

METAUX LOURDS ET ISOTOPES STABLES DU CARBONE DANS LA MATIERE PARTICULAIRE : DISTRIBUTION SUR LE PLATEAU CONTINENTAL NORD-OUEST EUROPEEN

Patrick DAUBY,¹ Florentina MOSORA,²
Michel FRANKIGNOULLE² et Jean-Marie BOUQUEGNEAU²

TRACE METALS AND CARBON STABLE ISOTOPES IN SUSPENDED MATTER: DISTRIBUTION ON THE NORTH-WESTERN EUROPEAN CONTINENTAL SHELF

SUMMARY

Suspended matter concentrations and both particulate trace metals and $\delta^{13}\text{C}$ contents were measured in surface waters of an area running from the North Sea to the Celtic Sea. A rough gradient in SPM concentrations is observed from the southwest to the northeast. Trace metal distributions appear to be mainly influenced either by terrigenous inputs (Ti, Al), or by industrial activities (Cu, Zn, Pb), or else by scavenging processes (Cr, Cd). Carbon stable isotope ratios of POC are maximum in the mid Channel, and progressively decrease towards both ends of the studied area with the relative increase of the planktonic fraction in SPM.

KEY WORDS: suspended matter - trace metals - carbon stable isotopes - European shelf

MOTS CLÉS: matière particulaire - métaux lourds - isotopes stables du carbone - plateau continental européen

INTRODUCTION

Relativement peu de travaux ont jusqu'à présent été réalisés sur les concentrations en métaux lourds et sur les teneurs en isotopes stables de la matière particulaire. Ces deux paramètres sont pourtant généralement de bons indicateurs de l'histoire de cette matière et

reflètent bien les apports terrestres (naturels ou polluifs) à l'environnement marin. En outre, comme la matière particulaire constitue une des principales sources de nourriture pour une large gamme d'organismes filtreurs benthiques ou planctoniques, sa composition élémentaire modifie directement celle des niveaux trophiques supérieurs.

Le présent article traite d'une part des concentrations en matériel particulaire dans la zone comprise entre 48°N et 42°N du plateau continental nord-ouest européen, et d'autre part des teneurs en métaux lourds et de la signature isotopique (rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) de cette matière. Cette zone recouvre divers bassins à la dynamique différente: (i) la Baie Sud de la Mer du Nord, peu profonde, directement soumise à l'influence de grands fleuves, (ii) la Manche, caractérisée par une hydrodynamique complexe liée à son profil bathymétrique et aux forts courants de marée, (iii) et la Mer Celtique, siège d'une circulation anticyclonique relativement faible.

MATÉRIEL & MÉTHODES

Les échantillons de matériel particulaire ont été récoltés lors de diverses campagnes océanographiques du R.V. *Belgica* (89/21, 90/18, 91/16, 91/22 et 92/23), par filtration en continu, au moyen d'une centrifugeuse, d'eau pompée à 3 m de profondeur en avant du navire. Les volumes filtrés varient de 2 à 10 m³, correspondant à des trajets de 25 à 160 km. Quelques échantillons ont également été récoltés lors de stations fixes. Ces stations ainsi que les trajets sont montrés sur la Fig. 1. Les échantillons ont directement été congelés à bord en attendant leur analyse.

Après pesée, les échantillons ont été divisés en fractions aliquotes. Celles destinées à l'analyse des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sont d'abord décarbonatées par acidification (HCl), rincées, puis séchées à 55°C pendant quelques jours; elles sont ensuite réduites en poudre et scellées sous vide dans des ampoules de Pyrex avec un oxydant (CuO). Ces ampoules sont chauffées à 550°C afin de réaliser la combustion de la matière organique. Le CO₂ développé est récolté et purifié cryogéniquement, puis analysé au spectromètre de masse à isotopes stables (IR-MS). Les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sont exprimés en notation δ (*) par rapport au standard PDB. La précision des mesures est de $\pm 0.3\text{‰}$. Les sous-échantillons destinés à la mesure des concentrations en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti & Zn) ont tout d'abord été minéralisés à 75°C par un mélange HCl-HNO₃, puis, après filtration, dosés par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES). Des mesures d'intercalibrations réalisées

(*) $\delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}}) - 1] \cdot 1000$, où R est le rapport $[^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$

indépendamment dans d'autres Laboratoires sur du matériel similaire par d'autres techniques d'analyse nous permettent de valider nos résultats (DAUBY *et al.*, 1993).

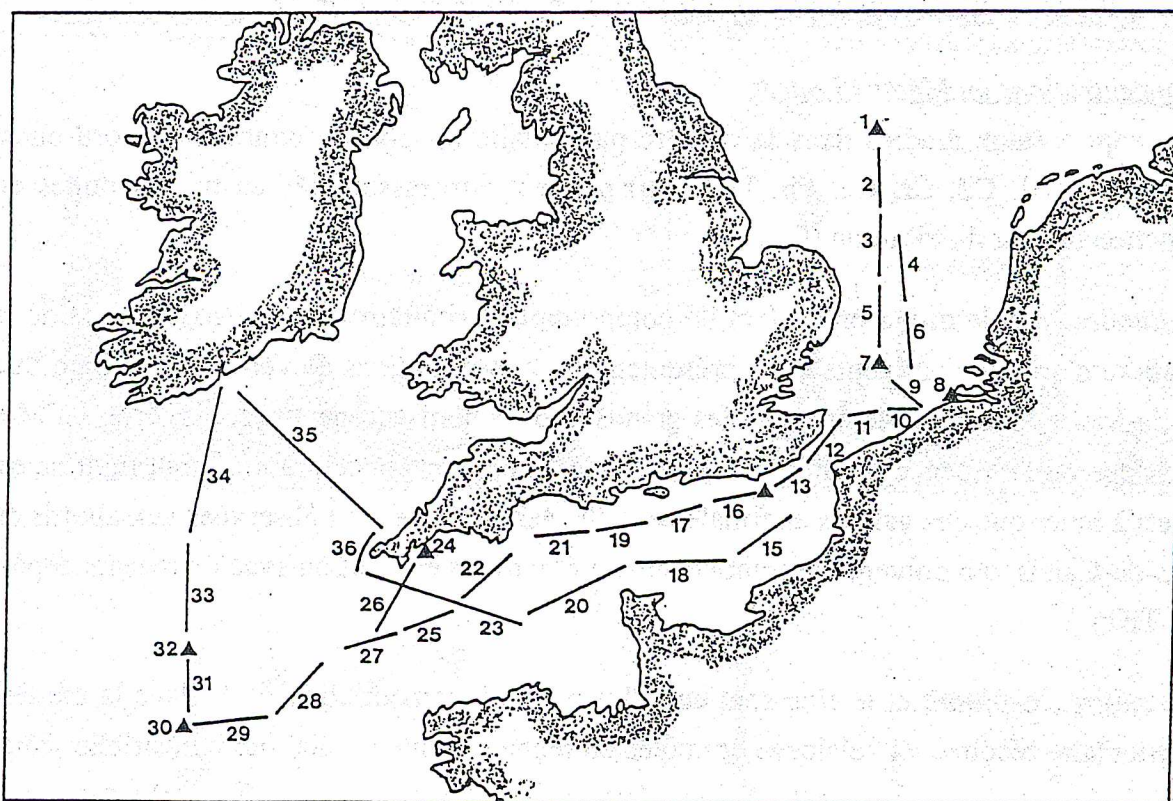


Fig.1. Positions des stations (▲) et des trajets (—) pendant lesquels ont été réalisés les prélèvements de matériel particulaire par centrifugation des eaux de surface.

RÉSULTATS & DISCUSSION

Concentrations en Matériel Particulaire

Les concentrations observées en Mer du Nord (Fig. 2) sont significativement plus élevées que celles notées dans le reste du bassin, ce qui peut s'expliquer par la faible profondeur et l'importance des apports terrigènes. L'influence de ces derniers apparaît de façon évidente aux stations 8 et 9, situées à l'embouchure de l'Escaut dans lequel des valeurs proches de 200 mg.l^{-1} ont été mesurées (DAUBY *et al.*, 1992). Les concentrations observées dans la Manche montrent une relative homogénéité et avoisinent 2 mg.l^{-1} . En Mer Celtique, les

quantités de matière particulaire sont plus faibles, traduisant le caractère oligotrophe de ce bassin à la limite du plateau continental.

En parallèle, il est à remarquer que l'on observe un gradient décroissant du rapport chlorophylle/matière particulaire du sud-ouest vers le nord-est de la zone étudiée (DAUBY *et al.*, 1994), ce qui traduit bien l'influence des apports continentaux.

Concentrations en Métaux Lourds

Les sept métaux étudiés dans la matière particulaire du plateau continental nord-ouest européen (Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti & Zn) peuvent être rassemblés en trois groupes en fonction de leur distribution (Fig. 2).

L'*aluminium* et le *titane* présentent un comportement similaire. Tous deux traceurs de la matière d'origine continentale, ils présentent des concentrations élevées dans la Baie Sud de la Mer du Nord où débouchent les grands fleuves nord-européens. A l'inverse, en Mer Celtique où l'influence océanique est prépondérante, leurs concentrations sont minimales. Il est à noter que des valeurs anormalement élevées en titane sont observées aux abords du Pas-de-Calais, qui doivent vraisemblablement être mises en relation avec de récents dépôts de TiO₂.

Le *cuivre*, le *plomb* et le *zinc* sont eux plus particulièrement concentrés dans la matière particulaire récoltée au voisinage des côtes où règne une intense activité industrielle: côtes sud de Grande Bretagne et côtes belgo-néerlandaises. Pour ces trois métaux, il n'existe pas de relation entre leur concentration dans la matière particulaire et la concentration de celle-ci dans les eaux superficielles, ce qui suggérerait une sorption passive des métaux sur les particules.

Le *cadmium* et le *chrome* présentent une distribution différente, avec des concentrations maximales dans les eaux les moins chargées en matériel particulaire (Manche occidentale et Mer Celtique). Cette observation suggère un pompage actif de ces métaux par la matière en suspension. On notera aussi un pic de cadmium en face des côtes de Flandre, vraisemblablement dû à un apport massif *via* l'Escaut (GOBERT *et al.*, 1992).

Enfin, il est à remarquer que les concentrations en métaux traces dans la matière particulaire mesurées dans le cadre de ce travail sont en bon accord avec celles de la littérature (e.g. DEHAIRS *et al.*, 1985; BAEYENS *et al.*, 1987; NOLTING & EISMA, 1988; BOUQUEGNEAU *et al.*, 1992).

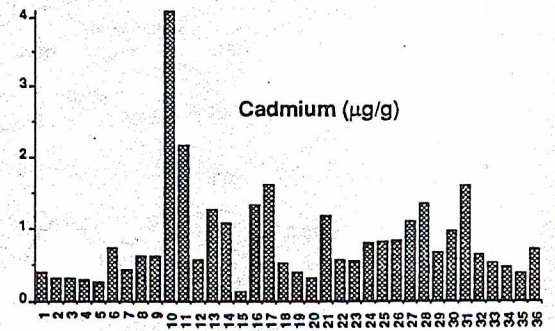
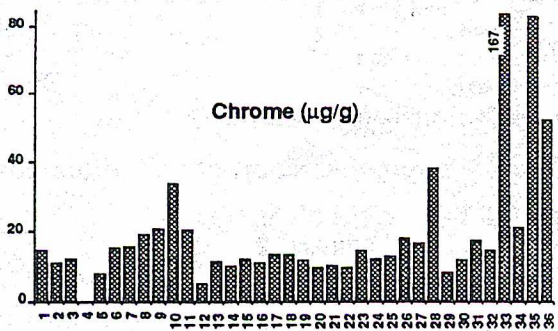
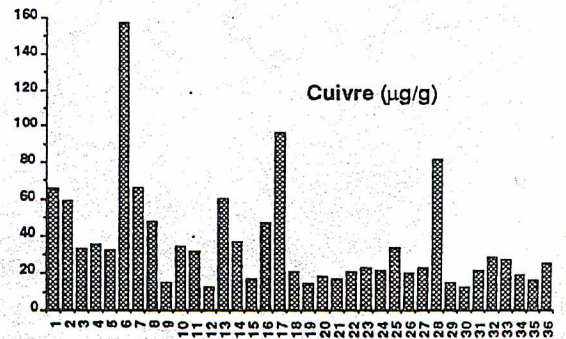
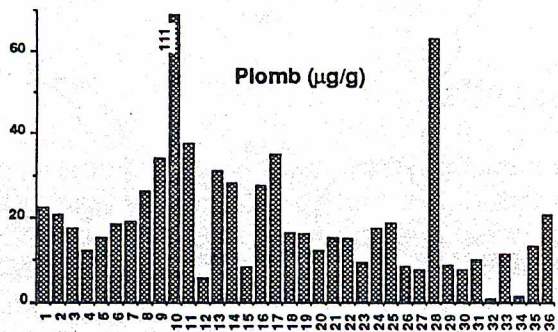
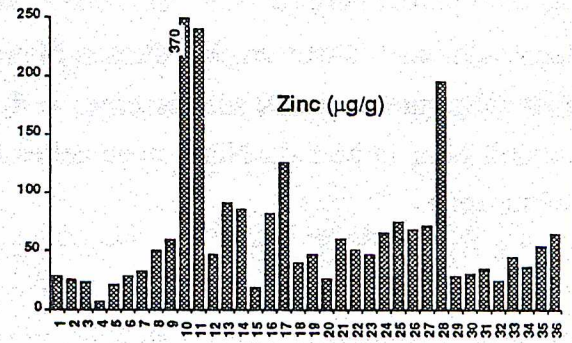
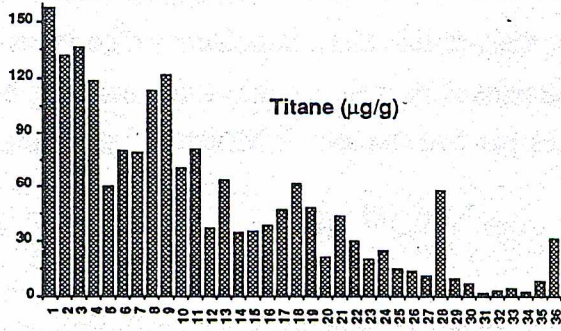
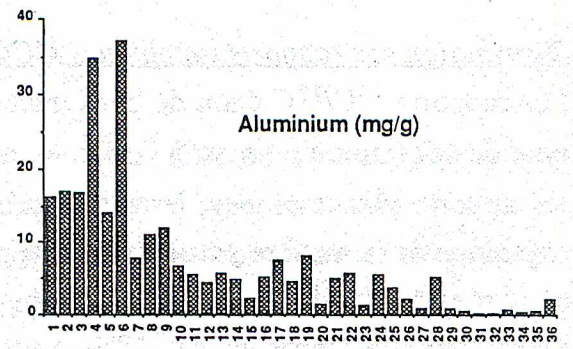
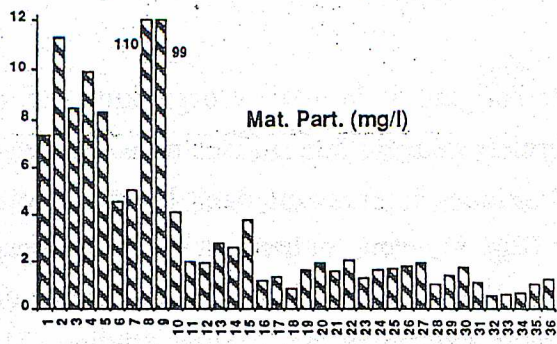


Fig. 2. Concentrations en matériel particulaire dans les eaux de surface ($mg.l^{-1}$) et concentrations en métaux lourds (mg ou $\mu g.g^{-1}$) dans cette matière aux différentes zones de prélèvements.

Distribution des rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

Les rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ étant de bons traceurs de l'origine de la matière organique (i.e. du type de végétaux qui en est à l'origine), ces derniers peuvent être utilisés pour distinguer les apports planctoniques, terrestres et/ou benthiques intervenant dans la constitution organique de la matière particulaire. Il apparaît (Fig. 3) qu'un gradient est en gros observé de part et d'autre du centre de la Manche (Île de Whight, sud de Southampton), avec des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ proches de -18‰ , vers les deux extrémités de la zone étudiée (Mer Celtique et Mer du Nord) où la production phytoplanctonique est la source dominante de matériel particulaire ($\delta^{13}\text{C}$ voisins de -22‰) (DAUBY *et al.*, 1994). Ce gradient traduit non seulement un apport terrigène dans la Manche, mais reflète aussi la présence d'herbiers de phanérogames marines sur les côtes sud-anglaises. Ces valeurs mesurées sont en bon accord, pour la Mer du Nord, avec celles faites par SALOMONS & MOOK (1981) dans la même zone.

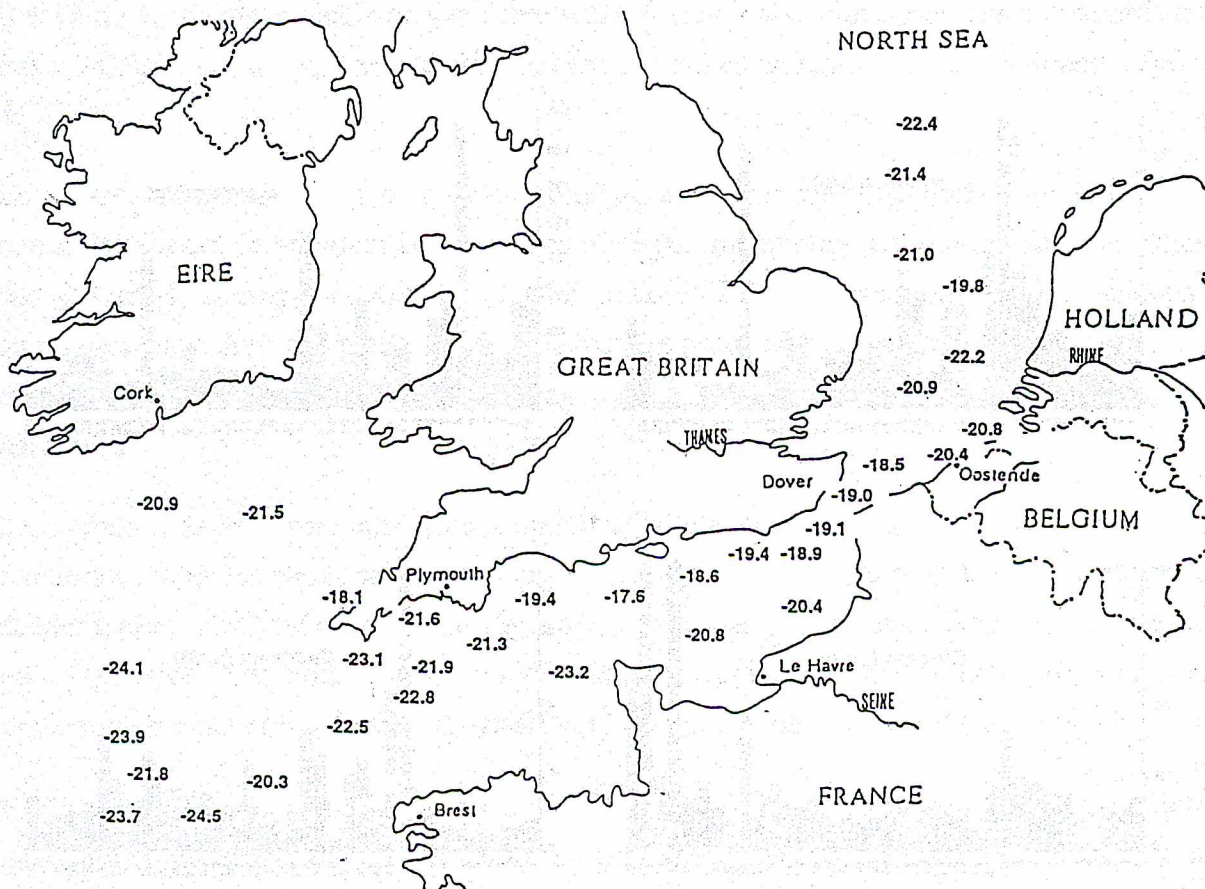


Fig.3. Distribution géographique des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ dans le carbone organique particulaire (en ‰). Valeurs d'après DAUBY *et al.*, 1994.

CONCLUSIONS

La distribution de la matière particulaire et des métaux qui lui sont associés est, dans la zone considérée, tributaire principalement de trois facteurs:

- la production primaire phytoplanctonique, dont le rôle sur les concentrations en matériel particulaire est prépondérant, et qui semble influencer les concentrations en certains métaux tels le chrome ou le cadmium;
- les apports estuariens, dont l'impact est particulièrement sensible pour les métaux à caractère 'terrigène' (Al & Ti);
- les apports industriels, qu'ils soient véhiculés par les eaux douces ou par l'atmosphère, et qui sont principalement concentrés le long des côtes industrielles (Cu, Pb, Zn, et, dans une moindre mesure, Cd).

La distribution des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ montre quant à elle plutôt une influence du type de végétation côtière sur la constitution carbonée de la matière organique particulaire des eaux superficielles avoisinantes, mais ne permet pas de confirmer l'impact d'apports anthropiques sur sa composition.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier les Commandants et l'équipage du N.O. *Belgica* pour leur collaboration lors des différentes campagnes océanographiques, ainsi que l'Unité de Gestion du Modèle Mathématique qui en a permis la réalisation et le bon déroulement. L'assistance technique de Messieurs L. Bernard, R. Biondo et J.M. Théate nous a été d'une grande utilité. Ce travail n'a pu être réalisé que grâce au soutien financier de la Communauté Française de Belgique (Programme *Actions de Recherches Concertées*, Convention 89/94-131) et du Service du Premier Ministre (Programmation de la Politique Scientifique, Programme d'impulsion *Global Change*, Contrat GC/12/011). Michel FRANKIGNOULLE est Chargé de Recherches au F.N.R.S.

Laboratoire d'Océanologie, Institut de Chimie - B6

Laboratoire de Physique biologique & Biomécanique, Institut de Physique - B5

Université de Liège, B-4000 Sart Tilman (Belgique)

RÉFÉRENCES

- BAEYENS W., G. GILLAIN, G. DECADT & I. ELSKENS (1987). Trace metals in the eastern part of the North Sea. I. Analyses and short term distribution. *Oceanol. Acta*, 10, 169-179.
- BOUQUEGNEAU J.M., S. GOBERT, M. FRANKIGNOULLE & P. DAUBY (1992). La matière en suspension de la couche de surface du plateau continental nord-ouest européens. II. Teneur en métaux lourds et transfert dans la chaîne trophique. *Bull. Soc. roy. Sci. Lg.*, 61, 155-162.
- DAUBY P., W. BAEYENS, R. BIONDO, J.M. BOUQUEGNEAU, L. CHOU, O. COLLETTE, F. DEHAIRS, M. ELSKENS, M. FRANKIGNOULLE, M. LOIJENS, H. PAUCOT & R. WOLLAST (1993). Distribution of particulate trace elements in the Northeastern Atlantic. In *'Progress in Belgian Oceanographic Research'*, IRMA éd., 171-201.
- DAUBY P., S. GOBERT, M. FRANKIGNOULLE & J.M. BOUQUEGNEAU (1994). Distribution of particulate Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Ti, Zn and $\delta^{13}\text{C}$ in the English Channel and adjacent areas. *Oceanol. Acta*, in press.
- DAUBY P., F. MOSORA, M. FRANKIGNOULLE & J.M. BOUQUEGNEAU (1992). La matière en suspension de la couche de surface du plateau continental nord-ouest européennes. I. Distribution spatiale de la biomasse et du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. *Bull. Soc. roy. Sc. Lg.*, 61, 63-70.
- DEHAIRS F., G. GILLAIN, M. DEBONDT & A. VANDENHOUDT (1985). The distribution of trace major elements in Channel and North Sea suspended matter. In *'Progress in Belgian Oceanographic Research'*, R. VAN GRIEKEN & R. WOLLAST édés., Antwerp Univ. Press, Wilrijk (Belg.), 136-146.
- GOBERT S., C. DAEMERS-LAMBERT & J.M. BOUQUEGNEAU (1992). Etat physiologique et contamination par les métaux lourds des moules le long du littoral belge. *Bull. Soc. roy. Sci. Lg.*, 61, 177-194.
- NOLTING R.F. & D. EISMA (1988). Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 22, 219-236.
- SALOMONS W. & W.G. MOOK (1981). Field observations on the carbon isotopic composition of particulate organic carbon in the southern North Sea and adjacent estuaries. *Mar. Geol.*, 41, M11-M20