0.81	0.71	0.92	0.09	0.61	0.07	0.25	0.02	0.18	0.02
	1.25	3.00	7.51	0.99	3.46	0.83	0.72	0.91	0.09	0.63	0.07	0.25	0.02	0.18	0.02
	1.75	2.96	7.39	0.99	3.50	0.84	0.69	0.88	0.08	0.59	0.07	0.23	0.02	0.18	0.02
	2.50	2.97	7.59	1.02	3.55	0.84	0.73	0.88	0.09	0.61	0.07	0.24	0.02	0.19	0.02
	3.50	2.81	7.19	0.97	3.47	0.80	0.67	0.82	0.08	0.57	0.07	0.22	0.02	0.17	0.02
	4.50	2.90	7.30	0.98	3.35	0.80	0.71	0.91	0.08	0.61	0.07	0.24	0.02	0.18	0.02
	5.50	3.00	7.64	1.00	3.43	0.84	0.72	0.96	0.09	0.62	0.07	0.26	0.02	0.18	0.02
	6.50	2.97	7.59	0.99	3.36	0.80	0.69	0.93	0.08	0.63	0.07	0.25	0.02	0.18	0.02
	8.00	3.10	8.03	1.06	3.53	0.84	0.76	0.98	0.09	0.65	0.08	0.27	0.02	0.19	0.02
	10.00	2.87	7.51	0.97	3.16	0.78	0.70	0.90	0.08	0.59	0.07	0.24	0.02	0.17	0.02
	12.00	3.03	7.59	1.04	3.60	0.87	0.75	0.95	0.09	0.64	0.07	0.26	0.02	0.19	0.02
	16.00	3.23	8.18	1.10	3.74	0.94	0.79	1.00	0.09	0.70	0.08	0.28	0.03	0.20	0.02
	20.00	3.08	7.66	1.04	3.56	0.88	0.75	0.94	0.09	0.64	0.07	0.26	0.02	0.19	0.02
	24.00	3.05	7.36	1.02	3.53	0.85	0.72	0.91	0.08	0.62	0.07	0.25	0.02	0.17	0.02
	28.00	3.57	8.68	1.20	4.07	0.95	0.84	1.01	0.10	0.69	0.08	0.28	0.03	0.20	0.02
	32.00	3.49	8.60	1.20	4.10	1.00	0.85	1.05	0.10	0.71	0.08	0.29	0.03	0.21	0.02
	38.00	3.85	9.57	1.31	4.51	1.10	0.93	1.11	0.11	0.77	0.09	0.32	0.03	0.21	0.02
station B															
	0.25	2.01	5.28	0.70	2.46	0.60	0.52	0.65	0.06	0.46	0.06	0.19	0.02	0.15	0.02
	0.75	1.85	4.94	0.63	2.23	0.53	0.52	0.59	0.06	0.43	0.05	0.19	0.02	0.14	0.01
	1.25	1.71	4.67	0.59	2.16	0.51	0.45	0.56	0.06	0.40	0.05	0.17	0.01	0.13	0.01
	1.75	1.75	4.61	0.59	2.14	0.52	0.44	0.56	0.06	0.40	0.05	0.18	0.02	0.14	0.01
	2.50	1.81	4.78	0.64	2.24	0.56	0.47	0.59	0.06	0.43	0.05	0.18	0.02	0.13	0.01
	3.50	1.69	4.52	0.60	2.03	0.51	0.45	0.57	0.05	0.41	0.05	0.18	0.01	0.13	0.01
	4.50	1.49	4.09	0.54	1.81	0.47	0.42	0.52	0.05	0.38	0.04	0.16	0.01	0.11	0.01
	5.50	1.50	4.12	0.55	1.84	0.49	0.42	0.53	0.05	0.39	0.04	0.16	0.01	0.11	0.01
	6.50	1.36	3.77	0.50	1.70	0.46	0.38	0.48	0.05	0.36	0.04	0.15	0.01	0.10	0.01
	8.00	1.43	3.77	0.52	1.83	0.45	0.38	0.50	0.05	0.35	0.04	0.15	0.01	0.11	0.01
	10.00	1.35	3.56	0.49	1.70	0.42	0.36	0.47	0.05	0.34	0.04	0.14	0.01	0.10	0.01
	12.00	1.34	3.45	0.48	1.67	0.39	0.36	0.46	0.04	0.32	0.04	0.14	0.01	0.10	0.01
	16.00	1.35	3.47	0.48	1.68	0.40	0.33	0.46	0.04	0.31	0.04	0.13	0.01	0.10	0.01
	20.00	1.37	3.49	0.49	1.74	0.39	0.36	0.50	0.05	0.33	0.04	0.13	0.01	0.11	0.01
	24.00	1.34	3.55	0.50	1.73	0.43	0.37	0.51	0.04	0.34	0.04	0.14	0.01	0.11	0.01
	28.00	1.11	2.91	0.41	1.43	0.36	0.31	0.40	0.04	0.29	0.03	0.12	0.01	0.09	0.01
	32.00	1.13	2.91	0.41	1.43	0.39	0.31	0.42	0.04	0.30	0.04	0.13	0.01	0.09	0.01
	38.00	1.03	2.57	0.36	1.30	0.33	0.28	0.38	0.04	0.27	0.03	0.12	0.01	0.09	0.01
Station A															
	0.25	2.23	5.29	0.71	2.41	0.57	0.52	0.66	0.06	0.50	0.06	0.22	0.02	0.17	0.02
	0.75	2.60	6.29	0.84	2.82	0.65	0.57	0.78	0.07	0.59	0.07	0.25	0.03	0.20	0.02
	1.25	2.32	5.56	0.76	2.57	0.64	0.56	0.73	0.07	0.52	0.07	0.25	0.02	0.18	0.02
	1.75	2.47	5.86	0.81	2.86	0.67	0.60	0.76	0.07	0.57	0.07	0.26	0.03	0.19	0.02
	2.25	2.26	5.35	0.75	2.64	0.63	0.53	0.73	0.07	0.53	0.06	0.24	0.02	0.18	0.02
	2.75	2.29	5.23	0.75	2.64	0.61	0.53	0.73	0.07	0.51	0.07	0.24	0.02	0.17	0.02
	3.50	2.14	4.88	0.72	2.45	0.58	0.51	0.68	0.06	0.48	0.06	0.22	0.02	0.17	0.02
	4.50	1.71	3.94	0.61	2.10	0.51	0.46	0.60	0.06	0.43	0.05	0.21	0.02	0.16	0.02
	5.50	1.58	3.73	0.58	2.11	0.51	0.46	0.58	0.06	0.43	0.06	0.20	0.02	0.15	0.02
	6.50	1.55	3.64	0.58	1.99	0.49	0.45	0.58	0.05	0.40	0.05	0.20	0.02	0.15	0.02
	8.00	1.38	3.27	0.52	1.84	0.43	0.42	0.53	0.05	0.38	0.05	0.18	0.02	0.13	0.02
	10.00	1.32	3.16	0.51	1.74	0.42	0.39	0.53	0.05	0.37	0.05	0.17	0.02	0.14	0.02
	12.00	1.36	3.17	0.51	1.88	0.46	0.42	0.53	0.05	0.40	0.05	0.19	0.02	0.15	0.02
	14.00	1.38	3.16	0.52	1.87	0.47	0.41	0.54	0.05	0.41	0.05	0.18	0.02	0.14	0.02
	18.00	1.18	2.64	0.45	1.69	0.42	0.37	0.47	0.05	0.37	0.05	0.17	0.02	0.13	0.02
	22.00	1.15	2.58	0.45	1.67	0.41	0.38	0.47	0.05	0.37	0.04	0.17	0.02	0.13	0.01
Station I															
	0.25	3.64	9.21	1.12	3.82	0.86	0.81	1.03	0.09	0.72	0.09	0.33	0.03	0.23	0.03
	0.75	3.32	8.41	1.05	3.64	0.81	0.76	0.96	0.09	0.66	0.08	0.31	0.03	0.24	0.03
	1.25	3.38	8.71	1.07	3.77	0.83	0.77	0.99	0.09	0.70	0.09	0.32	0.03	0.24	0.03
	1.75	3.37	8.79	1.07	3.81	0.84	0.79	0.99	0.09	0.67	0.09	0.31	0.03	0.24	0.03
	2.25	3.39	8.49	1.09	3.61	0.81	0.78	0.96	0.09	0.68	0.08	0.30	0.03	0.23	0.03
	2.75	3.53	8.67	1.11	3.76	0.83	0.81	0.95	0.09	0.70	0.09	0.31	0.03	0.24	0.03
	3.25	3.31	8.28	1.03	3.46	0.79	0.72	0.87	0.08	0.65	0.08	0.29	0.03	0.22	0.02
	3.75	3.51	8.67	1.08	3.58	0.82	0.75	0.92	0.09	0.69	0.08	0.31	0.03	0.23	0.03
	4.25	3.13	7.46	0.95	3.25	0.73	0.69	0.81	0.08	0.61	0.07	0.27	0.03	0.20	0.02
	4.75	3.12	7.28	0.99	3.23	0.74	0.71	0.84	0.08	0.62	0.08	0.29	0.03	0.22	0.02
	5.50	2.65	6.29	0.86	2.92	0.66	0.62	0.75	0.07	0.54	0.07	0.24	0.02	0.19	0.02
	6.50	2.35	5.64	0.80	2.74	0.65	0.59	0.72	0.07	0.50	0.06	0.24	0.02	0.18	0.02
	7.50	2.37	5.61	0.79	2.77	0.63	0.62	0.72	0.07	0.52	0.06	0.25	0.02	0.18	0.02
	9.00	2.33	5.87	0.82	2.75	0.66	0.59	0.74	0.07	0.50	0.06	0.24	0.02	0.18	0.02
	11.00	2.25	5.71	0.74	2.53	0.56	0.55	0.65	0.06	0.47	0.06	0.22	0.02	0.16	0.02
	13.00	2.12	5.53	0.72	2.47	0.56	0.54	0.65	0.06	0.47	0.06	0.22	0.02	0.16	0.02

Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France)

Gwénaëlle Chaillou, Pierre Anschutz, and Gérard Blanc

Abstract

We have measured total and reactive particulate rare-earth elements (REEs) in modern sediment in the Bay of Biscay, France, at sites ranging in depth from 150 to 2,800 m. Manganese- and Fe-oxides and oxyhydroxides, and solid REEs reactive to the early diagenetic processes were defined as the amount leachable by an ascorbate solution. The vertical profiles of total REEs were similar in the different cores and appeared to be not affected by the redox changes or the presence of possible carrier phases such as Mn-/Fe-oxyhydroxides or sulfides. There was neither Ce- nor Eu-anomaly in these modern sediments, and the particulate REEs behavior did not change with depth in the cores. The weak difference between LREE and HREE, and the Gd anomaly exhibited by the shale normalized REE patterns must be linked to the detrital sediment sources, originating from the Atlantic coastal zone. The distribution of ascorbate soluble REEs was related to redox conditions. However, we only observe weak relationship between the REE_{asc} profiles and those of Mn_{asc} and Fe_{asc} that are directly controlled by local early diagenesis. Authigenic oxides and oxyhydroxides did not act as efficient REEs traps for dissolved REEs released during the organic matter mineralization.

Keywords: Rare-earth elements; diagenesis; modern sediment; Bay of Biscay.

Introduction

Rare earth elements (REEs) properties, like crustal contents, distribution patterns, and isotopic composition have been widely employed as geochemical tracers in marine environment (Piper, 1974; Broecker and Peng, 1982; Elderfield, 1988; Tachikawa et al., 1999). The behavior of REEs is useful for determining petrogenetic histories of rock suites (Shields and Stille, 2001), monitoring of detrital sediment sources (Grousset et al., 1998), seawater circulation patterns (Tachikawa et al., 1999), hydrothermal fluxes (German et al., 1999), redox state of the oceans (Henderson, 1984). For these techniques to be effective, it is essential to fully understand the sources and sinks of REEs in the ocean and their mobility after their deposition in the marine sediment.

The rare earth elements consist of fourteen elements that traditionally divided in two subgroups based on atomic weight: the light rare earth elements (LREEs) from La to Sm and the heavy rare earth elements (HREEs) from Gd to Lu (Henderson, 1984). In most natural water, REEs are trivalent. However cerium can be oxidized into Ce (IV) at ambient oceanic conditions (De Baar et al., 1985; Moffet, 1990; Sholkovitz et al., 1994), and europium can be reduced into Eu (II) in reduced or hydrothermal waters (Sverjensky, 1984; MacRae et al., 1992; Klinkhammer et al., 1994).

The major sources of REE to the ocean are fluvial particles, locally atmospheric dust (Elderfield and Greaves, 1982), and hydrothermal vents (Fleet, 1984; Goldstein and Jacobsen, 1987; Olivarez and Owen, 1991). Previous studies have shown that dissolved REEs, coming from the river, were rapidly removed during mixing with seawater in estuaries and largely trapped or associated onto riverine Fe-organic colloids (Goldstein, 1987; Elderfield et al., 1990). REEs passing into the open ocean may be subsequently altered by post-depositional or diagenetic exchange (Elderfield and Pagett, 1986; German et al., 1991). The oceanic distribution of dissolved REEs, particularly LREEs and Ce, reflects scavenging onto suspended particles coated by a film of organic matter or hydrous Fe/Mn-oxides in the surface water (Sholkovitz, 1992), and their subsequent release at depth during the mineralization of biogenic particles. Shale-normalized, seawater REEs patterns (dissolved REEs) exhibit a progressive enrichment towards the HREEs due to the greater stability of aqueous HREE complexes and the tendency of LREE to be preferentially adsorbed onto suspended particles. A commonly observed negative Ce anomaly (Ce/Ce*) is due to the oxidation of Ce (III) to Ce (IV), and the adsorption/scavenging of Ce (IV) onto Fe/Mn-oxides particles (Sholkovitz et al., 1994). Europium is believed to be the only other REE that may change its valency in natural waters under extremely reducing conditions but MacRae et al. (1992) demonstrate, in the muddy sediments of the Amazon deep-sea fan, that diagenetic remobilization and enrichment of Eu is possible under conditions of reduction to Eu²⁺ at low potential and near neutral solution, producing porewaters relatively enriched in Eu²⁺. The scavenging of REEs from seawater to ferromanganese deposits is well known but the effects of varied diagenetic processes in modern sediments on the distribution of the REEs are yet poorly understood. During sediment burial, their mobility is usually assumed to be insignificant (McLennan, 1989).

The objective of this study is to examine the vertical distribution of particulate REEs and to explain the behavior of particulate REEs in modern sedimentary environment, which are diagenetically active. Sediment cores were collected by Oxybent program at four sites at the Aquitaine margin in the Bay of Biscay (France) with contrasting depth, organic matter content, sedimentation rate, and bioturbation intensity (Chaillou et al., 2002; in press). The redox conditions in the muddy sediments of the Bay of Biscay have been extensively studied (Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001; Chaillou et al., 2002, 2003). This sedimentary

environment is suitable for examining the impact of redox conditions on particulate REEs diagenesis. The oxidation/reduction state of sediment, and the presence of major diagenetic phases (Mn/Fe-oxyhydroxides; S-species) are important parameters governing transformation and distribution of trace metals, and their transformation could also disturb the REE-distribution in the modern sediments.

Samples and Methods

Study area

The Bay of Biscay is a semi-enclosed basin at the eastern site of the Northern Atlantic Ocean, bathed by rather homogenous oceanic waters belonging to the North Atlantic Drift. Several rivers of France and Spain feed the sedimentary basin (Loire, Charente, Gironde, Adour, Bidassoa, and Ebre). Several local studies (Castaing and Jouanneau, 1987; Jouanneau and Latouche, 1989; Thomas et al., 1994) showed that, at present, the Gironde and Loire Rivers are the main sources of fine sediments to the margin. In these studies, the authors estimate that 84% of continentally derived fine sediments come from the Gironde and Loire estuaries but that only 65% of this flux seems to be stored on the shelf.

Undisturbed sediment cores were collected, in June 1999, between 150 and 2,800 m depth in the south-eastern part of the Bay of Biscay on the slope of the Aquitaine margin (stations A, B, and D) and close to the canyon of Cap Ferret (station I; Fig. 1). The sediments of the stations located above 700 m (D and B) are in contact with North Atlantic Central Waters, whereas station A is under the influence of a branch of Mediterranean outflow waters (Ogawa and Tauzin, 1973; Vangrieshem, 1985; Hyacinthe et al., 2001). The temperature of both water masses ranges from 10.5 to 13°C. The bottom of core I is overlaid by North Atlantic Deep Waters, with a temperature of 4°C.

Sample collection and treatment

Details on the sampling have been described by Chaillou et al. (2002). Cores were collected with a multicorer, which allowed us to sample the sediment/water interface with minimum disturbance. Grain size was measured using a laser diffractometer (Malvern Mastersizer). Overlying water was collected immediately after core recovery for dissolved O₂ measurements, using the Winkler titration method (Strickland and Parsons, 1972). Vertical profiles of porewater O₂ concentrations were measured on board using a cathode-type mini-electrode (Revsbech, 1983; Helder and Backer, 1985; Revsbech and Jørgensen, 1986). The cores were kept at bottom water temperature using an insulating device. After the determination of O₂, the cores were sliced in horizontal layers for porewaters and solid fraction analysis. Subsamples were taken with 0.5 cm resolution from the surface to 4 cm, and with 1 cm resolution in the rest of the core. Porewater was extracted by centrifugation at 5000 rpm for 20 min under inert N₂-atmosphere. The supernatant was immediately filtered (0.2 µm, syringe filter SFCA NALGENE^R purged by N₂), acidified (HNO₃; s.p.) for dissolved Fe/Mn analysis, or frozen for nutrient analysis. After centrifugation, the remaining solid fractions were collected and frozen under inert atmosphere.

Sulphate was measured with a nephelometric method (AFNOR, 1997) with precision better than 2%. Total particulate element contents were determined in the laboratory on 30 mg of freeze-dried sample after digestion in a mixture of 2 ml HF, 250 µl HNO₃ 70%, and 750 µl HCl 30% according to the procedure described by Loring and Rantala (1992). All acids used were of suprapure quality. Particulate metals and REEs were also extracted with an ascorbate solution, which is known to extract the most reductive part of Fe (III) phases, all Mn (III, IV) oxides and oxyhydroxides, and associated trace metals (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001). For this procedure, about 1 g of wet sediment was leached during 24 h with 25 ml of the ascorbate solution. The supernatant was then diluted with 0.2 M HCl for Fe and Mn analysis and 1% HNO₃ for REE analysis. Iron and manganese were analyzed using flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300) and the concentrations of REE were determined using an ICP-MS (Elan 5000). The applied analytical methods were continuously quality checked by the parallel analysis of international certified reference materials (MESS-2, SL-1, and NIST 1646): accuracy is within 1.5% and precision is generally better than 3% for all analytes.

Cerium and Europium anomalies (Ce/Ce*, Eu/Eu*)

The extent to which Ce is fractionated from other REEs due to its oxidation, can be quantified by Ce-anomaly (Ce/Ce*):

$$\text{Ce/Ce}^* = 3(\text{Ce/Ce}_{\text{shale}}) / (2(\text{La/La}_{\text{shale}}) + (\text{Nd/Nd}_{\text{shale}}))$$

where M_{shale} is the average concentration of the element, represented by the North American Shale Composite (NASC, Gromet et al., 1984). A value of one means that Ce behaves like a trivalent REE when normalized to the crustal abundance (shale).

The Europium anomaly (Eu/Eu^*) is defined by the same kind of equation and is equal to :

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = (\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{shale}}) / ((\text{Sm}/\text{Sm}_{\text{shale}}) * (\text{Gd}/\text{Gd}_{\text{shale}}))^{1/2}$$

Results and Discussion

Lithologic features of the studied sediments

The studied sediments are fine-grained muds with a mean grain size of 9 to 11 μm . The granulometric study shows that the fine silt and clay fraction ($< 15 \mu\text{m}$) represents $\sim 70\%$ of sediments in the two deepest stations (A and I; Fig. 1), $\sim 60\%$ in the station B, but only $\sim 50\%$ in the shallowest station (D; Fig. 1). This grain size fractionation is linked to the distance of the sediment source. A previous study (Hyacinthe, 1999; unpublished data) of the clay fraction (fraction $< 2 \mu\text{m}$) of sediments, collected at the same location in January 1999, confirmed the results of Tauzin (1974) and Latouche et al. (1991), that show that illite fraction dominates with a concentration of between 50 and 70%. Kaolinite, chlorite, and smectite concentrations are to 10-20%. These relative concentrations were constant in a given core. Clays are the main REEs carrier phases.

The excess activity of ^{210}Pb decreased exponentially below the interface at the deep slope stations (I, A, and B; Fig. 2). The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities of surface sediments measured in cores from Oxybent-9 were close to those measured during previous Oxybent cruises, which suggests that the flux was constant. There was no detectable peak of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ -activity in the bottom sediments, and the X-ray images of the sediment cores collected at the same locations indicated the absence of slumping or turbiditic structures (data not shown). These data confirm the absence of sedimentary events and minimize the biological activity in the deepest cores (i.e. B, A, and I). In these sites, we can assumed steady state conditions. In that case, the depth distribution of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ permits the dating of the sediment over a recent time period. However, in the studied sediments, where a weak particle mixing by the macrofauna occurs, the profile of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ is subject to disturbance by burrowing organisms, and may only yield a maximum value for the accumulation rate (Silverberg et al., 1986; Thomson et al., 2000). The exponential decrease of activity of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ at the deep slope stations (I, A, and B) suggests that the maximum accumulation rate was constant over time (Fig. 2). The maximum sedimentation rates deduced from the slopes of the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profiles, and the radioactive decay constant, are 0.033, 0.068, and 0.15 cm/year for stations I, A, and B, respectively. The maximum accumulation rates deduced from these sedimentation rates, the porosity, and the density of particles for stations B, A, and I, are 79.5, 36, and 17 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{year}$, respectively.

The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile was almost vertical at station D, and exhibited only a small decrease from 320 to 168 Bq/kg at 40 cm depth (Fig. 2). The X-ray image of the station D exhibited unlaminated sediment, with no evidence of slumping structures, but a lot of burrows and galleries down to the bottom of the sediment section, which suggests strong biological activity far below the oxic layer. The presence of polychaetes and numerous active burrows observed during sampling, down to several decimetres depth at this station, supports also this hypothesis. Such a shape of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profile has been already observed by Aller et al. (1998) in hemipelagic sediments of the Panama Basin ($\sim 3900 \text{m}$), and has been interpreted as high sediment rate with high bioturbation. It is likely that the accumulation rate at the station D is higher than that of the other stations, because this station is the shallowest, located near the continent, and the most enriched in C_{org} (Chaillou et al., 2002). Despite this large biological activity, the superposition of the different isotopic activities of Pb (Fig. 2) analyzed in October 1997, January 1999 (Hyacinthe et al., 2001), and June 1999 suggest the establishment of steady state conditions.

The surface sediment C_{org} concentration (Chaillou et al., 2002) decreased from the shallowest station D (2.32%) to the deepest station I (1.39%). At stations I, A, and B, the C_{org} content decreased slowly down core. It remained approximately constant at station D. Consequently, Chaillou et al. (2002) estimated that the C_{org} flux at the sediment/water interface decreases as $\text{D} \gg \text{B} > \text{A} > \text{I}$.

Vertical changes in redox state

The oxic-anoxic boundary is an important horizon in early diagenesis as it reflects the position where redox sensitive species change their chemical behavior (Moore et al., 1988; Thomson et al., 1990; Mucci et al., 2000; Chaillou et al., 2002). At all four sites, bottom waters are well oxygenated, with dissolved oxygen concentrations ranging from 200 to 300 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (Chaillou et al., 2002; tab. 1). O_2 -penetration depths in the sediment range from 5 mm at the shallowest station D to 50 mm at the deepest station I (Fig. 3). Previous studies (Hyacinthe et al., 2001; Chaillou et al., 2002) have showed that the distribution of major redox species had the same pattern in the four studied cores. Oxygen concentration decreased rapidly below the sediment surface (Fig. 3). Nitrate increased in the oxygen containing layer and then decreased below. The disappearance of oxygen and nitrate was accompanied by a decline of the Mn-oxide content and an increase in dissolved Mn, followed deeper down by an increase in dissolved Fe (Fig. 4a and 4b). Dissolved sulfate decreased with depth in the cores B and D (Fig. 5). The distribution of dissolved redox species in the four sedimentary columns follows the typical scheme:

disappearance of oxidizing species (O_2 , NO_3^-) close to the surface, associated to the emergence of reduced components (NH_4^+ , Mn^{2+} , and Fe^{2+} ; c.f. Chaillou et al., 2002) and is consistent with the well-established depth sequence of redox reactions, based on the bacterially mediated oxidation of organic matter (Froelich et al., 1979; Postma and Jakobsen, 1996).

We focus on the distribution of particulate diagenetic components and particularly on the Fe- and Mn-oxides and oxyhydroxides, and S_{tot} , which could act as carrier phases (De Baar et al., 1985; Byrne and Kim, 1990; German et al., 1991; Sholkovitz et al., 1994; Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999; Kuss et al., 2001; De Carlo et al., 2002). The distribution of particulate Fe and Mn are similar in the four cores (Fig. 4a and 4b). The peak of particulate Mn extracted by ascorbate can be attributed to authigenic Mn-oxyhydroxides precipitated from the oxidation of dissolved Mn^{2+} that diffuses from below (Fig. 4a; Sundby, 1977). In the sediment of stations I, A, and B, the concentration of Mn_{asc} decreases abruptly below the oxic front, reaching values close to zero, which indicates that the Mn-oxides are totally reduced. At station D, concentrations decrease more gradually, probably as the consequence of sediment mixing by bioturbation.

The concentration of Fe_{asc} is highest near the oxic layer and decreases below. Amorphous oxide phases may be used as terminal electron acceptors in bacterial oxidation of organic carbon or they may react with reduced sulfur to form FeS. The first hypothesis is supported by the occurrence of a peak of dissolved Fe (II) at the depth where Fe_{asc} decreases (Fig. 4b). However, Fe from FeS can be extracted with the ascorbate solution. This may explain the presence of Fe_{asc} in the anoxic part of the cores D and B.

At each of the four stations the lowest solid sulfur concentrations were measured in the sediment surface layer. Stations A and I contained less than $20 \mu\text{mol/g}$ of S_{tot} and the values remained relatively constant with depth (Fig. 5). Station B showed an enrichment of S_{tot} at 5 cm depth, which did not exceed $30 \mu\text{mol/g}$. The concentrations in the core of station D increased with depth and reached values higher than $100 \mu\text{mol/g}$ (Fig. 5). The presence of particulate S in continental margin sediments is often attributed to authigenic iron-sulfide minerals, formed during organic carbon mineralization by sulfate reduction (Berner, 1970; Jørgensen, 1982). The decrease of porewater SO_4^{2-} in the core D confirms the establishment of more reduced conditions at the shallowest site. Then the sulfate reduction is more important at station D than at the deepest stations, but the Cd-data acquired at the same sediments cores (Chaillou et al., 2002) reveal that the sulfide production occurred directly below the oxic layer at the each station.

Rare Earth Elements concentrations and distribution

Total particulate REEs content

The vertical distributions of all total particulate REEs at a single site were very similar and therefore only the Ce_{tot} distribution is presented in Figure 6. The total particulate REEs-content was between $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$ ($\pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$) for Lu and $42 \mu\text{g g}^{-1}$ ($\pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$) for Ce (Tab. 2). The vertically total content of each element shows few changes with depth, excepted in the uppermost part of the site A (Fig. 6 and 7). We observe no significant difference of REEs behavior between the sites. There are no special trend linked to the redox conditions and consequently, the sedimentary record of total REEs does not allow environmental differences to be distinguished among the stations I, A, B, and D even though they are contrasted in term of C_{org} -flux and O_2 penetration depth.

Following the common practice of representation, with REEs composition normalized to the NASC (Gromet et al., 1984), we show in the figure 8 shale normalized REEs patterns for selected samples in the top of the sediment cores (0-0.5 cm), and in the bottom of the cores (37-39, 21-23, and 12-14 cm for the sites D and B, A, and I, respectively). This normalized compositions suggest a very small relative enrichment of LREEs (from La to Sm) probably due to the preferential absorption (or scavenging) of these elements compared to their heavy neighbors (Gd to Lu; e.g. Elderfield, 1988). The preferential adsorption with decreasing atomic number has been attributed to the decreasing stability of solvated trivalent cations (Byrne and Kim, 1990). In the studied sediments, however, the difference of adsorption between heavy and light elements is not really evident (Fig. 8). The vertical distributions of Er/Nd (Fig. 9), an index of HREEs enrichment (Elderfield and Sholkovitch, 1987) shows also no vertical change or differences between cores. The observed values between and within cores (0.07) are close to the Er/Nd NASC ratio (0.08). This indicates that redox changes in these modern sediments have no effect on the total particulate REE. Additionally, neither Ce nor Eu-anomalies are formed ($Ce/Ce^* \sim 1$, $Eu/Eu^* \sim 1$) confirming the homogeneous behavior of the lanthanides. However, a weak positive anomaly of Gd is observed (Fig. 8) and appeared to be characteristic of these muddy sediments (Jouanneau et al., 1998). The most obvious explanation for this REE trend is that it is linked to the sediment sources.

Reactive REEs content

Although the complex behavior of the REEs is yet poorly understood (Byrne and Biqiong, 1995), it is currently assumed that the adsorption on clay minerals, and particularly on the illite fraction (Aagaard, 1974), is the principal factor controlling the sedimentary geochemistry of REEs. In the studied area, dominated by clays

and principally by illite fraction, the fine particles might act as the major REE's carrier phase. However numerous studies in various aquatic environments (open ocean, anoxic brines, OMZ, estuaries...) pointed out that Mn- and/or Fe-oxyhydroxides and sulfide play a significant role in the removal and fractionation of REE (III) from seawater (De Baar et al., 1985; Byrne and Kim, 1990; German et al., 1991; Sholkovitz et al., 1994; Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999; Kuss et al., 2001; De Carlo et al., 2002). The ascorbate extraction gives us the possibility to determine whether adsorption to the most reducible part of Fe- and/or Mn-oxides and oxyhydroxides is significant in these sediments.

The vertical distributions of all the REEs extracted by ascorbate were similar down to the cores and are represented by the profiles of Ce (Ce_{asc} , Tab. 3; Fig. 6). For all REEs, the ascorbate profiles exhibited a significant enrichment below the water/sediment interface, exactly in the horizon enriched by Mn- and Fe-oxides and oxyhydroxides (Fig. 4 and 6). Below this horizon, the REE_{asc} content decreased and reached constant values, excepted at the station D, where the ascorbate profiles showed an increase of equal magnitude for all REEs. The vertical distribution of $(Er/Nd)_{asc}$ ratio remained almost constant with depth (Fig. 9), indicating a similar behavior of the different reactive REE with depth, but the ratio values, which were superior to the Er/Nd of the whole rock REE content, suggest a preferential adsorption (or scavenging) of the authigenic light REE as described in numerous works (Elderfield and Greaves, 1982; Elderfield and Pagett, 1986; German and Elderfield, 1989; Byrne and Kim, 1990; German et al., 1990, 1991).

The REE_{asc} fraction, excepted Eu_{asc} , represents between 15 and 20% of the REE_{tot} concentration at the top of each core, but less than 10% at the bottom of the core. Since this extractable fraction is small, it does not disturb to a great extent the total sedimentary REE signal. This surficial enrichment of REE_{asc} coincides with layer enriched in reactive Fe- and Mn-oxides and oxyhydroxides. However, REE_{asc} -profiles do not exhibit well-defined peaks in the oxic layer of the cores, as do Mn_{asc} - and Fe_{asc} -profiles (Fig. 4 and 6). At the station I for example, the concentration of Fe_{asc} in the oxic layer is more than five times greater than below, and the concentration of Mn_{asc} reaches $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ at the base of the oxic layer, and is close to zero in the anoxic sediment (Fig. 4). In the same core, the Ce_{asc} concentration is about $9 \mu\text{g g}^{-1}$ in the oxic layer, and $6 \mu\text{g g}^{-1}$ in the bottom part of the core. It appears that $6 \mu\text{g g}^{-1}$ of the Ce_{asc} , are extracted all along the whole core, to which only 3 additional $\mu\text{g g}^{-1}$ occur in the surficial sediments, which behave like metal-oxyhydroxides. The $6 \mu\text{g g}^{-1}$ corresponds to a fraction of REEs, that is easily removable with the ascorbate solution. This fraction represents about 10% of the whole rock REE concentrations.

Manganese and iron, extractable by ascorbate, are enriched in the oxic layer, because reactive Fe- and Mn-oxides and oxyhydroxides are reduced below the oxic/anoxic boundary. The greatest part of Fe_{asc} and Mn_{asc} present at this depth comes from authigenic precipitates due to the diagenetic redox cycle of Fe and Mn. Trace elements which are associated with these oxides have vertical profiles with the same shape, as for example Mo (Chaillou et al, 2002), As (Chaillou et al., 2003), or phosphate (Anschutz et al., 1998). These species are adsorbed on particulate oxides and are scavenged from porewater onto authigenic oxides. Fe-oxides are known to scavenge REEs efficiently in the water column (De Baar et al., 1985; Byrne and Kim, 1990; German et al., 1991; De Carlo and McMurtry, 1992) but the REE_{asc} profiles obtained in these modern sediments do not show any maximum concentration in horizon enriched in metal-oxides. The absence of significant REE_{asc} peak indicates either that authigenic Mn- or Fe-oxides and oxyhydroxides are not scavenger for dissolved REEs, or that REEs are not converted to a dissolved form when Fe_{asc} and Mn_{asc} are reduced. The last hypothesis could better explain our profiles. The small part of REEs which disappears in the profiles of REE_{asc} at the oxic/anoxic boundary is probably translated to another particulate phase, which is not soluble in the ascorbate solution. Elderfield and Sholkovitz (1987) have detected an enrichment of porewater dissolved REE in reducing nearshore sediments. They showed also that the distribution coefficient between particles and porewaters was extremely large ($\sim 10^6$). Therefore, the total particulate REEs are insensitive to the diagenetic mobility of the very small dissolved fraction. The fraction of REE that disappears from the ascorbate extractable fraction at the redox boundary of our sediment cores are probably transferred from oxides to a more refractory carrier phase in the anoxic sediment. The transfer of REE from particulate phases to solution at redox boundaries has been also observed in stratified water columns, as in the Lake Vanda (De Carlo and Green, 2002). In this kind of environments, however, REE can remain in the water column as dissolved forms because the particle/water ratio is very low. Our conclusion suggests also that the small enrichment of REE_{asc} of the oxic layer is not of diagenetic origin, but of detrital source. This fraction of REE is associated with redox-reactive particles that accumulates by hemipelagic sedimentation. At the station D, where sulfate reduction occurs intensively below 10 cm depth (Fig. 5), the vertical distribution of REE_{asc} and Fe_{asc} at the bottom of the core are similar (Fig. 4b and 6). At this depth, a large fraction of Fe_{asc} comes from Fe-monosulfides: REE_{asc} could be scavenge by metal sulfides. The co-precipitation and/or the adsorption of REEs with metal sulfides and particularly with Fe-monosulfides has been already proposed to explain the REEs distribution in the anoxic brines of the Bannock basin (Schijf et al., 1995).

The vertical profiles of Eu_{asc} (Fig. 7) have a similar shape than the other REEs. They are weakly enriched in the oxic layer relative to a background concentration measured down the cores. However, the background

concentration of europium extracted with ascorbate contributed to more than 50% of the total Eu (Fig. 7) rather than <20% for the other REEs. The difference comes probably from the special reactivity of Eu relative to the reductive ascorbate solution. While other REEs keep their constant (+III) valency during the ascorbate leaching and are released by the dissolution/reduction of the carrier phases (e.g. Mn/Fe-oxyhydroxides), Eu(III), that is in contact with the ascorbate, could be reduced as Eu(II) and then be dissolved in the leaching solution. Eu(II) is more soluble than Eu(III) and must be easily desorbed from the carrier phase during the ascorbate leaching. This suggests that the part of Eu(III), which is leached, is not strongly bound within refractory mineral lattices, but it is rather adsorbed on particle surfaces. The other REE(III) must occur at the same sites than Eu(III), but they are not desorbed by the ascorbate solution, because they are not reduced.

Conclusions

The geochemical behavior of total REEs appears undisturbed by the changes of the redox conditions or the presence of possible carrier phases such as authigenic Mn- and Fe-oxides or sulfides in the modern sediment of the Bay of Biscay. There was no Ce and Eu-anomaly in these surficial sediments, and the Er/Nd ratio remained constant and close to the shale ratio, indicating that the REEs behavior did not change with depth in all the cores. The weak difference between LREE and HREE, and the Gd anomaly exhibited by the shale normalized REE patterns indicate that REE distributions reflect the detrital sediment sources, originating from the Atlantic coastal zone.

The fraction of REEs extracted by an ascorbate solution is related to the redox conditions. However, we observe no direct relationship between the REE_{asc} profiles and the profiles of authigenic metal oxides. The major reducible phase of Fe and Mn oxides and oxyhydroxides do not act as efficient REEs traps. We observed a small enrichment of REE_{asc} in the oxic horizon of the sediment, which is probably of detrital origin. It corresponds to REEs co-precipitated, or scavenged onto detrital Fe or Mn-oxyhydroxides that settled on the sediment. When oxides are reduced at depth, the absorbed REEs are certainly transferred to another unidentified particle phase. The behavior of Eu during ascorbate leaching indicates that the most of the REE-content is adsorbed on particles that do not react at the oxic/anoxic boundary. Therefore, the particulate pattern of REE does not change within the first decimeters of the studied cores. The mobility of the total particulate REEs appears to be insignificant in the modern sediments of the Bay of Biscay. The use of particulate REEs as geochemical tracers is not disturbed by early diagenesis, but requires a good understanding of REE behavior in the water column and detrital sources.

Acknowledgements. This research was funded by the program PROOF of the Institut National des Sciences de l'Univers. We gratefully acknowledge the assistance of the crew of the "Côte de la Manche" and the participants of the Oxybent missions. We would like to express our gratitude to Gilbert Lavaux who has contributed in different ways to this work and to Dr. M. Zabel and one anonymous reviewer for their useful pre-review.

REFERENCES

- Aagaard, P., 1974. Rare earth elements adsorption on clay minerals. Bulletin Groupe Français des Argiles, t. XXVI, 193-199.
- Aller, R.C., Rude, P.D., 1988. Complete oxidation of solid phase sulfide by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 751-765.
- AFNOR 1997. Dictionnaire de l'Environnement, recueil des Normes françaises 1997, 2ème édition. AFNOR édition, Paris.
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 43, 53-64.
- Berner, R. A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268, 1-23.
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. Tracers in the Sea. Columbia University, Palisades.
- Byrne, R.H., Kim, K.H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2645-2656.
- Byrne, R.H., Biqiong, L., 1995. Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(22), 4575-4589.
- Castaing, P., Jouanneau, J.M., 1987. Les apports sédimentaires actuels d'origine continentale aux océans. *Bull. IGBA* 41, 53-60.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J., Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.* 80, 41-59.
- Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G., 2003. The behavior of Arsenic in muddy sediments of Bay of Biscay (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(16), 2993-3003.
- De Baar, H.J.W., Bacon, M.P., Brewer, P.G., Bruland, K.W., 1985. Rare-earth elements in the Pacific and in the Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1953-1959.
- De Carlo, E.H., McMurtry, G.M., 1992. Rare Earth Element geochemistry of seamount ferromanganese deposits from the Hawaii Archipelago. *Chem. Geol.* 95, 235-250.
- De Carlo, E.H., Green, W.J., 2002. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo dry valleys Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1323-1333.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behavior of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochem.* 14, 1063-1072.
- Elderfield, H., Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nat.* 296, 214-219.
- Elderfield, H., Pagett, R., 1986. Rare earth elements in lchthyoliths: variations with redox conditions and depositional environments. *Sci. Tot. Env.* 49, 175-197.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare Earth Elements in the porewater of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 280-288.
- Elderfield, H., 1988. The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. London A* 325, 105-126.
- Fleet, A.J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: P. Henderson (Editor), *Rare Earth Elements Geochemistry*. Elsevier., Amsterdam., pp. 343-373.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075-1090.
- German, C.R., Elderfield, H., 1989. Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2561-2571.
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mitra, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean. *Nat.* 345, 516-518.
- German, C.R., Holliday, B.P., Elderfield, H., 1991. Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3553-3558.
- German, C.R., Hergt, J., Palmer, M.R. and Edmond, J.M., 1999. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chem. Geol.* 155(1-2), 65-75.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1987. The Nd and Sr isotopic systematic of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol.* 66, 245-272.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The North American Shale Composite: Compilation major and trace elements characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2469-2482.
- Grousset, F.E. Parra, M., Bory, A., Martinez, P., Bertrand, P., Shimmiled, G., Ellam, R.M., 1998. Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic compositions of the subtropical Atlantic sediments: last glacial maximum vs. today. *Quat. Sci. Rev.* 17, 395-409.
- Helder, W., Bakker, J.F., 1985. Shipboard comparison of micro- and mini electrodes for measuring oxygen distribution in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 30, 1106-1109.

Henderson, P., 1984. Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam.

Hyacinthe, C., 1999. Les mécanismes de la diagenèse précoce dans les sédiments du Golfe de Gascogne., DEA - Environnements et Paléoenvironnements Océaniques, University Bordeaux I, France.

Hyacinthe, C., Anschutz, P., Jouanneau, J.-M., Jorissen, F.J., 2001. Early diagenesis processes in the muddy sediment of the Bay of Biscay. *Mar. Geol.* 177, 111-128.

Jørgensen, B. B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea-bed. The role of the sulfate reduction. *Nat.* 296, 643-645.

Jouanneau, J.M., Latouche, C., 1989. Continental fluxes to the Bay of Biscay. *Ocean Mgmt.* 12, 477-485.

Jouanneau, J.M., Weber, O., Grousset, F.E., Thomas, B., 1998. Pb, Zn, Cs, Sc and Rare Earth Elements as Tracers of the Loire and Gironde Particles on the Biscay Shelf (SW France). *Oceanol. Acta* 21(2), 233-241.

Klinkhammer, G., German, C.R., Elderfield, H., Greaves, M.J., Mitra, A., 1994. Rare earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Mar. Chem.* 45, 179-186.

Kostka, J.E., Luther III, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1701-1710.

Kuss, J., Garbe-Schönberg, C.D., Kremling, K., 2001. Rare earth elements in suspended particulate material of North Atlantic surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(2), 187-199.

Latouche, C., Jouanneau, J.M., Lapaquellerie, Y., Maïllet, N., Weber, O., 1991. Répartition des minéraux argileux sur le plateau continental Sud-Gascogne. *Oceanol. Acta* 11, 155-161.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the Geochemical analysis of marine sediment and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* 32, 235-283.

McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rock: influence of provenance and sedimentary processes, in: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy* 21, B.R. Lipin and G.A. McKay (editors), Mineral. Soc. Am., Washington, pp. 169-200.

MacRae, N.D., Nesbitt, H.W., Kronberg, B.I., 1992. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 585-591.

Moffet, J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nat.* 345, 421-423.

Moore, J.N., Ficklin, W.F., Johns, C., 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Env. Sci. Tech.* 22, 432-437.

Mucci, A., Richard, L.-F., Lucotte, M., Guignard, C., 2000. The Differential Geochemical Behavior of Arsenic and Phosphorus in the Water Column and the Sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aqua Geochem.* 6, 293-324.

Ogawa, N., Tauzin, P., 1973. Contribution à l'étude hydrologique et géochimique du Gouf de Cap-Breton. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* 14, 19-46.

Olivarez, A.M., Owen, R.M., 1991. The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. *Chem. Geol.* 92, 317-328.

Ohta, A., Kawabe, I., 2000. Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)-carbonate complexation constants. *Geochem. J.* 35, 213-213.

Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.* 14, 285-315.

Postma, D., Jakobsen, R., 1996. Redox zonation: Equilibrium contains on the Fe(III)/SO4-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(17), 3169-3175.

Revsbech, N.P., 1983. In-situ measurements of oxygen profiles of sediments by use of oxygen microelectrodes. In: G. Forstner (Editor), *Polarographic oxygen sensors*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 265-273.

Revsbech, N.P., Jørgensen, B.B., 1986. Microelectrodes: their use in microbial ecology. *Advances in Microbial Ecology*. Plenum Press, New York, pp. 293-352.

Schijf, J., De Baar, H.J.W., Millero, F.J., 1995. Vertical distributions and speciation of dissolved rare earth elements in the anoxic brines of Bannock Basin, eastern Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(16), 3285-3299.

Shields, G., Stille, P., 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.* 175(1-2), 29-48.

Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77-84.

Sholkovitz, E., Landing, W.M., Lewis, B.L., 1994. Ocean particle chemistry: the fractionation of the rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1567-1580.

Silverberg, N., Nguyen, H.V., Delibrias, G., Koide, M., Sundby, B., Yokoyama, Y., Chesselet, R., 1986. Radionuclide profiles, sedimentation rates, and bioturbation in modern sediments of Laurentian Trough, Gulf of St. Lawrence. *Oceanol. Acta* 9, 285-290.

Stokey L.L., 1970. A new spectrometric reagent for Iron. *Analytical Chemistry* 42, 779-781.

Strickland, J.D.H., Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Resour. Board Can.* 167, 1-31.

Sundby, B., 1977. Manganese-rich particulate matter in coastal marine environment. *Nat.* 270, 417-419.

Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 70-78.

Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 170, 433-446.

Tauzin, P., 1974. Etude des relations entre les caractéristiques physico-chimiques et chimiques des milieux de dépôts et la distribution de quelques éléments métalliques dans les sédiments de divers environnements du Golfe de Gascogne., University Bordeaux I, Bordeaux, 120 pp.

Thomas, B., Besson, T., Quélet, C., Donard, O.F.X., Grousset, F.E., Monaco, A., Heussner, S., 1994. Biogeochemistry of Rare Earth Elements in suspended particulate matter from the water column of the Bay of Biscay., European Geophysical Society Meeting. *Ann. Geophys.*, pp. C246.

Thomson, J., Wallace, H.E., Colley, S., Toole, J., 1990. Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage - a diagenetic phenomenon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 98, 222-232.

Thomson, J., Brown, L., Nixon, S., Cook, G.T., MacKenzie, A.B., 2000. Bioturbation and Holocene sediment accumulation fluxes in the north-east Atlantic Ocean (Benthic Boundary Layer experiment sites). *Mar. Geol.* 169, 21-39.

Vangriesthem, A., 1985. Hydrologie et circulation profonde. In: L. Laubier and C. Monniot (Editors), *Peuplement profond du Golfe de Gascogne: Campagne BIOGAS*. IFREMER, pp. 43-70.

Table 1: Some properties of the studied stations (Oxybent 9).

	Station I	Station A	Station B	Station D									
Geographic position	44°49'00N 2°33'00W	44°10'00N 2°22'00W	43°50'00N 2°03'00W	43°42'00N 1°34'00W									
Depth (m)	2800	1000	550	150									
Temperature (°C)	4	12	12	12.5									
O ₂ bottom water (µmol/l)	253	200	215	235									
%Corg interface	1.39	1.51	1.83	2.32									
%Cinorg interface	2.75	3.37	2.12 </tr <tr> <td>Maximum Sediment</td> <td>17</td> <td>36</td> <td>80</td> <td>1.59</td> </tr> <tr> <td>Accumulation rate (mg cm⁻² yr⁻¹)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr>	Maximum Sediment	17	36	80	1.59	Accumulation rate (mg cm ⁻² yr ⁻¹)				
Maximum Sediment	17	36	80	1.59									
Accumulation rate (mg cm ⁻² yr ⁻¹)													

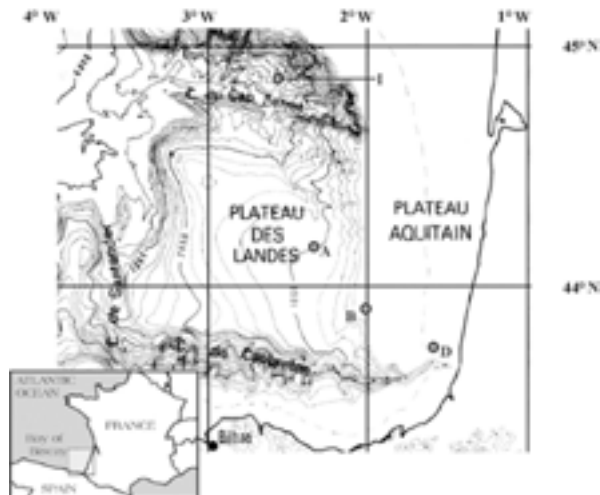


Figure 1 : Map of the south part of the Bay of Biscay showing the locations of Oxybent 9 cruise stations.

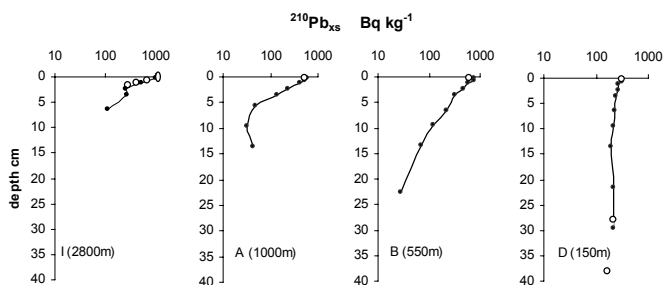


Figure 2: Vertical profiles of $\log^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in Bq/Kg. The $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ profiles of stations A, B, and D (black dots \bullet) were obtained from cores collected during the mission Oxybent 1 (october 1997). The black dots (o) represent the $\log^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ of surface sediments collected during Oxybent 9 (june 1999).

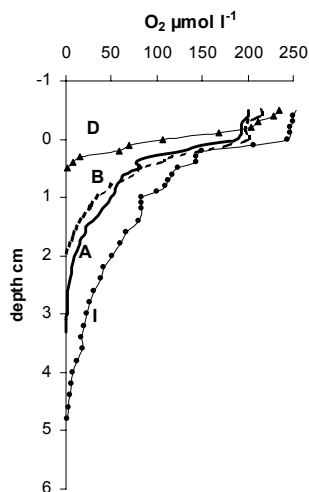


Figure 3: Porewater profiles of oxygen in $\mu\text{mol l}^{-1}$ vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m).

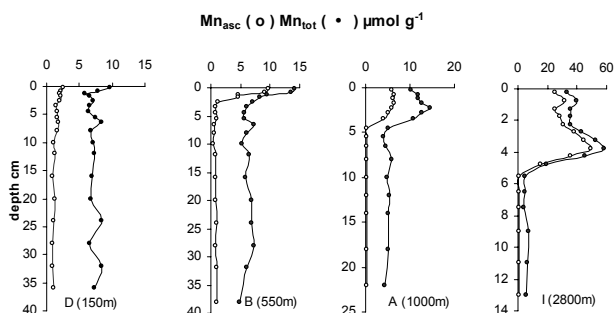


Figure 4: (a) Reactive and total solid phase profiles of Mn vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m). Mn extracted by ascorbate is symbolized by open dots and total Mn-fraction by black dots

(b) Profiles of most reducible part of Fe(III)-oxides vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m).

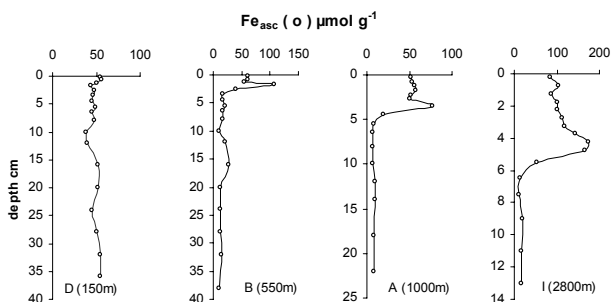
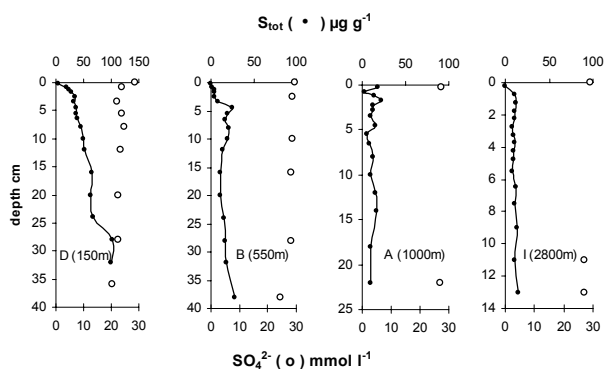


Figure 5: Distribution of porewater sulfate (o) in mmol l^{-1} and total solid sulfur (\bullet) in $\mu\text{mol g}^{-1}$ vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m).



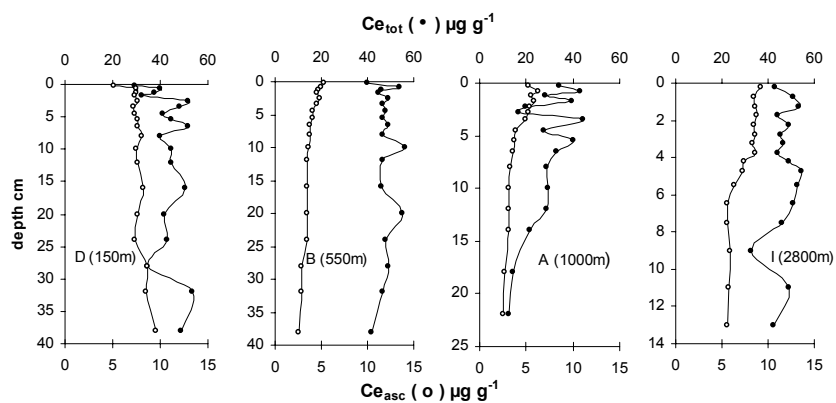


Figure 6 : Reducible and total solid phase profiles of Ce vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m). Ce extracted by ascorbate is symbolized by open dots and total Ce-fraction by black dots.

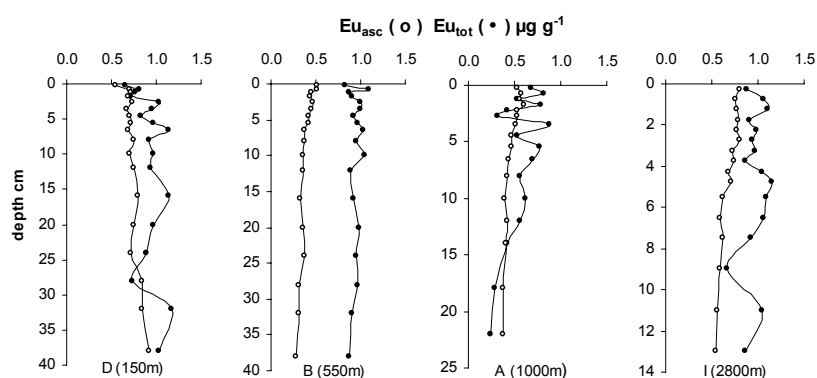


Figure 7 : Reducible and total solid phase profiles of Eu vs. depth at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m). Eu extracted by ascorbate is symbolized by open dots and total Eu-fraction by black dots.

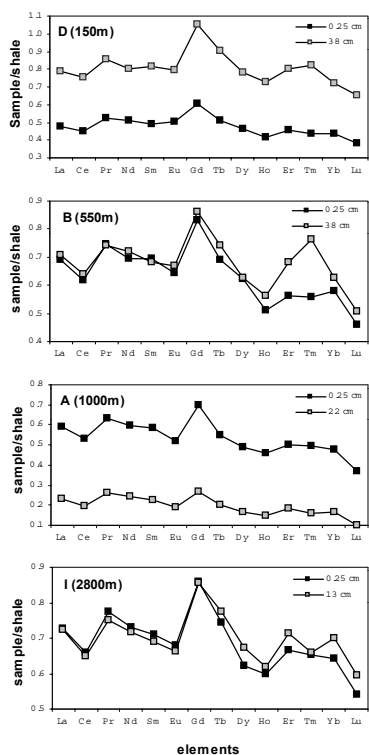


Figure 8 : Distribution patterns of REE normalized to NASC for selected samples in the top of sediment cores (0.25 cm) and in the bottom of cores (38, 22, and 13 cm for the sites D and B, A, and I, respectively).

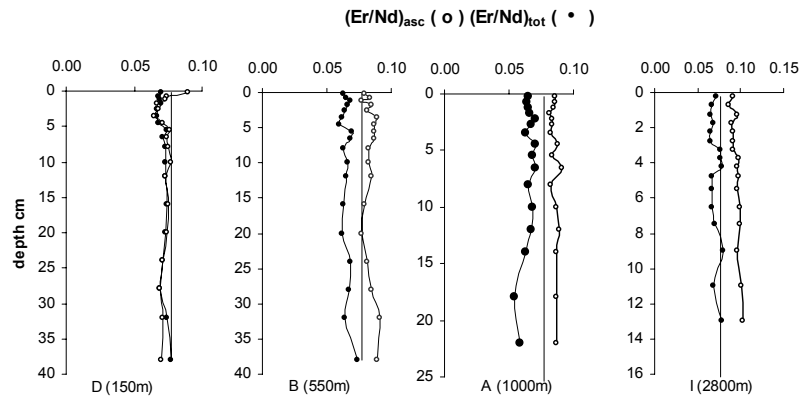


Figure 9 : Vertical profiles of reactive and total Er/Nd ratio at stations D (150m), B (550m), A (1000m) and I (2800m). Er/Nd ratio extracted by ascorbate is symbolized by open dots and total Er/Nd ratio by black dots. The full line represents the shale ratio (0.08).

3. Comportement diagénétique de l'arsenic

3.1. Résumé des principaux résultats et perspectives

3.1.1. Contexte général de l'étude

L'arsenic (As) n'est pas utilisé en paléo-océanographie. Ses propriétés toxiques et son impact sur l'environnement nous ont néanmoins poussé à étudier son comportement diagénétique. Comme beaucoup d'élément en trace, As est essentiel à de nombreux organismes marins vivants mais peut vite devenir toxique (Cutter and Cutter, 1995). Le cycle géochimique de As est relativement complexe en milieu marin ceci en raison de l'existence de deux états rédox (e.g. As(III) et As(V)) et de multiples formes organiques (arsenobetaine, arsenocholine, arseno-méthyle...) qui ont toutes leurs propres réactivités biochimiques et géochimiques (Geiszinger et al., 2002). Le principal puits d'As dans les sédiments marins est l'adsorption sur les particules (Pierce and Moore, 1982). La spéciation de As est fortement influencée par les conditions d'oxydo-réduction (Belzile, 1988; Belzile and Tessier, 1989; Mucci, 1996; Mucci et al., 2000; Pierce and Moore, 1982; Smedley and Kinniburgh, 2002; Sullivan and Aller, 1996). Dans les eaux oxygénées, l'arsenate (As(V)) est l'espèce dominante. Dans les milieux anoxiques ou avec un faible Eh, As se retrouve sous forme d'arsenite (As(III)), plus mobile et donc plus toxique qu'As(V). Cette spéciation influence en conséquence la mobilité et surtout sur la toxicité de cet élément ; l'arsenate, par exemple, est moins soluble que l'arsenite et s'adsorbe aisément à la surface des particules (De Vitre et al., 1988; Pierce and Moore, 1982), mais dans des conditions plus réductrices l'arsenite, lui, peut précipiter avec les sulfures présents qui agissent alors comme un piège.

Notre objectif est d'une part de comprendre le comportement de l'arsenic inorganique au cours de la diagenèse précoce, et de l'autre de différencier les sources d'As dans le Golfe de Gascogne, en particulier la part de l'authigenèse et celle dérivant de la pollution. L'arsenic est dosé dans la fraction solide après une attaque triacide totale et aussi après deux extractions sélectives -ascorbate et HCl 1N- afin de quantifier la part associée aux oxydes de Fe et de Mn. Nous avons également mesuré les concentrations dans les eaux interstitielles. Les analyses ont été effectuées par absorption atomique après génération d'hydrures et pré-réduction d'As(V) en As(III). Nous avons ensuite pu adapter cette technique à l'analyse spécifique de As(III) de la fraction dissoute en annulant l'étape de pré-réduction.

3.1.2. Le cycle diagénétique de l'arsenic

Dans le Golfe de Gascogne, la distribution d'As est fortement liée au cycle diagénétique de Fe et donc aux conditions d'oxydo-réduction du milieu (*Figure VI-2*). Les sédiments de surface contiennent en moyenne $20 \mu\text{g g}^{-1}$ d'As, dont plus de la moitié est d'origine détritique et par conséquent insensible aux changements rédox du milieu. Ces changements, induits par le flux de matière organique exportée aux sédiments, modifient les concentrations d'As de la fraction dissoute et entraînent des variations de gradients de concentration, de flux et donc d'enrichissements particulière.

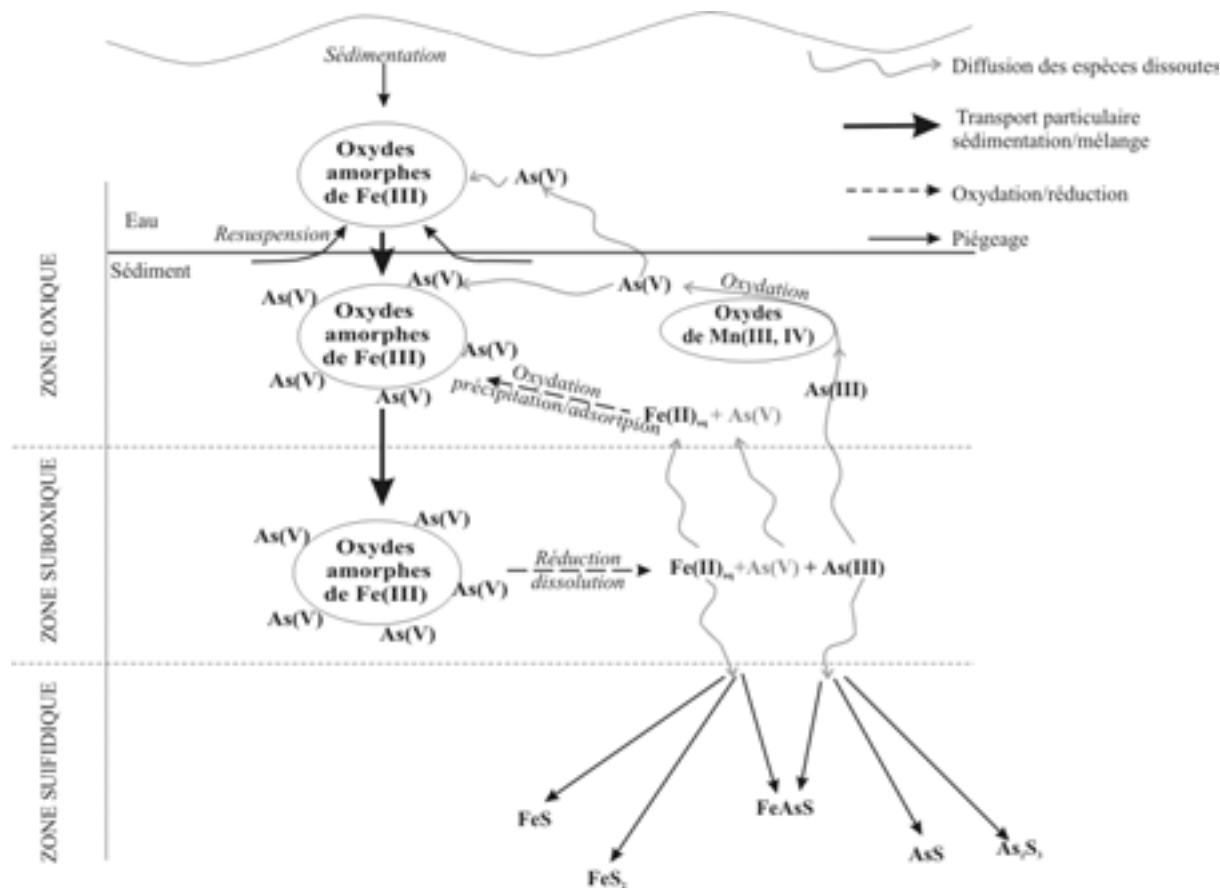


Figure VI-2 : Schématisation du cycle diagénétique de l'arsenic dans les sédiments de la marge Aquitaine (modifié d'après Mucci et al. (2000)) L'épaisseur des différentes zones redox ne reflète pas les conditions de note étude.

Le cycle de As étant intimement lié à celui de Fe, nous avons extrait sa partie réactive par HCl. Le premier décimètre de sédiment sous l'interface apparaît comme une zone clé (Figure VI-2). L'arsenic piégé sur les oxydes de Fe(III) amorphes est remobilisé dans la phase dissoute lors de la réduction/dissolution de la phase porteuse. Une partie diffuse vers le haut de la colonne sous forme de deux flux diffusifs que nous attribuons à la présence d'As(III) et d'As(V). Au niveau du front redox de Fe, As(III) est totalement recyclé. Selon nos sites, ce recyclage contribue pour 60 à 80% de l'enrichissement en As réactif (As_{HCl}). En revanche, As(V) diffuse jusqu'à l'interface et rejoint les eaux de fond où il semble immédiatement piégé sur les oxydes de Fe(III) qui sédimentent ou sont remis en suspension. Ceci représenterait 40 à 50% des apports en As particulaire aux différentes interfaces. Dans chacun des sites, une fraction diffuse également vers le fond où As est piégé sous forme de sulfures ($FeAsS$, AsS ou As_2S_3).

Les analyses de spéciation de As dissous nous ont révélé la présence d'As(V) dans la partie anoxique du sédiment. Nous ne pouvons pas exclure la présence d'artéfacts lié à l'échantillonnage, mais nous émettons trois hypothèses pouvant expliquer ces mesures :

1. Un relargage d'As de phases porteuses, de type colloïdales (carbonate amorphes, sulfures...), lors de l'étape de pré-réduction ; relargage qui reste inaccessible à la génération d'hydrures.
2. La présence de microenvironnements enrichis en oxydes.
3. Une remobilisation d'As(V) adsorbé sur des oxydes de fer mieux cristallisés, tels que la goethite, ou sur de la matière organique plus réfractaire.

La distribution de l'arsenic dans les sédiments du Golfe de Gascogne est clairement contrôlée par les processus de diagenèse précoce. Les variations de concentration d'As ne doivent en aucun cas être interprétées comme l'enregistrement sédimentaire de l'arsenic apporté au sédiment : il faut donc rester prudent lorsque l'on veut interpréter les profils ou les teneurs en As particulière en terme d'enregistrement temporel d'une pollution.

3.2. Note 5 : “The behaviour of Arsenic in muddy sediments of Bay of Biscay (France)”

Chaillou Gwénaëlle, Jörg Schäfer, Pierre Anschutz, Gilbert Lavaux and Gérard Blanc.

Note soumise à *Geochimica et Cosmochimica Acta* le 7 Octobre 2002, acceptée le 17 Mars 2003.



Pergamon

Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 16, pp. 2993–3003, 2003
 Copyright © 2003 Elsevier Ltd
 Printed in the USA. All rights reserved
 0016-7037/03 \$30.00 + .00

doi:10.1016/S0016-7037(03)00204-7

The behaviour of arsenic in muddy sediments of The Bay of Biscay (France)

GWÉNAËLLE CHAILLOU,* JÖRG SCHÄFER, PIERRE ANSCHUTZ, GILBERT LAYAUX, and GÉRARD BLANC

Université Bordeaux I, D.G.O. UMR CNRS 5805, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cédex, France

(Received July 10, 2002; revised 14 March 2003; accepted in revised form March 14, 2003)

Abstract—We have studied particulate and dissolved arsenic species in sediment and porewaters at sites in the Bay of Biscay, France, ranging in depths from 150 to 2,800 m. At all stations, major redox species (oxygen, nitrate, ammonia, total and reactive iron and manganese, sulphate and sulphur) reflect early diagenetic depth sequences of redox reactions comparable to other marine environments. Vertical distributions of dissolved and particulate As species and major redox species are related to changes in redox conditions and their major carrier phases, such as Fe and Mn-oxides. Arsenic diagenesis appears strongly dependent on Fe cycling. A subsurface maximum of dissolved As and surface enrichment of particulate As correspond to diagenetic depth sequences of Fe (III) phases. Except for the shallowest and most bioturbated site, flux calculations show three different vertical diffusive As fluxes: two upwards and one downwards. Phase changes of recycled As result in local accumulations of reactive As at different redox fronts. Mass-balance calculations indicate that the upward As flux toward the oxidized layer can explain the enrichment of HCl extractable particulate As in this layer. A portion of the upward diffusing As can escape the sediment and may be fixed onto settling Fe-oxides by adsorption or co-precipitation and contribute to reactive particulate As input (i.e., As is recycled across the water-sediment interface). Copyright © 2003 Elsevier Ltd

1. INTRODUCTION

Like many trace elements, arsenic (As) is essential to many marine organisms, yet can be toxic in high concentrations (Cutter and Cutter, 1995). The marine cycle of As is coupled to biologic processes, i.e., As is taken up and incorporated by living organisms where As can inhibit biologic functions (Plana and Healy, 1978). The geochemical cycle of As in the marine environment is complex due to the existence of its two redox states [e.g., As (III, V)] and multiple organic compounds, such as arsenobetaine and other arsenosugars, arsenocholine, or methylated arsenicals, each of them having its own biochemical and geochemical reactivity (Geiszinger et al., 2002). An important process is the adsorption of As onto sedimentary particles (Pierce and Moore, 1982; Michel et al., 1997). Arsenic speciation is strongly influenced by redox conditions (Pierce and Moore, 1982; Belzile, 1988; Belzile and Tessier, 1989; Muoi, 1996; Sullivan and Aller, 1996; Smedley and Kinniburgh, 2002). The principal As species in oxidized water is arsenate, As (V). The arsenite, As (III), species occurs in oxygen-depleted or anoxic low Eh environments (Langmuir et al., 1999). The speciation of As plays an important role controlling mobility and toxicity. For example, arsenate species are usually more strongly adsorbed than arsenite (Pierce and Moore, 1982; de Vitre et al., 1991). Under more reducing conditions, dissolved As can precipitate as insoluble sulphides.

This study is a part of the Oxybent program, which focuses on the mechanisms of benthic biogeochemistry and their role in the preservation of sedimentary signals. We collected sediment cores at four sites at the Aquitaine margin in the Bay of Biscay with contrasting depth, organic matter content, sedimentation rate, and bioturbation intensity (Chaillou et al., 2002). The Bay of Biscay is a large sedimentary basin, fed by several rivers

(Loire, Charente, Gironde, Adour, Bidassoa, and Ebre) transporting suspended matter to the ocean. The southern French Atlantic coast is enriched in As due to the presence and exploitation of As-bearing ores (GÉODE, 1997). Since, in addition, the redox conditions in the muddy sediments of the Bay of Biscay have been extensively studied (Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001; Chaillou et al., 2002), modern sediments of the Bay of Biscay are excellent for examining As diagenesis. The oxidation/reduction state (redox conditions) of sediment and the presence of major diagenetic phases (Mn/Fe-oxides, S-species) are important parameters governing transformation and distribution of trace metals and particularly As. In the oxic part of the sediment column, for example, As is usually adsorbed on Fe-oxides and to a lesser extent on Mn-oxides and -hydroxides (Ebdorn et al., 1986; Belzile, 1988; Langmuir et al., 1999; Smedley and Kinniburgh, 2002). The oxidation of the organic matter using oxidants present in the sediment yields reduced products and creates chemical gradients and fluxes in the first centimetres of sediments. Sedimentary Mn, Fe, and S species are involved in these processes (Froelich et al., 1979; Kostka and Luther, 1994; Hulth et al., 1999; Anschutz et al., 2000), and then they can influence the distribution of As: control its release to the bottom water or its fixation in the sediments.

The objective of this study is to characterize the vertical distribution of dissolved and particulate As species in the muddy sediments of the Bay of Biscay and explain the behaviour of As in terms of fluxes and diagenetic recycling. The impact of As diagenesis on the geochemical record in modern sedimentary environments is evaluated to differentiate the origins (authigenesis/pollution) of As.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study Area

The Bay of Biscay is a semi-enclosed basin on the eastern side of the Northern Atlantic Ocean. Several French and Spanish rivers feed the

* Author to whom correspondence should be addressed (g.chaillou@epoc.u-bordeaux.fr).

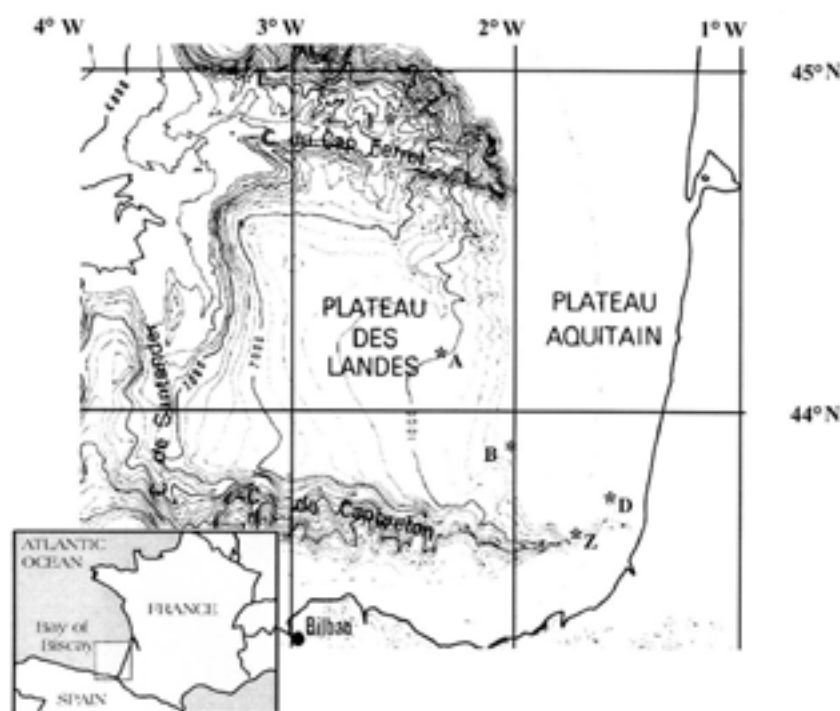


Fig. 1. Map of the southeastern part of the Bay of Biscay showing the locations of Oxybent 9 (June 1999) stations and station Z of Sedican II (September 2001).

sedimentary basin transporting approximately $3.7 \times 10^6 \text{ t yr}^{-1}$ of suspended particulate matter, of which the Gironde accounts for ~60% (OSPAR commission, 2000). The suspended matter transported by the Lot-Garonne-Gironde and Adour river systems is enriched in nonferrous metals such as Cd, Zn, Ba, and As. This is due to mining and ore treatment activities going back to the late 19th century (Roux and Simonet, 1987; Blanc et al., 1999; Schäfer and Blanc, 2002). Most of the sediment is retained in the coastal zone, but 2–3% of the particles cross the continental shelf and settle on the abyssal plain (Rush et al., 1993).

Sediment samples were collected in June 1999 during the OXYBENT 9 cruise. Undisturbed sediment cores were collected at depths ranging from 150 to 2800 m depth in the southeastern part of the Bay of Biscay on the slope of the Aquitaine margin (stations A, B, and D) and close to the canyon of Cap Ferret (station I; Fig. 1). A core station Z, 400 m depth, collected in a flat region near the canyon of Capbreton was sampled for porewater speciation analysis only in September 2001 (SEDICANII cruise). The sediment at the stations located above 700 m

(D, B, and Z) is in contact with North Atlantic Central Waters. Station A is under the influence of a branch of Mediterranean outflow waters (Table 1). The temperature of both water masses ranges from 10.5 to 13°C. The sediment at station I is overlain by North Atlantic Deep Waters, with a temperature of 4°C.

2.2. Sample Collection and Treatment

Cores were collected with a multicorer, which allows sampling the sediment/water interface with minimum disturbance. Overlying water was collected immediately after core recovery for dissolved O_2 measurements, using the Winkler method (Strickland and Parsons, 1972). Profiles of porewater O_2 were measured on board using a cathode-type mini-electrode (Revsbech, 1983; Helder and Bakker, 1985; Revsbech and Jørgensen, 1986). The cores were kept at bottom water temperature using an insulating device. Subsamples were taken with 0.5 cm resolution from the surface to 4 cm and with 1 cm resolution in the rest of the core. Porewater was extracted by centrifugation at 5000 rpm for 20

Table 1. Features of the surficial samples of Oxybent (June 1999) and Sedican (September 2001) stations.

	Station I	Station A	Station B	Station D	Station Z
Geographic position	44°49'00N 2°33'00W	44°10'00N 2°22'00W	43°50'00N 2°03'00W	43°42'00N 1°34'00W	43°40'38N 1°37'70W
Depth (m)	2800	1000	550	150	400
Temperature (°C)	4	12	12	12.5	12
O_2 bottom water ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	253	200	215	235	208
%C _{org} interface	1.39	1.51	1.83	2.32	
%C _{inorg} interface	2.75	3.37	2.12	1.59	
Maximum sedimentation rate ($\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$)	17	36	80		

min under inert N₂-atmosphere. The supernatant was immediately filtered (0.2 µm, syringe filter SFCA NALGENE purged by N₂), acidified (HNO₃; suprapur) for dissolved metals analysis, or frozen for nutrient analysis. Samples for As speciation analysis (station Z) were stored in acid-cleaned (3 d in HCl 10%, thoroughly rinsed with MilliQ-water) 15-mL borosilicate glass bottles at 4°C under N₂ atmosphere and analysed within 48 h. On the samples from station Z, only dissolved As-species, dissolved O₂, Fe, and Mn were analysed. Despite the precautions taken to avoid oxygen contamination, we cannot exclude the possibility that traces of O₂ may have affected the measured porewater concentration of redox-sensitive species during core slicing and filtration.

Dissolved nitrate ($\Sigma\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) and NH_4^+ were analysed by flow injection analysis according to Anderson, (1979) and Hall and Aller (1992). The precision was $\pm 0.5 \mu\text{mol/L}$ for ΣNO_3^- and $\pm 5\%$ for NH_4^+ . Dissolved Mn was measured by flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300). Dissolved Fe was analysed by the ferrozine procedure described by Stookey (1970). The precision of both methods is $\pm 10\%$. Sulphate was measured with a nephelometric method (AFNOR, 1997) with precision better than 2%.

Total solid-phase element contents were determined on 30 mg freeze-dried samples digested in a mixture of 2 mL HF, 250 µL HNO₃ 70%, and 750 µL HCl 30% according to the procedure described by Loring and Rantala (1992). All acids used were of suprapure quality. Sediment was also extracted with an ascorbate solution (50 g of NaHCO₃, 50 g of Na-citrate, 20 g of ascorbic acid for 1 L solution, buffer at pH 8). This procedure removes the most reactive Fe (III) phases, all Mn (III, IV) oxides and oxyhydroxides, and their associated trace metals (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Hyacinthe et al., 2001). A separate extraction was carried out with 1N HCl to determine acid-soluble Mn and Fe. This reagent is used to dissolve acid volatile sulfides (AVS), carbonate, amorphous Fe-oxyhydroxides, Fe-monosulphides, and also extract elements from clay minerals (Kostka and Luther, 1994; Hyacinthe et al., 2001; Keon et al., 2001). For both procedures, ~1 g of wet sediment was leached for 24 h at ambient temperature with 25 mL of the reagent. The centrifuged solution was then diluted with 0.2 mol/L HCl for Fe and Mn analysis and with 1% HNO₃ for trace metal analysis. Iron and manganese were analysed using flame atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300).

Total As (As_{tot}) in solid-phase digests and porewater (dissolved As_{diss} = As (II) + As (V)), was analysed after pre-reduction of As (V) by KI/ascorbic acid (0.1 mol/L/0.06 mol/L) in 2.4 mol/L HCl, using hydride generation flow injection atomic absorption spectrometry (HG FIAS, Perkin Elmer AA 300) as described by Yamamoto et al. (1985). Arsenite in the porewater was measured without the pre-reduction step, and As (V) was calculated as the difference between dissolved As_{diss} and As (III). The analysis of non-reducible As species (e.g., Arsenobetaine) requires an additional digestion of the dissolved phase and thus, these species were not detected by this technique (Michel et al., 1997). However, organo-As species are considered minor as i) their role in vertical transfer processes in the water column is small, and ii) their contribution to total As concentrations in river and wetland sediments is negligible (Michel et al., 1997; Keon et al., 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002). The analytical methods were continuously checked against international certified reference materials (MESS-2, SL-1, and NIST 1646). Accuracy was within 9% and precision generally better than 10% for concentrations 10 times higher than detection limits ($\pm 3\%$ for Mn and $\pm 7\%$ for Fe).

2.3. Flux Estimates

In the absence of resuspension and bioturbation, molecular diffusion is the main transport mechanism in sediment (Berner, 1980). The vertical diffusional flux of dissolved species was estimated using Fick's first law:

$$J = -\phi D_s (\Delta C/\Delta Z)$$

where J is the diffusional flux ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$), $\Delta C/\Delta Z$ is the concentration gradient, ϕ is porosity, D_s is the bulk sediment diffusion coefficient corrected by tortuosity, i.e., $D_s = D_0/\theta^2$ where θ is tortuosity and D_0 the molecular diffusion coefficient in water (Berner, 1980). The D_0 values obtained from Li and Gregory (1974) were corrected for the

in situ temperature at the time of sampling; tortuosity (θ) is assumed to be equal to $1/\ln(\phi^2)$ (Boudreau, 1996). This method was adopted to calculate instantaneous fluxes, including the flux of dissolved As at the water/sediment interface.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Sediment Accumulation Rate

The sedimentation rates were determined at the four sites from the distribution of excess ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$; Chaillou et al., 2002). Maximum sediment accumulation rates at stations B, A, and I (0.15, 0.068, and 0.033 cm yr^{-1} , respectively) are inversely related to distance from the continent and to depth (Table 1). At station D, the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ distribution is almost vertical, indicating very high sedimentation rates or intense mixing. The presence of polychaetes and burrows down to 40 cm suggests more intensive bioturbation than at the other stations, which are deeper and more distant from continental sediment sources. There are no $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ data for station Z, but polychaetes and burrows observed down to 10 cm depth, indicate biologic mixing at this station. Although station Z is located near the edge of the Capbreton Canyon, the bottom at the site itself is flat. X ray radiography (SCOPIX, X ray imaging system associated with image analysis software) of a sediment core from station Z shows unlaminated sediments with no evidence of slumping (data not shown). At all stations, the median grain size determined by laser diffraction (MALVERN Mastersizer) is similar (roughly 10 µm). Although the dataset from station Z does not allow direct comparison with the other sites for all diagenetic parameters, it provides additional information on the vertical distribution of As redox species.

3.2. Characterization of the Redox Conditions

3.2.1. Major dissolved species

The oxic-suboxic boundary is an important horizon in early diagenesis as it controls the distribution of sensitive redox species such as U, Mo, Re, Cd, and As (Thomson et al., 1990; Gobeil et al., 1997; Moore et al., 1988; Martinez et al., 2000; Mucci et al., 2000; Chaillou et al., 2002). The five sites studied are well oxygenated, with dissolved oxygen in the bottom waters of 200 to 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$. In the sediment, O₂ penetration depths range from 5 mm at station D to 50 mm at station I, with comparable values for stations Z and D (Fig. 2). Nitrate concentrations in the bottom waters at stations A and I were 15 and 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively (Fig. 3). Below the oxic layer of the sediment, NO₃⁻ concentrations were close to zero, whereas dissolved NH₄⁺ increased towards the bottom of the cores (Fig. 3). Dissolved Mn appeared where O₂ concentrations approached zero. At stations A, B, Z, and D, the Mn²⁺ profiles showed distinct maxima (13, 25, 117, and 43 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively; Figs. 4a and 7) below the oxic layer. Dissolved Mn in the lower part of the cores was lower, but constant. Dissolved Fe first appeared below dissolved Mn, at the depth where nitrate was minimum (Figs. 4b and 7).

The sulphate concentration was relatively constant with depth and equal to the SO₄²⁻ concentration in seawater, except at station D and to a lesser extent at station B. At station D, SO₄²⁻ decreased with depth from 28.9 mmol L^{-1} at the water/sediment interface to 20.4 mmol L^{-1} at 38 cm depth. At station

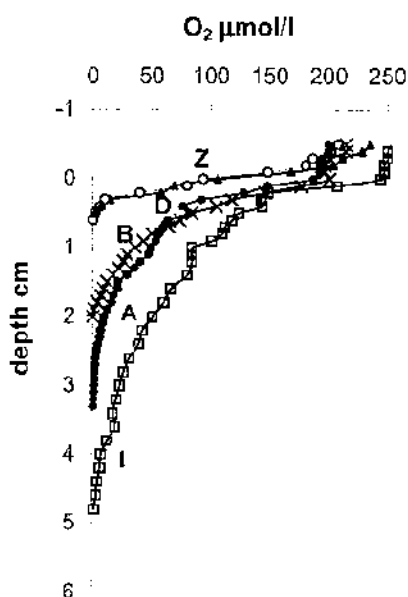


Fig. 2. Porewater profiles of oxygen in $\mu\text{mol L}^{-1}$ vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I and station Z.

D, SO_4^{2-} concentration decreased to 24.6 mmol L^{-1} at 38 cm depth (Fig. 5). Dissolved sulphides were not analysed. We noted no smell of sulphide during core processing, but we observed a few black patches near the base of the cores from the deepest stations and black colour of the sediments at station D, indicating H_2S production at a low level (see below).

The distribution of dissolved redox species in the four cores follows the classical pattern: disappearance of oxidizing species (O_2 , NO_3^-) close to the surface and emergence of reduced

species (NH_4^+ , Mn^{2+} , and Fe^{2+}) below (Froelich et al., 1979; Postma and Jakobsen, 1996).

3.2.2. Solid phases: Fe, Mn, and S

The distributions of particulate Fe and Mn are similar in the four cores (Fig. 4a,b). At the three deepest stations, maximum total particulate Mn (Mn_{tot}) occurs near the oxic/anoxic boundary where oxidation of Mn^{2+} (derived from the anoxic sediment) forms authigenic Mn-oxides and oxy-hydroxides (Fig. 4a). In core D there is no distinct peak of Mn-oxihydroxide at the oxic/anoxic horizon, possibly because of rapid mixing (Fig. 4a). However, the high content of Mn_{asc} in the first decimetre of the sediment core suggests that Mn is diagenetically recycled close to the sediment/water interface.

Maximum particulate Fe concentrations occur below the water/sediment interface, indicating relative enrichment compared to the surface sediment. Solid-phase Fe includes residual Fe, authigenic or excess-Fe, and sulphide-Fe. Selective digestions may separate different Fe fractions. The profiles of Fe_{asc} and Fe_{HCl} are parallel, with higher concentrations in the Fe_{HCl} fraction ($100\text{--}200 \mu\text{mol g}^{-1}$ higher; Fig. 5b). Ascorbate-extractable Fe_{asc} consists of amorphous Fe (III)-oxides only. Fe_{HCl} contains amorphous Fe (III)-oxides plus AVS-Fe and Fe in carbonates and clay minerals (Kostka and Luther, 1994). In the surface layer of stations B, A, and I, Fe (III)-oxide concentration is above $50 \mu\text{mol g}^{-1}$. Below this layer, particulate reactive Fe (both, Fe_{asc} and Fe_{HCl}) is lower and constant. This is attributed to the reduction of Fe-oxides, increasing dissolved Fe^{2+} concentrations. At station D, there is no subsurface peak in reactive-Fe, but reactive Fe-oxides persist far below the oxic layer i.e., in the anoxic sediment, probably due to the vertical mixing.

At each of the four stations, the lowest total sulphur (S_{tot}) concentrations occurred in the sediment surface layer. The cores from the stations I, A, and B showed relatively constant

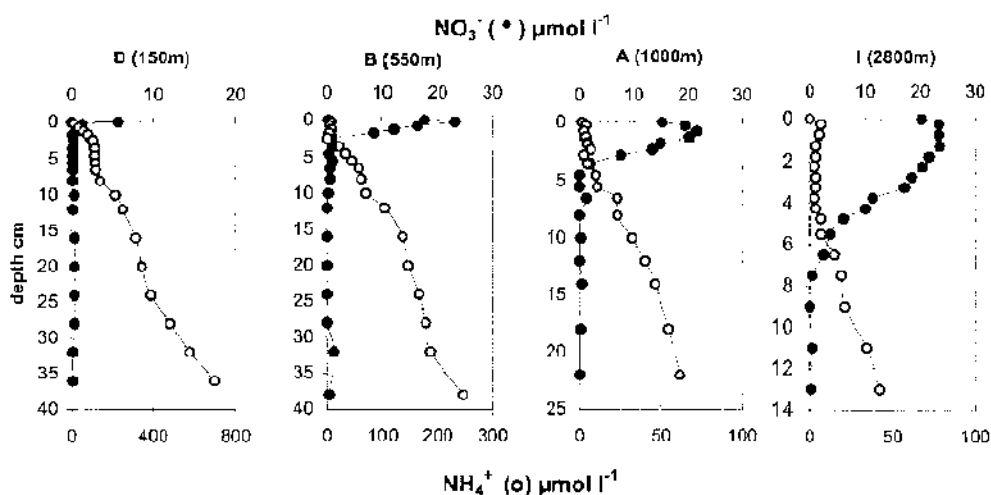


Fig. 3. Porewater profiles of NO_3^- (black dots) and NH_4^+ (open dots) in $\mu\text{mol L}^{-1}$ vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I.

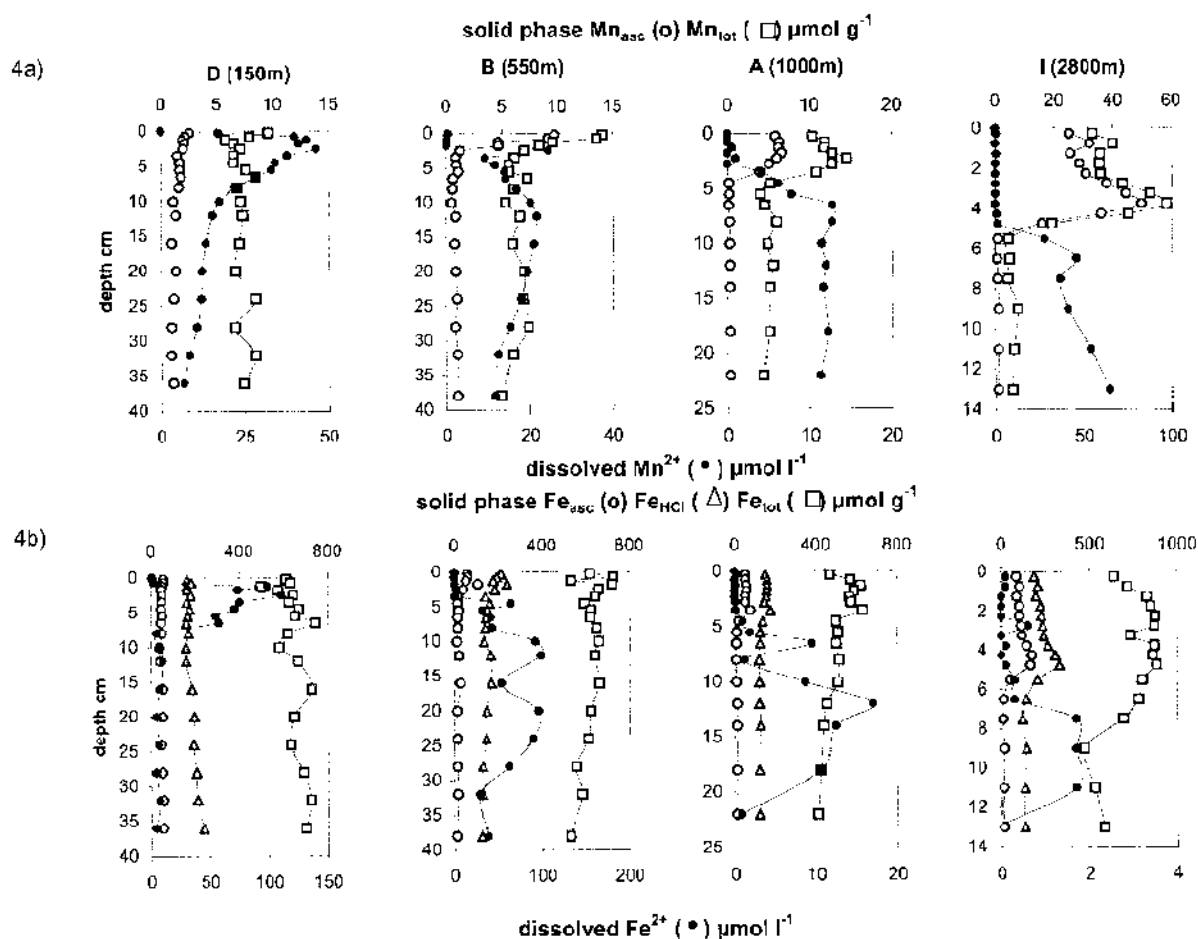


Fig. 4. (a) Porewater and reactive solid-phase profiles of Mn vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I. Mn extracted by ascorbate is symbolised by open dots and total Mn-fraction by open squares. (b) Porewater and reactive solid-phase profiles of Fe vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I. Fe extracted by ascorbate is symbolised by open dots, Fe extracted by HCl by open triangles, and total Fe-fraction by open squares.

S_{tot} concentrations with values below $30 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Fig. 5). The presence of particulate S in continental margin sediments is often attributed to authigenic iron-sulphide minerals, formed during organic carbon mineralization by sulphate reduction (Berner, 1970; Jørgensen, 1982). The first authigenic compound formed during this reduction step is generally amorphous FeS, which is slowly converted to more crystalline FeS₂ in the presence of sulphides (Jørgensen, 1982). At stations I, A, and B, small black dots at the surface of the sediment slices suggest trace quantities of FeS. At station D, the presence of Fe-monosulphides was confirmed by i) the sediment's black colour below 5 cm, ii) the characteristic odour of H₂S emanating during HCl leaching, and iii) the Fe_{HCl} profile (Fig. 4b). Indeed, the Fe_{HCl} concentration increased immediately below the Fe-oxide rich horizon. These observations suggest that sulphide production is more important at station D than at the deepest stations. The decrease of porewater SO₄²⁻ at the bottom of the core confirms the importance of sulphate reduction.

3.3. The Vertical Distribution of As

3.3.1. Porewater profiles

The profiles of total dissolved arsenic are consistent with other studies of marine sediments (Peterson and Carpenter, 1986; Belzile and Tessier, 1989; Mucci et al., 2000). In the upper part of the cores, dissolved As concentrations increase with depth and reach maximum values within 3–10 cm. The only exception is station I (Fig. 6a). This maximum, which coincides with maxima in Fe²⁺ and Mn²⁺ profiles, is attributed to the reduction and dissolution of oxidized solid phase As. The depth of As reduction/dissolution coincides with the depth where dissolved Fe first appears and both, dissolved As and Fe diffuse toward the oxic/anoxic boundary (Figs. 6a and 7a). At the bottom of the nitrate rich layer, Fe seems to be rapidly oxidized and removed from the porewater. However, precipitation of As appears to occur closer to the sediment/water

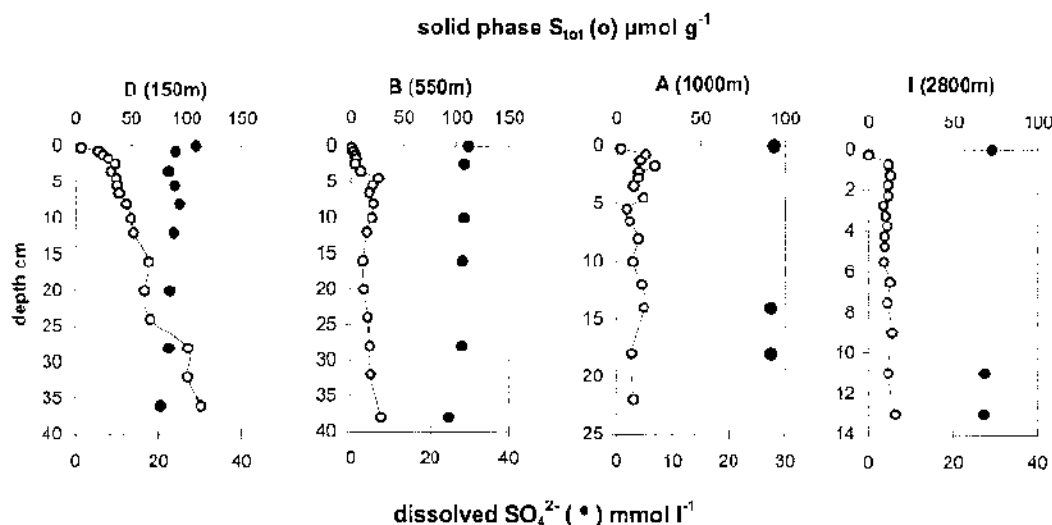


Fig. 5. Profiles of particulate S (open dots) and porewater SO_4^{2-} (black dots) vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I.

interface. Maximum dissolved As concentrations are $\sim 0.8 \mu\text{mol L}^{-1}$ (D), $0.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ (B), and $0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (A and I), and are much higher than bottom water concentrations of $0.015 \mu\text{mol L}^{-1}$ (typical seawater values are $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$; Andrae and Froelich, 1984; Sullivan and Aller, 1996). The dissolved As profile is consistent with upward diffusion from 3 to 10 cm depth followed by adsorption or precipitation in the oxic layer.

Speciation analysis of porewater in core Z, collected at 400 m depth, indicates that As (V) is the dominant species in the bottom water and at the sediment/water interface (Fig. 7b). Total dissolved As increases strongly with the appearance of Fe^{2+} , which was also observed at the other stations (Fig. 7a). The relative proportion of As (III) increased with depth and reached $\sim 100\%$ of dissolved total As at 2 to 3.5 cm (Table 2, Fig. 7b). At 4.5 and 13 cm depth, the relative As (III) proportion decreased to roughly 75%, indicating the significant presence of an unidentified As species (representing 25% of As_{tot}). According to the operational definition of the analytical technique, this should be As (V). The hydride generation protocol we used does not measure methylated As-species, and methylated As-species typically represent $<5\%$ of As_{tot} in marine sediments (Michel et al., 1997). Therefore, we assume the unidentified species to be inorganic.

We do not consider contamination by O_2 during sampling as a possible explanation for the apparent As (V)-excess, because all samples (some of which show 100% As (III)) were treated identically and because O_2 diffusion over the 10 cm distance from the bottom of the core to the deepest subsample is not likely. In the case of O_2 contamination, chemical oxidation kinetics (As (III) \rightarrow As (V)) by dissolved O_2 is too slow to cause an increase in As (V) (Rüde, 1996; Cherry et al., 1979). Intense bioturbation as observed at station D might establish local environments, containing more oxidized phases such as Mn-oxides within strongly reduced zones, causing partial oxidation of As (III) (Scott and Morgan, 1995; Mucci et al., 2000).

However, the apparent As(V) excess occurs only in the lower part of the core, where i) bioturbation is probably limited, and the sediment is strongly reducing. These strong anoxic conditions could result in reduction of more refractory organic matter or more crystalline Fe-oxides (e.g., goethite) associated to a release of dissolved Fe as suggested by the Fe^{2+} profile (Fig. 7a). This suggests two additional possibilities: first, As (V) could be released from inner surfaces of more crystalline Fe-oxides or from organic matter into porewater. The presence of As(V) requires that reduction is kinetically inhibited. The second possibility is that the As is released from colloidal particles ($<0.2 \mu\text{m}$) during the prerelution step of the analysis (KI/ascorbic acid in 2.4 mol/L HCl; 1 h). We assume that As associated with colloidal particles (e.g., amorphous carbonates or sulphides) is inaccessible to hydride generation and thus the prerelution step might represent an additional "attack" of the porewater. However, if this is true, it remains unclear whether the additional reagents, the high HCl concentration during the prerelution step, or reaction time control the destruction of colloidal particles.

3.3.2. Solid-phase profiles

The concentration of total particulate arsenic (As_{tot}) in the uppermost sediment layer of the Bay of Biscay is $\sim 20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fig. 6b). At the three deepest sites, there are subsurface peaks of As_{tot} parallel to peaks in particulate-extractable Fe and Mn (Fe_{asc} , Fe_{HCl} , Mn_{asc}). This suggests that in the oxic layer, As is linked to Fe and/or Mn-oxides. Manganese oxides and organic matter play an important role as As carriers to river, lake, and coastal sediments (Peterson and Carpenter, 1983, 1986; Moore et al., 1988; Tingzong et al., 1997). However, in our sediment profiles, As_{tot} shows a strong decrease at exactly the depth where Fe_{asc} and Fe_{HCl} decrease (1.75 cm, 3.5 cm, and 4.75 cm at stations B, A, and I, respectively; Fig. 4b and 6b). The similarities in the distributions of solid As_{tot} and Fe-oxides

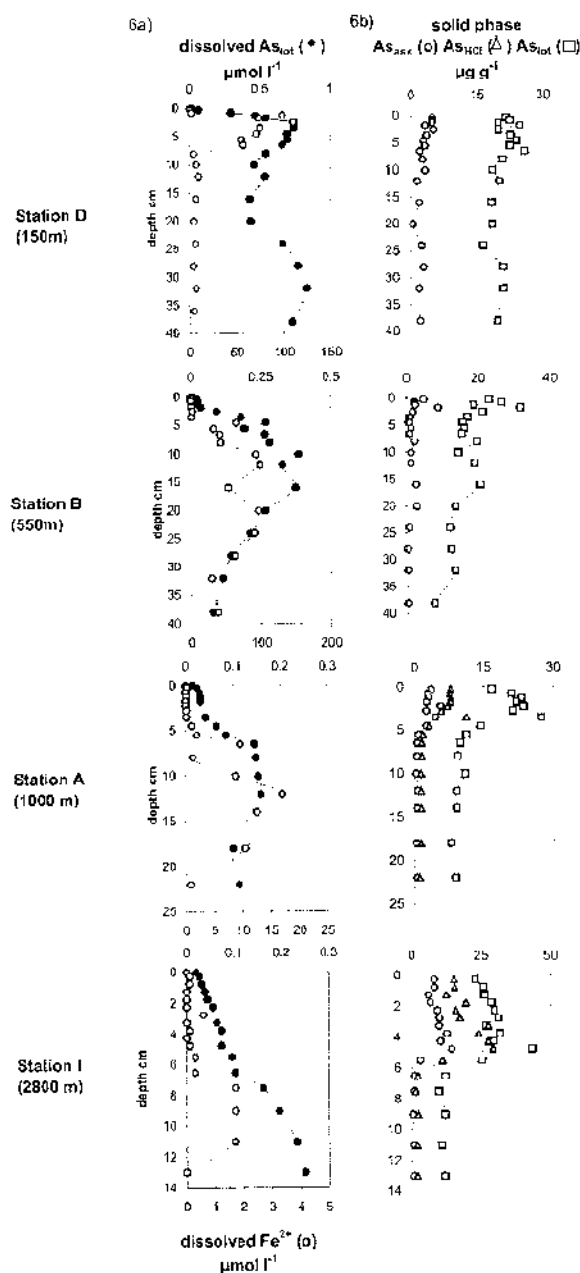


Fig. 6. (a) Porewater profiles of total As (black dots) and Fe²⁺ (open dots) vs. depth for Oxybent stations D, B, A, and I. Total dissolved As corresponds to As (III) + As (V). (b) Solid phase of As vs. depth: As extracted by ascorbate (open dots), As extracted by HCl (open triangles), and total As-fraction (open squares).

suggest that the diagenetic Fe cycle controls the particulate As-distribution and that Fe-oxides are the principal As-carrier phase in the Bay of Biscay sediment. Several other investigations of coastal sediments have shown that Fe (III)-oxides control early diagenetic behaviour of As where sediment chemistry is not dominated by Mn-oxides (Peterson and Carpenter, 1983; Widerlund and Johan, 1995; Sullivan and Aller, 1996;

Mucci, 1996; Mucci et al., 2000). Maximum particulate As ranges from 27 μg g⁻¹ at station D to 47 μg g⁻¹ at station I (Fig. 6) and is clearly higher than reported for other coastal environments (1–20 μg g⁻¹; Onishi and Sandell, 1955; Woolson, 1977). At the deepest station, As_{tot} concentrations decrease below the peak to constant values between 10 and 12.5 μg g⁻¹ at the bottom of the cores, which can be considered as the

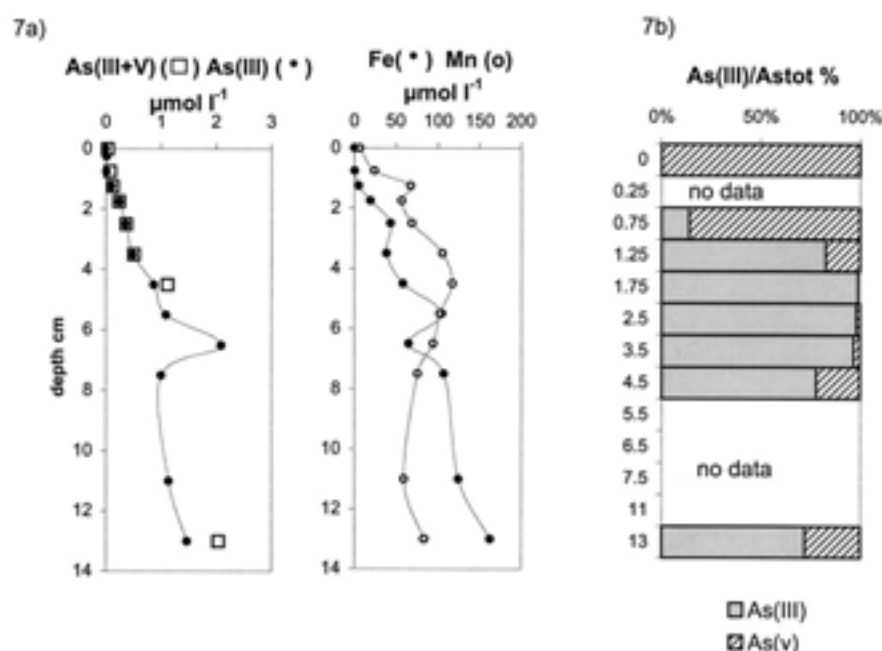


Fig. 7. (a) Porewater profiles of As (III) (black dots) and As (III + V) (open squares) in $\mu\text{mol l}^{-1}$ vs. depth compared to the distribution of dissolved Fe (black dots) and dissolved Mn (open dots) for the Sédican station Z (400 m). (b) Relative contribution of As (III) to As (III + V) in % for the Sédican station Z.

average residual or non-redox-sensitive As in this area. The decrease in particulate As_{tot} is coupled to As release into porewater. The profiles of extractable As (As_{ext} and $\text{As}_{\text{FeCl}_3}$) parallel the profile of As_{tot} and show subsurface enrichment and constant and low As content deeper in the sediment. Although, particulate As_{ext} at station D showed no clear subsurface enrichment, the highest particulate As values nevertheless occurred in the uppermost 10 cm of the sediment. In contrast to the other stations, the As_{ext} concentration is higher than in the bottom of core D than residual As elsewhere. Biologic mixing probably explains this distribution.

Table 2. Results of the speciation analysis of pore water As in the sediment of the station Z (400 m) collected in September 2001.

Depth (cm)	As_{ext} (nmol/L)	As(III) (nmol/L)	As(III)/ As_{ext} (%)
0	31	0	0
0.25		10	
0.75	72	10	14
1.25	121	100	83
1.75	237	240	101
2.5	367	360	98
3.5	506	490	97
4.5	1116	870	78
5.5		1090	
6.5		2090	
7.5		1000	
11		1140	
13	2040	1470	72

3.4. The Diagenetic Behaviour of As

The total As content in the surficial sediments of the Bay of Biscay is similar to the As content of the particulate matter carried by the major rivers of the Adour/Garonne basin (20 to $25 \mu\text{g g}^{-1}$; Schäfer et al., 2002). This is consistent with the known conservative behaviour of As, suggesting no significant change of As distribution during the estuarine mixing (Michel et al., 1997). Beginning in the 19th century, chronic As pollution in the Gironde-Adour fluvial system has been caused by industrial and mining activities. However, the subsurface As_{ext} -maxima of the different cores cannot be interpreted as a direct sedimentary record of this pollution, because the thickness of the As_{ext} -enriched layer is inversely correlated with the sedimentation rate. For example, the 6-cm-thick layer enriched in As_{ext} at station I represents several decades of deposition whereas the 2 cm layer of station B only represents a few years. Although the As_{ext} input may have varied over time, the strong correspondence of As_{ext} and Fe (III)-oxides content suggests that early diagenesis is the dominant process controlling the As distribution, masking eventual sedimentary signals caused by variable As inputs.

Arsenic is transported to the sea floor in both organic and inorganic form. The latter is mainly associated with Fe, Mn, and Al-oxides. During burial As is exposed to well-defined redox sequence (Smedley and Kinniburgh, 2002). In addition to its own redox sensitivity, the diagenetic behaviour of As depends on the diagenesis of the major carrier phases: Arsenic, mainly present as As (V) in the oxic layer, is reduced to As (III)

and simultaneously released into the porewater when Fe (III)-oxides are reduced in the upper part (1–5 cm) of the cores (Figs. 6 and 7a,b). Dissolved As can then diffuse upwards and be fixed onto particles by adsorption or co-precipitation in the oxic zone or diffuse downwards to the zone of sulphate reduction and interact with dissolved or particulate sulphides (Edenborn et al., 1986; Legeleux et al., 1994; Widerlund and Johan, 1995; Mucci, 1996; Mucci et al., 2000).

Precipitation and/or adsorption of upward diffusing As create an As maximum value located just above the maximum porewater concentration (Fig. 6). A comparison of the porewater profiles of Fe, Mn, and As shows that dissolved total As is released at the same depth as dissolved Fe (Fig. 6 and 7a). Oxygen, Fe-, and Mn-oxides can oxidize As (III), which diffuses towards the oxic part of the sediment. Chemical oxidation of As (III) by dissolved O_2 is slow (Cherry et al., 1979; Riide, 1996) compared to oxidation by Mn oxides, which serve as a catalytic electron transfer medium in the presence or absence of oxygen (Andrea, 1979; Peterson and Carpenter, 1983, 1986; Moore et al., 1988; Kuhn and Sigg, 1993; Scott and Morgan, 1995). The oxidation rate is independent of the As concentration (Scott and Morgan, 1995) but may be controlled by surface reactions. Little is known about the effect of Fe-oxides on the oxidation kinetics of As. Although Mn-oxides play an important role as an oxidizing agent for As authigenesis, the adsorption of As (V) on Fe-oxides is favoured due to the negative surface charge of Mn-oxides at circum neutral pH (Kuhn and Sigg, 1993; Stumm and Morgan, 1996). Adsorption or co-precipitation is confirmed by the selective extractions. In the zone of maximum As_{tot} enrichment, As_{asc} increases only slightly, accounting for ~30% of the excess particulate As obtained after subtraction of the estimated background value. In contrast, As_{HCl} accounts for more than 90% of excess As. Variations in total As are clearly caused by forms of As that are not dissolved by ascorbate reagent. This suggests that As in the oxic sediment is mostly linked to amorphous Fe (III)-oxides and other As-carriers such as clay minerals. Below the Fe redox boundary, the difference between As_{tot} and As_{HCl} is constant, around $10 \mu\text{g g}^{-1}$. This As-fraction may be considered as residual and non-redox-sensitive and may be associated with phases inaccessible to reduction by ascorbate, such as crystalline Fe-oxides.

Downward diffusing As can be fixed by carrier phases such as authigenic iron monosulphides or pyrite or form distinct As sulphides (Edenborn et al., 1986; Legeleux et al., 1994; Widerlund and Johan, 1995; Mucci et al., 2000). At the deeper stations (I, A, and B), where sulphate reduction is weak, no significant increase with depth of particulate Fe_{ox} , Fe_{HCl} , or Fe_{asc} was observed, indicating concentration of authigenic Fe-monosulphides that can fix As is low. However, the porewater is sensitive to diagenetic processes, and total dissolved As exhibits a clear downward gradient. This suggests that As diffuses toward sediment layers deeper than were sampled by our cores, where it may precipitate as As_2S_3 or AsS (Fergusson and Gavis, 1972; Huerta-Diaz et al., 1998; Smedley and Kiniburgh, 2002).

At station D, the decrease of dissolved Fe and As with depth below the subsurface maximum indicates efficient trapping of dissolved As, probably by authigenic iron sulphides (Legeleux et al., 1994; Mucci et al., 2000). The profiles of As_{tot} show

significant enrichment below 25 cm, which confirms anaerobic authigenesis at the bottom of core D. The amount of As fixed in the As_{asc} fraction is not sufficient to explain the increase in As_{tot} (Fig. 6). The balance could be a particulate Fe-As-S phase, such as pyrite (FeS_2), or As-minerals without Fe (AsS or As_2S_3), that are more resistant to ascorbate leaching than Fe-monosulphides. Core D shows a clear increase of S_{tot} with depth and complete removal of Fe^{2+} at 8 cm, yet dissolved As remains high and even increases below 25 cm depth. In our samples, oxidation of less than 1% of excess As could explain the porewater values at this depth. Oxygen contamination during sampling cannot be completely ruled out, and is unlikely to have caused the increase considering the relatively slow oxidation kinetics of As (III) (the oxidation time of As (III) in seawater ranges from several months to one year, Johnson and Pilson, 1975). Because all the subsamples were treated the same way, eventual O_2 contamination should have occurred in all the samples, which was not the case. The dissolved As increase below 25 cm may be due to local environments (presence of more oxidized, As-bearing phases) or retarded As release from inner surfaces of more crystalline Fe-oxides, or to mineralization of refractory organic matter by sulphate-reducing microorganisms.

3.5. Remobilisation and Diffusional Fluxes of Arsenic

Careful examination of dissolved As profiles exhibits two distinctive upward fluxes. The first is from the suboxic maximum to the base of the oxic layer, exactly at the level of the Fe-redox boundary. The second is located in the oxic layer, from the base of the oxic layer towards the water/sediment interface. These fluxes can be created by the gradients of two distinct dissolved oxyanions, As (V) and As (III), as suggested in Figure 7. Arsenate may dominate in the oxic porewater and As (III) in suboxic and anoxic porewater.

The dissolved As data can be used to estimate upward fluxes and mobility of As. The gradients calculated at stations B, A, and I are similar. The amount of recycled As that is due to molecular diffusion can be estimated from the ratio of diffusive flux to particle accumulation rate. The upward flux at the level of the Fe-redox boundary corresponds to a theoretical enrichment in reactive As of 5.5, 12, and $17 \mu\text{g g}^{-1}$ for stations B, A, and I, respectively. We compare these calculated values to the observed authigenic contents (Fig. 6b) produced in the uppermost part of the sediments, i.e., to recycled As. The oxidation of upward diffusing, dissolved As (probably As (III); see above) from the suboxic area to the base of the oxic layer increases the amount of reactive As by the mass of recycled As. For the three stations, the mass calculated from the fluxes of recycled As is 60% to 80% of the measured reactive As (As_{HCl}). Therefore, a major part of As that diffuses upward is probably trapped in the oxidized surface layer.

The second diffusive flux of As (probably as As (V); see above), across the oxic layer may transport dissolved As to the overlying bottom water. At sites B, A, and I, the flux across the oxic layer is 2.0, 1.3, and $1.0 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, respectively. However, As released to bottom water may be trapped immediately by carrier phases such as amorphous Fe oxides, that are continuously supplied to the sediment surface in the Bay of Biscay (Anschutz et al., 2002). Assuming that all As released to

the bottom water is fixed onto settling particles, the minimum inputs of recycled As estimated from maximum sedimentation rates are 1.9, 2.6, and 4.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ at site B, A, and I, respectively, or 18%, 38%, and 36% of the sedimentary reactive As input. Our data further suggest that reactive As represents 40–50% of the sedimentary particulate As flux at the water/sediment interface, which is twice what Widerlund and Ingri (1995) reported for the Kalix River estuary.

The downward diffusive fluxes of dissolved As at stations B and A were 0.89 and 0.35 $\text{nmol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$, resulting in an addition of 0.8 and 0.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ of particulate As. These estimated enrichments (probably as As_{HCl}) are relatively small compared to the As_{tot} content and explain why the profiles of particulate As do not show enrichment at the bottom of these cores.

4. CONCLUSIONS

Diagenesis of As in Bay of Biscay sediments is strongly coupled to Fe cycling and thus to redox conditions, and is determined by the flux of organic matter to the sea floor. Particulate matter deposited on the sediment surface contains $\sim 20 \mu\text{g g}^{-1}$ of As, of which more than 50% is refractory and not affected by redox changes. The reactive, HCl extractable fraction of total As (As_{HCl}) comprises freshly settled and recycled As, representing 25–35% and 10–20% of particulate As_{tot} for stations I and A, and B and D, respectively. Early diagenetic redox processes follow the classical sequence with disappearance of oxidizing species (O_2 , NO_3^-) close to the surface and emergence of reduced species (NH_4^+ , Mn^{2+} , and Fe^{2+}) below (Froelich et al., 1979). These redox changes strongly modify As concentrations in porewater, resulting in different concentration gradients, fluxes, and particulate As concentrations. Within the uppermost 10 cm of the sediment, upward and downward fluxes intensively recycle As, particularly at the level near the Fe-redox boundary and close to the water/sediment interface.

Upwards diffusing As is fixed on the particulate phase near the Fe-redox boundary. The amount of this recycled As is similar to the amount forming the subsurface peak of authigenic particulate As_{HCl} . The second flux, near the sediment/water interface, releases dissolved As to the overlying bottom water, where it later is fixed probably onto amorphous Fe-oxides and thus will contribute to the reactive particulate-As input by sedimentation as recycled As. Downward As fluxes indicate removal of As from the porewater, possibly due to scavenging by sulphide phases.

Speciation analysis of porewater As reveals the presence of operationally defined As (V) in the anoxic part of the sediment. Possible explanations for this observation include local environments containing more oxidized phases; release of As (V) from inner surfaces of more crystalline Fe-oxides or from refractory organic matter; and different/additional sample treatment during speciation analysis that may release As from dissolved/colloidal As binding phases and keep As inaccessible to hydride generation.

The distribution of As in the sediment of the Bay of Biscay is mainly controlled by early diagenetic redox processes, and variations in As_{tot} should not be interpreted as a sedimentary record of As transport to the sediment. The non-redox-sensitive fraction (residual As) does not show important variations in

sediment cores covering the last 250 yr, suggesting that As transport to coastal sediments has not been influenced by mining activities in the Adour/Garonne basin.

Acknowledgments—This research was funded by the program PROOF of the Institut National des Sciences de l'Univers and by a Marie Curie fellowship of the European Community programme "Energy, Environment and Sustainable Development" under contract EVK1-CT-2000-5003. We gratefully acknowledge the assistance of the crew of the "Côte de la Manche" and the participants of the Oxybent missions. We would like to express our gratitude to Bjørn Sundby for the English correction and to Karine Dédieu and Hervé Derriennic who have contributed in different ways to this work. The manuscript has greatly benefited from reviews by M. Goldhaber and two anonymous reviewers. This is contribution no. 1467 of the UMR 5805 EPOC.

Associate editor: M. Goldhaber

REFERENCES

- AFNOR. (1997) *Dictionnaire de l'Environnement, recueil des Normes françaises 1997, 2ème édition*. Paris: AFNOR edition.
- Anderson L. (1979) Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* **110**, 123–128.
- Andrea M. O. (1979) Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: Influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 440–452.
- Andrea M. O. and Froelich P. N. (1984) Arsenic, antimony, and germanium biogeochemistry in the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 738–741.
- Anschutz P., Jorissen F. J., Chaillou G., Abu-Zied R., and Fontanier C. (2002) Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: Early diagenesis and biotic recovery. *J. Mar. Res.* **60**(6), 835–854.
- Anschutz P., Sundby B., Lefrançois L., Luther G. W. III, and Mucci A. (2000) Interaction between metal oxides and nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2751–2763.
- Anschutz P., Zhong S., Sundby B., Mucci A., and Gobeil C. (1998) Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 53–64.
- Belzile N. (1988) The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2293–2302.
- Belzile N. and Tessier A. (1989) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 103–109.
- Derner R. A. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* **268**, 1–23.
- Derner R. A. (1980) *Early Diagenesis: Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Anschutz P. (1999) A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, **410**, 1–12.
- Boudreau B. P. (1996) The diffusive tortuosity of fine-grained un lithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3139–3142.
- Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., and Schäfer J. (2002) The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Chem.* **80**, 41–59.
- Cherry J. A., Shalkh A. U., Tallam D. E., and Nicholson R. V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol.* **43**, 373–392.
- Cutter G. A. and Cutter L. S. (1995) Behaviour of dissolved antimony, arsenic and selenium in the Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* **49**, 295–306.
- De Vitre R., Belzile N., and Tessier A. (1991) Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 7, 1480–1485.
- Edenborn H. M., Belzile N., Mucci A., Lebel J., and Silverberg N. (1986) Observations on the diagenetic behaviour of arsenic in a deep coastal sediment. *Biogeochem.* **2**, 359–376.
- Fergusson J. F. and Gavis J. (1972) A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* **6**, 1259–1274.

- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman D., and Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075–1090.
- Geiszinger A. E., Goessler W., and Francesconi K. A. (2002) The marine polychaete *Arenicola Marina*: Its unusual arsenic compound pattern and its uptake of arsenate from seawater. *Marine Environ. Res.* **53**, 37–50.
- GRODÉ. (Group d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement) (1997) Bilan d'Activité 1990–1996, Paris: GRODÉ edition.
- Gobeil C., Macdonald R. W., and Sundby B. (1997) Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4641–4654.
- Hall P. O. J. and Aller R. C. (1992) Rapid, small-volume flow injection analysis for CO_2 and NH_4^+ in marine and freshwater. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1113–1119.
- Helder W. and Bakker J. F. (1985) Shipboard comparison of micro and mini electrodes for measuring oxygen distribution in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 1106–1109.
- Huerta-Diaz M., Tessier A., and Carrignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* **13**(2), 213–233.
- Hulth S., Aller R. C., and Glibert P. (1999) Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 49–66.
- Hyacinthe C., Anschutz P., Jouanneau J.-M., and Jorissen F. J. (2001) Early diagenesis processes in the muddy sediment of the Bay of Biscay. *Mar. Geol.* **177**, 111–128.
- Jarvison D. L. and Piloni M. E. Q. (1975) The oxidation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.* **8**, 157–171.
- Jørgensen B. B. (1982) Mineralization of organic matter in the sea-bed: The role of the sulfate reduction. *Nature* **296**, 643–645.
- Keon N. R., Swartz C. H., Harvey C., and Hemond H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2778–2784.
- Kostka J. E. and Luther G. W. III. (1994) Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1701–1710.
- Kuhn A. and Sigg L. (1993) Arsenic cycling in eutrophic Lake Greifen, Switzerland: Influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1052–1059.
- Langmuir D., Mahoney J., MacDonald A., and Rowson J. (1999) Predicting arsenic concentrations in porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(19/20), 3379–3394.
- Legoux F., Royas J.-L., Bonte D., and Organo C. (1994) Coexistent enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediment. *Oceanologica Acta* **17**(4), 417–429.
- Li Y. H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703–714.
- Loring D. H. and Rantala R. T. T. (1992) Manual for the geochemical analysis of marine sediment and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* **32**, 235–283.
- Martinez P., Bertrand P., Calvert S. E., Pedersen T. F., Shimmeld G. B., Lallier-Vergès E., and Fontugne R. (2000) Spatial variations in nutrient utilization, production and diagenesis in sediments of a coastal upwelling regime (NW Africa): Implications for the paleoceanographic record. *J. Mar. Res.* **58**, 809–835.
- Michel P., Bonnier B., Herbland A., Averty R., Artigas I. F., Anger D., and Chartier B. (1997) Behaviour of arsenic on the continental shelf of the Gironde estuary: Role of phytoplankton in vertical fluxes during spring bloom conditions. *Oceanologica Acta* **21**(2), 325–333.
- Moore J. N., Ficklin W. F., and Johns C. (1988) Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 432–437.
- Mucci A. (1996) Le comportement biogéochimique du phosphore et de l'arsenic dans le Fjord du Saguenay. *Profils Saguenay* **5**.
- Mucci A., Richard L. F., Lucotte M., and Guignard C. (2000) The differential geochemical behaviour of arsenic and phosphorus in the water column and the sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aquatic Geochem.* **6**, 293–324.
- Onishi H. and Sandell E. B. (1955) Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 1–33.
- OSPAR commission, 2000. *Quality Status Report 2000: Region IV—Bay of Biscay and Iberian Coast*. London: OSPAR commission; 134 + xiii pp.
- Peterson M. L. and Carpenter R. (1983) Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distribution in an intermittently anoxic fjord. *Mar. Chem.* **12**, 295–321.
- Peterson M. L. and Carpenter R. (1986) Arsenic distribution in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 353–369.
- Pierce M. L. and Moore C. B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* **16**, 1247–1253.
- Plana D. and Healy F. P. (1978) Effects of arsenate on growth and phosphorus metabolism of phytoplankton. *J. Phycol.* **14**, 337–341.
- Postma D. and Jakobsen R. (1996) Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(17), 3169–3175.
- Revsbech N. P. (1983) In-situ measurements of oxygen profiles of sediments by use of oxygen microelectrodes. In *Polarographic Oxygen Sensors* (ed. G. Forstner), pp. 265–273. Springer-Verlag, Berlin.
- Revsbech N. P. and Jørgensen B. B. (1986) Microelectrodes: Their use in microbial ecology. In *Advances in Microbial Ecology*, pp. 293–352. Plenum Press, New York.
- Roux M. and Simonet F. (1987) Pollutions accidentelles du Lot: Flux polluants. *Revue de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne* **34**, 7–9.
- Rüde T. R. (1996) Beiträge zur Geochemie des Arsens. Ph.D. thesis, In *Karlsruher Geochemische Hefte 10* (ed. H. Puchelt), Institute of Geochemistry and Mineralogy, Karlsruhe University, Germany. 206 pp.
- Rush P., Mirmand M., Jouanneau J. M., and Latouche C. (1993) Sediment budget and transfer of suspended sediment from the Gironde estuary to the Cap Ferret canyon. *Mar. Geol.* **111**, 109–128.
- Schäfer J. and Flane G. (2002) Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in Southwest France. *Sci. Tot. Env.* **298**, 103–118.
- Schäfer J., Flane G., Lapaquellerie Y., Maillet N., Maneux F., and Etcheber H. (2002) Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: Fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.* **79**(3–4), 229–242.
- Scott M. J. and Morgan J. J. (1995) Reaction at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Env. Sci. Tech.* **29**, 1898–1905.
- Snedley P. L. and Kinniburgh D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517–568.
- Stookey L. L. (1970) A new spectrometric reagent for iron. *Anal. Chem.* **42**, 779–781.
- Strickland J. D. H. and Parsons T. R. (1972) A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Resour. Board Can.* **167**, 1–31.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. 780 pp. John Wiley and Sons, New York.
- Sullivan K. A. and Aller R. C. (1996) Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(9), 1465–1477.
- Thomson J., Wallace H. B., Colley S., and Toole J. (1990) Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage—a diagenetic phenomenon. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **98**, 222–232.
- Tingzong G., DeLaune R. D., and Patrick W. B. Jr. (1997) The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium and zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* **13**(3), 305–316.
- Widerlund A. and Johan I. (1995) Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chem. Geol.* **125**, 185–196.
- Woolson E. A. (1977) Fate of arsenicals in different environmental substrates. *Environ. Health Perspect.* **1**, 73–81.
- Yamamoto M., Yasuda M., and Yamamoto Y. (1985) Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis. *Anal. Chem.* **57**, 1375–1382.

Figure VI-3 :Figure récapitulative des résultats présentés dans ce chapitre. Toutes les données ont été acquises sur quatre stations D (150 m), B (550 m), A (1000 m) et I (2800 m) prélevées lors de la mission Oxybent 9, en Juin 1999.

A3 récapitulatif : imprimer séparément

4. Bilan et perspectives

- Nous avons réussi à mesurer les signaux authigènes des métaux en trace grâce aux techniques d'extractions sélectives. L'uranium, le molybdène et les lanthanides authigènes sont extraits par la méthode ascorbate, l'arsenic par la méthode HCl (1N).
- La distribution des métaux en trace dans les sédiments modernes est intimement liée à la présence de phases diagénétiques majeures telles que les sulfures et les oxydes de manganèse ou de fer. Leurs cycles benthiques sont alors dépendants des conditions rédox induites par le flux de matière organique exportée et/ou par les conditions d'oxygénation des eaux de fond. Il semble donc intéressant d'étudier le comportement de ces métaux dans des environnements plus particuliers comme les sédiments turbiditiques du canyon de Capbreton, où les oxydes de manganèse et de fer se retrouvent piégés à des profondeurs "inhabituelles".
- Excepté pour les lanthanides, l'interprétation des signaux sédimentaires, en terme d'enregistrement des conditions rédox passées ou de pollution, requiert une grande attention.
- Nous avons démontré au cours de ces travaux qu'il était possible de mesurer des espèces dissoutes oxydées en milieu réduit. Nous ne pouvons pas exclure les problèmes liés à l'échantillonnage et à une ré-oxygénation partielle des échantillons, cependant les études soulignant ces phénomènes se multiplient. De la même façon, bien que la bioturbation, la présence de microenvironnements et l'hétérogénéité du milieu soient souvent mis en cause, l'existence de phases de faible diamètre ($< 0.2 \mu\text{m}$), communément appelées colloïdes, se retrouve de plus en plus dans la littérature (e.g., De Vitre et al., 1988, 1991; Luther et al., 2001; Fredrickson et al., 2002; Taillefert et al., 2002). L'existence de ces phases nous pousse à modifier notre vision "compartimentée" de la diagenèse et souligne la complexité du milieu benthique. L'amélioration des techniques d'échantillonnage et des analyses, particulièrement des techniques d'analyses *in situ* (e.g., Viollier et al., 2003, *Annexe I*), nous aidera à mieux comprendre les différents processus qui contrôlent les signaux géochimiques.
- Les trois notes présentées dans ce chapitre tentent toutes de répondre à la même question : ***quand et comment le signal sédimentaire est-il fossilisé ?*** De nombreux points restent encore en suspens et nécessiteraient une attention toute particulière. Nos carottes sédimentaires par exemple, sont-elles suffisamment longues pour que l'on puisse observer un signal fossilisé ? Demain, le signal sédimentaire mesuré au fond représentera-t-il les conditions actuelles ou correspond-il déjà à l'enregistrement des conditions passées ? En fait, il existe encore un espace temporel méconnu entre le signal et sa fossilisation. Nous pourrions tenter de combler ce vide, en étudiant des carottes légèrement plus longues, de l'ordre du mètre, mais toujours en préservant l'interface eau/sédiment.

**Chapitre VII : Distribution de métaux en trace dans des
sédiments turbiditiques : interprétations préliminaires**

L'étude des mécanismes biogéochimiques menée sur les sédiments du Canyon de Capbreton (*chapitre V, Note 2, Annexe II*) a révélé que le canyon était un environnement fortement dynamique, rythmé par de fréquents apports sédimentaires. Sur les cinquante centimètres de sédiment étudié, dans le site R par exemple, les quatre unités turbiditiques révélées par l'analyse aux rayons X montraient toutes un excès d'activité de ^{210}Pb à leur sommet. Ceci nous indiquait que ces unités sédimentaires s'étaient déposées il y a moins d'une centaine d'années (c.f. *Note 2*). L'analyse combinée des foraminifères benthiques et des composés rédox majeurs laisse d'ailleurs entendre que ces dépôts turbiditiques répétés maintiennent le système dans des stades précoces de recolonisation aussi bien faunistique que géochimique (Anschutz et al., 2002).

Dans le *chapitre V*, nous avons vu qu'après deux années de stabilisation sédimentaire, le système benthique était encore à l'état non-stationnaire : la ré-organisation des espèces diagénétiques demande beaucoup de temps. Cependant, alors que l'oxygène dissous diffuse rapidement des eaux de fond à travers la nouvelle interface eau/sédiment, la distribution des espèces rédox (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , oxydes métalliques, S) montre clairement que les processus de minéralisation anoxique de la matière organique se mettent rapidement en place dans les unités turbiditiques et particulièrement au niveau des anciennes interfaces (ou paléointerfaces). Le piégeage soudain d'espèces oxydées en milieu privé d' O_2 entraîne l'intensification des réactions dites secondaires (Anschutz et al., 2002; Deflandre et al., 2002; Mucci et al., 2003), difficilement observables dans les systèmes à l'état stationnaire. Ces réactions font principalement interagir les cycles des espèces azotées et des métaux, et plus particulièrement du fer et du manganèse. Or nous avons vu dans le chapitre précédent (Chaillou et al., 2002, 2003, submitted) que la distribution des métaux en trace dans les sédiments modernes était intimement liée à la présence de phases diagénétiques majeures telles que les sulfures et les oxydes métalliques. Le but de ce chapitre est de tenter de répondre à la question suivante : *quel est l'impact de la ré-organisation diagénétique sur l'enregistrement géochimique des métaux en trace sensibles aux variations rédox ?*

Les données présentées dans ce chapitre ont été acquises récemment et leurs interprétations ne sont que les prémices d'un futur travail qui se focalisera sur le devenir diagénétique des éléments sensibles aux conditions rédox dans des turbidites modernes. Pour le moment, seul **le molybdène, l'uranium et le cadmium** ont été analysés dans la fraction solide (extractions totale et sélective) et dans les eaux interstitielles des sédiments du site R. J'ai choisi ce site car les profils verticaux des principaux composés rédox sont bien connus pour cette station et le travail présenté dans la *Note 2* me permet de bien appréhender les conditions rédox en cours.

1. Contexte et intérêt général de l'étude

Depuis la fin des années 1980, de nombreuses études se sont déjà intéressées à la distribution des métaux sensibles aux variations de conditions rédox dans des sédiments turbiditiques et particulièrement dans les sédiments de la Plaine Abyssale de Madeira (MAP ; c.f. Thomson et al., 1998a). En effet les sédiments Quaternaires de cette zone sont constitués de turbidites distales (De Lange et al., 1987 ; Weaver and Rothwell, 1987) largement reconnues (Middelburg, 1993) pour être le meilleur laboratoire naturel d'étude géochimique et sédimentologique des dépôts turbiditiques. Ces unités sédimentaires peuvent atteindre quelques dizaines de mètres et représenter plusieurs centaines d'années. Par exemple, les travaux de Rosenthal et al. (1995) portent sur une séquence turbiditique uniforme de plus de 11 m de long, surmontée par 50 cm d'argile pélagique qui se dépose depuis environ 250.000 ans. Les unités étudiées sont différenciées selon l'origine des dépôts (organique, volcanique, calcaire). La plupart des études se focalisant sur les métaux marqueurs des conditions rédox ont lieu dans des turbidites organiques. En fait, les matières issues de la sédimentation pélagique sont relativement pauvres en matière organique (<0,5% ; voir *figure II-2*), mais les apports, issus des marges continentales et transportés sur des dizaines de kilomètres pour rejoindre les plaines abyssales, ont des teneurs moyennes en Corg de 1-2%. Ces unités sédimentaires constituent donc des environnements fortement réduits au moment du dépôt et enrichis en métaux (Thomson et al., 1998a; Thomson et al., 1998b). Si ces turbidites ont ensuite subi une oxydation progressive et donc une migration des différents fronts rédox (Colley et al., 1984), elles ont aujourd'hui atteint un état stationnaire. L'étude des métaux en trace dans ces turbidites "anciennes" et "inactives" correspond donc à l'examen du devenir et de la stabilité à long terme des marqueurs suite à une ré-oxydation passée.

Dans les turbidites modernes du canyon de Capbreton, les apports gravitaires allochtones ont la même signature (sédimentaire et géochimique) que les sédiments sous-jacents. Les teneurs en Corg, en CaCO₃ et l'activité superficielle du ²¹⁰Pb_{xs} sont peu différentes non seulement entre les différents sites mais aussi entre les différentes unités superposées. Ces apports sont la conséquence de déstabilisations sédimentaires induites par l'hydrodynamisme de la zone (courant de fond, houle, tempête...) ou peut-être même par la morphologie propre du canyon. Les sédiments s'accumulent localement en tête de canyon ou sur des terrasses adjacentes puis se déversent dans l'axe du canyon où les courants de fond les entraînent jusqu'à leur dépôt. Ces bouffées turbides semblent être très localisées. Le canyon de Capbreton est aujourd'hui encore un système très actif dans lequel les processus diagénétiques ne peuvent pas être décrits à l'état stationnaire (voir *Chapitre V*).

Il me semble très intéressant d'étudier le comportement des métaux en trace dans ce type d'environnement si l'on veut comprendre le devenir de ces éléments au cours de la diagenèse précoce et surtout la signification de leurs enregistrements sédimentaires (qui servira de message paléo-océanographique).

2. Distribution du molybdène (Mo), de l'uranium (U) et du cadmium (Cd)

2.1. Choix du matériel d'étude

La station SC1R, présentée dans la *Note 2*, me semble être un laboratoire naturel idéal pour étudier la comportement diagénétique des traceurs rédox dans un système non-stationnaire. Alors que les processus de ré-oxydation sont bien établis, les différents fronts rédox ne semblent pas encore avoir atteint leurs conditions d'équilibre. De plus, le piégeage de matériel solide oxydé au niveau des anciennes interfaces provoque la remobilisation et la diffusion d'espèces à travers les différents fronts et les différentes unités sédimentaires. L'oxygène, les espèces azotées (NO₃⁻, NH₄⁺), le manganèse (sous forme d'oxy-hydroxydes, de carbonates, et sous forme dissoute), le fer (sous forme d'oxydes réactifs, de monosulfures et sous forme dissoute), le soufre (particulaire) le carbone (organique et inorganique), et quelques paramètres physiques (porosité, l'activité en excès du ²¹⁰Pb et du ²³⁴Th) sont présentés et discutés dans le *Chapitre V*. Ces données me permettent aujourd'hui de bien appréhender

les conditions rédox de ce site bien que de nombreux processus ne soient pas encore clairement établis (production anoxique de nitrate, saturation des carbonates, état rédox des oxy-hydroxydes de Mn...).

Pour le moment seuls Mo, U et Cd ont été analysés. Les résultats sont présentés dans la *Figure VII-1*, accompagnés des profils de Mn et Fe particuliers et dissous. Les métaux en trace ont été analysés dans la fraction solide par les mêmes méthodes que celles présentées dans la *Note 3* : U et Mo authigènes sont extraits par la méthode ascorbate. Le Cd extrait par ascorbate étant largement sous la limite de détection de l'appareil analytique (ICP-MS).

2.2. Le comportement des marqueurs

Les profils de métaux totaux sont similaires et ressemblent fortement aux profils de Corg. La diminution progressive des teneurs dans le fond des quatre unités sédimentaires S1, S2, S3 et S4 reflète l'augmentation de la taille des grains : les différentes unités déposées correspondent à des séquences de type Bouma. Néanmoins, je pense que les signaux acquis dans le sommet des unités (10 premiers cm pour S1 et S2) sont peu perturbés par le granoclassement puisque nous sommes en présence de vases homogènes. Il apparaît donc nécessaire dans ce type d'environnement de pouvoir extraire le signal authigène (ou de pouvoir l'évaluer).

2.2.1. Le molybdène

Le profil de Mo total (Mo_{tot}) suit parfaitement celui de Corg (c.f. **Fig. 7**, *Note 2*, page 206) suggérant que la distribution du molybdène particulaire soit fortement influencée par la qualité des particules (Mo ayant une plus grande affinité avec les fines) mais aussi par la matière organique. Néanmoins, on constate que la teneur moyenne est d'environ 1 $\mu\text{g/g}$ (si on ne regarde pas le fond des différentes unités où les grains sont plus grossiers). Cette teneur est similaire à la valeur du bruit de fond détritique observé dans les sédiments hémipélagiques de la marge Aquitaine (Chaillou et al., 2002), ce qui confirme le caractère local des apports gravitaires.

Le signal mesuré après une extraction ascorbate (Mo_{asc}) est beaucoup plus lisse et correspond au signal authigène de l'élément (c.f. *Chapitre VI*, Chaillou et al., 2002). Le contenu en Mo_{asc} est faible ($\sim 0,15 \mu\text{g/g}$) mais montre un léger enrichissement au sommet de chaque unité, aux mêmes profondeurs que les pics d'oxy-hydroxydes de Mn (Mn_{asc}). La distribution du Mo particulaire est parallèle à celle du Mn extrait par ascorbate. Le molybdène apparaît donc être lié aux oxydes de Mn non seulement dans la nouvelle zone oxiqne mais aussi aux paléointerfaces. En effet, le molybdate (MoO_4^{2-}) qui est la forme soluble de Mo dans les eaux oxiqnes, est adsorbé sur les oxydes de Mn (Malcolm, 1985; Shimmield and Price, 1986; Calvert and Pedersen, 1993; Chaillou et al., 2002). Ces enrichissements, reliques des anciennes couches oxiqnes, sont particulièrement visibles au sommet de S2 et S4 mais ils semblent atténués en S1 et S3 où pourtant les pics de Mn_{asc} sont bien développés. L'âge et la maturation de ces oxydes réactifs pourraient expliquer ce phénomène. Il est communément accepté que Mo précipite, ou est adsorbé préférentiellement avec MnO_2 (Malcolm, 1985; Pedersen et al., 1989; Shimmield and Price, 1986; Calvert and Pedersen, 1993; Calvert et al., 1997) mais aucune étude ne s'est encore penchée sur l'impact de l'état rédox des oxydes de Mn sur la précipitation ou l'adsorption des métaux en trace (Mo ou As). Ce travail me semble essentiel pour comprendre le comportement de Mo au cours de la diagenèse précoce.

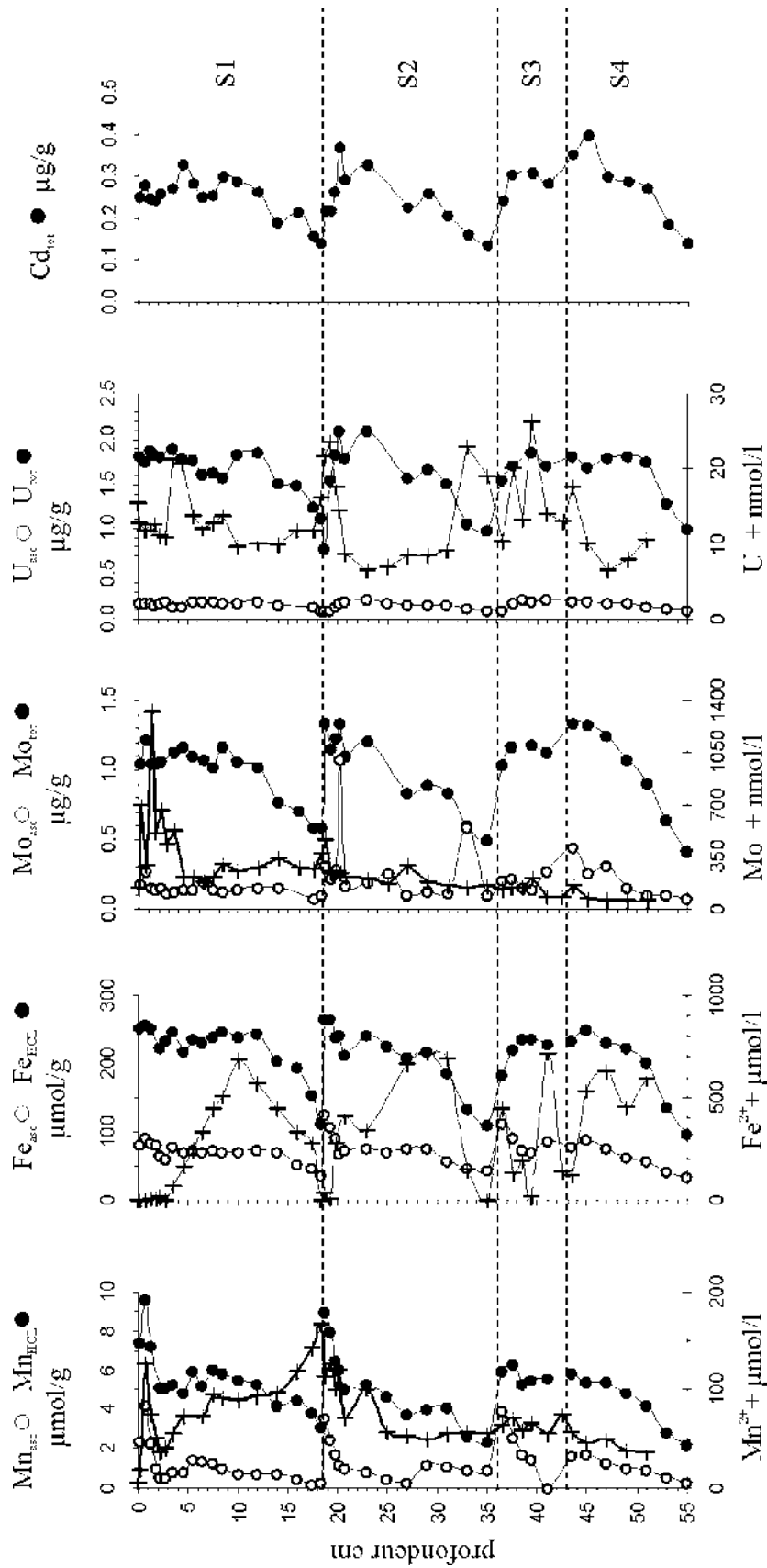


Figure VII-1 : Distribution des métaux sensibles aux conditions rédox dans les sédiments turbiditiques du site R collecté en juin 2001 (Sédican 1) à 748 m de profondeur dans le talweg du canyon de Capbreton. Les pointillés indiquent la position des interfaces des différentes unités turbiditiques.

Dans le nouveau dépôt, le molybdène réactif a été apporté de façon homogène avec les oxydes de Mn. En milieu dépourvu d'O₂, ces oxydes ont été progressivement réduits (voir *Chapitre V*), Mn²⁺ remobilisé dans la phase dissoute puis transporté vers la nouvelle zone oxique où il a reprécipité pour former des oxy-hydroxydes néoformés -certainement de type Mn(III) sous la forme de MnO(OH) métastable (Hem and Lind, 1983). Le piégeage de Mo sur les oxy-hydroxydes de Mn n'est donc pas un mécanisme instantané : soit les oxydes sont trop métastables pour accueillir Mo, soit l'adsorption requiert du temps. Ces deux hypothèses expliqueraient les fortes concentrations de Mo dissous observées dans les cinq premiers cm de sédiments sous la nouvelle interface. Au sommet de S2 et S4, par contre, la réduction progressive des oxy-hydroxydes de Mn entraîne la libération de Mo dans les eaux interstitielles : on devrait donc avoir un enrichissement en Mo_{asc} aussi longtemps que Mn_{asc} est présent aux paléointerfaces. Ceci n'est pas nettement observé en S3 et laisse penser que :

- (1) le temps nécessaire à la précipitation oxique de Mo n'a pas été suffisant lors du dépôt de ces unités,
- (2) les phases porteuses de Mo ont déjà été réduite et Mo libéré dans la phase dissoute,
- (3) le milieu est trop réduit aux profondeurs de S3 et Mo est alors préférentiellement piégé sur des phases réduites (sulfures, monosulfures de Fe).

La méthode ascorbate permet d'extraire les phases Mo-S authigènes (Chaillou et al., 2002) et les profils de Mo_{asc} peuvent alors refléchir l'authigenèse anoxique de Mo. Bien qu'on ne puisse pas exclure la co-précipitation de Mo-S (en présence ou non de Fe) dans le fond des différentes unités (particulièrement dans les dix derniers cm de S1) la mise en place d'un tel mécanisme en S3 n'est pas évident et ne me permet pas de valider la dernière hypothèse. Si Mo a été remobilisé suite à la réduction des oxy-hydroxydes de Mn, nous devrions le retrouver soit dans la phase dissoute si la production de sulfures n'est pas suffisante à la co-précipitation de Mo-S (Zheng et al., 2000), soit sous forme de phases soufrées insolubles (MoS₂ ou MoS₃) extractables par la solution ascorbate. Or le profil de Mo dissous est relativement plat et nous venons de voir qu'il n'y aucune évidence de l'authigenèse anoxique de Mo. Par conséquence seule la première hypothèse semble plausible et permettrait d'expliquer l'absence de pic non seulement au sommet de S1 (trop récent) mais aussi à la paléointerface de S3. Des études expérimentales sur la cinétique d'adsorption de Mo sur différents types d'oxydes de Mn pourraient nous aider à valider cette hypothèse et à mieux comprendre la formation de l'enregistrement géochimique du Mo. Dans les turbidités "anciennes" le signal sédimentaire du molybdène pourrait donc nous donner des informations sur :

- le temps d'exposition des sédiments aux eaux de fond oxygénés,
- la profondeur de pénétration de l'oxygène.

La concentration de Mo dissous dans les eaux de fond, mesurée à 150 nmol/l, est supérieure aux concentrations trouvées sur le talus (entre 112 et 144 nmol/l, Chaillou et al., 2002) et à la valeur moyenne estimée dans les eaux de mer oxygénées (Martin and Whitfield, 1983). La concentration de Mo dissous augmente dans les premiers cm sous l'interface et atteint même 1330 nmol/l à 1,25 cm de profondeur. Ceci crée un très fort gradient de concentration qui suggère que les sédiments sous source de Mo dissous pour la colonne d'eau surnageante. Les fortes concentrations sont localisées dans les cinq premiers cm et proviennent soit de la réduction des oxydes de Mn apportés par le dépôt, soit de l'oxydation de phases réduites présentes initialement de façon homogène dans tout le nouveau dépôt. Ce Mo semble être utilisé dans les premiers mm sous l'interface (au niveau de la zone oxique) où il commence à être piégé sur les oxydes de Mn néoformés. Sous le maximum, le profil de Mo dissous montre une forte diminution de concentration suggérant une précipitation authigène vraisemblablement sous forme d'espèces soufrées.

A travers les autres séquences, le profil reste relativement plat avec des concentrations comprises entre 150 et 250 nmol/l, excepté au sommet de S2 où Mo est libéré à la suite de la dissolution réductrice des MnO_x. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les sédiments hémipélagique du talus (Chaillou et al., 2002) où la production de sulfures était insuffisante à la formation d'un minéral authigène.

2.2.2. L'uranium

Tout comme le molybdène, le profil d'uranium total (U_{tot}) suit à celui du Corg suggérant que la distribution de U est très influencé par la qualité du matériel particulaire. Les teneurs en U_{tot} sont globalement comprises entre 1,5 et 2 $\mu\text{g/g}$. Ces valeurs sont inférieures à la concentration moyenne estimée de 2,7 $\mu\text{g/g}$ pour les sédiments hémipélagiques (Colley and Thomson, 1985; Thomson et al., 1990) mais elles sont similaires aux teneurs superficielles mesurées dans les sédiments de la marge Aquitaine (Chaillou et al., 2002). Contrairement au Mo_{tot} , U_{tot} ne témoigne pas d'enrichissement superficiel mais on observe de légères augmentations de concentration en subsurface et sous les paléointerfaces.

Le profil d'U extrait par la solution d'ascorbate (U_{asc}) montre des teneurs beaucoup plus faibles (entre 0,1 et 0,2 $\mu\text{g/g}$). U_{asc} n'est pas influencé par le granoclassement et correspondrait à l'U authigène (Chaillou et al., 2002). Dans les trois premiers cm sous la nouvelle interface, U_{asc} est relativement constant. On observe une légère augmentation en dessous (les teneurs atteignent 0,2 $\mu\text{g/g}$ sous 5 cm). Dans les séquences sous-jacentes, nous observons clairement un enrichissement sous la zone enrichie en oxydes métalliques, exactement sous l'horizon enrichi en oxydes de Fe réactifs (Fe_{asc}). On passe ainsi de 0,1 $\mu\text{g/g}$ à 18,25 cm de profondeur (au niveau de limite S1/S2) à 0,22 $\mu\text{g/g}$ à 23 cm. La précipitation authigène de U en milieu anoxique, lorsque cette séquence était en contact avec les eaux de fond oxygénées, expliquerait la distribution de U_{asc} . Les premières études sur les sédiments turbiditiques avaient d'ailleurs déjà montré des pics d'uranium en milieu réduit, juste sous les anciens fronts oxiques (Colley et al., 1984). Je rappelle que le mécanisme de piégeage de l'uranium dans les sédiments réduits est généralement expliqué par une réduction de U(VI), [uranyle ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$)] qui diffuse de la colonne d'eau, en U(V) et/ou U(IV) dans les sédiments. Ces espèces peuvent alors précipiter sous forme d'oxydes insolubles (uranite : UO_2 , U_3O_7 , U_3O_8), ou être adsorbés à la surface de minéraux préexistants (Langmuir, 1978; Kniewald and Branica, 1988; Anderson et al., 1989). Cette précipitation se fait sous le front rédox de Fe. La même distribution est observée dans S3 suggérant que la profondeur de l'enrichissement en U authigène marque non seulement la position du front rédox mais aussi la profondeur à laquelle s'étaient établit les conditions anoxiques. Comme nous l'avons déjà vu dans la Note 3, plus que les teneurs, c'est la profondeur de l'enrichissement qui nous renseigne sur les conditions d'oxygénation passées (profondeur de pénétration d' O_2) du système.

Cependant dans la séquence S4, nous n'observons pas d'enrichissement particulier : les teneurs sont constantes de S3 à S4. Deux hypothèses peuvent être émises :

1. le signal a été lissé,
2. les conditions n'étaient pas assez réductrices lorsque la séquence S4 était en contact avec la colonne d'eau.

L'image RX n'indique pas de trace de bioturbation à cette profondeur ; au contraire, les sédiments apparaissent laminés ce qui est à l'encontre de la première hypothèse. Par contre les profils de Mn_{asc} et Fe_{asc} montrent un excès de concentration sur les dix cm de S4, ce qui pourrait indiquer que la profondeur de pénétration d' O_2 dans cette séquence était importante. Les conditions réductrices nécessaires à l'authigénèse de l'uranium n'auraient donc pas été atteintes à cette profondeur.

La concentration d'U dissous dans l'eau de fond est de 15 nmol/l, ce qui est proche de la valeur moyenne des eaux marines oxygénées (14 nmol/l, Klinkhammer and Palmer, 1991). Le profil d'U dissous est relativement bruité et montre plusieurs pics sporadiques, particulièrement dans le fond de la carotte. Nous ne pouvons pas exclure des problèmes liés à l'échantillonnage, mais il est tout à fait envisageable dans ce type d'environnement d'avoir de la remobilisation liée à l'oxydation d'espèces réduites. Les oxydes de Mn et de Fe, présents à ces profondeurs, peuvent en effet agir en tant qu'oxydants face à des espèces réduites. Les oxydes de Fe(III) pourraient alors oxyder l'uranite présente. Cette réaction expliquerait aussi l'anomalie de concentration observée au sommet de S2, juste au niveau de l'horizon enrichi en Fe_{asc} .

Sous la nouvelle interface, on note une diminution de la concentration en U de l'eau de fond jusqu'à la profondeur où U_{asc} excède 2 $\mu\text{g/g}$. La concentration minimale d'uranium dissous mesurée à cette profondeur n'est pas nulle mais on observe un gradient de concentration bien développé et donc restreint aux 2,75 premiers cm de sédiment sous l'interface. Cette distribution superficielle est

identique à celle observée dans la *Note 3* (Chaillou et al., 2002) et indique que (1) la ré-oxydation et donc la migration des différents fronts rédox contrôlent la distribution des composés sensibles aux variations rédox (dont U) et que (2) l'uranium authigène présent a deux sources : une source diagénétique récente liée à la réduction/précipitation de U(VI) qui diffuse de l'eau de fond jusqu'aux sédiments réduits après le dépôt, puis une origine plus ancienne, puisque U est aussi amené par le dépôt lui-même, vraisemblablement sous forme d'uranite. A l'aide de la loi de diffusion moléculaire (en estimant que le système est à l'état stationnaire) on peut estimer le flux diffusif de la colonne d'eau vers les sédiments anoxiques. J'ai calculé un flux de 100 pmol/cm²/an ce qui est similaire aux flux évalués dans les sites de la marge (110 pmol/cm²/an dans le site OB9A à 1000 m de profondeur). Au sommet de la carotte, on retrouve donc des conditions géochimiques "classiques".

Alors que nous observons un gradient de concentration bien développé dans la zone enrichie en oxydes de Fe(III), la précipitation de l'uranium, sous le front rédox, n'est pas instantanée. La cinétique de réduction et de précipitation de cet élément nécessite du temps et les mécanismes d'enrichissement de l'uranium particulaire apparaissent ici encore beaucoup plus complexe qu'une simple et directe précipitation sous le front oxic.

2.2.3. *Le cadmium*

Seul le cadmium total (Cd_{tot}) a pu être mesuré, Cd dissous et extrait par ascorbate étant largement sous la limite de détection de l'appareil analytique (ICP-MS). Le profil de Cd_{tot} est largement contrôlé par la qualité du matériel particulaire et ne nous permet pas d'étudier le comportement diagénétique de Cd dans cette carotte. Cependant, comme pour l'uranium, on note de légères augmentations des teneurs sous les paléointerfaces. Ceci laisse penser que Cd, apporté par le dépôt mis en place est remobilisé lors de l'oxygénation des sédiments puis immobilisé à la frontière oxic/post oxic. En effet il est classiquement admis que le cadmium précipite en un minéral soufré très insoluble (CdS) dès l'établissement de conditions anoxiques. Notre profil devrait donc suivre celui S_{tot} comme nous l'avons observé dans les sédiments de la marge. Il apparaît nécessaire d'extraire ou d'évaluer le signal authigène du Cd afin de mieux appréhender son comportement diagénétique.

3. Résumé et perspectives

- Les turbidites modernes forment un laboratoire naturel idéal pour l'étude des métaux en trace sensibles aux variations rédox. La carotte SC1R nous donne en plus l'opportunité d'étudier le comportement de ces métaux à travers quatre unités superposées (toutes déposées au cours du dernier siècle), c'est-à-dire d'étudier l'évolution temporelle de ces marqueurs.
- L'enrichissement en Mo authigène, aux paléointerfaces, est lié aux oxy-hydroxydes de Mn et correspond donc à une relique de l'ancienne couche oxique. Mo est certainement remobilisé dans les eaux interstitielles tant que MnO_x est réduit mais ni les profils de Mo dissous, ni les teneurs en Mo_{asc} n'indiquent la précipitation authigène anoxique de cet élément.
- L'uranium particulaire montre un maximum de concentration quelques cm sous les paléointerfaces. L'immobilisation de l'U (issu de la réduction diagenétique de U(VI) qui diffuse de la colonne d'eau ou de l'apport lui-même) dès l'établissement des conditions réductrices expliquerait cette distribution. Les pics sporadiques d'U dissous au sein de la colonne sédimentaire pourraient être expliqués par l'oxydation de l'uranite avec les oxydes de Fe(III) réactifs présents en profondeur.
- Le profil de cadmium total ressemble à celui de l'uranium total : Cd semble être immobilisé à la frontière oxique/post-oxique après le dépôt.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont les prémices d'une étude plus poussée sur le comportement des métaux en trace dans les turbidites modernes. L'arsenic (particulaire et dissous) devrait compléter ce jeu de données. Je souhaite aussi étudier l'état rédox des oxydes de Mn dans le site R. En effet si MnO_x influence la distribution du molybdène, il joue aussi un rôle prépondérant dans le devenir diagenétique de l'arsenic (c.f. *Note 5*).

Conclusions générales et perspectives

Que l'on s'intéresse aux différents flux d'espèces à l'interface eau/sédiment ou à l'enregistrement sédimentaire induit par les mécanismes diagénétiques, la diagenèse précoce est un vaste domaine qui regroupe de nombreux sujets de recherche. Durant ces trois années de thèse, j'aurai pu me focaliser sur un de ces thèmes mais j'ai préféré diversifier au maximum mes études afin d'acquérir une vision générale des processus diagénétiques.

Bilan de mes trois années de recherche

Mon travail de thèse dont le but principal était d'identifier et de quantifier les séquences temporaires de réactions diagénétiques au sein des sédiments marins, s'est appuyé sur du matériel sédimentaire collecté récemment dans le cadre des programmes OXYBENT et SEDICAN.

Il s'agissait d'atteindre deux objectifs majeurs :

1. préciser la dynamique des espèces rédox dans les sédiments modernes, en marge continentale,
2. clarifier le comportement diagénétique de certains traceurs géochimiques utilisés comme marqueurs des conditions d'oxydo-réduction et de la production exportée.

Cette étude s'est focalisée sur des sédiments superficiels prélevés sur la marge Aquitaine, située au sud-est du Golfe de Gascogne. Les caractères morphologiques de cette marge me donnaient en effet la possibilité de travailler non seulement dans des zones contrastées - en terme de flux de carbone organique exporté, hauteur d'eau, et taux de sédimentation -, mais aussi dans des milieux sédimentaires différents - talus continental et canyon.

L'idée fondamentale qui a guidé mon travail était donc d'acquérir un maximum de connaissances aussi bien sur la fraction dissoute que sur la fraction particulaire. Dans ce but, je me suis formée à de nombreuses méthodes d'analyse et techniques de dosage. L'utilisation d'extractions sélectives dans le cadre de la diagenèse précoce m'a permis, par exemple, d'affiner les interprétations des enrichissements sédimentaires en métaux ; l'emploi combiné de microélectrodes voltammétriques à amalgame Au/Hg et de méthodes d'analyses conventionnelles m'a aidé à distinguer et quantifier certaines phases dissoutes. Grâce à cette palette de techniques, j'ai montré que la présence de phases solubles oxydantes dans les sédiments anoxiques était plausible bien que leurs stabilités et leurs viabilités dans le milieu naturel requièrent des recherches plus poussées.

Dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne, les profils géochimiques des espèces dissoutes (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}) et particulières (Corg, S_{tot} , oxy-hydroxydes de Mn et oxydes de Fe réactifs) sont expliqués par la séquence verticale de réactions d'oxydo-réduction liée à la dégradation de la matière organique par les microorganismes. Dans ces sédiments superficiels, la respiration aérobie est le processus dominant la minéralisation du Corg, bien que l'oxygène sert aussi à oxyder les espèces réduites produites lors de cette minéralisation (les processus anaérobies représentent moins de 25% de celle-ci). Mais si le schéma classique de zonation verticale établi par Froelich et al. (1979) est bien respecté, j'ai observé que de nouvelles réactions pouvaient se mettre en place et créer de nouvelles voies métaboliques alternatives.

Dans les sédiments hémipélagiques stationnaire, c'est-à-dire peu perturbés, ces réactions secondaires sont peu visibles et seule l'estimation des différents flux confirme leur existence. Par contre dans les environnements fortement perturbés - par une intense activité biologique ou par des apports sédimentaires de type gravitaire - les produits de ces réactions sont facilement observables. Ces mécanismes mettent principalement en interaction les cycles benthiques des espèces azotées, du manganèse et du fer, et peuvent contribuer à une production anoxique d'espèces oxydées (exemple des nitrates ou des oxydes de fer).

L'étude des processus diagénétiques primaires et secondaires dans les sédiments du Golfe de Gascogne m'a conduit à acquérir les profils verticaux des principaux composés rédox dans les premiers décimètres de sédiments. Ceci m'a permis de bien appréhender les conditions rédox de cet

environnement. J'en ai alors profité pour étudier la dynamique géochimique de certains métaux en trace au cours de la diagenèse précoce. Je me suis tout d'abord focalisée sur le comportement d'éléments couramment utilisés en paléocéanographie tels que l'uranium, le molybdène, le cadmium et la série des lanthanides. Puis je me suis intéressée au devenir et à la spéciation de l'arsenic. Il ressort de ces travaux que la distribution des métaux en trace, dans les sédiments modernes, est intimement liée à la présence de phases diagénétiques majeures telles que les sulfures et les oxydes de manganèse ou de fer. Leurs cycles benthiques sont donc dépendants des conditions rédox induites par le flux de matière organique exportée et/ou par les conditions d'oxygénation des eaux de fond. Dans les sédiments non-stationnaires du canyon de Capbreton, la distribution des phases diagénétiques majeures et particulièrement des oxydes de manganèse et de fer contrôle l'authigenèse des éléments en trace. Cependant l'interprétation des signaux sédimentaires en terme d'enregistrement des conditions rédox passées ou de pollution requiert une grande attention.

Ma vision des processus diagénétiques ?...

Au cours de ces travaux j'ai démontré qu'il était envisageable de mesurer des espèces oxydées en milieu réduit (exemple du nitrate, des oxydes métalliques, de l'uranium, de l'arsenic...). Je n'ai jamais exclu d'éventuels problèmes pouvant être liés à l'échantillonnage et à une ré-oxygénation partielle des échantillons, cependant les études soulignant la présence de phases oxydées se multiplient aujourd'hui. La bioturbation, la présence de microenvironnements, l'hétérogénéité du milieu, l'existence de colloïdes sont souvent invoquées. Mais je pense que leur présence et l'existence des réactions alternatives doivent surtout nous pousser à modifier notre vision "compartimentée" de la diagenèse.

Le milieu benthique est beaucoup plus complexe que la simple succession de zones rédox (oxique/suboxique/anoxique non sulfidique/anoxique sulfidique). Il me semble de plus en plus évident que ces zones ne se superposent pas mais s'imbriquent les unes dans les autres. Par exemple, alors que la sulfato-réduction ne se produit théoriquement qu'à la suite de l'utilisation biotique du fer, les données de Cd soulignent une production de sulfures juste sous la zone oxique : la sulfato-réduction ne serait donc pas limitée qu'aux sédiments complètement anoxiques. Plus que la thermodynamique, c'est la cinétique des réactions mises en jeu qui générerait la viabilité des processus diagénétiques. La distribution des réactifs et des produits de la diagenèse, c'est-à-dire les profils que nous mesurons, serait alors contrôlée par la compétition entre production et consommation microbienne (cette dernière étant alimentée par la quantité et la qualité de la matière organique exportée aux sédiments).

Les perspectives de recherche en diagenèse précoce

Les futurs challenges de la diagenèse sont variés :

1. quantifier les taux de minéralisation du carbone organique et les replacer dans le cycle global du carbone,
2. différencier les processus biologiques des processus purement chimiques,
3. étudier les cinétiques des différentes réactions mise en jeu lors des processus de minéralisation,
4. caractériser les effets de transports (biologiques ou sédimentaires) sur les processus biogéochimiques,
5. quantifier la dynamique du recyclage des nutriments mais aussi des espèces carbonatées...

Si depuis une vingtaine d'années nos connaissances sur le domaine benthique se sont considérablement améliorées, la dynamique aussi bien biologique que géochimique de cet environnement reste encore très incertaine. Alors que les technologies s'améliorent, alors qu'on étudie désormais des processus à micro voir nano-échelle, notre vision générale est encore floue. En fait il me semble que les processus globaux, que nous pouvons observer aisément, sont contrôlés par de très nombreux micro-processus difficilement identifiables et quantifiables. Par conséquent il me semble essentiel, pour les années à venir, de travailler non seulement à des échelles spatiales différentes mais

aussi avec des techniques différentes. Des études combinées *in-situ* (peeper/optodes/micro-électrodes) pourraient par exemple nous fournir un grand nombre d'informations sur le comportement des solutés diagénétiques. La pluridisciplinarité des travaux *in-situ* (microbiologie/géochimie/chimie) doit aussi être privilégiée afin par exemple de différencier les processus biotiques des réactions purement chimiques ou encore de mieux comprendre les mécanismes de précipitation ou de dissolution liés à des processus microbiens. Le travail expérimental en laboratoire reste essentiel pour valider les techniques récentes, et pour appréhender la complexité du milieu naturel (bioturbation, micro-environnements, interactions rédox...).

Mes propres perspectives...

Tout d'abord je compte continuer l'étude sur le devenir diagénétique des éléments sensibles aux conditions rédox dans les turbidites modernes afin de regrouper dans une même publication tous les résultats acquis dans les sédiments du site SC1R. L'arsenic particulaire (extractions ascorbate, HCl et totale) et dissous (As(III+V)) seront dosés et je souhaite aussi y ajouter l'étude de l'état d'oxydo-réduction des oxydes de manganèse. Cette publication clôturera mon travail de thèse.

Je souhaite ensuite profiter de ma position de post-doctorat à l'Université McGill à Montréal pour découvrir un nouvel environnement et de nouvelles méthodes de travail. En effet ce post-doc est financé par un projet canadien appelé CASES (Canadian Arctic Shelf Exchange Study) dont l'objectif est de mener une étude internationale du plateau arctique canadien afin de comprendre les conséquences biogéochimiques et écologiques de la variabilité et du changement de la banquise sur le Plateau MacKenzie. Mon travail consistera à étudier les processus diagénétiques mis en place en fonction des conditions environnementales régnantes (couverture glaciaire, apports fluviaux, productivité primaire). Mais j'aimerais aussi profiter de ces deux années pour me perfectionner dans la mise au point d'expériences au laboratoire et dans l'utilisation des micro-électrodes voltammétriques. J'envisage particulièrement de me pencher sur le cycle benthique du manganèse. Ainsi en combinant étude cinétique et spéciation géochimique, je reviendrais sur certaines hypothèses émises dans ce manuscrit : l'état d'oxydo-réduction des oxydes particuliers et solubles ; leur capacité adsorbante vis à vis de certains métaux, capacité oxydante vis à vis de l'ammonium ou de l'arsenic... Ceci me ramènera alors à l'étude de la production anoxique d'éléments oxydés.

Références bibliographiques

A

- Aller R. C. (1982) The effect of macrobenthos on chemical properties of marine sediments and overlying bottom water. In *Animal Sediment Relation* (ed. M. P.L. and Tevess), pp. 53-102. Plenum Publication.
- Aller R. C. (1990) Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **331**, 51-68.
- Aller R. C. (1994) Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. *Chemical Geology* **114**, 331-345.
- Aller R. C. and Cochran J. K. (1976) $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nearshore sediments: particle reworking and diagenetic time scales. *Earth and Planetary Sciences Letter* **29**, 37-50.
- Aller R. C. and Rude P. D. (1988) Complete oxidation of solid phase sulfide by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 751-765.
- Aller R. C., Benninger L. K., and Cochran J. K. (1980) Tracking particle-associated processes in nearshore environment by use of $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ disequilibrium. *Earth and Planetary Sciences Letter* **47**, 161-175.
- Aller R. C., Hall P. O. J., Rude P. D., and Aller J. Y. (1998) Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin. *Deep Sea Research I* **45**, 133-165.
- Aminot A. and Chaussepied M. (1983) *Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin*.
- Anderson L. (1979) Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* **110**, 123-128.
- Anderson L. A. and Sarmiento J. L. (1994) Redfield ratios of remineralization determined by nutrient data analysis. *Global Biogeochemical Cycles* **8**, 65-80.
- Anderson R. F., Bopp R. F., Buesseler K. E., and Biscay P. E. (1988) Missing of particles and organic constituents in sediments from the continental shelf and slope of Cap Cod: SEEP-I results. *Continental Shelf Research* **8**, 925-946.
- Anderson R. F., LeHuray A. P., Fleisher M. Q., and Murray J. W. (1989) Uranium deposition in Saanich Inlet sediments, Vancouver Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2205-2213.
- Anderson R. F., Rowe G. T., Kemp P. F., Trumbore S., and Biscay P. E. (1994) Carbon budget for the mid-slope depocenter of the Middle Atlantic Bight. *Deep-Sea Research II* **41**, 669-703.
- Anschutz P., Dedieu K., Desmaze F., and Chaillou G. (in press) Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology*.
- Anschutz P., Hyacinthe C., Jouanneau J.-M., and Jorissen F. J. (1999) La distribution du phosphore inorganique dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne. *C. R. Acad. Sci.* **328**, 765-771.
- Anschutz P., Jorissen F. J., Chaillou G., Abu-Zied R., and Fontanier C. (2002) Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: early diagenesis and biotic recovery. *Journal of Marine Research* **60**, 835-854.
- Anschutz P., Sundby B., Lefrançois L., Luther III G. W., and Mucci A. (2000) Interaction between metal oxides and nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2751-2763.
- Anschutz P., Zhong S., Sundby B., Mucci A., and Gobeil C. (1998) Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 53-64.
- Archer D. and Maier-Reimer A. (1994) Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO_2 concentration. *Nature* **367**, 260-263.
- Archer D., Emerson S., and Smith C. R. (1989) Dissolution of calcite in deep-sea sediments :pH and O_2 microelectrode results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2831-2845.

B

- Barnes C. E. and Cochran, J. K. (1989) Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Sciences Letter* **97**, 94-101.
- Barnett P. R. O., Watson J., and Connelly D. (1984) A multiple corer for taking virtually undisturbed samples from shelf, bathyal and abyssal sediments. *Oceanologica Acta* **7**(4), 399-408.
- Barnola J. M., Raymon d., D., Netfel Y. S., Korotchevitch Y. S., and Lorius C. (1987) Vostock ice core provides 16,000-yras record of atmospheric CO_2 . *Nature* **329**, 408-414.
- Beaufort L. and Heussner S. (1999) Coccolithophorids on the continental slope of the Bay of Biscay - production, transport and contribution to mass fluxes. *Deep-Sea Research II* **46**, 2147-2174.
- Belzile N. (1988) The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2293-2302.
- Belzile N. and Tessier A. (1989) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 103-109.
- Berger W. H., Smetacek V. S., and Wefer G. (1989) Ocean productivity and paleoproductivity-an overview. In *Productivity in the Ocean : present and past*. (ed. W. H. Berger, V. S. Smetacek, and G. Wefer), pp. 1-34. John Wiley and Sons.
- Berner R. A. (1980) *Early diagenesis : Theoretical approach*.
- Bertine K. K. (1972) The deposition of molybdenum in anoxic waters. *Marine Chemistry* **1**, 43-53.
- Boudreau B. P. (1996) The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3139-3142.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic models and their impletations: transport and reactions in aquatic sediments*.
- Boudreau B. P. and Imboden D. M. (1987) Mathematics of tracer mixing in sediments: III. The theory of non local mixing within sediments. *American Journal Sciences* **287**, 693-719.
- Bouma A. H. (1962) *Sedimentology of Some Flysch Deposits: A Graphic Approach to Facies Interpretation*. (ed. Elsevier), pp. 168.

- Bouysse P., Horn R., Lapiere F. and Le Lann F. (1976) Etude des grands bancs de sable du Sud-Est de la mer Celtique. *Marine Geology* **20**, 251-275.
- Boyle E. A. (1983) Vertical oceanic nutrient fractionation and glacial/interglacial CO₂ cycles. *Nature* **331**, 55-56.
- Brendel P. J. (1995) Development of a mercury thin film voltammetric microelectrode for the determination of of biogeochemically important redox species in porewaters of marine and fresh-water sediments., univ. Delaware.
- Brendel P. J. and Luther G. W. I. (1995) Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(-II) in porewaters of marine and fresh-water sediments. *Environmental Sciences and Technology* **29**, 751-761.
- Broecker W. S. and Peng T. H. (1982) *Tracers in the Sea*. Columbia University.
- Broecker W. S. and Peng T. H. (1989) The causes for glacial to interglacial atmospheric CO₂ change : a polar alkalinity hypothesis. *Global Biogeochemical Cycles* **1**, 125-259.
- Bull D. C. and Taillefert M. (2001) Seasonnal and topographic variations in pore waters of a southeastern U.S.A. salt marsh as revealed by voltammetric profiling. *Geochem. Transact.* **13**, 1-6.
- Burdige D. J. (1993) The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews.* **35**, 249-284.
- Burdige D. J. and Nealson K. H. (1986) Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiological Journal* **4**, 361-387.

C

- Calvert S. E. (1987) Oceanographic controls on the accumulation of organic matter in marine sediments. In *Marine Petroleum Source Rocks*, Vol. 137-151 (ed. J. Brooks, Fleet, A.J.). Geol. Soc. London Spec. Publ.
- Calvert S. E. and Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* **113**, 67-88.
- Calvert S. E., Pedersen T. F., and Sage D. (1997) Rhenium and molybdenum enrichments in the sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **145**, 65-79.
- Calvert S. E. and Pedersen T. F. (1996) Sedimentary Geochemistry of Manganese : Implications for Environment of Formation of Manganiferous Black Shales. *Economical Geology* **91**, 36-47.
- Canfield D. E. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 619-632.
- Canfield D. E., Jorgensen B. B., Fossing H., Glud R., Gundersen J., Ramsing N. B., Thamdrup B., Hansen J. W., Nielsen L. P., and Hall P. O. J. (1993a) Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology* **113**, 27-40.
- Canfield D. E., Thamdrup B., and Hansen J. W. (1993b) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. *Geochimica et cosmochimica Acta* **57**, 3867-3883.
- Carpenter J. H. (1965) The accuracy of Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnology Oceanography* **10**, 135-140.
- Carpenter R., Beasley T. M., Zahnle D., and Somayajulu B. L. K. (1987) Cycling of fallout (Pu, ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs) and natural (U, Th, ²¹⁰Pb) radionuclides in Washington continental slope sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1897-1922.
- Carritt D. E. and Carpenter J. H. (1966) Comparison and evolution of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea-water; a NASCO report. *Journal of Marine Research* **24**, 286-318.
- Castaing P., Froidefond J. M., Lazure P., Weber O., Prud'homme R., and Jouanneau J. M. (1999) Relationship between hydrology and seasonal distribution of suspended sediments on the continental shelf of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research II* **46**, 1979-2001.
- Chaillou G., Anschutz P., and Blanc G. (sub.) Rare earth elements in the modern sediments of the southern part of the Bay of Biscay (France). *Chemical Geology*.
- Chaillou G., Anschutz P., Lavaux G., Schäfer J., and Blanc G. (2002) The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* **80**, 41-59.
- Chaillou G., Schäfer J., Anschutz P., Lavaux G., and Blanc G. (2003) The behaviour of Arsenic in the muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(16), 2993-3003.
- Chassery S. (1997) La circulation profonde dans les bassins Nord-Est de l'Atlantique Nord durant le dernier interglaciaire (stade isotopique 5e): apport de l'étude géochimique des particules et implications climatiques. PhD thesis., Paris 6.
- Christensen J. P., Nielsen L. P., Revsbech N. P., and Sorensen J. (1989) Microzonation of denitrification activity in stream sediments as studied with a combined oxygen and nitrous oxide microsensor. *Applied Environmental Microbiology* **55**, 1234-1241.
- Cirac P., Bourillet J. F., Gribouard R., Normand A., and T. M. (2001) Le canyon de Capbreton: nouvelles approches morphostructurales et morphosédimentaires. Premiers résultats de la campagne Itsas. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences* **332**, 447-455.
- Cochran J. K. (1992) The oceanic chemistry of uranium- and thorium-series nuclides. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications for Earth, Marine, and Environmental Sciences*. (ed. R. S. Ivanovich), pp. 334-395. Clarendon Press.
- Cochran J. K. and Aller R. C. (1979) Particle reworking in sediments from the New York Bight apex : evidence from ²³⁴Th/²³⁸U disequilibrium. *Estuar. Coastal Mar. Sci.* **9**, 739-747.
- Colley S. and Thomson J. (1985) Recurrent uranium relocations in distal turbidites emplaced in pelagic conditions. *Geochim. Cosmo. Acta* **49**, 2339-2348.
- Colley S., Thomson J., Wilson T. R. S., and Higgs N. C. (1984) Post-depositionnal migration of element during diagenesis in brown clay and turbidite sequences in North East Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1223-1235.

Cutter G. A. and Cutter L. S. (1995) Behavior of dissolved antimony, arsenic and selenium in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **49**, 295-306.

D

- Davison W. (1993) Iron and manganese in lakes. *Earth and Science Review* **34**, 119-163.
- De Baar H. J. W., Bacon M. P., Brewer P. G., and Bruland K. W. (1985) Rare-earth elements in the Pacific and in the Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 1953-1959.
- De Lange G. J., Cranston R. E., Hydes D. H., and Boust D. (1992) Extraction of pore water from marine sediments: A review of possible artifacts with pertinent examples from the North Atlantic. *Marine Geology* **109**, 53-76.
- De Lange G. J., Jarvis J., and Kuijpers A. (1987) Geochemical characteristics and provenance of late quaternary sediments from the Madeira Abyssal Plain, North Atlantic. In *Geology and Geochemistry of Abyssal Plains.*, Vol. 31 (ed. P. P. E. Weaver and J. Thomson), pp. 147-165. Geol. Soc. Spec. Publ.
- De Vitre R. R., Buffle J., Perret D., and Baudat R. (1988) A study of iron and manganese transformations at the O₂/S(-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): a multimethod approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1601-1613.
- De Vitre R., Belzile N., and Téssier A. (1991) Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnology Oceanography* **36**(7), 1480-1485.
- Deflandre B., Mucci A., Gagné J.-P., Guignard C., and Sundby B. (2002) Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(14), 2547-2558.
- DeMaster D. J., Pope R. H., Levin L. A., and Blair N. E. (1994) Biological mixing intensity and rates of organic carbon accumulation in North Carolina slope sediments. *Deep-Sea Research II* **41**(4-6), 735-753.
- Durrieu de Madron X., Castaing P., Nyffeler F., and Courp. (1999) Slope transport of suspended particulate matter on the Aquitanian margin of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research II* **46**, 2003-2027.

E

- Ehrlich H. L. (1987) Manganese oxide reduction as a form of aerobic respiration? *Geomicrobiology Journal* **5**, 423-431.
- Elderfield H. (1988) The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philos. Trans. R. Soc. London A* **325**, 105-126.
- Etcheber H., Relexans J.-C., Beliarda M., Webera O., Buscaile R., and Heussner S. (1999) Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **46**, 2249-2288.

F

- Fenchel T., King G. M., and Blackburn T. H. (1998) *Bacterial biogeochemistry : The ecophysiology of mineral cycling*. Academic Press.
- Fontanier C., Chaillou G., Jorissen F. J., and Anschutz P. (in press) Live foraminiferal faunas from a 2800 m deep lower canyon station from the Bay of Biscay: Faunal response to focusing of refractory organic matter. *Deep-Sea Research I*.
- Fontanier C., Jorissen F. J., Chaillou G., David C., Anschutz P., and Lafon V. (2002a) Seasonal and interannual variability of benthic foraminiferal faunas at 550m depth in the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research*.
- Fontanier C., Jorissen F. J., Licari L., Alexandre A., Anschutz P., and Carbonel P. (2002b) Live benthic foraminiferal faunas from the Bay of Biscay: faunal density, composition, and microhabitats. *Deep-Sea Research I* **49**, 751-785.
- François R. (1988) A study on the regulation of the concentration of some trace metals (Rb, Sr, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Marine Geology* **83**, 285-308.
- Franklin M. L. and Morse J. W. (1983) The interraction of manganese(II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Marine Chemistry* **12**(241-254).
- Fredrickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W., Duff M. C., Gorby Y. A., Li S. W., and Krupka K. M. (2000) Reduction of U (VI) in goethite (α-FeOOH) suspension by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3085-3098.
- Fredrickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W., Liu C., and Duff M. C. (2002) Influence of Mn oxides on the reduction of uranium(VI) by the metal-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(18), 3247-3262.
- Frette L., Gejlsberg B., and Westermann P. (1997) Aerobic denitrifiers isolated from an alternating activated sludge system. *FEMS Microbiology Ecology* **24**, 363-370.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., and Maynard V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1075-1090.

G

- Gaudin M. (en préparation) Etude comparée de deux canyons sous-marins appartenant à deux marges distinctes, Aquitaine et Golfe du Lion. Thèse Université Bordeaux I.
- Gehlen M., Rabouille C., Ezat U., and Guidi-guilvard L. D. (1997) Drastic changes in deep-sea sediment porewater composition induced by episodic input of organic matter. *Limnology Oceanography* **42**(5), 980-986.
- Geiszinger A. E., Goessler W., and Francesconi K. A. (2002) The marine polychaete *Arenicola Marina* : it's unusual arsenic compound pattern and its uptake of arsenate from seawater. *Marine Environmental Research* **53**, 37-50.
- Gerino M. (1992) Etude expérimentale de la bioturbation en milieux littoral et profond : quantification des structures de bioturbation et modélisation du remaniement biologique du sédiment., Thèse Université Aix-Marseille II.

- Gerino M., Stora G., and Weber O. (1999) Evidence of bioturbation in the Cap-Ferret Canyon in the deep northeastern Atlantic. *Deep-Sea Reseach II* **46**, 2289-2307.
- German C. R., Hergt J., Palmer M. R., and Edmond J. M. (1999) Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chemical Geology* **155**(1-2), 65-75.
- Ghiorse W. C. (1989) Manganese and iron as a physiological donors and acceptors in aerobic-anaerobic transition zones. In *Microbial Mats: Physiological Ecology of Benthic Microbial Communities*. (ed. Y. Cohen and E. Rosenberg), pp. 163-169. American Society of Microbiology.
- Gobeil C., Silverberg N., Sunby B., and Cossa D. (1987) Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 589-596.
- Gorby Y. A. and Lovley D. R. (1992) Enzymatic uranium precipitation. *Environmental Sciences Technology* **26**(1), 205-207.
- Grasshoff K. (1976) Determination of nitrate. In *Method of Sea Water Analysis*. (ed. K. Grasshoff), pp. 137-145. Verlag Chemie.
- Grémare A., Gutteriez D., Anschutz P., Deflandre B., Vétion G., and Zudaire L. (submitted) Spatio-temporal changes in totally and enzymatically hydrolysable amino acids of superficial sediments from three contrasted areas. *Marine Ecology Progress Series*.
- Gromet L. P., Dymek R. F., Haskin L. A., and Korotev R. L. (1984) The North American Shale Composite: Compilation major and trace elements characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2469-2482.
- Grousset F. E., Parra M., Bory A., Martinez P., Bertrand P., Shimmield G., and Ellam R. M. (1998) Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic compositions of the subtropical Atlantic sediments: last glacial maximum vs. today. *Quaternary Sciences. Review* **17**, 395-409.

H

- Hall P. O. J. and Aller R. C. (1992) Rapid, small-volume flow injection analysis for CO₂ and NH₄⁺ in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography* **37**, 1113-1119.
- Hansen H. C. B., Borggaard O. K., and Sorensen J. (1994) Evaluation of the free energy of formation of Fe(II)-Fe(III)-hydroxyde-sulphate (green rust) and its reduction of nitrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2599-2608.
- Harvey J. (1982) T-S relationship and water masses in the eastern north Atlantic. *Deep-Sea Research* **29**, pp. 1021-1033
- Hataway J. C. (1971) Data file, continental margin program, Atlantic coast of the United States, v. 2, Sample collection and analytical data. Woods Hole Oceanogr. Inst. **71-15**: 489.
- Helder W. and Backer J. F. (1985) Shipboard comparison of micro- and mini electrodes for measuring oxygen distribution in marine sediments. *Limnology and Oceanography* **30**, 1106-1109.
- Hem J. D. and Lind C. J. (1983) Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2037-2046.
- Henderson P. (1984) *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier.
- Henrichs S. M. and Reeburgh W. S. (1987) Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiological Journal* **5**, 191-237.
- Hensen C. and Zabel M. (2000) Early Diagenesis at the Benthic Boundary Layer : Oxygen and Nitrate in Marine Sediment. In *Marine Geochemistry*. (ed. H. D. Schulz and M. Zabel), pp. 209-231.
- Heussner S., Durrieu de Madron X., Radakovitch O., Beaufort L., Biscay P. E., Carbonne J., Delsaut N., Etcheberg H., and Monaco A. (1999) Spatial and temporal patterns of downward particle fluxes on the continental slope of the Bay of Biscay (northeastern Atlantic). *Deep-Sea Research II* **46**, 2101-2146.
- Huettel M. and Rusch A. (2000) Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. *Limnology and Oceanography* **45**(3), 534-549.
- Hulth S., Aller R. C., and Gibert F. (1999) Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 49-66.
- Hyacinthe C. (1999) Les mécanismes de la diagenèse précoce dans les sédiments du Golfe de Gascogne., pp. 40. DEA - Environnements et Paléoenvironnements Océaniques.
- Hyacinthe C., Anschutz P., Jouanneau J.-M., and Jorissen F. J. (2001) Early diagenesis processes in the muddy sediment of the Bay of Biscay. *Marine Geology* **177**, 111-128.

J

- Jahnke R. A., Reimers C. E., and Craven D. B. (1990) Intensification of recycling of organic matter at the sea floor near ocean margin. *Nature* **348**, 50-54.
- Jahnke R. A., Craven D. B., and Gaillard J. F. (1994) The influence of organic matter diagenesis on CaCO₃ dissolution at the deep-sea floor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2799-2809.
- Jahnke R. A. (1996) The global ocean flux of particulate organic carbon : Area distribution and magnitude. *Global Biogeochemical Cycles* **10**, 71-88.
- Jørgensen B. B. (1982) Mineralization of organic matter in the sea-bed. The role of the sulfate reduction. *Nature* **296**, 643-645.
- Jørgensen B. B. and Sørensen J. (1985) Seasonal cycle of O₂, NO₃⁻ and SO₄²⁻ reduction in estuarine sediments: the significance of an NO₃⁻ reduction maximum in spring. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **24**, 65-74.
- Jouanneau J. M., Weber O., Cremer M., and Castaing P. (1999) Fine-grained sediment budget on the continental margin of the Bay of Biscay. *Deep-Sea Reseach II* **46**, 2205-2220.
- Jouanneau J. M., Weber O., Grousset F. E., and Thomas B. (1998) Pb, Zn, Cs, Sc and Rare Earth Elements as Tracers of the Loire and Gironde Particles on the Biscay Shelf (Sw France). *Oceanologica Acta* **21**(2), 233-241.

Jouanneau J. M., Weber O., Latouche, Vernet, and Dominik. (1989) Erosion, non-deposition and sedimentary processes through a sedimentological and radiochemical study of surficial deposits from the "Ouest-Girondevasière" (Bay of Biscay). *Continental Shelf Research* **9**, 325-342.

K

- Keon N. E., Swartz C. H., Harvey C., and Hemond H. F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Sciences Technology* **35**, 2778-2784.
- Klingebiel A., Lapiere F., and Latouche C. (1967) Les minéraux argileux des sédiments récents du Golfe de Gascogne. *Bulletin IGBA* **3**, 127-136.
- Klinkhammer G., and Palmer M.R. (1991) Uranium in the oceans: Where it goes and why? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1799-1806.
- Klinkhammer G., German C. R., Elderfield H., Greaves M. J., and Mitra A. (1994) Rare earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chemistry*. **45**, 179-186.
- Kniewald G. and Branica M. (1988) Role of the uranium (V) in marine sedimentary environment : a geochemical possibility. *Marine Chemistry* **24**, 1-12.
- Kolodny Y. and Kaplan I. R. (1973) Deposition of uranium in the sediment and interstitial water of an anoxic fjord. In *symp. Hydrogeochemistry Clarke* (ed. E. Ingerson), pp. 418-442.
- Kostka J. E. and Luther III G. W. (1994) Portioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 1701-1710.
- Kostka J. E., Luther III G. W. and Nealson K. H. (1995) Chemical and biological reduction of Mn(III)-pyrophosphate complexes: potential importance of dissolved Mn(III) as an environment oxydant. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(5), 885-894.

L

- Laborde P., Urritia J., and Valencia V. (1999) Seasonal variability of primary production in the Cap Ferret Canyon area (Bay of Biscay) during ECOFER cruises. *Deep-Sea Reserch II* **46**, 2057-2079.
- Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibrium at a low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, 547-569.
- Lapp B. and Balzer W. (1993) Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4639-4652.
- Larsonneur C., Auffret J.P. and Smith A.J. (1982) Carte des paléovallées et des bancs de la Manche orientale. BRGM. 1/500 000ème, Notice. Edition Ifremer.
- Latouche C., Jouanneau J. M., Lapaquellerie Y., Maillet N., and Weber O. (1991) Répartition des minéraux argileux sur le plateau continental Sud-Gascogne. *Oceanologica Acta* **11**, 155-161.
- Léauté F. (2002) Dynamique chimique des particules en suspension sur le talus continental du Golfe de Gascogne., pp. 23. DEA - Environnements et Paléoenvironnements Océaniques.
- Legeleux F., Reyss J.-L., Bonte P., and Organo C. (1994) Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediment. *Oceanologica Acta* **17**(4), 417-429.
- Li Y. H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 703-714.
- Loring D. H. and Rantala R. T. T. (1992) Manual for the Geochemical analysis of marine sediment and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews* **32**, 235-283.
- Lovley D. R., Phillips E. P. J., Gorby Y. A., and Landa R. L. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature* **350**, 413-416.
- Luther III., G. W. , Brendel P. J., Lewis B. L., Sundby B., Lefrancois L., Silverberg N., and Nuzzio D. (1998) Oxygen, manganese, iron, iodide, and sulfide distributions in pore waters of marine sediments measured simultaneously with a solid state voltammetric microelectrode. *Limnology Oceanography* **43**, 325-333.
- Luther III., G.W. and Popp J. I. (2002) Kinetics of the abiotic reduction of polymeric manganese dioxide by nitrite; an anaerobic nitrification reaction. *Aquatic Geochemistry* **8**, 15-36.
- Luther III., G.W., Glazer B. T., Hohmann L., Popp J. I., Taillefert M., Rozan T., Brendel P. J., Theberge S. M., and Nuzzio D. B. (2001) Sulfur speciation monitored in situ with solid state gold amalgam voltametric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters. *Journal of Environmental Monitoring* **3**, 61-66.
- Luther III., G. W., Nuzzio D. B., and Wu J. (1994) Speciation of manganese in Chesapeake Bay waters by voltammetric methods. *Analytica Chimica Acta* **284**(3), 473-480.
- Luther III., G. W., Ruppel D. T. and Burkhard C. (1999) Reactivity of dissolved Mn(III) complexes and Mn(IV) species with reductants: Mn redox chemistry without a dissolution step? In *ACS symposium series 715, Mineral-Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms* (eds. D. L. Sparks and T. J. Grundl), pp. 265-280. American Chemical Society.
- Luther III., G. W., Sundby B., Lewis B. L., Brendel P. J., and Silverberg N. (1997) Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(19), 4043-4052.

M

- MacRae N. D., Nesbitta H. W., and Kronberg B. I. (1992) Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters* **109**(3-4).
- Malcolm S. J. (1985) Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments. *Marine Chemistry* **16**, 213-225.

- Martin J. M. and Whitfield M. (1983) The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In *Trace Metals in the Sea Water* (ed. C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, and E. D. Goldberg). Plenum Press.
- Marinelli R. L., Jahnke R. A., Craven D. B., Nelson J. R. and Eckman J. E. (1998) Sediment nutrient dynamics on the South Atlantic Bight continental shelf. *Limnology Oceanography* **43**, 1305–1320.
- Martin W. R. and Sayles F. L. (1996) CaCO₃ dissolution in sediments of the Cereia Rise, western equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 243-263.
- Martinez P., Bertrand P., Calvert S. E., Pedersen T. F., Shimmiel G. B., Lallier-Vergès E., and Fontugne R. (2000) Spatial variations in nutrient utilization, production and diagenesis in sediments of a coastal upwelling regime (NW Africa): Implications for the paleoceanographic record. *Journal of Marine Research* **58**, 809-835.
- Martin J. M. and Whitfield M. (1983) The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In *Trace Metals in the Sea Water* (ed. C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, and E. D. Goldberg). Plenum Press.
- Mauviel A., Nguyen H. I., Chesselet R., Sibuet M., Yokoyama Y., and Auffret G. (1982) Etude des variations des taux de bioturbation par la spectrométrie gamma non destructive (GeHP) dans trois zones sédimentaires de l'Atlantique Nord à 2000 m et à plus de 4000 m de profondeur. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* **31**, 251-274.
- McLennan S.M.(1989) Rare Earth Elements in sedimentary rock : influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of Rare Earth Elements* (Eds Lipin B.R. and G.A.McKay), pp 169-200.
- Michel P., Boutier B., Herbland A., Averty B., Artigas L. F., Auger D., and Chartier E. (1997) Behaviour of arsenic on the continental shelf off the Gironde estuary: role of phytoplankton in vertical fluxes during spring bloom conditions. *Oceanologica Acta* **21**(2), 325-333.
- Middelburg J. J., De Lange G. J., and Van Der Weijden C. H. (1987) Manganese solubility in marine porewaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 759-763.
- Middelburg J. J. (1993) Turbidites provide a unique opportunity to study diagenetic processes. *Geol. Mijnbouw* **72**, 15-21.
- Migeon S., Weber O., Faugère J.-C., and Saint-Paul J. (1999) SCOPIX : a new X-ray imaging system for core analysis. *Geo-marine Letter* **18**, 251-255.
- Milliman D. J. and Meade R. H. (1983) World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology* **91**, 1-21.
- Moffet J. W. (1990) Microbially mediated cerium oxidation in seawater. *Nature* **345**, 421–423.
- Morford J., Kalnejais L., Martin W., François R., and Karle I.-M. (2003) Sampling marine pore waters for Mn, Fe, U, Re and Mo: modifications on diffusional equilibration thin film gel probes. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **285-286**, 85-103.
- Morgan J. J. and Stumm W. (1964) Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *Journal of Colloid Science* **19**, 347-359.
- Mucci A. (1988) Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1859-1868.
- Mucci A. (1996) Le comportement biogéochimique du phosphore et de l'arsenic dans le Fjord du Saguenay. *Profils Saguenay* **5**.
- Mucci A., Boudreau B., and Guignard C. (2003) Diagenetic mobility of trace elements in sediments covered by a flash flood deposit: Mn, Fe, and As. *Applied Geochemistry* **18**, 1011-1026.
- Mucci A., Richard L.-F., Lucotte M., and Guignard C. (2000) The Differential Geochemical Behavior of Arsenic and Phosphorus in the Water Column and the Sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aquatic Geochemistry* **6**, 293-324.
- Mucci A., Sundby B., Gehlen M., Arakaki T., Zhong S., and Silverberg N. (1999) The fate of carbon in continental shelf sediments of eastern Canada: a case study. *Deep-Sea Research II* **47**, 733-760.
- Mulder T. and Cochonat P. (1996) Classification of offshore mass movements. *Journal of Sedimentary Research* **66**, 43-57.
- Mulder T., Weber O., Anschutz P., Jorissen F. J., and Jouanneau J.-M. (2001) A few months-old storm-generated turbidite deposited in the Capbreton Canyon (Bay of Biscay, SW France). *Geo-Marine letters* **21**, 149-156.
- Murphy J. and Riley J. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chimica Acta* **27**, 31-36.
- Murray C. N. and Riley J. P. (1969) The solubility of gases in distilled water and sea-water. II. Oxygen. *Deep Sea Research* **16**, 311-320.
- Murray J. W., L.S. B., and Paul B. (1984) The oxidation state of manganese in marine sediment and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1237-1247.
- Myers C. R. and Nealson K. H. (1988a) Microbial reduction of manganese oxides : interactions with iron and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2727-2732.
- Myers C. R. and Nealson K. H. (1988b) Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxides as the sole electron acceptor. *Science* **240**, 1319-1321.

N

- Nesteroff W. D., Duplaix S., Sauvage J., Lancelot Y., Melière F., and Vincent E. (1968) Les dépôts récents du Canyon de Capbreton. *Bulletin de la Société des Géologues de France* **7**, 218-252.

O

- Ogawa N. and Tauzin P. (1973) Contribution à l'étude hydrologique et géochimique du Gouf de Cap-Breton. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine* **14**, 19-46.

P

- Pedersen T. F. and Price N. B. (1982) The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(49).
- Pedersen T. F., Water R. D., and Macdonald R. W. (1989) On the natural enrichment of cadmium and molybdenum in the sediments of Ucluelet Inlet, British Columbia. *Sci. Tot. Environ* **79**, 125-139.
- Perez-Benito J. F., Brillas E. and Pouplana R. (1989) Identification of a soluble form of colloidal manganese (IV). *Inorganic Chemistry* **28**, 421-425.
- Perez-Benito J. F., Arias C. and Amat E. (1996) A kinetic study of the reduction of colloidal manganese dioxide by oxalic acid. *Journal of Colloid Interface Science* **177**, 288-297.
- Pierce M. L. and Moore C. B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research* **16**, 1247-1253.
- Pingree R. D. (1993) Flow of surface waters to the west of the British Isles and in the Bay of Biscay. *Deep-Sea Research II* **40**, 369-388.
- Piper D. Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.* **14**, 285-315.
- Postma D. and Jakobsen R. (1996) Redox zonation: Equilibrium constrains on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(17), 3169-3175.
- Premuzic E. T., Benkovitz C. M., Gaffrey J. S., and Walsh J. J. (1982) The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Organic Chemistry* **4**, 63-77.

R

- Radakovitch O. and Heussner S. (1999) Fluxes and budget of ²¹⁰Pb on the continental margin of the Bay of Biscay (northeastern Atlantic). *Deep-Sea Research II* **46**, 2175-2203.
- Redfield A. C., Ketchum B. H., and Richards F. A. (1963) The influence of organisms on the composition of sea water. In *The Sea 2* (ed. M. N. Hill), pp. 26-77. Wiley Interscience.
- Revsbech N. P. (1983) In-situ measurements of oxygen profiles of sediments by use of oxygen microelectrodes. In *Polarographic oxygen sensors* (ed. G. Forstner), pp. 265-273. Springer-Verlag.
- Revsbech N. P. and Jørgensen B. B. (1986) Microelectrodes: their use in microbial ecology. In *Advances in Microbial Ecology*, pp. 293-352. Plenum Press.
- Riley J. P., Grasshoff K., and Voipio A. (1972a) Nutrient Chemicals. In *A Guide to Marine Pollution*. (ed. E. D. Goldberg). Gordon and Breach Sciences Publishers Inc.
- Riley J. P., Grasshoff K., and Voipio A. (1972b) Nutrient chemicals. In *A guide to Marine Pollution* (ed. E. D. Goldberg), pp. 81-110. Gordon and Breach Science Publisher Inc.
- Roads D. C. and Morse J. W. (1971) Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins. *Lethaia* **4**, 413-428.
- Romenkevitch E. A. (1984) *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer-Verlag.
- Rosenthal Y., Lam P., A Boyle E., and Thomson J. (1995) Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility. *Earth and Planetary Science Letters* **132**, 99-111.
- Rowe G. T., Boland G. S., Phoel W. C., Anderson R. F., and Biscaye P. E. (1994) Deep-sea floor respiration as an indication of lateral input of biogenic detritus from continental margins. *Deep-Sea Research II* **41**: 657-668.
- Rush P., Mirmand M., Jouanneau J. M., and Latouche C. (1993) Sediment budget and transfert of suspended sediment from the gironde estuary to the Cap Ferret canyon. *Marine Geology* **111**, 109-128.

S

- Santschi P. H., Bajo C., Mantovani M., Orciuolo D., Cranston R. E., and Bruno J. (1988) Uranium in pore waters from North Atlantic (GME and Southern NAres Abyssal Plain) sediments. *Nature* **331**, 155-157.
- Schink D. R. and Guinasso N. L. (1977) Modelling the influence of bioturbation and other processes on calcium carbonate dissolution. In *The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans*. (ed. N. R. Anderson and A. Malahoff), pp. 375-399. Plenum.
- Schippers A. and Jørgensen B. B. (2001) Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(6), 915-922.
- Schippers A. and Jørgensen B. B. (2002) Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **66**(1), 85-92.
- Schmidt S., Andersen V., Belviso S., and Marty J. C. (2001) Strong seasonality in particle dynamics of NW Mediterranean Sea surface waters (JGOFS France DYFAMED time-series stations) as revealed by ²³⁴Th/²³⁸U. *Deep-Sea Research I*.
- Schmidt S., Reyss J. L., Nguyen H. V., and Buat-Ménard P. (1990) ²³⁴Th cycling in the upper water column of the Northwestern Mediterranean Sea. *Paleogeography Paleoclimatology* **89**, 25-33.
- Schulz H. (2000) Quantification of early diagenesis: Dissolved constituents in marine pore water. In *Marine Geochemistry*. (ed. H. D. Schulz and M. Zabel), pp. 85-128.
- Shaw T. J., Gieskes J. M., and Jahnke R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1233-1246.
- Shepard F. P. (1981) Submarine canyons: multiples causes and long-time persistence. In *AAPG Bulletin*, pp. 1062-1077.
- Shields G. and Stille P. (2001) Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* **175**(1-2), 29-48.
- Shimmield G. B. and Price N. B. (1986) The behaviour of molybdenum and manganese during early sediment diagenesis - offshore Baja California, Mexico. *Mar. Chem* **19**, 261-280.

- Sholkovitz E., Landing W. M., and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: the fractionation of the rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1567-1580.
- Silverberg N., Nguyen H. V., Delibrias G., Koide M., Sundby B., Yokoyama Y., and Chesselet R. (1986) Radionuclide profiles, sedimentation rates, and bioturbation in modern sediments of Laurentian Trough, Gulf of St. Lawrence. *Oceanologica Acta* **9**, 285-290.
- Smedley P. L. and Kinniburgh D. G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* **17**, 517-568.
- Sørensen J. and Jørgensen K.S. (1987) Early diagenesis in sediment from Danish coastal waters: microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1583-1590.
- Stone A. T. (1987) Microbial metabolites and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and Pyruvate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 919-925.
- Stookey L. L. (1970) Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem* **42**, 779-781.
- Strickland J. D. H. and Parsons T. R. (1972) A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Resour. Board Can.* **167**, 1-31.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters.*
- Sullivan K. A. and Aller R. C. (1996) Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(9), 1465-1477.
- Sverdrup H.U., Johnson, M.W., Fleming, R.H., 1942. The oceans – Their physics, chemistry, and general biology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, pp. 1087
- Sverjensky D. A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **67**, 70-78.

T

- Tachikawa K., Jeandel C., and Roy-Barman M. (1999) A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters* **170**, 433-446.
- Taillefert M., Bono A. B., and Luther I., G.W. (2000) Reactivity of freshly formed Fe(III) in synthetic solutions and (pore)waters: Voltammetric evidence of an aging process. *Environmental Science and Technology* **34**, 2169-2177.
- Taillefert M., Rozan T. F., Glazer B. T., Herszage J., Trouwborst R. E., and Luther III G. W. (2002) Seasonal Variations of soluble Organic-Fe(III) in Sediment Porewaters as Revealed by Voltammetric Microelectrodes. In *Environmental Electrochemistry, Analyses of Trace Element Biogeochemistry*. (ed. T. F. R. Martial Taillefert), pp. 247-264. American Chemical Society.
- Takahashi T., Broecker W. S., and Langer S. (1985) Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surface. *Journal of Geophysical Research* **90**, 6907-6924.
- Tauzin P. (1974) Etude des relations entre les caractéristiques physico-chimiques et chimiques des milieux de dépôts et la distribution de quelques éléments métalliques dans les sédiments de divers environnements du Golfe de Gascogne., Bordeaux I.
- Taylor R. J. (1986) Manganese geochemistry in Galveston Bay sediment., Texas A&M.
- Thamdrup B. and Canfield D. E. (1996) Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off Central Chile. *Limnology and Oceanography* **41**, 1629-1650.
- Thauer R. K., Jungermann K., and Decker K. (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacterial Reviews* **41**, 100-180.
- Theberge S. M. and Luther G. W. (1997) Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulfidic solutions. *Aquatic Geochemistry* **3**, 191-212.
- Thomson J., Higgs N. C., and Colley S. (1996) Diagenetic redistribution of redox-sensitive elements in Northeast Atlantic glacial/interglacial transition sediments. *Earth and Planetary Science letters* **139**, 365-377.
- Thomson J., Higgs N. C., Jarvis I., Hydes D. J., Colley S., and Wilson T. R. S. (1986) The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1807-1818.
- Thomson J., Jarvis I., Green D. R. H., and Green D. (1998a) Oxidation fronts in Madeira abyssal plain turbidites: Persistence of early diagenetic trace-element enrichments during burial, site 950. *Proceedings of Ocean Drilling Program*, 559-571.
- Thomson J., Jarvis I., Green D. R. H., Green D. A., and Clayton T. (1998b) Mobility and immobility of redox sensitive elements in deep-sea turbidites during shallow burial. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(4), 643-656.
- Thomson J., Nixon S., Croudace I. W., Pedersen T. F., Brown L., Cook G. T., and MacKenzie A. B. (2001) Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment Site). *Earth. and Planetary Science Letters* **184**, 535-547.
- Thomson J., Wallace H. E., Colley S., and Toole J. (1990) Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage - a diagenetic phenomenon. *Earth. and Planetary Science Letters* **98**, 222-232.
- Thomson J., Wallace H. E., Colley S., and Toole J. (1990) Authigenic uranium in Atlantic sediments of the last glacial stage - a diagenetic phenomenon. *Earth. and Planetary Science Letters* **98**, 222-232.
- Treguer P., Le Corre P., and Grall J. R. (1979) The seasonal variations of nutrient in the upper waters of the Bay of Biscay region and their relation to phytoplankton growth. *Deep-Sea Research* **26**, 1121-1152.
- Tromp T. K., Van Cappellen P., and Key R. M. (1995) A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(7), 1259-1284.
- Turley C. M. and MacKie P. J. (1994) Biogeochemical significance of attached and free-living bacteria and the flux of particles in the NE Atlantic Ocean. *Marine Ecology Progress Serie* **115**, 191-203.

V

- Vairavamurthy M. A., Orr W. L., and Manowitz B. (1995) Geochemical transformation of sedimentary sulfur. *ACS symposium*, 1-17.
- Van der Zee C., Van Raaphorst W., and Epping E. (2001) Adsorbed Mn²⁺ and Mn redox cycling in Iberian continental margin sediments (northeast Atlantic Ocean). *Journal of Marine Research* **53**, 133-166.
- Viollier E., Rabouille C., Apitz S. E., Breuer E., Chaillou G., Dedieu K., Furukawa Y., Grenz C., Hall P., Janssen F., Morford J. L., Poggiale J.-C., Roberts S., Shimmield T., Taillefert M., Tengberg A., Wenzhöfer F., and Witte U. (2003) Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **285-286**, 5-31.

W

- Walsh J. J. (1985) Organic storage of CO₂ on the continental slope off mid-Atlantic bight, the southern Bering Sea and the Peru coast. *Deep-Sea Research* **32**, 853-883.
- Weaver P. P. E. and Rothwell R. G. (1987) Sedimentation on the Madeira Abyssal Plain over 30,000 years. In *Geology and Geochemistry of Abyssal Plains.*, Vol. 31 (ed. P. P. E. Weaver and J. Thomson), pp. 71-86. Geol. Soc. Spec. Publ.
- Wersin P., Hochella M.F., Person P., Redden G., Leck J.O., and Harris, D.W. (1994) Interaction between uranium(VI) and sulfides minerals : spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2829-2843.

X

- Xu J. P., Noble M., Eitrem S. L., Rosenfeld L. K., Schwing F. B., and Pilskaln C. H. (2002) Distribution and transport of suspended particulate matter in Monterey Canyon, California. *Marine Geology* **181**, 215-234.

Y

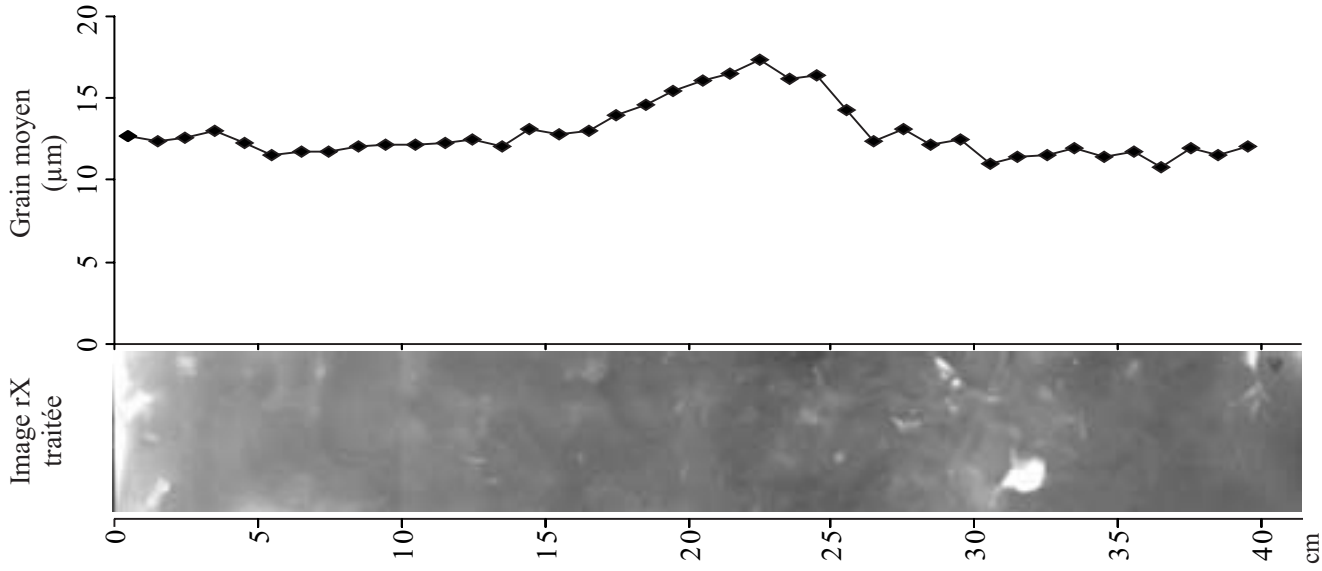
- Yamamoto M., Yasuda M., and Yamamoto Y. (1985) Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis. *analytic chemistry* **57**, 1382-1382.

Z

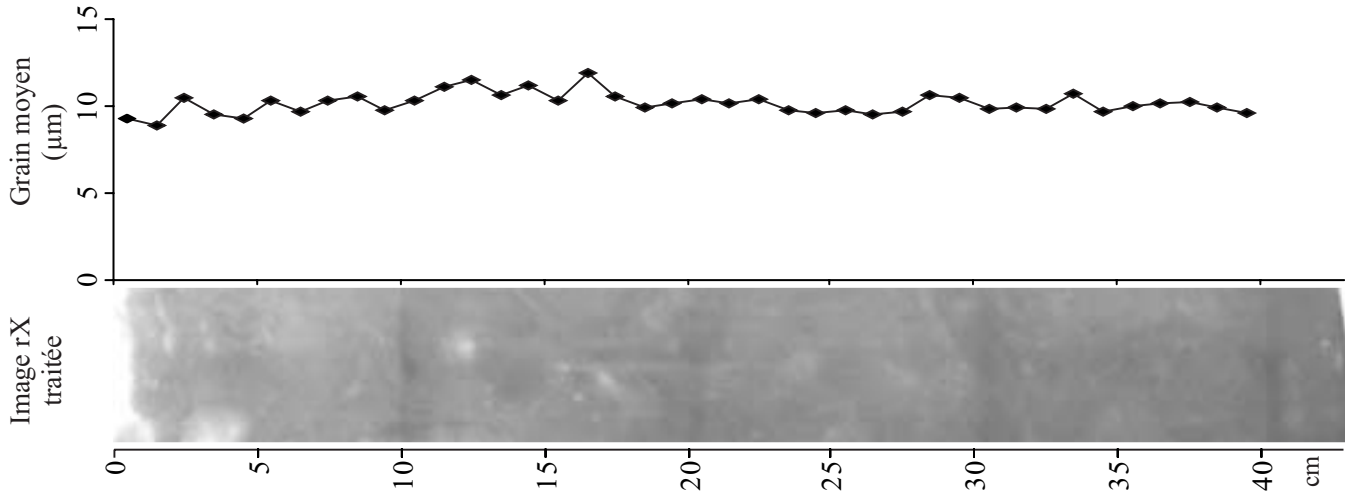
- Zaragosi S., Eynaud F., Pujol C., Auffret G. A., Turon J.-L., and Garlan T. (2001) Initiation of the European deglaciation as recorded in the northwestern Bay of Biscay slope environments (Meriadzek Terrace and Trevelyan Escarpment): a multi-proxy approach. *Earth and Planetary Science Letters* **188**, 493-507.
- Zheng Y., Anderson R. F., Van Geen A., and Kuwabara J. (2000) Authigenic molybdenum formation in marine sediments : a link to pore water sulphide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 4165-4178.

Annexe I

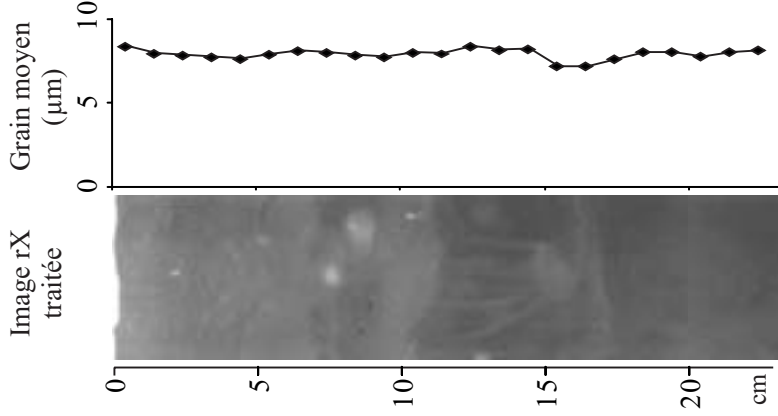
OBD (150 m)



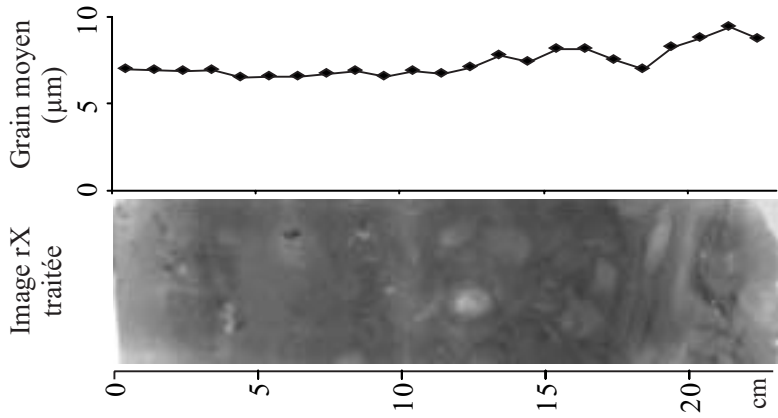
OBB (550 m)



OBA (1000 m)

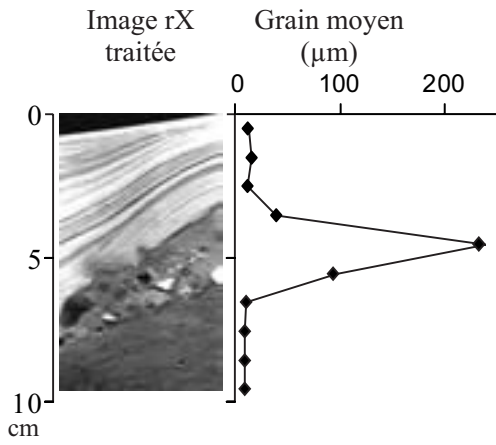


OBI (2800 m)

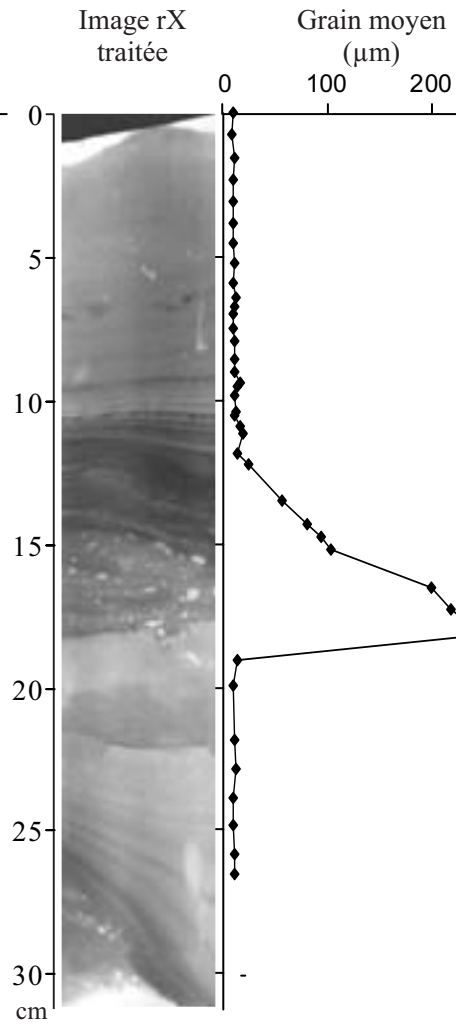


Annexe I:
Description lithologique des sites
Oxybent D, B, A et I prélevés en Avril 2000

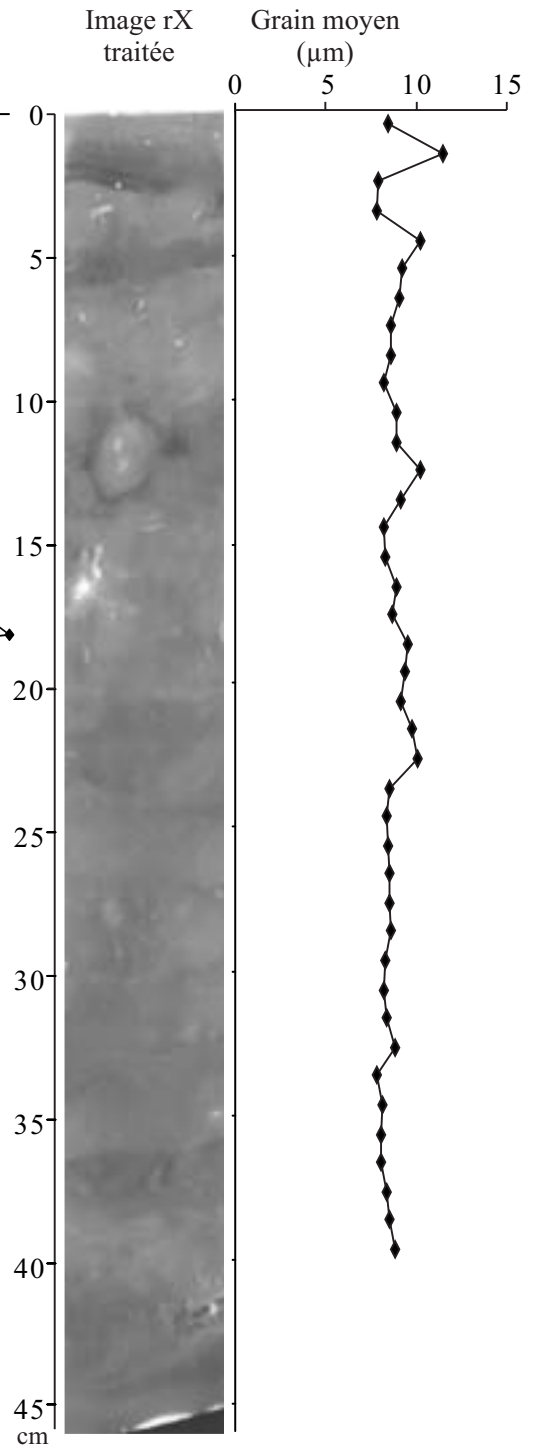
OBG (400 m)



OBK (650 m)



OBE (750 m)



Annexe I:

Description lithologique des sites
Oxybent G, K et E prélevés en Avril 2000

Annexe II

Recent turbidite deposition in the eastern Atlantic: Early diagenesis and biotic recovery

by P. Anschutz¹, F. J. Jorissen^{1,2}, G. Chaillou¹, R. Abu-Zied³ and C. Fontanier¹

ABSTRACT

An interface core taken in Capbreton canyon shows a succession of sedimentary facies interpreted as classical Bouma turbiditic sequences. Activities of ²³⁴Th and ²¹⁰Pb suggest that the deposition of the most recent turbidite was triggered by the violent storm that affected the Atlantic coast of southern France on the 27th of December 1999, about four months before the sampling of the core. This turbidite allows us to study the ongoing diagenesis of the new sediment layer and of the previous sediment-water interface, which has been buried and only slightly eroded. A study of benthic foraminiferal populations informs us about the rate of benthic ecosystem recovery after such a major ecosystem disturbance event. The composition of the benthic foraminiferal fauna suggests that the benthic ecosystem in Capbreton canyon remains in an early stage of colonization. The rare agglutinant taxon *Technitella melo* appears to be the first colonizing species. It is suggested that *Technitella melo* is advantaged by the food-impoverished conditions in the days following turbidite deposition. Almost all of the turbidite layer and the previous oxic sediment-water interface contain reduced dissolved metal species and were anoxic. The buried interface contains Fe- and Mn-oxides inherited from its recent oxic past. The reduction of manganese oxides was in progress at the time of core collection. The reduced Mn remained trapped in the sediment as Mn-containing carbonates. Iron-oxides did not undergo significant reductive dissolution. The top of the newly deposited turbidite formed an oxic layer, which was rapidly enriched in metal-oxides. The enrichment of manganese oxides was mostly due to the oxidation of dissolved Mn²⁺, which diffused from below. The enrichment of iron oxides is explained both by the oxidation of the upward flux of dissolved Fe²⁺, and by the input of detrital iron oxide after, or as a result of the turbidite deposition.

1. Introduction

The deposition of turbidites in marine environments results from gravity flows triggered by mass wasting events, during which several centimeters or meters of new sedimentary material can be rapidly deposited on top of autochthonous sediments (Bouma, 1962; Mulder and Cochonat, 1996). The gravity flow may either erode the previous sediment-

1. Département de Géologie et Océanographie, UMR 5805 EPOC, Université Bordeaux I, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France. *email: anschutz@epoc.u-bordeaux.fr*

2. Present address: Laboratory for the Study of Recent and Fossil Bio-indicators, Angers University, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01, France.

3. School of Ocean and Earth Science, Southampton University, Southampton Oceanography Centre, Waterfront Campus, European Way, Southampton, SO14 3ZH, United Kingdom.

water interface, or preserve it below the newly deposited sediments. In both cases the ongoing biogeochemical and biological processes will be strongly disturbed. The aim of this paper is to study these changes, especially those affecting the redox state of the dominant elements, and the biological response to the disturbance, evidenced by benthic foraminifera, a dominant element of deep-sea meiofauna (Gooday *et al.*, 1992).

One of the major biogeochemical changes accompanying turbidite emplacement is the isolation of the former sediment-water interface from oxygenated seawater. For example, Fe- and Mn-oxides are solid in oxic conditions, and are generally enriched in the oxic layer at the top of the sediment. In case of a rapid oxygen depletion of the sediment-water interface, the metal oxides may either dissolve and migrate through the sediment column (Mucci and Edenborn, 1992), or they may persist for years and form an oxic barrier for reduced species at depth within the sediment. The return to steady-state conditions at the fossilized interface will depend on the relative proportion of reduced and oxidized species and the kinetics of the biogeochemical processes. Several studies have described non-steady-state diagenesis linked to the deposition of turbidites. Most of these papers describe modifications of the sediment geochemistry caused by turbidite deposition on a millennial time scale (e.g. Wilson *et al.*, 1985; DeLange, 1986; Buckley and Cranston, 1988; Thomson *et al.*, 1998) or, at best, a decadal time-scale (Mucci and Edenborn, 1992). Observations of the evolution of redox-sensitive species toward a new steady state have only been described for a sediment layer deposited in Saguenay fjord after a catastrophic flash flood in 1996 (Deflandre *et al.*, 2000; 2002).

Benthic foraminiferal colonization has been studied intensively in nearshore and in laboratory settings. An excellent overview of the most significant results is given by Alve (1999). There appears to be an important difference between two types of environments. In areas with a high hydrodynamic energy (current velocities > 20 cm/s), recolonization may be nearly instantaneous, and faunas comparable to those before the disturbance event may install in a couple of days. In low energy environments (current velocities < 10 cm/s), on the contrary, it may take many months, or even years to arrive at faunas with a density, species variability and equitability comparable to the original faunas. In this case, a classical ecological succession develops, with a first colonization of a low diversity opportunistic pioneer fauna, followed by several intermediate faunas, before arriving at the highly diverse, specialized climax community (Alve, 1999). Certain negative aspects of the newly available environment, such as the presence of anoxic conditions, or strongly diminished food availability, may cause significant delays.

Few data (see Alve, 1999 for an overview) exist on foraminiferal re-colonization of deep-sea environments. Hess and Kuhnt (1996) conclude that even several years after the 1991 Mt Pinatubo ashfall, the faunas were still far from total recovery. Very little information is available about re-population after turbidite deposition. Jorissen *et al.* (1994), who studied live foraminiferal assemblages in Wilmington and South Hayes Canyon (off New Jersey, USA), conclude that the rather poor, low diversity, and surface living faunas represent a first stage of ecosystem colonization. They speculate that in these

very active canyon environments foraminiferal faunas will often remain in early colonization stages, and will not fully recover. Therefore, it is very difficult to define the characteristics of the climax community.

The top of the sedimentary sequence recovered at 650 m water depth in the canyon of Capbreton contains a turbidite, presumably deposited only a few months before sampling (Mulder *et al.*, 2001). The most probable natural event capable of triggering the turbidity current was the violent storm that affected the southern French Atlantic coast on the 27th of December 1999. The material collected on the 2nd of May 2000 gives us the opportunity to study the transient behavior of redox sensitive species in the buried sediment-water interface and the biogeochemical properties of the newly formed sediment-water interface. Furthermore, it allows us to observe the state of foraminiferal recolonization 4 months after the disturbance event, which created a more or less abiotic environment, which will subsequently be recolonized.

2. Material and methods

The studied sediment was collected with an SMBA multi-corer in the southeastern part of the Bay of Biscay, at 647 m depth (station K), in the axis of Capbreton canyon (Fig. 1), on the 2nd of May 2000, during cruise Oxybent 10. The bottom waters are North Atlantic Central Waters, with an *in situ* temperature of 10.7°C (Ogawa and Tauzin, 1973). Capbreton canyon is one of the largest European submarine valleys. The axis is a location of turbidite deposition (Nesteroff *et al.*, 1968). The SMBA multi-corer allowed us to sample the first decimeters of the sediment, the overlying bottom waters, and the undisturbed sediment-water interface, in a 10 cm diameter plexiglas tube. Overlying water samples were collected immediately after core recovery for dissolved O₂ measurements, using the Winkler titration method (Strickland and Parson, 1972). Profiles of pore water O₂ were measured on board using a cathode-type mini-electrode (Revsbech and Jørgensen, 1986; Helder and Baker, 1985; Revsbech, 1983). The measurement was performed at a 1 mm step 5 mm above the sediment-water interface, within the bottom water recovered with the multi-tube device, and 20 mm below, in the sediment. It was completed within 15 min after core recovery. Subsequently, the core used for O₂ profiling was sliced in thin horizontal sections (0.5 cm for the top 2 cm, 1 cm below, and 2 cm at the bottom) within 90 minutes. For each level a sub-sample was immediately sealed in a pre-weighed vial and frozen under inert atmosphere (N₂) for further analyses of porosity and solid fraction. Another subsample was centrifuged under N₂ at 5000 rpm during 20 min in order to collect pore waters. Two aliquots of water were filtered (0.2 µm) and frozen at -25°C for nutrient analyses, and the other aliquot was filtered and acidified with ultrapure HNO₃ for dissolved Mn and Fe analyses. This sub-sampling has been used routinely for all cores of the eleven Oxybent cruises (Anschutz *et al.*, 1999). The vertical resolution for pore water analyses is high at the top and slightly poorer below. However, our sampling procedure allowed us to extract three samples below the recent turbidite. A second tube of the same multi-core employment was brought back to the laboratory and opened (in late May 2000) for

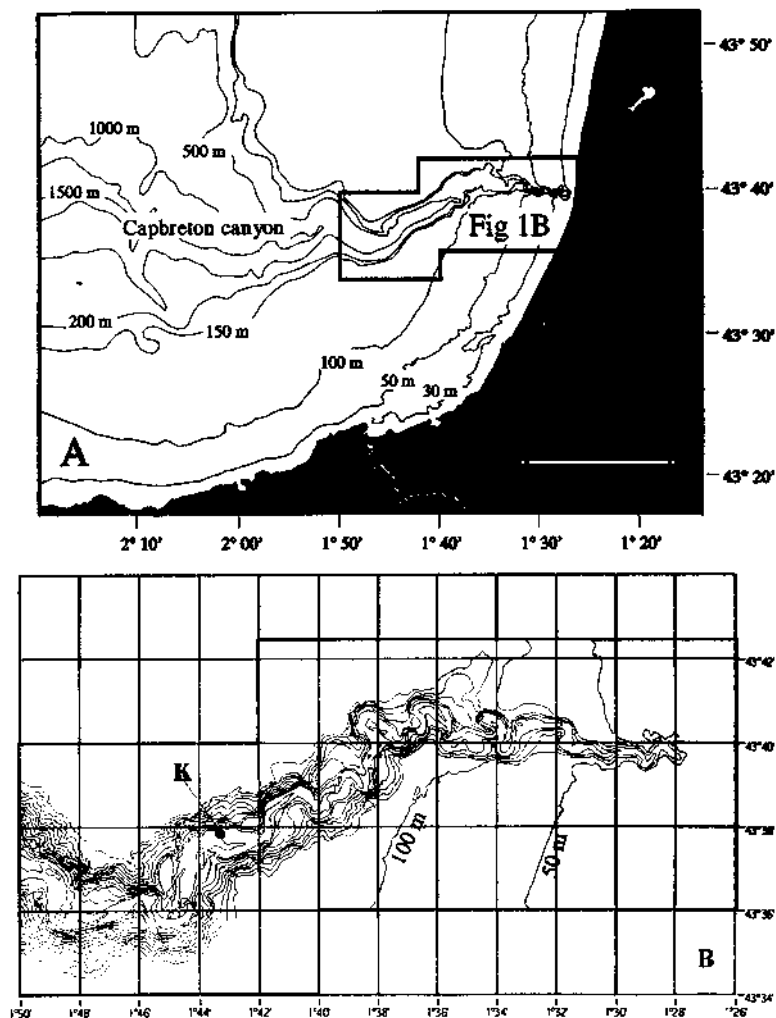


Figure 1. A. Map of the Southeastern part of the Bay of Biscay showing the Capbreton canyon. B. Detailed map of the study area showing the location of the Station K. Isobaths at 50 m intervals (from Mulder *et al.*, 2001).

sedimentological observations and high-resolution sub-sampling of the solid fraction. A third core was sampled for benthic foraminifera immediately upon retrieval. The top ten centimeters of the core were sliced, the 0–1 cm interval into 0.25 cm thick slices, the 2–4 cm interval into 0.5 cm slices, and the 4–10 cm interval into 1 cm thick slices. Sediment was stored in 250 ml bottles, which were filled with 95% ethanol and contained 1 g/l Rose-Bengal stain (Lutze and Altenbach, 1991). In late May 2000, the five cm below the turbidite were sampled in the second tube (see before), and underwent the same treatment.

Foraminiferal samples were sieved through 63 and 150 μm mesh screens. All sieve fractions were preserved in 95% ethanol. Foraminifera were picked from a solution of 50% ethanol, and stored in Chapman slides. When we discovered the presence of a recent turbidite, about three weeks after sampling, new samples were collected immediately below the turbidite. This paper concentrates on the foraminifera found in the $>150 \mu$ fraction. The concentration of living (stained) benthic foraminifera as well as planktonic foraminifera is expressed as the number of individuals per 50 cm^3 .

The activities of ^{210}Pb and ^{234}Th were determined in freeze-dried samples by gamma counting. The excess activity of ^{210}Pb was calculated from ^{226}Ra -supported ^{210}Pb deduced from the activities of ^{214}Pb and ^{214}Bi . Porosity was determined by comparison of the weights of wet and freeze-dried sediment. The freeze-dried solid fraction was homogenized and the water content used to correct the analyses for the presence of sea salt.

Particulate sulfur (S_{tot}) and total carbon were measured on the dry sediment using a Leco C/S 125. Inorganic carbon (C_{inorg}) was measured by automated calcimetry with 6N HCl from 250 mg of powdered sample. Organic carbon (C_{org}) is calculated as the difference between total carbon and C_{inorg} . Wet samples were subjected to an extraction technique for the determination of reactive particulate Fe- and Mn-oxides. The most reducible fraction was extracted with an ascorbate solution buffered at pH 8 (Ferdelman, 1988; Kostka and Luther, 1994; Anschutz *et al.*, 1998). About 1 g of wet sample was leached with a 25 ml solution during 24 hours while shaking continuously at room temperature. Iron extracted with ascorbate (Fe_{ASC}) comes from amorphous iron oxides. Specific tests on particulate-Mn extraction with ascorbate (Mn_{ASC}) have not yet been published. It has been shown in our laboratory, however, that it represents the complete fraction of Mn-oxides. Mn_{ASC} is extracted at pH 8, which suggests that Mn-carbonates are not leached. Mn and Fe were measured by flame atomic absorption spectrometry.

Interstitial water compounds were analyzed using techniques adapted for small volumes of samples. Nitrate was measured by flow injection analysis (FIA) according to Anderson (1979). Ammonia was analyzed with the FIA method described by Hall and Aller (1992). Dissolved Fe was measured with the colorimetric method using ferrozine (Stookey, 1970). Dissolved Mn^{2+} was determined by atomic absorption spectrometry. The pH was measured onboard with an electrode calibrated using three NBS buffers and a synthetic seawater TRIS buffer solution.

3. Results

a. Core description

Macroscopic observation of the core shows three sedimentary units noted S1, S2 and S3 from top to bottom. A detailed description of these sedimentary sequences, based on an X-ray imaging system and grain size measurements, was presented earlier by Mulder *et al.* (2001). The two topmost units, S1 and S2, are separated by an erosive contact; also the contact between units S2 and S3 is rather sharp. Ocher (10YR 6/5) oxidized layers

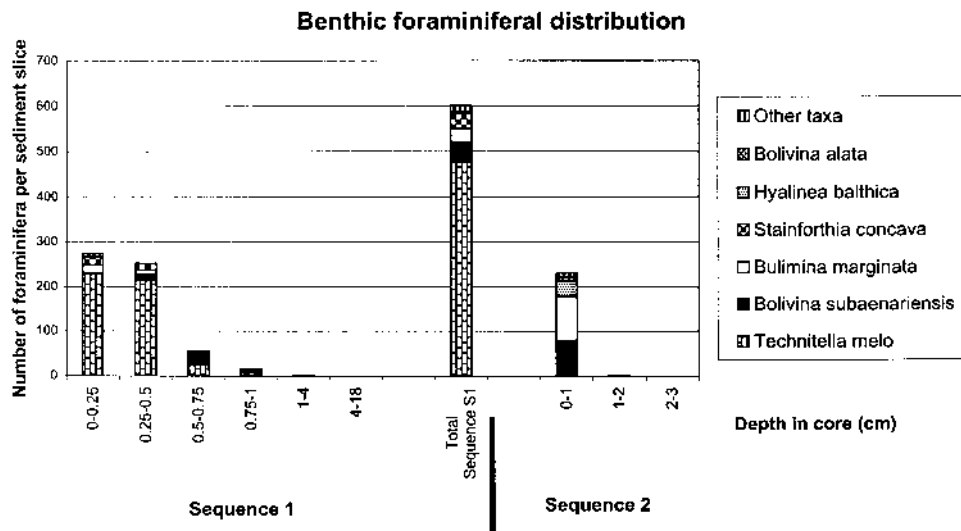


Figure 2. Vertical distribution of Rose-Bengal stained benthic foraminiferal tests. Numbers are given per 50 cm³.

containing Rose-Bengal stained benthic foraminifera are located below the contact between S1 and S2. Sequence S3 is a fining-up sequence with its base missing due to insufficient coring depth. Grain size grades up from fine sands to clayey silts. Sequence S2 is 5 cm thick. It contains only a fine silty clay facies with slight bioturbation at its top, overlain by an oxidized layer. Sequence S1 is the most complete one. It is 18-cm-thick, fining-upward, and shows a clean sandy facies with mud clasts at the base, above an erosive basal contact. This 3 cm thick basal part is overlain by a facies with convolute laminations and by a facies with parallel laminations. The latter facies is marked by an increase of porosity. The sequence ends with a 6 cm thick silty-clay facies similar to the facies observed in S2 with slight bioturbation in the top centimeter. A 1 cm-thick oxidized facies has developed at the top of the core. The facies succession and the progressive fining-up trend suggest that the three sequences observed in core K correspond to classical Bouma sequences (Bouma, 1962; Shanmugam, 1997). The unlaminated facies at the top of the three sequences is interpreted as the composite of the finest, topmost part of the turbiditic facies and the hemipelagic, clay sedimentation in the months following turbidite deposition.

b. Foraminiferal distribution

Sequence S1 contains a fairly rich stained benthic foraminiferal fauna, which is entirely concentrated in the oxic layer (Fig. 2, Table 1). The bulk of the live specimens (88%, 528 out of 601) are even found in the first two 0.25 cm levels. The fauna is strongly dominated by *Technitella melo*, which accounts for 79% of the total. *Stainforthia concava* (6%),

Table 1. Number of Rose-Bengal stained benthic foraminifera per sediment slices and the abundance of planktonic foraminifera.

Station OB10-K	<i>Technitella melo</i>	<i>Bolivina subaenariensis</i>	<i>Bulimina marginata</i>	<i>Stainforthia concava</i>	<i>Hyalinea balthica</i>	<i>Bolivina alata</i>	Other taxa	Total benthic foraminifera	Planktonic foraminifera	Planktonic forams/10cc
0–0.25	229	3	17	18	1		7	268	51	32,38
0.25–0.5	214	14	9	14			2	251	59	37,46
0.5–0.75	24	23	3	3			3	53	46	29,21
0.75–1	7	5	1	1			2	14	47	29,84
1–4	1						0	1	32	10,16
4–18							0	0	8	1,27
0–1		78	100	1	35	8	9	222	101	16,03
1–2		1	1				1	2	77	12,22
2–3							0	0	12	1,90
Total Sequence S1	475	124	131	37	36	8	24	811	433	
Total Sequence S2	0	79	101	1	35	8	10	224	190	

Bulimina marginata (5%) and *Bolivina subaenariensis* (7.5%) are the main accompanying taxa. The former two species are mainly present in the first two 0.25 cm levels, whereas *B. subaenariensis* is found slightly deeper, and has a maximum in the 0.5–0.75 cm level. Eight rarer taxa account for the remaining part of the fauna. Planktonic foraminiferal tests (Fig. 3) are fairly abundant in the first cm (about 150 tests per 50 cc), in the second cm their density drops to about 50 tests per 50 cc, and in all deeper levels only trace quantities are found.

The top of sequence S2 was sampled in less detail. The topmost 0–1 cm level contains 231 weakly stained specimens, the 1–2 cm only 3 weakly stained specimens. The fauna is dominated by *B. marginata* (43%), *B. subaenariensis* (34%) and *Hyalinea balthica* (15%). Six other rare taxa complete the assemblage. Planktonic foraminiferal tests are relatively abundant (50–70 tests per 50 cc) in the first 2 cm; only trace quantities were found in deeper layers (Fig. 3).

c. Geochemistry

With its very short half-life of 24 days, $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ should be present only at the water-sediment interface. The top of S1 has an extremely high $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ activity, of 3600 Bq/kg. However, the activity remains high in the top 6 cm of the core (Fig. 4), suggesting an efficient mixing of the sediment. The preservation of the turbiditic sequences (Mulder *et al.*, 2001) suggests that the post-depositional mixing of the particles was low.

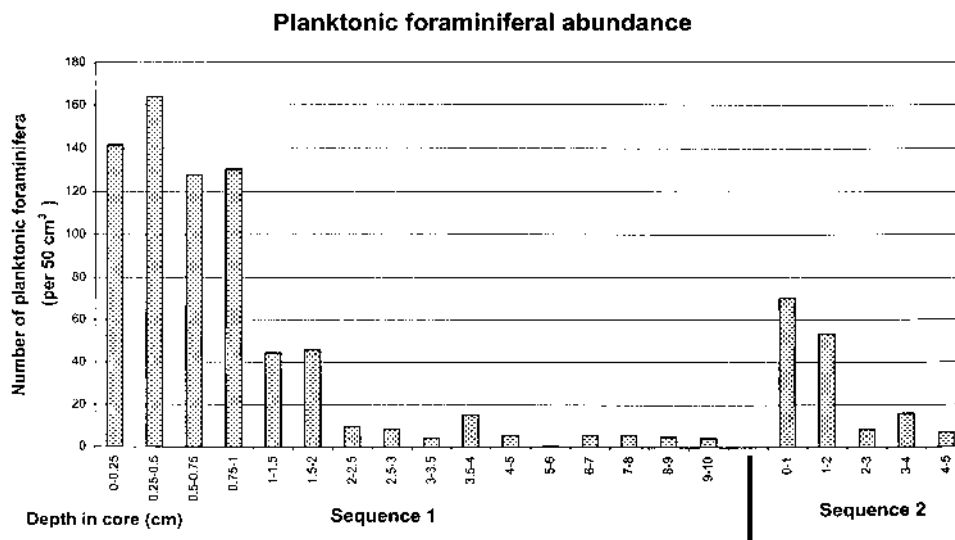


Figure 3. Vertical distribution of planktonic foraminiferal tests, standardized for a sediment volume of 50 cm³.

The activity of $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ detected below the sediment-water interface is probably a residue of the ^{234}Th , which has been trapped on the fine particles during the turbiditic event, and before their settling. The detectable activity of $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ indicates that the turbidite has been deposited within less than a few months before core collection. Also the interface between S1 and S2 shows a high $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ activity. This suggests that this former sediment-water

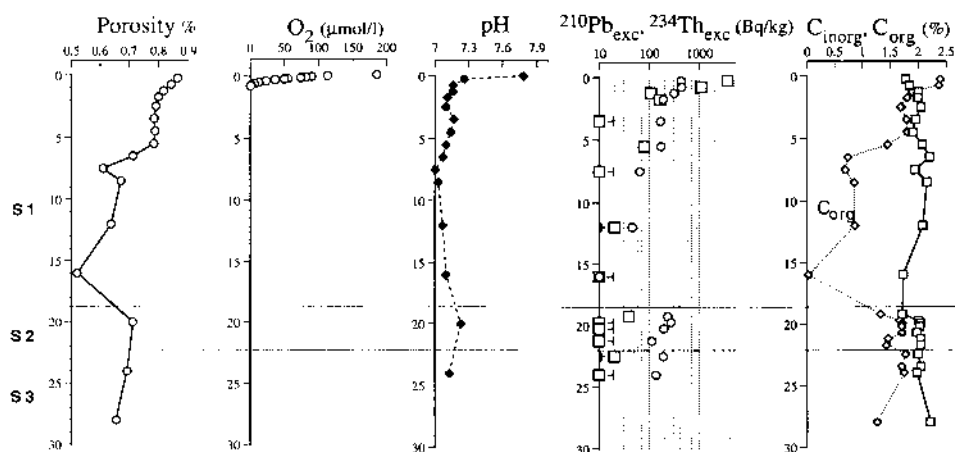


Figure 4. Vertical profiles of porosity in %, pore water O₂ in μmol/l, pH, organic carbon (C_{org}), and inorganic carbon (C_{inorg}) in weight percent of dry sediment corrected for salt content, and excess ^{210}Pb (circles) and ^{234}Th (squares) in Bq/kg in the sediment of the Station K.

interface has been covered very recently by the turbiditic sequence S1. The most probable natural event able to trigger the turbidity current is the violent storm that affected the southern Atlantic coast of France the 27th of December 1999 (Mulder *et al.*, 2001). Therefore, the time elapsed between the turbidite event and the core sampling was probably 127 days. 127 days corresponds to more than 5 half-lives of the radioactive decrease of ^{234}Th , which indicates that the activity of $^{234}\text{Th}_{\text{exc}}$ at the top of S2 was close to 1600 Bq/kg at the time of the turbidite emplacement. Such a high activity is common for the top sediments of the Capbreton canyon (Hyacinthe *et al.*, 2001). The top parts of S1 and S2 show a high $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ activity (half-life of 22.3 years) (Fig. 4). The $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ activity decreases at the bottom of S1. In a sedimentary sequence, where the grain size grades up, the $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ activity cannot be directly related to the accumulation rate and the continuous radioactive decay. The activity also depends on the $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ inventory at the moment of the sediment deposition. The grain size is a parameter, amongst others, which determines the amount of $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ adsorbed on particles. In the sequence S1, the downward decrease of the $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ activity can be related to the increase of grain size.

The dissolved O_2 concentration in the bottom water was 202 $\mu\text{mol/l}$, which corresponds to concentrations measured earlier at this water depth (Ogawa and Tazuin, 1973). Oxygen concentration decreased 2 mm above the sediment-water interface and reached the zero level at only 7 mm depth, and remained at zero deeper down. The bottom water pH was 7.78. It dropped to 7.26 in the upper part of the core and continued to decrease below to values between 7.2 and 7.0. The pH increased again to 7.23 in the sample located just below the S1–S2 interface (Fig. 4).

The organic carbon content is above 1.5 wt% at the top of S1 and S2 (Fig. 4). The concentration drops below 1 wt% in the silty and sandy facies in the lower part of S1. It was close to 0 at 16 cm depth at the bottom of unit S1. The C_{inorg} concentration of the sediment has a mean concentration of 2.0 wt%. This concentration does not vary significantly along the profile. However, values lower than 1.8% were measured at the very top of the core, at the top of the S1–S2 interface, and at the sandy bottom of S1.

The nitrate concentration was close to 15 $\mu\text{mol/l}$ in the bottom water and decreased sharply within the oxic layer to values lower than 2 $\mu\text{mol/l}$ (Fig. 5). We observed a peak of 5 $\mu\text{mol/l}$ at the bottom of S1. The concentrations of dissolved NH_4^+ were below the detection limit in the bottom water and they increased in a regular manner in the upper part of the S1 unit. They reached a concentration above 600 $\mu\text{mol/l}$ below unit S1 (Fig. 5).

Dissolved manganese became detectable in samples where the oxygen concentration reached values close to zero. Below, the Mn^{2+} concentrations increased sharply to values which stay close to 50 $\mu\text{mol/l}$. The sample located at the top of S2 had a concentration peak of 110 $\mu\text{mol/l}$ (Fig. 5). The profile of dissolved Fe was more irregular than that of Mn^{2+} . Dissolved iron appears 5 mm below dissolved manganese. It increases below to concentrations up to 650 $\mu\text{mol/l}$. Dissolved iron decreases at the bottom of unit S1 but increases again to 200 $\mu\text{mol/l}$ in unit S2.

The profiles of reactive metal oxides extracted with ascorbate (Fig. 5) shows maximal

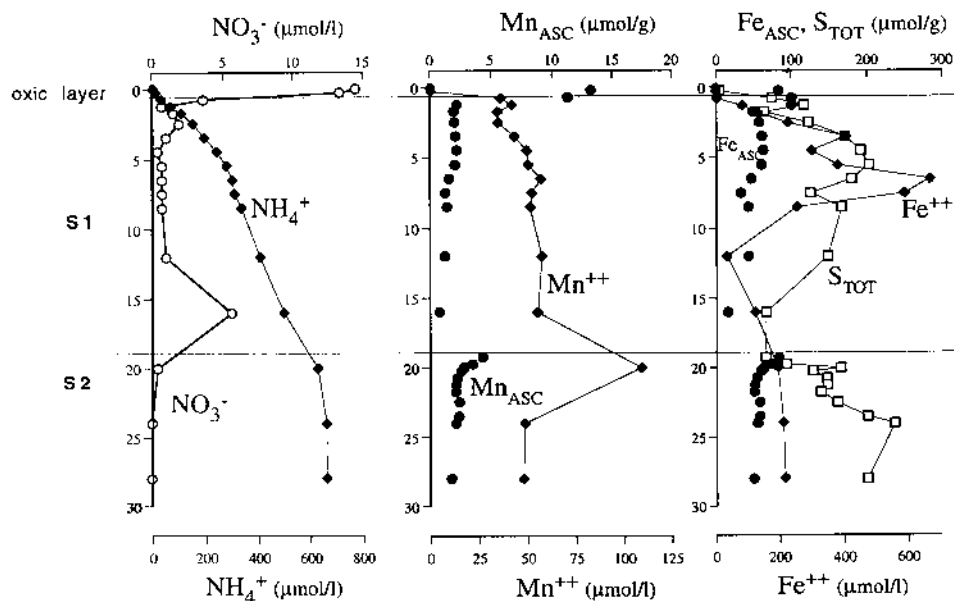


Figure 5. Vertical profiles of redox sensitive species in sediments of the Station K. The pore water compounds are given in $\mu\text{mol/l}$ (NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+}). The value indicated at depth 0 cm represents the value measured in the bottom water. The reactive particulate phases are given in micromole per gram of dry sediment ($\mu\text{mol/g}$) and correspond to ascorbate extractable manganese (Mn_{ASC}) and iron (Fe_{ASC}), and total sulfur (S_{TOT}).

values in the top centimeter of the core for Mn and in the top 1.5 cm for Fe. The concentrations decrease abruptly to intermediate values in the unlaminated and high porosity facies between 1.5 and 6 cm. The lowest concentrations are measured in the silty and sandy facies in the bottom part of S1. A second maximum of Fe_{ASC} and Mn_{ASC} is detected in the top cm of the unit S2.

Solid sulfur represents less than $20 \mu\text{mol/g}$ in the oxic part of the core. The concentrations increase below the oxic layer. The shape of the S_{TOT} profile in the S1 unit is very similar in shape to the Fe_{ASC} profile.

4. Discussion

a. Rose Bengal staining

Rose Bengal stain is commonly used for the recognition of live benthic foraminifera. This non-vital stain, which attached to proteins, ideally provokes a bright pink color. Unfortunately, rose Bengal will stain both healthy and necrotic protoplasm, as well as bacterial films at the test interior (Bernhard, 1988; 2000). Because of interspecific differences in staining intensity, criteria have to be selected for each taxon. But even within a taxon, important variability of staining intensity may be found, increasing the subjectivity

of the method. Nevertheless, the rose Bengal technique is still the only methods, which allows us to recognize the living foraminifera in large assemblages of mixed (alive and dead) foraminiferal tests.

Because of the appearance of fairly rich stained faunas in anoxic sediments, several authors (e.g. Douglas *et al.*, 1978; Corliss and Emerson, 1990; Jorissen *et al.*, 1995) have questioned whether these stained tests really correspond to live individuals, or, rather, to dead specimens which were preserved in anoxic conditions, where protoplasm decay may be a relatively slow process. Douglas *et al.* (1980) estimated that about 30% of stained foraminifera found in anoxic sediments in Santa Monica Basin, showed signs of protoplasm decay, and were probably dead at the time of collection. Bernhard (1988) showed that foraminifera still stained four weeks after their death in oxic conditions. Corliss and Emerson (1990) estimate maximum values for the protoplasm decay period of 0.07–2 years at the oxic sediment-water interface, and 2–80 years in deeper sediment layers. Unfortunately, none of these authors mention how exactly the protoplasm of dead foraminifera is stained. In our experience (which is based on the analysis of the faunas of more than 50 stations down to 5 to 10 cm depth in the sediment), most specimens found at the sediment surface, have all chambers clearly stained (often with the exception of the last chamber). But also for these presumable living specimens, the brightness of the staining is very variable between species. In specimens sampled in well oxygenated sediments, the difference between stained and unstained specimens is obvious, protoplasm degradation is apparently rapid, and the subjectivity involved in the quantification of the living fauna is minimal. In the deeper, dysoxic or anoxic sediment layers, a wide range of staining intensities can be found. Some specimens are still brightly stained, in others, perhaps recently dead specimens with necrotic protoplasm, staining is duller, and in still other specimens, perhaps with a more advanced state of protoplasm decay, only a few chambers are weakly stained. It is evident that the quantification of the live faunas is more subjective here. The risk of identifying important amounts of dead foraminifera as living one can be minimized by the application of very strict staining criteria, based on observations on the staining of the same species in the surface sediment layer.

Unfortunately, the faunas from sequence S2 were only stained about 4 weeks after core retrieval. Therefore, the weakly stained specimens found in the top of this sequence, all of which are rejected as living by our usual staining criteria, cannot be interpreted unambiguously. The faunas may have still been alive at the time of sampling, and in that case the weak aspect of the staining could be due to partial protoplasm degradation in the four weeks following sampling. A second, in our opinion more probable, possibility is that dead specimens still stained weakly several months after the deposition of the turbidite, and the ensuing death of the foraminifera. This prolonged period of time can be explained by the fact that the sediment at the top of sequence S2 rapidly became anoxic after the deposition of sequence S1. In both cases, the presence of these weakly stained foraminifera confirms that the deposition of sequence S1 took place in the recent past. Unfortunately, this

information does not allow us to precise the period elapsed since the death of the foraminiferal fauna.

b. Benthic foraminiferal recolonization

The recent fauna is strongly dominated by *Technitella melo*. This rather poorly known agglutinated taxon has been described from low oxygen environments (Bernhard, 1992). In the Bay of Biscay, the taxon has never been encountered in any of the other ten sampling stations (e.g. Fontanier *et al.*, 2002). The accompanying three taxa are more common, and are typical of the Capbreton canyon area. *Bolivina subaenariensis*, *H. balthica* and, to a lesser degree, *Bulimina marginata* strongly dominate the extremely rich live faunas (up to 8600 specimens under a 72 cm² surface) sampled at station G, positioned in the Capbreton Canyon at 450 m depth (unpublished data). *B. subaenariensis* has been described as a major species in an assemblage influenced by periodic upwelling off Florida (Sen Gupta *et al.*, 1981). *S. fusiformis* is considered as an opportunistic early colonizer (Alve, 1994; 1999). Many other references show the success of these taxa in high productivity (and sometimes low oxygen) environments, confirming the opportunistic behavior of these taxa.

We think that both the surface fauna and the fauna at the top of turbiditic sequence S2 correspond to an early stage of ecosystem colonization. The very low species diversity, the sediment surface microhabitats and the opportunistic behavior of the dominant taxa strengthen our opinion. These early stages of colonization would mean that the periods of time between the successive turbiditic sequences is in most cases too short to reach more mature faunas. A similar phenomenon was observed in Wilmington Canyon (Western Atlantic), where low foraminiferal densities and a total absence of foraminifera below the first cm were explained by the physical instability of the canyon environment, keeping the faunas in an early stage of colonization (Jorissen *et al.*, 1994).

In the case of Capbreton canyon station K, *Technitella melo*, which we never observed in our other ten stations from the Bay of Biscay, was probably one the first species colonizing the abiotic environment after the deposition of the turbiditic sequence S1. In more advanced stages of ecosystem colonization, represented by the slightly more diverse fauna on top of sequence S2, this taxon is probably absent because of its lower competitive abilities in comparison with other taxa. We speculate that *T. melo*, which is otherwise a very rare species, strongly dominates the recolonizing assemblage, because it may be adapted to the rather specific conditions following turbidite deposition. The turbiditic sediment is composed of silts with about 1.8% of organic matter. Although this concentration of organic matter is very high for deep sea sediments, visual inspection suggests that it concerns mainly plant debris. Since cellulose is not metabolisable without the intervention of fermenting anaerobic microbial communities (Fenchel and Finlay, 1995), it is possible that despite the elevated percentage of organic matter, the environment was very oligotrophic in the first days after turbidite deposition. We speculate that *T. melo* could be a species specialized in colonizing such an oligotrophic environment. The eventual absence of

suitable food particles in an initial colonization stage of colonization could also explain the relatively long recovery time.

The absence of *T. melo* in the living as well as dead assemblages of sequence 2 is intriguing. It seems highly improbable that the species was living here in December 1999, just before turbidite deposition, and that all tests subsequently disintegrated (a common phenomenon for certain agglutinated taxa) in the few months following turbidite deposition. Another possibility would be that the completely population of this surface-living taxon was swept away during turbidite deposition, together with the topmost millimeters of the sediment. However, also this possibility is very unlikely in view of the presence of living *T. melo* down to 1 centimeter, and the absence of a clear vertical species succession in the recent fauna. Therefore, we conclude that for an unknown reason, *Technitella melo* did not make part of the foraminiferal fauna recolonizing turbiditic sequence S2.

c. Depth of bioturbation

The planktonic foraminiferal record shows a clear two-stepped density-profile. The maximum densities (about 150 specimens/50 cc) in the topmost 0.5 cm of sequence S1, are interpreted as the result of a direct input by hemi-pelagic sedimentation after the deposition of turbiditic sequence S1. The intermediate densities (about 50 specimens/50 cc) found between 0.5 and 1 cm, on the contrary, are probably the result of downward mixing by the benthic fauna. This is confirmed by the presence of scarce live benthic foraminifera in this depth interval. The same interpretation is probably valid for sequence S2. The relatively low density, of planktonic as well as benthic foraminifera, in the topmost cm suggests the top of sequence S2 comprises only the lower part of the former hemipelagic sediment. The upper part (a few mm) of sequence S2 has probably been eroded during the deposition of turbiditic sequence S1. The slightly lower numbers (about 50 specimens/50 cc) in the 1–2 cm level of sequence S2, suggests that these tests have been introduced there by bioturbation. Below the second cm of sequence S2, only trace quantities of planktonic foraminifera are found.

d. The distribution of redox species

i. *The establishment of the anoxic condition.* The arrival of a turbidity current provokes a mixing of allochthonous particles, pore waters, and oxic bottom waters. The composition of the interstitial waters and sedimentary particles of core K is the result of the geochemical reactions and diffusive transport of dissolved compounds since the deposition of the turbidite. The disappearance of oxygen in almost the entire core, and particularly at the previous interface at the top of unit S2, indicates that enough time has elapsed to allow the consumption of all free oxygen by oxidation of reduced species, like Fe-sulfide, or organic carbon through oxic respiration. The high organic carbon concentrations (around 2%) suggest that the O₂ consumption was probably fast. We have conducted an experiment in which anoxic sediments, collected from a neighboring station with a very similar concentration of organic carbon, were vigorously mixed with O₂-saturated seawater with a

fresh sediment:seawater volume ratio of 1:1. After 24 hours, O_2 was totally consumed. This experiment confirms that O_2 will be rapidly consumed after isolation of the sediments from oxygenated bottom waters, and explains the absence of free oxygen below the several month old turbidite.

The presence of reduced dissolved species in unit S1 could result from diffusion of these species from below. However, dissolved Fe does not show a diffusion profile. It shows a layer where dissolved Fe is produced, probably due to the reduction of particulate Fe(III) phases, located in the first decimeter below the oxic layer. Therefore, anaerobic processes occur in the newly deposited unit S1, where oxic particles are reduced. We have observed concentrations of Fe_{ASC} above $50 \mu\text{mol/g}$ in unit S1, which indicates that reactive Fe(III) phases are available to sustain the reaction of Fe(III) reduction. The particulate sulfur profile follows the Fe_{ASC} profile. Therefore, reactive Fe(III) phases may have resulted from the partial oxidation of iron sulfide after the mixing of reduced and oxic sediments during the turbidite event. Both dissolved oxygen or particulate Mn-oxides are potential oxidants for iron sulfides.

ii. The new oxic layer. The high concentrations of Mn_{ASC} and Fe_{ASC} at the top of the core results first from an accumulation of Mn- and Fe-oxides linked to the oxidation of dissolved Mn(II) and Fe(II) diffusing upwards from the anoxic sediment, and second, from the deposition of oxides with detrital particles of background sedimentation after turbidite deposition. The first process occurs, since we have observed a concentration gradient of dissolved Fe and Mn. The establishment of such an oxic layer by the diffusion process needs time. The time required for this accumulation of oxides can be estimated using a diffusion model, assuming that the detrital input was zero, and the gradient of dissolved Fe and Mn remained constant during time. This assumption is probably erroneous, but it allows us to calculate a rough maximum age for the turbidite.

First we have calculated from the porosity and concentration data the excess of Mn_{ASC} and Fe_{ASC} present in the oxic layer of the sediment in comparison with the underlying sediment. In a surface section of 1 cm^2 , the excess of Mn is $4.4 \mu\text{mol}$ and the excess of Fe is $20 \mu\text{mol}$. The comparison of these values with a diffusive flux expressed in μmol per cm^2 per unit time allows us the estimation of the time required to develop the observed metal-oxide enrichment.

The fluxes of species dissolved in pore waters can be calculated, assuming transport by molecular diffusion, from the concentration gradients according to Fick's first law: $J = -\phi D_s dC/dX$, where J is the flux, ϕ is the porosity, dC/dX is the concentration gradient, and D_s is the bulk sediment diffusion coefficient corrected for tortuosity, i.e. $D_s = D_o/\theta^2$ where θ is the tortuosity and D_o is the diffusion coefficient in water (Berner, 1980). D_o values were obtained from Li and Gregory (1974) and the value of θ^2 is assumed to equal to $1 - \ln(\phi^2)$ (Boudreau, 1996).

The concentration gradient of dissolved Mn occurs at about 1 cm depth. At this depth the calculated D_s of Mn is $3.48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. The concentration gradient is difficult to estimate

accurately, because it occurs within two successive 0.5 cm-thick samples. The concentration of dissolved Mn is 36 $\mu\text{mol/l}$ in the 1–1.5 cm sediment slice and close to zero $\mu\text{mol/l}$ in the 0.5–1 cm slice. Therefore the decrease of 36 $\mu\text{mol/l}$ occurs within 0.5 cm at the most, and probably less. Then, the calculated gradient is at least 72 nmol/cm^4 . The diffusive flux calculated with this minimum value is 0.213 $\text{pmol/cm}^2/\text{s}$. This flux can supply the Mn in excess in the oxic layer within 8 months. If we consider a concentration gradient, which is twice higher than the estimated minimum value, then, the excess Mn is supplied in 4 months, which corresponds approximately to the time elapsed between the core sampling and the estimated date of turbidite formation in December 1999. Therefore, this constant diffusion model accurately explains the peak of particulate Mn in the oxic layer.

The concentration gradient of dissolved Fe is linear between 3.5 and 1 cm depth. The diffusion flux calculated from this gradient is 0.443 $\text{pmol/cm}^2/\text{s}$. This flux supplies the excess of Fe present in the oxic layer in 1.4 years. This value is higher than the time estimated for Mn. This suggests that the processes that control the enrichment of metal oxide at the top of newly deposited sediments are not quantitatively the same for Mn and Fe. An important part of the Fe in excess probably originates from a downward flux of sedimenting Fe(III) particles rather than exclusively from an upward flux of dissolved Fe. It is also possible that the profile of dissolved Fe is not at steady state.

iii. The previous sediment-water interface. The top of S2 unit is also enriched in Mn_{ASC} and Fe_{ASC} . This suggests that the sediment-water interface formed prior to the deposition of unit S1 has only been eroded very weakly, or even not at all. However, both sedimentological (erosive contact) and foraminiferal evidence argue for erosion of the top millimeters. The presence of metal oxides indicates that they have not been totally reduced within the few months after being buried in an anoxic environment. The profile of dissolved Mn shows however a maximum concentration in the sample located at the top of S2. This peak clearly indicates that Mn-oxides were being reduced at the time of core sampling. Except this peak, the background concentration of dissolved Mn in the core is relatively constant, and close to 50 $\mu\text{mol/l}$. Therefore, the concentration of Mn is probably controlled by an equilibrium with a solid phase. The removal of dissolved Mn could be related to the precipitation of secondary Mn-containing carbonates. The precipitation of authigenic carbonates is favored by the production of alkalinity linked to anaerobic mineralization of organic carbon (Mucci *et al.*, 1999). Dissolved manganese is most likely precipitated as a mixed calcium-manganese carbonate (Middelburg *et al.*, 1987) as the pore waters become supersaturated with respect to both calcite and rhodochrosite following the production of carbonate alkalinity via sulfate reduction. At the top of S2, the higher concentration of dissolved Mn, but also the higher pH, indicates that interstitial waters are supersaturated here with the Mn-bearing-carbonate phase. The peak of dissolved Mn is limited to the sample located near the top of S2. One can expect that shoulders of this peak should be present above and below this level due to the diffusive transport of the

concentration anomaly. In a purely diffusive transport, the vertical distance z of the concentration anomaly growing ahead of the reductive dissolution zone depends on time t and the coefficient of diffusion D_s according to the Einstein relation (Boudreau, 1997), where $z = (2D_s t)^{0.5}$. Considering an age of the turbidite S1 of four months, the concentration anomaly should be detectable about 7 cm above and below the top of S2. The peak of dissolved Mn is much thinner. Therefore, Mn^{2+} is probably trapped as an authigenic phase close to the S1–S2 interface. This suggests that the current reductive dissolution of Mn-oxide at the paleo-interface produces an environment, which is temporarily supersaturated with a Mn-carbonate phase, probably due to kinetic effect of carbonates precipitation, but the Mn-carbonate becomes the definitive sink of Mn.

The profile of dissolved iron shows no peak at the top of S2. This suggests that, unlike Mn, Fe-oxides are not, or only very weakly, reduced at the paleo-interface. They appear to be more refractory and are not transformed to another authigenic phase within four months. Manganese oxides and oxyhydroxides are oxidants for Fe^{2+} (Myers and Neelson, 1988; Postma, 1985; Hyacinthe *et al.*, 2001), which can explain the removal of Fe^{2+} and a part of the reductive dissolution of particulate Mn.

iv. Nitrate and ammonia. The new oxic interface at the top of the sediment core presents a distribution of dissolved nitrogen species, which is common in hemipelagic sediments. We observe that nitrate is present in the oxygen-containing layer and then decreases downwards, whereas ammonia concentration is close to zero at the top of the core and increases downwards in the anoxic sediment. The presence of nitrate in the oxic layer is attributed to the succession of reactions that lead to the bacterial nitrification of organic N or ammonia that diffuses from below. The consumption of nitrate below the oxic layer is due to the bacterial denitrification. The presence of a peak of nitrate at 2.5 cm depth, below the oxic layer suggests that nitrate is produced anaerobically, probably from the oxidation of ammonia with manganese oxides as suggested in several recent studies (e.g. Hulth *et al.*, 1999; Anschutz *et al.*, 2000).

The ammonia profile shows a smooth gradient from the bottom to the oxic layer. The classical explanation for this is that ammonia is produced from the anaerobic mineralization of organic N at depth. In the oxic layer, nitrifying bacteria oxidize ammonia with oxygen to nitrite and nitrate, and nitrate is subsequently reduced anaerobically to dinitrogen by denitrifying bacteria.

The top of unit S2, which corresponds to the paleo-oxic interface, presented probably similar profiles of dissolved nitrogen species prior to the deposition of unit S1, with high nitrate and low ammonia concentration. After four months, ammonia and nitrate profiles are smooth. They show no indication of the previous oxic condition. This indicates that nitrate has been rapidly consumed by denitrification, probably shortly after the consumption of all free oxygen. In the absence of O_2 , ammonia produced by organic-N mineralization was allowed to accumulate in the interstitial waters. Recent publications show that ammonia may also be directly oxidized by manganese oxide, either to dinitrogen (Luther *et*

al., 1997; Hyacinthe *et al.*, 2001), or to nitrate in anaerobic sediments (Aller *et al.*, 1998; Hulth *et al.*, 1999; Anschutz *et al.*, 2000). Our profiles do not show these reactions, which should be marked by a minimum in the ammonia profile and a peak in the nitrate profile. However, the reduction of manganese oxide by ammonia cannot be excluded, first because it is thermodynamically feasible, second, because it has been observed in experiments (Hulth *et al.*, 1999) and in the field (Deflandre *et al.*, 2002). In the present case the effects of this reaction are not shown in the profile of nitrogen species, because the high concentration of labile organic matter buried at this depth probably promotes competitive reactions such as rapid denitrification and efficient organic-N mineralization to ammonia. A peak of dissolved nitrate is observed above unit S2, in the sandy and organic-C depleted part of the unit S1. This layer also contains dissolved reduced species, which probably exclude the infiltration of oxic water to this depth to explain the presence of nitrate. Here, nitrate can be anaerobically produced from ammonia oxidation with Mn-oxides. The low concentration of organic-C at this depth prevents the following utilization of the nitrate for denitrification. This hypothesis may explain the peak of nitrate, but cannot be confirmed nor ruled out. Pore water sampling with a higher vertical resolution is needed to better constrain the interactions between nitrogen and the metals after the sudden burial of an oxic sediment-water interface.

5. Conclusions

We have studied a sediment core collected in the axis of Capbreton canyon at 640 m depth. The sediment consists of a succession of three turbidite layers. Most available data suggest that the 18-cm-thick turbidite layer identified at the top was deposited only four months before core collection. The composition of the benthic foraminiferal fauna suggests that the benthic environment is still in a very early state of colonization four months after the turbidite deposition. *Technitella melo*, which has not been previously observed in the faunas of Capbreton canyon, appears to be the first colonizing species. We speculate that this taxon is adapted to food-impooverished conditions dominating the benthic ecosystem in the days after turbidite deposition. The slightly more diverse fauna found in the top of unit 2 is more comparable to faunas found in other stations from the Capbreton canyon. We think that, as a consequence of repeated turbidite deposition, and the prolonged period of time needed for full ecosystem recovery, the canyon environments remain systematically in early stages of recolonization. Apparently the periods of time between the successive turbidites are too short to allow complete ecosystem recovery.

The top of the newly deposited turbidite forms an oxic layer, which is rapidly enriched in Mn- and Fe-oxides. The enrichment of manganese oxides is mostly due to the oxidation of dissolved Mn^{2+} , which diffuses from below. The enrichment of iron oxides is partly explained by the oxidation of the upward flux of dissolved Fe^{2+} , but the input of detrital iron oxide after the turbidite deposition appears to be important as well.

The distribution of redox-sensitive species clearly shows that anaerobic processes of organic matter mineralization rapidly occur in the turbidite layer and in the previous oxic

sediment-water interface. Manganese oxides, which are buried under the new turbidite layer, are rapidly reduced. However, manganese remains trapped in the sediment as Mn-containing carbonates. Iron-oxides do not undergo significant reductive dissolution in the time frame observed. The behavior of nitrogen species needs further investigation.

Acknowledgments. This research is a contribution of the CNRS UMR 5805 “Environnements et Paléoenvironnements Océaniques”, and was funded by the program PROOF of the Institut National des Sciences de l’Univers and the Région Aquitaine. Karine Dedieu contributed to the laboratory analyses. We are grateful to Olivier Weber, Thierry Mulder, Silvia Hess, and Pierre Cirac for several discussions that clarified the ideas developed in this paper. We thank the crew of the “Côtes de la Manche” and all the participants of the Oxybent missions.

REFERENCES

- Aller, R. C., P. O. J. Hall, P. D. Rude and J. Y. Aller. 1998. Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin. *Deep-Sea Res. I*, 45, 133–165.
- Alve, E. 1994. Opportunistic features of the foraminifer *Stainforthia fusiformis* (Williamson): evidence from Frierfjord (Norway). *J. Micropal.*, 13, 24.
- 1999. Colonization of new habitats by benthic foraminifera: a review. *Earth-Sci. Rev.*, 46, 167–185.
- Anderson, L. 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 110, 123–128.
- Anschutz, P., C. Hyacinthe, P. Carbonel, J. M. Jouanneau and F. J. Jorissen. 1999. La distribution du phosphore inorganique dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 328, 765–771.
- Anschutz, P., B. Sundby, L. LeFrançois, G. W. Luther III and A. Mucci. 2000. Interaction between metal oxides and the species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2751–2763.
- Anschutz, P., S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci and C. Gobeil. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 53–64.
- Berner, R. A. 1980. *Early diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 241 pp.
- Bernhard, J. M. 1988. Postmortem vital staining in benthic foraminifera: Duration and importance in population and distributional studies. *J. Foram. Res.*, 18, 143–46.
- 1992. Benthic foraminiferal distribution and biomass related to porewater oxygen content: Central California continental slope and rise. *Deep-Sea Res.*, 39, 585–605.
- 2000. Distinguishing live from dead foraminifera: methods review and proper applications. *Micropaleontology*, 46, (Suppl. 1), 38–46.
- Boudreau, B. P. 1996. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3139–3142.
- 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation*. Springer, Berlin, 414 pp.
- Bouma, A. H. 1962. *Sedimentology of Some Flysch Deposits: A Graphic Approach to Facies Interpretation*. Elsevier, Amsterdam, 168 pp.
- Buckley, D. E. and R. E. Cranston. 1988. Early diagenesis in deep sea turbidities: the imprint of paleo-oxidation zones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2925–2939.
- Corliss, B. H. and S. Emerson. 1990. Distribution of Rose Bengal stained deep-sea benthic foraminifera from the Nova Scotian continental margin and Gulf of Maine. *Deep-Sea Res.*, 37, 381–400.
- Deflandre, B., A. Mucci, J.-P. Gagné, C. Guignard, B. Sundby and P. Anschutz. 2000. The 1996

- flood event: disruption of the ongoing diagenesis of Saguenay fjord sediments. Proceedings of the fifty-third Canadian Geotechnical Conference, 1, 117–122.
- Deflandre, B., A. Mucci, J.-P. Gagné, C. Guignard, and B. Sundby. 2002. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2547–2558.
- DeLange, G. J. 1986. Early diagenetic reaction in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (Western North Atlantic): Consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2543–2561.
- Douglas, R. G., J. Liestman, C. Walch *et al.* 1980. The transition from live to sediment assemblage in benthic foraminifera from the southern California borderland, in *Quaternary Depositional Environments from the Pacific Coast*, M. E. Field, A. H. Bouma, I. P. Colburn *et al.*, eds., Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Los Angeles, 257–280.
- Douglas, R. G., L. Wall and M. L. Cotton. 1978. The influence of sample quality and methods on the recovery of live benthic foraminifera in the southern California Bight. Bureau of Land Management, Technical report 20.0, 2, Washington D.C., 1–37.
- Fenchel, T. and B. J. Finlay. 1995. *Ecology and Evolution in Anoxic Worlds*, Oxford University Press, 276 pp.
- Ferdelman, T. G. 1988. The distribution of sulfur, iron, manganese, copper and uranium in salt marsh sediment cores as determined by sequential extraction methods. M.Sc. thesis, University of Delaware, USA.
- Fontanier, C., F. J. Jorissen, L. Licari, A. Alexandre, P. Anschutz and P. Carbonel. 2002. Live benthic foraminiferal faunas from the Bay of Biscay: Faunal density, composition, and microhabitats. *Deep Sea Res. I*, 49, 751–785.
- Gooday, A. J., L. A. Levin, P. Linke and T. Heeger. 1992. The role of benthic foraminifera in deep-sea food webs and carbon cycling in *Deep-Sea Food Chains and the Global Carbon Cycle*, G. T. Rowe and V. Patiente, eds., 63–91, Kluwer Academic Publishers.
- Hall, P. O. J. and R. C. Aller. 1992. Rapid, small-volume flow injection analysis for ΣCO_2 and NH_4^+ in marine and freshwaters. *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1113–1119.
- Helder, W. and J. F. Bakker. 1985. Shipboard comparison of micro- and mini electrodes for measuring oxygen distribution in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 30, 1106–1109.
- Hess, S. and W. Kuhnt. 1996. Deep-sea benthic foraminiferal recolonization of the 1991 Mt. Pinatubo ash layer in the South China Sea. *Mar. Micropal.*, 28, 171–197.
- Hulth, S., R. C. Aller and F. Gilbert. 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 49–66.
- Hyacinthe, C., P. Anschutz, P. Carbonel, J. M. Jouanneau and F. J. Jorissen. 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Mar. Geol.*, 177, 111–128.
- Jorissen, F. J., M. A. Buzas, S. J. Culver and S. A. Kuehl. 1994. Vertical distribution of living benthic foraminifera in submarine canyons off New Jersey. *J. Foram. Res.*, 24, 28–36.
- Jorissen, F. J., H. C. De Stigter and J. G. V. Widmark. 1995. A conceptual model explaining benthic foraminiferal microhabitats. *Mar. Micropal.*, 26, 3–15.
- Kostka, J. E. and G. W. Luther III. 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1701–1710.
- Li, Y. H. and S. Gregory. 1974. Diffusion of ions in seawater and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 703–714.
- Luther, III G. W., B. Sundby, G. L. Lewis, P. J. Brendel and N. Silverberg. 1997. Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways for dinitrogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4043–4052.
- Lutze, G. F. and A. Altenbach. 1991. Technique for staining living benthic foraminifera with Rose Bengal. *Geol. Jahrbuch*, A 128, 251–265.

- Middelburg, J. J., G. J. de Lange and C. H. Van der Weijden. 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 759–763.
- Mucci, A. and H. M. Edenborn. 1992. Influence of an organic-poor landslide deposit on the early diagenesis of iron and manganese in a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3909–3921.
- Mucci, A., B. Sundby, M. Gehlen, T. Arakaki and N. Silverberg. 1999. The fate of carbon in continental shelf sediments: A case study. *Deep Sea Res. II*, 47, 733–760.
- Mulder T. and P. Cochonat. 1996. Classification of offshore mass movements. *J. Sediment Res.*, 66, 43–57.
- Mulder, T., O. Weber, P. Anschutz, F. J. Jorissen and J. M. Jouanneau. 2001. A few months-old storm-generated turbidite deposited in the Capbreton Canyon (Bay of Biscay, S-W France). *Geo. Mar. Lett.*, 21, 149–156.
- Myers, C. R. and K. H. Nealson. 1988. Microbial reduction of manganese oxides: interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2727–2732.
- Nesteroff, W. D., S. Duplaix, J. Sauvage, Y. Lancelot, F. Melières and E. Vincent. 1968. Les dépôts récents du canyon de Cap-Breton. *Bull. Soc. Géol. Fra.*, 10, 218–252.
- Ogawa, N. and P. Tauzin. 1973. Contribution à l'étude hydrologique et géochimique du Gouf de Capbreton. *Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine*, 14, 19–46.
- Postma, D. 1985. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments—I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1023–1033.
- Revsbech, N. P. 1983. In-situ measurements of oxygen profiles of sediments by use of oxygen microelectrodes, *in* *Polarographic Oxygen Sensors*, G. Forstner, ed., Springer-Verlag, Berlin, 265–273.
- Revsbech, N. P. and B. B. Jørgensen. 1986. Microelectrodes: their use in microbial ecology, *in* *Advances in Microbial Ecology*, 9, Plenum Press, NY, 293–352.
- Sen Gupta, B. K., R. L. Lee and M. S. III May. 1981. Upwelling and an unusual assemblage of benthic foraminifera on the northern Florida continental slope. *J. Paleontol.*, 55, 853–857.
- Shanmugam, G. 1997. The Bouma sequence and the turbidite mind set. *Earth Sci. Rev.*, 42, 201–229.
- Stookey, L. L. 1970. Ferrozine—A new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42, 779–781.
- Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons. 1972. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Resour. Board Can.*, 167, 1–311.
- Thomson, J., I. Jarvis, D. R. H. Green, D. A. Green and T. Clayton. 1998. Mobility and immobility of redox-sensitive elements in deep-sea turbidites during shallow burial. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 643–656.
- Wilson, T. R. S., J. Thompson, S. Colley, D. J. Hydes and N. C. Higgs. 1985. Early organic diagenesis: Significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 811–822.

Received: 11 October, 2001; revised: 19 November, 2002.

Résumé: Les mécanismes biogéochimiques benthiques modifient la chimie et la minéralogie dans les premiers centimètres sous l'interface eau/sédiment. Ces mécanismes sont liés à la dégradation de la matière organique exportée vers le plancher océanique et déterminent les cycles benthiques des espèces rédox majeures et en trace, le devenir de la matière organique sédimentaire et des contaminants...Ce travail de thèse permet de **préciser la dynamique des espèces rédox** dans les sédiments marins modernes du Golfe de Gascogne (marge Aquitaine et canyon de Capbreton), mais aussi aide à la **calibration et à l'interprétation de traceurs chimiques** des conditions d'oxydo-réduction et de la productivité exportée.

Les profils verticaux des composés rédox majeurs acquis aussi bien dans la fraction dissoute (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}) que particulaire (oxy-hydroxydes de Mn, carbonates de Mn, oxydes de Fe réactif, soufre total, carbone organique et inorganique) ont permis d'identifier et de quantifier des séquences temporaires de réactions diagénétiques (nature et prédominance des réactions, flux, variations spatio-temporelles). Si le schéma classique de zonation rédox est bien respecté, de nouvelles réactions peuvent aussi se mettre en place et créer des voies métaboliques alternatives. Ces mécanismes mettent principalement en interaction les cycles benthiques des espèces azotées et des métaux (Mn et Fe) et peuvent contribuer à une production anoxique d'espèces oxydées (exemple des nitrates). Les sédiments détritiques du canyon de Capbreton ont permis plus particulièrement d'étudier l'évolution temporelle des réactions diagénétiques en milieu remanié.

L'analyse de U, Mo, Cd, As et des terres rares révèle que la distribution des métaux en trace est intimement liée à la présence de phases diagénétiques majeures, telles que les sulfures et les oxydes de Mn et Fe. Les cycles benthiques de ces métaux en traces sont donc dépendants des conditions rédox, mais l'interprétation de leurs signaux sédimentaires, en terme d'enregistrement des conditions environnementales passées, requiert une grande attention.

Mots clés : diagenèse précoce, sédiments modernes, espèces rédox majeures, réactions diagénétiques primaires et secondaires, enregistrement sédimentaire, métaux en trace, Golfe de Gascogne, canyon de Capbreton.

Abstract : Benthic biogeochemical processes change the chemistry and the mineralogy of the first centimetres below the water/sediment interface. These processes are linked to the mineralisation of organic matter, which fall on the sea floor. They control the benthic behaviour of redox species, OM or pollutants...The objectives of this study is to **clarify the dynamic of the diagenetic redox species** in the modern sediments of the Bay of Biscay (Aquitain margin and Capbreton canyon), and to **calibrate geochemical proxies** used to interpret redox properties of marine environment in the past.

Vertical distribution of major redox compounds has been analysed in pore waters (O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}) and in solid fraction (Mn-oxihydroxides, -carbonate, amorphous Fe-oxides, total sulfur and both organic and inorganic carbon) in order to study and quantify depth sequences of diagenetic reactions (nature and prevailing processes, fluxes, seasonal variations). The classical sequence of redox zones has been observed, but several secondary diagenetic reactions occur, and create alternative metabolic pathways. These processes involve mainly benthic cycle of nitrogen species and metals (Fe and Mn) and could produce oxidised compounds in anoxic horizon (example of anoxic NO_3^- -production). The recent deposition of turbidites in the Capbreton canyon allowed to study the non steady-state diagenetic processes.

The vertical distribution of trace metals (U, Mo, Cd, As, and REE) is related to the presence of major diagenetic phases, such as sulfides and reactive metal-oxides (Mn- and Fe-oxides). Although their diagenetic behaviour is controlled by redox conditions, their use as markers of past surficial redox conditions needs further investigations.

Key Words : early diagenesis, modern sediments, major diagenetic species, primary and secondary diagenetic processes, sedimentary record, trace metals, Bay of Biscay, Capbreton canyon.