Fractionnements isotopiques et réactivités estuariennes de Zn, Cd et Ag dans la Gironde. Implications pour l'usage des huîtres du RNO/ROCCH. Petit J.C.J., Schafer J., Blanc, G. Chiffoleau J.-F. Dabrin A., Lanceleur L., Derriennic H., Coynel A., Mattielli N.



### Les huîtres du Réseau National d'Observation:

Les bivalves sont utilisés depuis 30 ans par le RNO (IFREMER) pour la surveillance de la qualité des eaux littorales. Ils enregistrent les variations temporelles des niveaux d'exposition en métaux biodisponibles, influencés par l'évolution des activités anthropiques dans les bassins versants<sup>1</sup> (Fig. A). Les zones estuariennes sont les sites côtiers les plus exposés. Ainsi, les huîtres prélevées à l'embouchure de la Gironde (La Fosse) présentent des bioconcentrations en Cd et Ag supérieures à 6 x la médiane nationale mais <u>similaires en Zn</u>, en comparaison aux sites d'affinité plus marine (Fig. B).



# <u>Objectif</u>: valider l'usage des isotopes stables des métaux dans les huîtres du RNO:

Les compositions isotopiques  $\delta^{66}$ Zn,  $\delta^{114}$ Cd et  $\delta^{109}$ Ag des huîtres du RNO ont le potentiel de discriminer les sources naturelles et anthropiques de métaux en provenance des bassins versants, mais la <u>réactivité biogéochimique</u> de ces éléments dans les estuaires (<u>gradients</u> <u>salin et turbide</u>) peut modifier les signaux isotopiques attribués aux sources.

# 1) $\delta^{66}$ Zn, $\delta^{114}$ Cd et $\delta^{109}$ Ag des huîtres du RNO

Les huîtres de la Gironde présentent les signatures isotopiques les plus extrêmes en Zn et Cd en comparaison aux autres sites de prélèvement sans évolutions temporelles notables. Elles sont aussi les plus <u>enrichies en isotopes lourds du Zn et légers du Cd relativement aux compositions naturelles/océaniques.</u> En outre, elles présentent des signatures isotopiques en <u>Ag enrichies en isotopes légers</u> en comparaison à la « valeur terrestre » (Fig. C).



Manche : ① Oye plage ② Ambleteuse ③ Cap de la Hève (estuaire de la Seine) ④
Cap Aber Benoit. Atlantique: ⑤ Pte de Chémoulin (estuaire de la Loire). Baie de
Marennes-Oléron: ⑥ Boyarville ⑦ La Mouclière ⑧ Les Palles. Méditerranée : ⑨
Etang de Bages ⑩ Etang de Prevost.

#### 2) Gradient turbide



Dans	l'estuaire fl	uvial
(Fig.	D), le <u>Zn dis</u>	sous
est	soustrait	et
<u>s'enrichit</u>		
progressivement en		
isotopes lourds en		
étant adsorbé sur les		
particules du bouchon		
vaseux (Fig. E).		

Cettesoustractioncontribueauxcontaminationsen Znrelativement faiblesdeshuîtresgirondineset àleurssignaturesisotopiquesenrichiesen isotopeslourds.

### 3) Gradient salin



5 10 15 20 25 30 35 **Salinité (★**valeur Ag<sub>D</sub> océanique <sup>13</sup>) Dans le gradient salin, Cd et Ag sont ajoutés vers la phase dissoute par chlorocomplexation<sup>11,12</sup> (Fig. G).

Cette addition contribue aux fortes concentrations en Cd et Ag dans les huîtres girondines<sup>1</sup>.

Dès lors, les enrichissements en isotopes légers de Cd et Ag dans les huîtres peut refléter leurs assimilations préférentielles via la phase dissoute, ellemême enrichie en isotopes légers par ce processus d'addition.

## Conclusions:

• Les compositions isotopiques des huîtres de la Gironde sont enrichies en isotopes lourds de Zn, et légers de Cd et Ag.



• Ces signatures sont fortement contrôlées par la réactivité estuarienne de Zn dans le gradient turbide (soustraction et enrichissement en isotopes lourds en phase dissoute) et de Cd, Ag dans le gradient salin (addition).

 Cette réactivité est à prendre en compte pour l'usage des isotopes stables des métaux dans les huîtres du RNO car elle peut potentiellement modifier les signaux des sources susceptibles d'être enregistrées par ces organismes.



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : (1) Lanceleur et al. (2011)** Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial-estuarine continuum – Evidence of changing silver sources. Chemosphere, 85, 1299-1305. (2) Boyle et al. (2012) GEOTRACES IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration. Limnol. and Oceanogr. : Methods 10, 653–665. (3) Sivry et al. (2008) Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters. The Riou Mort–Lot River system. Chem. Geol. 255, 295-304. (4) Cloquet et al. (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. Anal. and Bioanal. Chem. 390, 451–463. (5) Lacan et al. (2006) Cadmium isotopic composition in the ocean. Geochim. Acta, 70, 5104-5118 (6) Woodland et al. (2005) Accurate measurement of silver isotopic compositions in geological materials including low Pd/Ag meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 2153-2163. (7) Schönbächler et al. (2007) High precision Ag isotope measurements in geologic materials by multiple-collector ICPMS: An evaluation of dry versus wet plasma. Inter. J. Mass Spectrom. 261, 183-191. (8) Shiel et al. (2014) The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. Geochim. Acta 125, 673-693. (10) Chen et al. (2008) Zinc isotopes in the Seine River waters, France: a probe of anthropogenic contamination. Environ. Sci. & Technol. 42, 6494–6501. (11) Dabrin et al. (2009) Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Est. Coast. Shelf Sci. 84, 429-439. (12) Lanceleur et al. (2013) Silver in the far North Atlantic Ocean, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 46, 979-990