

La distribution du phosphore inorganique dans les sédiments modernes du golfe de Gascogne

The distribution of inorganic phosphorus in modern sediments of the Bay of Biscay

Pierre Anschutz*, Christelle Hyacinthe, Pierre Carbonel, Jean-Marie Jouanneau, Frans Jorissen

Département de géologie et d'océanographie, UMR CNRS 5805, université Bordeaux-1, av. des Facultés, 33405 Talence cedex, France

(Reçu le 22 février 1999, accepté après révision le 26 avril 1999)

Abstract — The phosphorus geochemistry on the Bay of Biscay margin shows that modern sediments represent a source of phosphate for overlying seawater. However, particulate phosphorus leached with an ascorbate solution and 1 N HCl remains constant in the sedimentary column, which suggests that inorganic particulate phosphorus is trapped in the sediment. This is due to bioturbation, which carries iron oxides with high adsorption capacities for phosphate deep into the sediment, and also, to the precipitation of authigenic phosphate minerals in the anaerobic zone of the sediment. (© Académie des sciences / Elsevier, Paris.)

sediment / benthic environment / phosphate / iron oxides / Bay of Biscay / France

Résumé — La géochimie du phosphore sur la marge du golfe de Gascogne indique que les sédiments sont une source de phosphate pour l'eau de mer. Cependant, les teneurs en phosphore particulaire extrait par une solution d'ascorbate / 1 N HCl ne décroissent pas de manière significative le long des colonnes sédimentaires. Ceci signifie que le phosphore particulaire inorganique est piégé dans les sédiments. Nous proposons deux explications : premièrement, le sédiment garde sa capacité d'adsorption par rapport aux phosphates, en raison du mélange des particules par bioturbation ; deuxièmement, une phase phosphatée, non déterminée, soluble dans l'ascorbate, précipite dans la zone anaérobie du sédiment. (© Académie des sciences / Elsevier, Paris.)

sédiment / environnement benthique / phosphate / oxydes de fer / golfe de Gascogne / France

Abridged version

Introduction

Phosphorus availability in the ocean has controlled the biological productivity and the chemistry of the atmosphere throughout geological time (Holland, 1978; Kump, 1988; Van Cappellen and Ingall, 1996). The sequestration of phosphorus in marine sediments depends on the adsorption capacity of particles, which is linked to the concentration of iron oxides in the solid fraction (Krom and Berner, 1980). In continental

margin sediments, the adsorption capacity generally decreases with depth in the sedimentary column, because the metal oxides are reduced through bacterially mediated anaerobic respiration upon burial (Sundby et al., 1992; Jensen et al., 1995). The precipitation of reduced iron as FeS, which has a low adsorption capacity for phosphate, allows phosphate to be released in pore water. Dissolved phosphate can precipitate as authigenic phases (Lucas and Prévôt, 1991; Ruttenger and

Note présentée par Georges Pédro.

* Correspondance et tirés à part.
anschutz@geocean.u-bordeaux.fr

Berner, 1993), or diffuse into the overlying seawater (Sundby et al., 1992). These observations on the sedimentary phosphate chemistry were examined in sediments collected at different depths in the Bay of Biscay.

Material and methods

Sediments were collected during the OXYBENT 1 cruise in the Bay of Biscay at four stations located at depths of 1000, 550, 250, and 150 m, named A, B, C, and D, respectively (*figure 1*). We used a multi-corer, which allowed us to obtain the first decimetres of undisturbed sediment, the preserved sediment-water interface, and the overlying bottom water. Bottom waters at the sampling site were well oxygenated. The cores were sliced in horizontal layers. Subsamples were transferred in vials under nitrogen, and pore waters were extracted by centrifugation within 3 h of core collection. The solid fraction and waters were kept frozen until analysis in the laboratory.

Phosphate-bearing phases can be determined by chemical extraction (Lucotte and D'Anglejan, 1985; Rutenberg, 1992; Jensen et al., 1995). We used here the ascorbate extractant, which allows separation of the most reactive iron oxides (Kostka and Luther, 1994) and the associated phosphates (Anschutz et al., 1998). We also used a 1 N HCl solution to extract P associated with apatite. Iron was measured by atomic absorption spectrometry and phosphate by the molybdate blue method (Aminot and Chaussepied, 1983). We also measured particulate sulfur and organic carbon using a Leco 125. The mixing of the sediment by bioturbation was estimated by measuring unsupported ^{210}Pb and ^{234}Th by gamma spectrometry.

Results

We measured activity of ^{234}Th in the surface sediments of each core, indicating that the stations were sites of deposition and not of erosion. The sedimentation rates of stations A and B calculated with ^{210}Pb give different values to those calculated with ^{234}Th , indicating that the top sediment is mixed by bioturbation. The profiles of ^{210}Pb at stations C and D show no significant decrease within 30 cm, indicating that the sediment has been intensely mixed (*figure 2*). The linear profiles of organic carbon (*figure 2*) also suggest that the sediment is bioturbated down to 30 cm at stations C and D. These sediments also contain up to $110 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ particulate sulfur, which can be partly attributed to FeS.

Iron extracted by the ascorbate solution (Fe_{ASC}) is close to $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ at the top of the core from stations A, B, and C, and decreases below 5 cm depth. The concentrations are higher at station D, but they also decrease below 1 cm (*figure 3*). Extracted phosphorus, P_{ASC} , is relatively constant all along the four cores and decreases only very slightly. Extractions with the HCl solution (Fe_{HCl} and P_{HCl}) show the same profiles as for the ascorbate extraction, but the values shift to higher values for Fe and P. The concentrations of dissolved phosphate in pore

waters remain low, but show a gradient with the bottom seawater, which drives a low flux of phosphate from the sediment to the overlying water.

Discussion

Sundby et al. (1992), Jensen and Thamdrup (1993), and Anschutz et al. (1998) noted that the sediment of well oxygenated continental margins shows a surface maximum of particulate phosphorus. This peak is connected to the amorphous iron oxide content of the sediment. The ratio of $\text{Fe}_{\text{ASC}}/\text{P}_{\text{ASC}}$ measured for the top samples of our cores is between 8 and 12, which is within the interval previously measured for different locations (Anschutz et al., 1998). When the oxides are reduced at depth, the content of ascorbate extracted phosphorus must decrease proportionally to the extracted iron. However, in the deepest stations investigated (A and B), Fe_{ASC} decreases with depth, but not P_{ASC} , and the porewater content of phosphate is low. This suggests that the phosphate released from iron oxide reductive dissolution is trapped as an authigenic phase. Authigenesis of phosphate minerals in the anaerobic zone of sediments has already been reported by Rutenberg and Berner (1993); Lucotte et al. (1994) and Slomp et al. (1996). The phase which forms in stations A and B was extracted by the ascorbate solution, indicating that it was not authigenic apatite.

Iron of stations C and D extracted with ascorbate comes from amorphous iron oxides at the top of the cores, and it can partly result from the leaching of FeS (Kostka and Luther, 1994), the content of which increased with depth in these stations. The Fe_{ASC} content measured for deep samples can also result from the presence of amorphous iron oxides carried at depth through the strong mixing of these sediments. P_{ASC} measured at depth can be associated with the bioturbated iron oxides. However, the decrease of Fe_{ASC} with depth and the constant P_{ASC} suggests that authigenic P-phase also precipitated here.

Iron extracted with HCl comes from the fraction extracted with ascorbate, FeS, some iron phyllosilicates and carbonates. P_{HCl} is more concentrated than P_{ASC} . The difference is mostly due to the presence of detrital apatite. Since P_{HCl} does not increase with depth, the P released from iron oxide dissolution is not trapped as authigenic apatite.

Conclusion

The phosphorus geochemistry on the Bay of Biscay margin shows that modern sediments represent a weak source of phosphate for overlying seawater. Most of the reactive phosphate associated with iron oxide at the top of the sediment pile remains in the solid fraction rather than being released in pore waters, even if the iron oxide content decreases with depth. This is due to bioturbation, which carries iron oxides with high adsorption capacities for phosphate deep into the sediment, and also to the precipitation of authigenic phosphate minerals in the anaerobic zone of the sediment. This phase has not been identified, but it appears that it is soluble in the ascorbate solution.

1. Introduction

La disponibilité du phosphore dans l'océan contrôle la productivité primaire et la chimie de l'atmosphère à l'échelle des temps géologiques (Holland, 1978 ; Kump, 1988 ; Van Cappellen et Ingall, 1996). Le bilan océanique du phosphore dépend largement de sa séquestration dans les sédiments, en particulier ceux des marges continentales, où la majeure partie du matériel sédimentaire se dépose. Le phosphore associé à la matière organique qui arrive au fond est rapidement minéralisé en phosphate dissous par les organismes benthiques. Il peut alors diffuser dans les eaux interstitielles pour regagner la colonne d'eau. Par conséquent, seule une partie du phosphore qui atteint le sédiment y est enfouie. La séquestration du phosphore dépend largement de la capacité d'adsorption du sédiment. Cette capacité est directement liée à la quantité d'oxydes de fer présents dans les sédiments (Krom et Berner, 1980). Les sédiments des marges présentent généralement une diminution des teneurs en phosphore particulière inorganique dans les premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment. Cette perte de la capacité d'adsorption est liée à la réduction des oxydes de fer dans la zone anaérobie du sédiment (Krom et Berner, 1980 ; Sundby et al., 1992 ; Jensen et al. ; 1995). Une partie des phosphates ainsi libérée dans la zone anaérobie peut précipiter, dans certaines circonstances, sous des formes authigènes, lorsque les eaux sont fortement sursaturées (Lucas et Prévôt, 1991 ; Ruttenger et Berner, 1993). Une fraction des phosphates réactifs diffuse vers la zone superficielle aérobie du sédiment ; il se crée alors un équilibre d'adsorption-désorption entre les oxydes de fer et le milieu interstitiel (Sundby et al., 1992). Cet équilibre maintient un gradient de concentration en phosphate dissous entre le sédiment et l'eau surnageante.

Plusieurs méthodes d'extraction séquentielle ont été mises au point pour distinguer les différentes phases portant les phosphates (Williams et al., 1976 ; Lucotte et d'Anglejan, 1985 ; Ruttenger, 1992 ; Jensen et al., 1995). Anschutz et al. (1998) ont utilisé une nouvelle méthode d'extraction par une solution d'ascorbate qui permet de distinguer la fraction la plus réactive des phases ferriques, ainsi que les phosphates associés, des fractions plus réfractaires contenues dans le sédiment. Ce travail a montré que les phosphates liés aux phases ferriques étaient essentiellement associés à la fraction extraite par l'ascorbate. Les phases plus réfractaires, telles que la goëthite ou l'hématite, ne contenaient que peu de phosphate. Il a été montré que le rapport Fe/P relatif à l'extraction ascorbate des sédiments modernes déposés en milieu oxygéné était faible et peu variable, compris entre 6 et 14, selon les stations. La réduction préférentielle de ces oxydes réactifs en profondeur et le piégeage du fer sous forme de sulfures, dont la capacité de piégeage du phosphate est nulle (Krom et Berner, 1980), étaient en définitive responsables de la remise à disposition du phosphore pour la biosphère. Nous avons voulu appuyer ces conclusions en étendant ce travail à des environnements sédimentaires de différentes profondeurs, situés sur la marge aquitaine dans le golfe de Gascogne.

2. Matériel et méthodes

Les sédiments de quatre stations ont été prélevés lors de la campagne Oxybent 1, en octobre 1997, à bord du navire océanographique côtier de l'Insu, le *Côtes-de-la-Manche*, avec un carottier multitube à 1 000, 550, 250 et 150 m de profondeur. Ces stations, nommées respectivement A, B, C et D, se situent dans la partie sud-est du golfe de Gascogne (figure 1). Les carottes du multi-tube ont

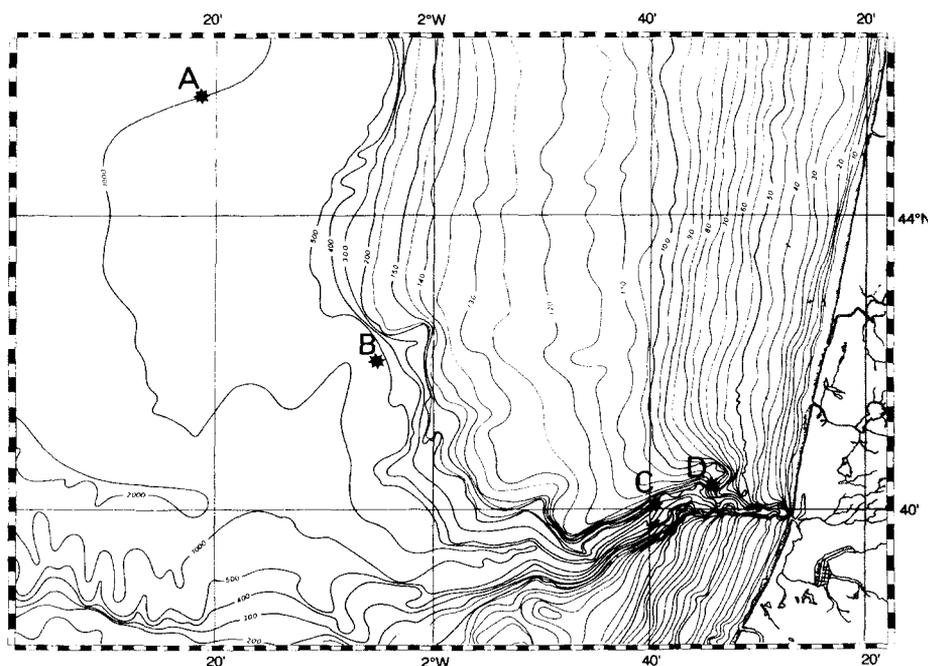


Figure 1. Carte du Sud-Est du golfe de Gascogne, montrant la position des prélèvements réalisés lors de la campagne Oxybent 1.

Map of the southeastern part of the Bay of Biscay showing the station locations of OXYBENT 1 cruise.

10 cm de diamètre et contiennent les premiers décimètres de sédiment, l'interface eau-sédiment non perturbée, ainsi que l'eau de fond surnageante.

Dès l'arrivée à bord des carottes, l'eau surnageante a été échantillonnée pour déterminer les concentrations en oxygène dissous par la méthode classique de Winkler. Les carottes ont été ensuite découpées en tranches de 5 à 20 mm d'épaisseur. Cette opération a été réalisée dans les 2 h qui ont suivi le carottage. Chaque fraction de sédiment a été centrifugée à $3\,000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère inerte (N_2) durant 20 min, afin d'extraire les eaux interstitielles. L'eau destinée à l'analyse des phosphates dissous a été immédiatement congelée à $-25\text{ }^\circ\text{C}$. La fraction solide a été congelée sous atmosphère inerte.

Les composés du phosphore et du fer ont été extraits durant 24 h à l'aide d'une solution d'ascorbate à pH 8 (4 g d'acide ascorbique, 10 g de citrate de sodium et 10 g de bicarbonate de sodium pour 200 mL d'eau) et une solution aqueuse de 1 N HCl. Les attaques ont été réalisées sur des sous-échantillons distincts, après homogénéisation du sédiment décongelé. Anschutz et al. (1998) ont montré que les phosphates extraits (P_{ASC}) correspondaient pratiquement à tout le P associé aux phases ferriques. Le fer extrait (Fe_{ASC}) comprend également une fraction ferreuse, associée aux monosulfures de fer (Kostka et Luther, 1994). La solution 1 N HCl extrait le fer des oxydes les plus réactifs, des phyllosilicates mal cristallisés, des monosulfures et celui associé aux carbonates (Fe_{HCl}). Le phosphore qui est dissous, P_{HCl} , provient des oxydes de fer, de l'apatite et des carbonates de calcium. Le fer des deux fractions a été quantifié par spectrométrie d'absorption atomique à flamme. Le phosphore a été analysé par la méthode du molybdate, selon un protocole adapté à chaque matrice. Des duplicata d'échantillon ont donné des résultats similaires à 10 % près. Les teneurs en soufre, en carbone total et en carbone organique ont été déterminées par spectrométrie infrarouge avec un Leco 125. Les activités en excès de ^{210}Pb et ^{234}Th ont été mesurées par spectrométrie gamma. Les teneurs en phosphate des eaux interstitielles ont été acquises par la méthode d'Aminot et Chaussépié (1983).

3. Résultats

Nous avons détecté l'activité de ^{234}Th dans les sédiments de surface de toutes les carottes (figure 2). Ce résultat indique que nous avons collecté des sédiments modernes, qui correspondent à des sites de dépôt et non d'érosion. Les activités de ^{210}Pb en excès décroissent de manière exponentielle dans les premiers centimètres des carottes A et B. Les taux de sédimentation que l'on peut en déduire sont de 0,6 et 1,7 mm par an pour A et B, respectivement. Ces valeurs sont maximales, puisque le calcul ne tient pas compte du taux de mélange. Le mélange n'est pas nul, puisque les taux de sédimentation calculés avec la pente de décroissance de l'activité de ^{234}Th sont largement supérieurs. Les profils de ^{210}Pb en excès des stations

C et D sont linéaires sur plus de 20 cm. Ceci suggère que le mélange des sédiments y est très actif.

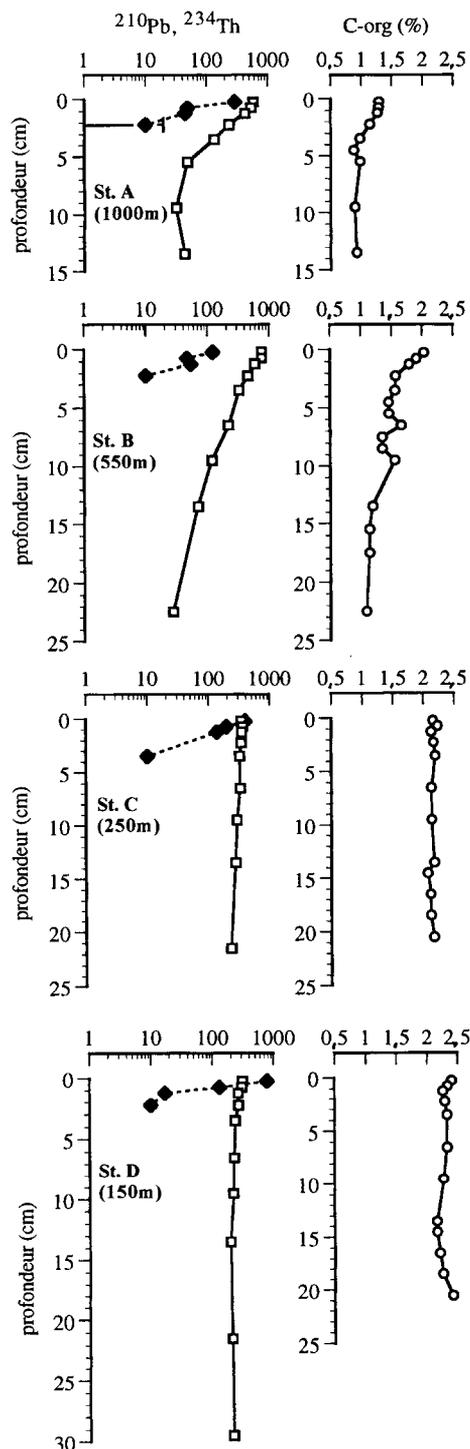
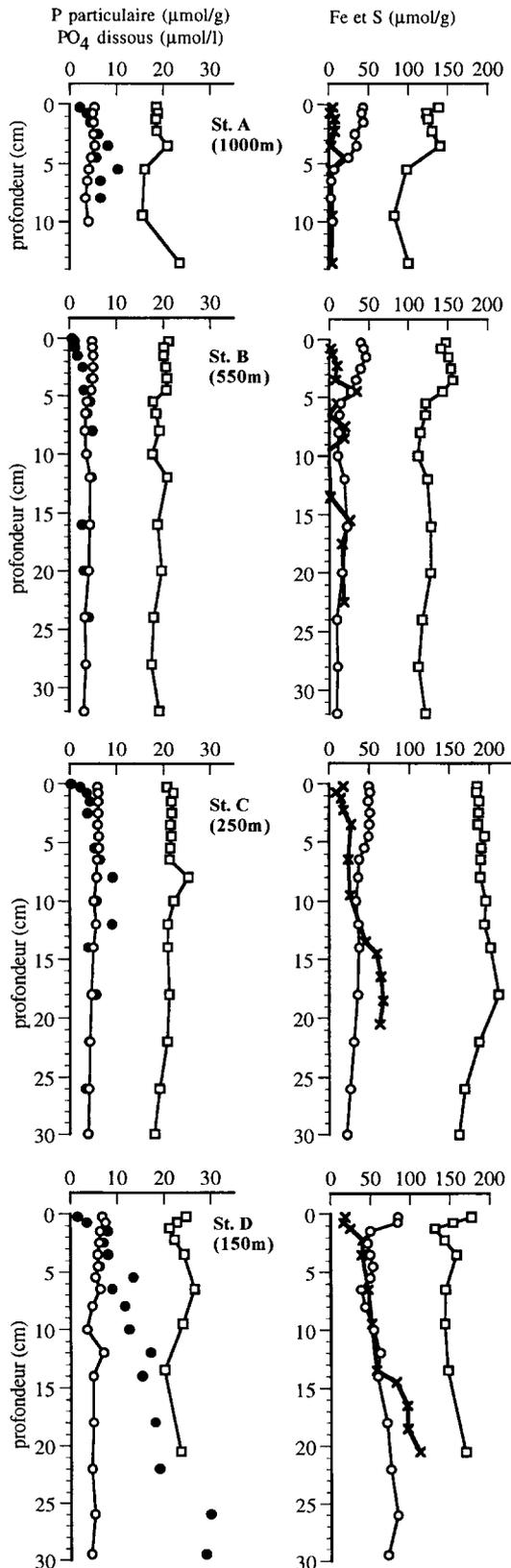


Figure 2. Profils verticaux de l'activité en excès de ^{210}Pb (□) et de ^{234}Th (◆) en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ et des teneurs en carbone organique (○), en pourcent, obtenus pour les carottes des stations A, B, C et D.

Profiles vs. depth of unsupported ^{210}Pb (□) and ^{234}Th (◆) in $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ and organic carbon (○) in percent, obtained from cores collected at stations A, B, C, and D.

Les teneurs en oxygène dissous des eaux de fond étaient autour de $220 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les stations B, C et D, et $196 \pm 3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour la station A, ce qui correspond à



des conditions fortement aérobies. Les stations C et D contenaient des sédiments noirs en dessous de 2 cm de profondeur. Cette couleur est typique de la présence de monosulfures de fer. Les teneurs en soufre total de la fraction solide des stations C et D atteignent $110 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de sédiment sec à 20 cm de profondeur (*figure 3*). Les teneurs en soufre restent inférieures à $30 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ le long des carottes de A et B. Le carbone organique dosé dans les sédiments superficiels diminue de 2,5 % pour D à 1,3 % pour A. Les concentrations diminuent vers le bas des carottes de A et B, alors qu'elles restent élevées et constantes pour C et D.

Le fer extrait par la méthode ascorbate est de $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ dans les sédiments de surface des stations A, B et C (*figure 3*). Cette concentration diminue sous 5 cm de profondeur pour atteindre des valeurs proches de zéro à la station A, en dessous de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ en B et inférieures à $40 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ en C. La station D contient $80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ de fer extrait par ascorbate dans le premier centimètre. En dessous, la concentration diminue à près de $50 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, puis elle augmente à nouveau en profondeur pour atteindre $80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ à 25 cm. Les teneurs en phosphore extrait par cette méthode sont maximales au sommet des carottes et représentent entre 5 et $7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Les valeurs diminuent légèrement en profondeur, en particulier à partir de la zone où le fer extrait diminue aussi. Cependant, la baisse des teneurs en P est faible, puisque les valeurs mesurées au bas des carottes sont encore de 3 à $5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (*figure 3*).

Les extractions de fer par la solution 1 N HCl donnent des profils parallèles aux extractions ascorbates, mais les valeurs absolues sont supérieures de 80 à $150 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Ceci signifie que la fraction soluble à l'ascorbate a été extraite, plus une autre fraction soluble uniquement dans HCl. Lors de ces attaques, les échantillons de sédiment noir des carottes C et D dégagent une forte odeur d' H_2S . Ils contenaient donc des monosulfures de fer solubles à l'acide. Le phosphore associé à cette extraction présente des concentrations à peu près constantes le long des carottes, avec des valeurs proches de $20 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Ces concentrations diminuent toutefois très légèrement en profondeur, à l'instar des extractions ascorbate.

La concentration en phosphate dissous dans les eaux de fond était comprise entre $2,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la station A et $0,3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à la station C. Les teneurs étaient supérieures dans les eaux interstitielles des carottes. Le gradient de phosphate sous l'interface eau-sédiment suggère qu'il existe un flux diffusif du sédiment vers l'eau surnageante dans toutes les stations. Ce gradient est assez faible, puis-

Figure 3. Profils verticaux des teneurs en phosphore dissous (•), en $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et particulaire (à gauche) et en fer particulaire (à droite) extraits par les méthodes ascorbate (○) et 1 N HCl (□), et du soufre total (×), exprimées en micromoles par gramme de sédiment sec ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$).

Vertical profiles of ascorbate (○) and 1 N HCl (□) extractable iron (right) and phosphorus (left) and total sulfur (×), in micromole per gram of dry sediment ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), and dissolved phosphorus (•) in $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

que les concentrations augmentent peu ou restent constantes et inférieures à $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Seuls les sédiments profonds de la station D atteignent des concentrations supérieures à $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Discussion

Les concentrations en phosphore mesurées avec les deux modes d'extraction sont à peine plus fortes au sommet des carottes qu'à la base. Nous n'avons pas observé de réel pic de concentration à la surface, comme cela a été relevé pour plusieurs sédiments déposés en milieu aérobie (Sundby et al., 1992 ; Jensen et Thamdrup, 1993 ; Anschutz et al., 1998). Ce pic est attribué à la présence de phosphate lié aux oxydes de fer en surface. En profondeur, la dissolution réductrice de ces oxydes libère dans le milieu interstitiel les phosphates, qui peuvent alors diffuser vers la colonne d'eau. Les profils obtenus pour les différentes stations du golfe de Gascogne sont relativement plats, mais ceci n'exclut pas des changements de phase du phosphore au cours de la diagenèse. Des travaux antérieurs montrent, en effet, que le phosphore organique peut être transféré vers des phases phosphatées authigènes (Ruttenberg et Berner, 1993 ; Lucotte et al., 1994) ou que du phosphore inorganique lié aux oxydes de fer peut être libéré dans le milieu interstitiel et reprécipiter sous une autre phase (Slomp et al., 1996).

La solution ascorbate extrait le fer des oxydes amorphes, et partiellement celui des monosulfures (Kostka et Luther, 1994). Les fortes teneurs en Fe_{ASC} mesurées dans la partie superficielle correspondraient donc aux oxydes de fer, alors que les teneurs plus faibles mesurées plus bas seraient issues de la dissolution partielle de FeS . La présence de FeS a été mise en évidence par la forte odeur d' H_2S libérée lors de l'attaque 1 N HCl des sédiments des stations C et D. Ce soufre réduit est produit lors de la dégradation anaérobie de la matière organique par sulfato-réduction. Le rapport molaire entre Fe_{ASC} et le soufre total est supérieur à 1 dans les échantillons profonds où FeS est présent, ce qui suggère que l'extraction de ce fer était incomplète par la méthode ascorbate, comme le signalent Kostka et Luther (1994), et qu'une partie du soufre était présente sous une autre forme plus réfractaire, telle que la pyrite.

Les valeurs constantes de ^{210}Pb en excès et de carbone organique particulaire dans les stations C et D indiquent que le sédiment est bien mélangé dans les premiers décimètres. Ceci signifie que les particules superficielles, et en particulier les oxydes de fer amorphes, ont été transportées mécaniquement du sommet de ces colonnes sédimentaires vers des zones plus profondes. Nous n'avons pas détecté d'odeur de H_2S lors de l'ouverture des carottes. Le soufre réduit produit par sulfato-réduction réagit donc avec les oxydes de fer présents pour former FeS . L'absence d'odeur implique un excès d'oxydes par rapport au H_2S produit. Il est donc probable que les teneurs en Fe_{ASC} mesurées sous 5 cm des stations C et D proviennent partiellement de la fraction résiduelle des oxydes amor-

phes enfouis. Les sédiments des stations A et B ne sont pas mélangés au-delà des centimètres supérieurs. Ceci se traduit par une diminution de Fe_{ASC} en dessous de 6 cm, et suggère que les oxydes de fer amorphes sont réduits. Les faibles concentrations de soufre et l'absence d'odeur d' H_2S lors de l'attaque HCl indiquent que ces oxydes de fer n'ont pas été réduits par H_2S , mais plutôt par la respiration anaérobie, avec l'utilisation de ces oxydes comme accepteurs d'électron.

Le rapport $\text{Fe}_{\text{ASC}}/\text{P}_{\text{ASC}}$ des sédiments superficiels se situe entre 8 et 12 pour toutes les stations. Cette valeur est dans la gamme de celles mesurées en différents sites (Anschutz et al., 1998). Notre résultat confirme que la quantité de phosphate associé aux oxydes de fer solubles dans l'ascorbate est à peu près constante dans les sédiments modernes des marges continentales ventilées. Les teneurs en P_{ASC} ne deviennent pas nulles en profondeur, mais, au contraire, elles se maintiennent à des concentrations proches de celles mesurées dans les premiers centimètres des carottes. Pour les stations C et D, une partie de P_{ASC} doit être associée à la surface des oxydes de fer résiduels. Cependant, la diminution de la quantité d'oxydes de fer, en particulier dans les stations A, B et D, ne correspond pas à une diminution équivalente de P_{ASC} . Il apparaît donc que le P_{ASC} profond provient en partie d'une nouvelle phase qui se forme dans la zone de réduction des oxydes de fer et des sulfates et qui est attaquée par la solution ascorbate. La précipitation d'une phase authigène pourrait expliquer les concentrations quasiment constantes et faibles de phosphate dissous dans les eaux interstitielles, en particulier dans les stations A, B et C.

Le fer extrait par 1 N HCl provient des oxydes de fer amorphes, de FeS , des carbonates et partiellement des phyllosilicates ferrifères et des oxydes cristallisés (gœthite, hématite). Les profils de Fe_{HCl} sont parallèles aux profils de Fe_{ASC} , avec des concentrations supérieures de près de $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Les teneurs en P_{HCl} sont supérieures à celles de P_{ASC} , ce qui suggère qu'une phase ferrifère extraite uniquement par HCl contiendrait du phosphore. Cependant, il est probable que la fraction supplémentaire de P provienne plutôt de la dissolution de l'apatite détritique ou biogénique, qui se dissout facilement dans HCl. Étant donné que les écarts entre P_{HCl} et P_{ASC} n'augmentent pas avec la profondeur, il ne se forme pas d'apatite authigène dans les premiers décimètres des sédiments étudiés.

5. Conclusions

Les sédiments du golfe de Gascogne, prélevés entre 150 et 1 000 m de profondeur, représentent une source de phosphate pour l'eau de mer surnageante. Cependant, le flux de phosphate est faible, puisque les concentrations dans les eaux interstitielles du premier centimètre ne dépassent pas $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le phosphore extrait par l'ascorbate ou HCl 1 N reste pratiquement constant dans les colonnes sédimentaires. Ceci signifie que le flux de phosphate vers la colonne d'eau provient essentiellement de la minéralisation du phosphore organique, mais que le phos-

phate particulaire inorganique présent à la surface du sédiment reste piégé au-delà de 30 cm de profondeur. Deux raisons expliquent ceci. La première est la bioturbation, qui est surtout très active dans les stations peu profondes. Le mélange des particules fait que des oxydes de fer amorphes sont présents en profondeur. La capacité

d'adsorption du sédiment par rapport aux phosphates reste donc importante. La seconde est la précipitation de phases phosphatées secondaires. Ces phases n'ont pas été identifiées. Notre protocole d'extraction permet de dire qu'il ne s'agit pas d'apatite, mais d'une phase qui peut être extraite par la solution ascorbate.

Remerciements. Nous remercions l'équipage du navire de l'Insu *Côtes-de-la-Manche*, J.-C. Relexans, J.-C. Massabuau, J.-C. Sorbe, Y. Leroux et L. Licari pour leur aide en mer, ainsi que M. Dignan et G. Lavaux du DGO. Ce travail a été soutenu par la commission ad hoc Océans 1998 de l'Insu.

6. Références

- Aminot A. et Chaussepied M. 1983. *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*, Centre national pour l'exploitation des océans, 395 p.
- Anschutz P., Sundby B., Zhong S., Gobeil C. et Mucci A. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 43, 53–64
- Holland H.D. 1978. *The chemistry of the atmosphere and oceans*, Wiley Interscience, New York, 351 p.
- Jensen H.S. et Thamdrup B. 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction, *Hydrobiologia*, 253, 47–59
- Jensen H.S., Mortensen P.B., Andersen F.O., Rasmussen E. et Jensen A. 1995. Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark, *Limnol. Oceanogr.*, 40, 908–917
- Kostka J.E. et Luther III G.W. 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1701–1710
- Krom M.D. et Berner R.A. 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 25, 797–806
- Kump L.R. 1988. Terrestrial feedback in atmospheric oxygen regulation by fire and phosphorus, *Nature*, 335, 152–154
- Lucas J. et Prévôt L. 1991. Phosphate and fossil preservation, in: Allison P.A. et Briggs D.E.G. (éds), *Topics in Geobiology*, vol. 9, Plenum Press, 389–409
- Lucotte M. et d'Anglejan B. 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter, *Chem. Geol.*, 48, 257–264
- Lucotte M., Mucci A., Hillaire-Marcel C. et Tran S. 1994. Early diagenetic processes in deep Labrador Sea sediments: reactive and nonreactive iron and phosphorus, *Can. J. Earth Sci.*, 31, 14–27
- Ruttenberg K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1460–1482
- Ruttenberg K.C. et Berner R.A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling continental margin environments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 991–1007
- Slopp C.P., Van der Gaast S.J. et Van Raaphorst W. 1996. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments, *Mar. Chem.*, 52, 55–73
- Sundby B., Gobeil C., Silverberg N. et Mucci A. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1129–1145
- Van Cappellen P. et Ingall E.D. 1996. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity, *Science*, 271, 493–496
- Williams J.D.H., Jaquet J.M. et Thomas R.L. 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie, *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 413–429