

L'argent: Nouveau traceur pour l'étude de la production de diatomées

L'histoire des eaux continentales et océaniques, des terres qui les environnent et du climat est documentée dans les sédiments des lacs et des océans. Tout l'art de la paléocéanographie et de la paléolimnologie consiste à interpréter correctement cette archive. Depuis quelques années, on utilise certains métaux comme traceurs pour quantifier la production primaire et pour déterminer les conditions d'oxydoréduction qui régnaient au moment du dépôt de sédiment. Le recours à l'argent comme indicateur spécifique de la production de diatomées constitue un élément novateur de ces disciplines.

La paléocéanographie chimique et de plus en plus souvent la paléolimnologie sont à la recherche au sein des couches sédimentaires d'indicateurs susceptibles de révéler les conditions qui régnaient au moment de la sédimentation. La présence de couches organiques dans les sédiments peut être le résultat d'une production primaire accrue ou celui d'une décomposition non complète suite à un manque d'oxygène en eau profonde au moment de la sédimentation [1]. La difficulté consiste à faire la différence entre des signaux différents.

Les métaux en tant qu'indicateurs

Dans les sédiments marins, on utilise depuis quelques années comme traceurs des métaux en traces sensibles aux conditions d'oxydo-réduction tels que le **rhénium** (Re), le **molybdène** (Mo), l'**uranium** (U) et le **cadmium** (Cd) [2]. Pour ce faire il est important de connaître assez exactement le cycle de ces éléments dans l'eau et dans les sédiments. Re, U et Mo se comportent de manière surtout conservative dans l'eau de mer, c'est à dire qu'ils ne participent ni à des réactions chimiques ni à des réactions biologiques. Ils passent par diffusion des eaux profondes aux sédiments où ils sont réduits et s'accumulent. Re est réduit dans des conditions suboxiques, c'est à dire quand il n'y a plus d'oxygène mais pas encore de réduction des sulfates. La réduction de l'U et du Mo se produit dans des conditions anoxiques, c'est à dire quand la réduction des sulfates en sulfures a lieu. Les

taux de diffusion des métaux dépendent de la position de la zone de réduction des sulfates (Fig. 1). Si cette zone se situe en profondeur dans les sédiments, la diffusion des métaux se déroulera sur une grande distance et le gradient sera plat. Dans ces conditions, seules de faibles quantités de Re, d'U et de Mo diffuseront dans les sédiments où ces métaux seront réduits et fixés. A l'opposé, une faible profondeur de la zone de réduction des sulfates induira une fixation plus importante du Re, de l'U et du Mo dans les sédiments. L'accumulation de ces métaux dépend donc de la profondeur d'infiltration des sulfates et par conséquent de l'état d'oxydoréduction à la surface eaux/sédiment. En eaux profonde, le Re, l'U et le Mo servent ainsi de traceurs des conditions d'oxydoréduction du passé. Par contre, le Cd est absorbé comme le phosphore par le phytoplancton et se trouve donc impliqué dans le cycle biologique. Il atteint les sédiments avec les particules organiques qui s'y déposent. Le Cd est à nouveau libéré lors de la dégradation de la matière organique dans les sédiments. Le Cd dissous diffuse dans la colonne d'eau et quitte donc les sédiments. Par contre, en présence de sulfure libre, une réaction se produit donnant naissance au sulfure de cadmium (CdS) qui est un composé peu soluble et qui, lui, s'accumule dans les sédiments. Il suffit de très faibles concentrations de sulfure pour conserver le signal que constitue le Cd dans les sédiments. Le Cd est donc un bon traceur de production primaire.

L'argent se fixe dans la coque des diatomées

L'argent (Ag) se comporte un peu comme le Cd. Il est absorbé par le phytoplancton, atteint les sédiments où il est libéré sous forme de sulfure d'argent (Ag_2S) de la même manière que le CdS. Pour les deux métaux il faut qu'il y ait du sulfure libre dans les sédiments, donc réduction des sulfates, pour qu'il y ait précipitation d' Ag_2S ou de CdS. C'est dans ces conditions que le signal de production primaire constitué par l'Ag ou le Cd est conservé dans les sédiments. La concentration des deux métaux dépend, comme pour le Re, l'U et le Mo, de la profondeur du front d'oxydoréduction. Contrairement au Cd, l'Ag n'est pas absorbé à l'intérieur de la cellule des algues, mais se trouve surtout fixé dans leur coque. Des expériences au laboratoire ont montré

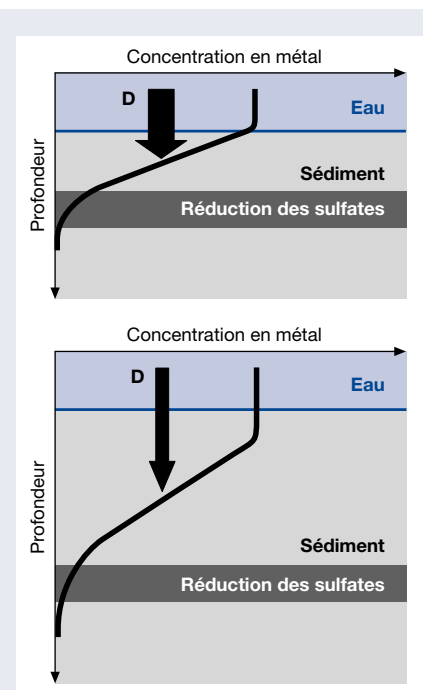


Fig. 1: La profondeur d'infiltration des sulfates dans les sédiments détermine la position du front d'oxydoréduction. Si ce front d'oxydoréduction se situe juste en dessous de l'interface sédiment/eau, la diffusion (D) de métaux dissous dans les sédiments sera importante. S'il se situe en profondeur, cette diffusion sera faible.

que la fixation de l'Ag était plus importante dans les coques siliceuses des diatomées que dans les coques calcaires (des coccolithophores p. ex.) [3]. Cette observation a donné lieu à l'hypothèse selon laquelle l'Ag ne serait pas uniquement un traceur de production primaire mais aussi un indicateur spécifique de la production de diatomées. L'étude présentée ici a pour but de vérifier cette hypothèse [4].

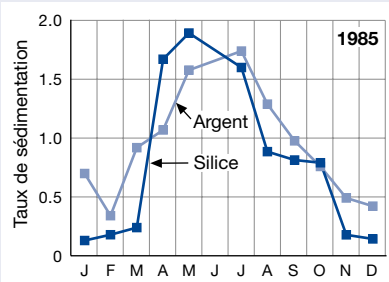


Fig. 2: Taux de sédimentation de la silice (en bleu foncé, g m⁻² d⁻¹) et de l'argent particulaire (en bleu clair, mg m⁻² d⁻¹) biogènes dans les eaux libres de l'océan au large du Saanich Inlet (Colombie Britannique, Canada).

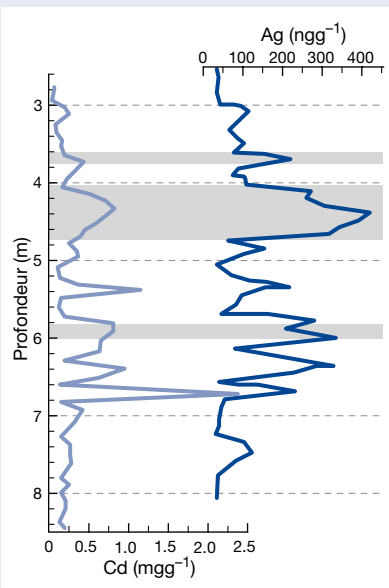


Fig. 3: Profils du Cd et de l'Ag dans la carotte de sédiments du Pacifique (Seamount Patton-Murray, Golfe de l'Alaska). Les zones en gris indiquent la présence de diatomées.

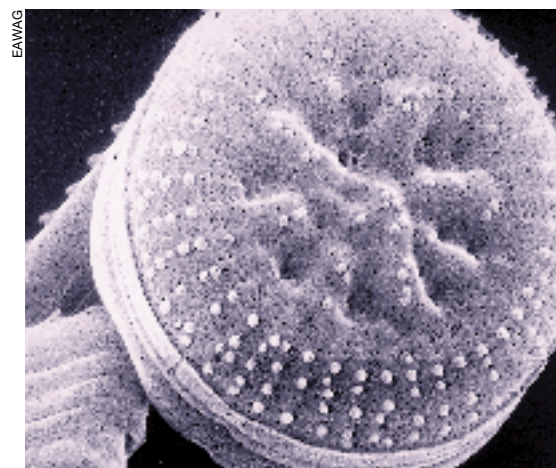
L'argent dans les particules sédimentées

On a tout d'abord cherché à vérifier si l'Ag était réellement fixé aux diatomées et s'il se déposait avec les algues mortes. Des pièges à sédiment ont été installés à cet effet en-dessous de la zone éclairée des eaux libres du Saanich Inlet (Colombie Britannique, Canada). Les pièges à sédiment ont été vidés tous les mois pour étudier la teneur en silice et en Ag biogènes de la matière sédimentée. Pendant les mois d'été, on observe une augmentation des taux de sédimentation de la silice suite à l'augmentation de la production de diatomées. Notre expérience a révélé une augmentation concomitante des concentrations d'argent (Fig. 2). La concentration d'Ag maximale était près de 12 fois plus élevée que la concentration moyenne dans les sédiments. De telles concentrations n'ont été jusqu'ici observées que dans des zones fortement contaminées suites aux activités humaines, comme p. ex. dans les sédiments déposés devant Long Island au large de New York qui subissent les effets des déversements en eau profonde des eaux usées de la ville. Les concentrations élevées en Ag mesurées dans les eaux très peu polluées de l'étude permettent donc de suggérer à une forte absorption d'argent par les diatomées.

La concentration en argent: Un indicateur de la production de diatomées

Dans les sédiments marins, les coques de diatomées sont souvent totalement dégradées et il est donc difficile d'y étudier la production primaire du passé. Notre étude a donc tenté dans un deuxième temps de déterminer si l'Ag pouvait être utilisé comme traceur spécifique de la production de diatomées. Les essais ont été réalisés sur une carotte de sédiments de 8 m de long prélevée dans le Golfe de l'Alaska et contenant trois couches de diatomées (Fig. 3, zones en gris). Celles-ci sont dues à une augmentation périodique de la production primaire et sont caractérisées par une concentration élevée en silice.

Les concentrations en Ag et en Cd ont été déterminées dans chacune des couches de la carotte de sédiments. La figure 3 montre que les profils de concentrations se déroulent de la même manière pour les deux métaux. Dans de nombreux horizons, une augmentation des concentrations révèle une production primaire accrue au moment de la sédimentation. Une analyse des rapports Ag/Cd révèle la présence de deux «types» d'horizons: les horizons du premier



Coque siliceuse de la diatomée *Cyclotella stelligera*.

type présentent un rapport Ag/Cd d'env. 0,2 alors que ceux du deuxième type, au nombre de trois, présentent une accumulation d'Ag par rapport au Cd avec un rapport d'env. 0,4. Etant donné que ces trois horizons correspondent à ceux mentionnés ci-dessus, on peut clairement attribuer l'augmentation du rapport Ag/Cd à une production accrue de diatomées. Nos résultats montrent ainsi pour la première fois une toute nouvelle possibilité d'utilisation de l'Ag comme traceur pour l'étude de la production de diatomées.



Gabriela Friedl, géologue, dirige le groupe de travail «Chimie des sédiments» à la division «Eaux de surface». Les résultats présentés ici ont été obtenus dans le cadre d'un stage post-doctoral effectué à l'University of British Columbia, Vancouver, Canada.

Coauteur: Tom Pedersen, Département of Earth and Ocean Sciences, University of British Columbia, Vancouver.

- [1] Calvert S.E., Pedersen T.F. (1992): Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: How important is anoxia? In: Whelan J.K., Farrington J.W. (eds.), Organic matter: productivity, accumulation and preservation in recent sediments. Columbia University Press, New York, 533 pp.
- [2] Crusius J., Calvert S., Pedersen T.F., Sage D. (1996): Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. Earth & Planetary Science Letters 145, 65-78.
- [3] Fisher N.S., Wentz M. (1993): The release of trace elements by dying marine phytoplankton. Deep-sea Research 40, 671-694.
- [4] Friedl G., Pedersen T.F., Crusius J., Donald D.: Enrichment of silver in marine sediments as an indicator of high paleoproductivity. Paleoceanography, soumis.