



HAL
open science

SEMABEL: Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire.

Meryem Mojtahid, Grégoire Maillet, Alexandra Coynel, Axel Ehrhold,
Édouard Metzger, Emmanuelle Geslin, Claude Vella, Alain Jadas-Hécart

► **To cite this version:**

Meryem Mojtahid, Grégoire Maillet, Alexandra Coynel, Axel Ehrhold, Édouard Metzger, et al.. SEMABEL: Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire.. [Rapport de recherche] UMR 6112 LPG-BIAF. 2014, pp.112. hal-03278285

HAL Id: hal-03278285

<https://univ-angers.hal.science/hal-03278285>

Submitted on 5 Jul 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



RAPPORT SCIENTIFIQUE FINAL SEMHABEL 2012-2013



SEMHAABEL

Suivi Environnemental des Micro-HAbitats
Benthiques de l'Estuaire de la Loire

Angers 27/01/2014

Contexte

CONTRAT DE PROJET INTERRÉGIONAL LOIRE 2007-2013 PROGRAMME OPERATIONNEL PLURIRÉGIONAL FEDER LOIRE 2007-2013

Financier sollicité au titre du plan Loire	Montant de la subvention
Appel à projets de recherche « Continuité écologique des cours d'eau et services rendus par les écosystèmes, en relation avec les vulnérabilités significatives que connaît le bassin de la Loire et ses affluents »	68 679 euros

BENEFICIAIRE :
LPG-BIAF UMR-CNRS 6112 Université d'Angers

Participants

MOJTAHID Meryem
Porteur du projet
LPG-BIAF





Sédimentologie

MAILLET Grégoire
Géomorphologie
Sédimentologie
LPG-BIAF




EHRHOLD Axel
Sédimentologie
IFREMER-GM




VELLA Claude
Sédimentologie
Imagerie acoustique
CEREGE




½ Master 1 LPG-BIAF: **B. Keszte**

Géochimie



COYNEL Alexandra
Contaminants
métalliques
EPOC




METZGER Edouard
Biogéochimie
LPG-BIAF




JADAS HECART Alain
Micropolluants organiques
LEESA



Technicien 1 EPOC: **L. Gorse**
Technicien 2 LEESA: **L. Blanchet**
½ Master 1 LPG-BIAF: **B. Keszte**

Foraminifères

MOJTAHID Meryem
Ecologie
et bio-monitoring
LPG-BIAF




GESLIN Emmanuelle
Ecologie
et bio-monitoring
LPG-BIAF

Technicien 2 LPG-BIAF: **L. Blanchet**
1 Master 2 (**L. Zozzolo**)

TABLE DES MATIERES

I- INTRODUCTION	7
II- ZONE D'ETUDE	11
II-1- HYDROLOGIE	11
II-2- SALINITES ET TEMPERATURES	12
II-3- DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE	13
II-4- CONTEXTE GEOLOGIQUE	15
III- MATERIEL ET METHODES	15
III.1. ECHANTILLONNAGE	15
III.2. PRELEVEMENTS	17
III-2-1. FORAMINIFERES	17
III-2-2. CARBONE ORGANIQUE ET METAUX TRACES	17
III-2-3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE, MINERAUX LOURDS ET CALCIMETRIE	18
III-2-4. MICROPOLLUANTS ORGANIQUES	18
III-2-5. PRELEVEMENTS POUR D'AUTRES ORGANISMES DE RECHERCHE	18
IV- RESULTATS	20
IV-1- CARACTERISATION DE LA DIMENSION PHYSIQUE DES HABITATS BENTHIQUES DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	21
IV-2- REPARTITION SPATIALE DES TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE ET EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	39
IV-3- LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPS) DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	49
IV-4- REPARTITION SPATIALE DES FORAMINIFERES BENTHIQUES DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	75
V- SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS	93
VI- VALORISATION DES DONNEES	99
VII- PERSPECTIVES	100
VIII- REMERCIEMENTS	102
IX- BIBLIOGRAPHIE	102

Liste des figures et tableaux

Figure 1. Photos sous microscopie électronique à balayage (MEB) et sous microscopie optique de foraminifères benthiques.	8
Figure 2. Modèle de microhabitat en fonction de la profondeur de la zone oxiqie et de l'abondance de la matière organique dans le sédiment (Jorissen et al., 1995).	9
Figure 3. Carte d'occupation des sols (Union européenne, SOeS Corine Land Cover, 2006).	11
Figure 4. Limites des domaines de salinité en condition de débit moyen et subdivisions morphologiques de l'estuaire de la Loire (d'après Gallenne, 1974). Les zones étudiées dans le cadre de SEMHABEL sont indiquées sur la carte (voir Fig. 8 pour le détail de ces zones).	12
Figure 5. Localisation des stations (bouées SYVEL) le long de l'estuaire de la Loire et données de salinité et température de surface acquises dans les 6 stations d'étude SYVEL, du 10 au 30 septembre 2012 (©GIP Loire Estuaire, 2012).	13
Figure 6: a- Déplacement saisonnier du bouchon vaseux, emprise pour un coefficient de marée à Saint-Nazaire de 100. Source: <i>DREAL Pays de la Loire, GIP Loire Estuaire, SYVEL</i> ; b- Evolution de la concentration des MES, salinité, concentration en O ₂ dissous, en surface, au cours d'un cycle ME-VE-ME (station de Paimboeuf -2010). Source: <i>SHOM, GIP Loire Estuaire, SYVEL</i> .	14
Figure 7. Localisation des stations (bouées SYVEL) le long de l'estuaire de la Loire et concentrations des matières en suspension (g/L) et de l'oxygène dissous (mg/L) acquises dans les 6 stations d'étude SYVEL, du 10 au 30 septembre 2012 (©GIP Loire Estuaire, 2012).	14
Figure 8. Localisation des stations échantillonnées : En rouge, les stations où les prélèvements pour les analyses HAP ont été effectués et en Jaune celles où, en plus des prélèvements pour les analyses HAP ont été effectués les prélèvements pour les perturbateurs thyroïdiens (MMS) et les radionucléides (SUBATECH). Positionnement géographique sous Google Earth.	16
Figure 9. Différentes photos illustrant la méthode d'échantillonnage.	17
Figure 10. Toponymie, organisation générale de la zone d'étude et plan de position de la mission Halioloire-1. Les profils orange correspondent à la couverture de la zone aval, les profils bleus à la couverture de la zone amont. Dans l'estuaire moyen, les profils noirs permettent de générer les cartes de couverture exhaustive, tandis que les profils roses sont isolés pour couvrir des zones d'altitude >+3mCM.	24
Figure 11. Visualisation 3D du Modèle Numérique de Terrain de l'estuaire moyen de la Loire – septembre 2012, mission Halioloire1.	24
Figure 12. Etude morphométrique des corps sédimentaires de surface dans les contextes favorables à leur modelage par les courants. a. Localisation de la zone. b. Mégarides en bordure de chenal de navigation. c. Crescent marks de flot et de jusant autour du rocher des Brillantes.	26
Figure 13. Variations morphologiques spatiales et temporelles des figures de courant. a. Localisation de la zone. b. Identification des formes sédimentaires et processus hydrodynamiques associés. c. Comparatif de deux profils topographiques montrant l'impact des forts coefficients de marée (maximum C=106) sur la morphologie de la couverture sédimentaire de l'estuaire. En rouge : relevé du 12/09/2012 avant les marées de vives-eaux. En bleu : relevé du 21/09/2012 après les marées de vives-eaux. On note l'asymétrie des mégarides et leur migration de 10m vers l'amont ainsi que l'imbrication des processus exprimée par les différents ordres de grandeur de longueur d'onde (mégarides couronnées de ridules).	27
Figure 14. Répartition spatiale du D50 granulométrique ainsi que du pourcentage des argiles, silts et sables. Les cartes ont été intégrées dans un SIG (ArcGIS10® avec l'extension Spatial Analyst pour les interpolations).	29
Figure 15a. Répartition unimodale et bimodale des échantillons granulométriques A, N, L et B de la mission SEMHABEL.	31
Figure 15b. Proportion des échantillons unimodaux dans chaque classe granulométrique.	32
Figure 16. Localisation des échantillons N, L, A et B.	32
Figure 17. Proportions d'échantillons supérieurs et inférieurs à 110µm.	33
Figure 18. A gauche, localisation des échantillons N, L, A et B entre 140 µm pour la médiane et 120 µm pour la moyenne. A droite, proportions d'échantillons supérieurs et inférieurs à 30 µm.	33
Figure 19 A gauche, Localisation des échantillons N, L, A et B entre 30µm pour la médiane et 30µm pour la moyenne. A droite, Proportions d'échantillons supérieurs et inférieurs à 18 µm.	33
Figure 20. Extrait de la mosaïque sonar (juxtaposition de 58 sonogrammes) au niveau de la vasière des Brillantes, site atelier de l'Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes-Angers. Les points rouges localisent les prélèvements sédimentaires effectués dans le cadre de ce programme et nécessaires à l'interprétation des variations de réflectivité mesurées et à la calibration du logiciel RoxAnn (reconnaissance automatique de la texture sédimentaire).	34
Figure 21. Cartes des indices E1-E2 fournis par la mesure de l'intensité et de l'atténuation du signal acoustique retour du sondeur monofaisceau. Ils sont respectivement interprétés comme a : la dureté et b : la rugosité du substrat. La calibration de ce couple de données par des prélèvements sédimentaires permet d'améliorer l'interprétation de l'imagerie sonar et les interpolations nécessaires pour réaliser la carte sédimentologique à partir des bennes de sédiments (les cadres délimitent l'emprise de la figure 20).	35

Figure 22. Profils de sismique réflexion THR (Chirp) identifiant quelques échofaciès observés dans l'estuaire. a. rubans coquilliers sur substrat sableux raviné (estuaire externe). b. Dépôt de crème de vase sur sable dans la Basse Sécé (rive gauche, face à Montoir). c. Coupe des épaisseurs de vase sur substrat rocheux incisé (Pointe de la Gravette, estuaire externe). d. Profil longitudinal dans le chenal de navigation et sa bordure (les mégarides sont celles présentées sur la fig. 13).	36
Figure 23. Distribution spatiale de la granulométrie des sédiments (D50=médiane granulométrique).	43
Figure 24. Localisation des bancs sableux dans la partie aval de l'estuaire de la Loire (BD Cartage, site Sandre) base de données sur la cartographie thématique des agences de l'Eau et du Ministère de l'environnement.	43
Figure 25. Distribution spatiale des teneurs en COP (exprimé en %) dans les sédiments de la Loire.	44
Figure 26. Histogramme des concentrations en Cu dans les sédiments de l'estuaire de la Loire.	44
Figure 27. Corrélations observées entre COP% et 3 métaux (Cu, Hg et Cd).	44
Figure 28. Distribution spatiale des concentrations en Cu dans les sédiments de l'estuaire de la Loire.	45
Figure 29. Distribution spatiale des concentrations en Cd, Pb et Hg dans les sédiments de l'estuaire de la Loire.	46
Figure 30. Hydrocarbures aromatiques polycycliques retenus comme prioritaires selon l'US-EPA (* substances retenues dans la liste des substances prioritaires de l'arrêté du 8 juillet 2010)	51
Figure 31. Synoptique de la méthode de préparation de l'échantillon avant analyse par GC-MS.	67
Figure 32. Vue générale de la contamination de l'estuaire de la Loire en HAPs totaux	67
Figure 33. Concentrations en HAPs dans les sédiments de l'aval de Cordemais –à l'amont de Saint Nazaire	68
Figure 34. Port de Trememoult	68
Figure 35. Concentrations en HAPs des échantillons les plus concentrés	69
Figure 36. Concentrations en HAPs à hauteur du chantier naval de Saint-Nazaire	71
Figure 37. Concentrations en HAPs des échantillons déclassés sur la base du paramètre BaP+ DahA	71
Figure 38. Concentrations en HAPs des sédiments en aval de Paimboeuf – Relation avec les courants principaux	72
Figure 39. Stations analysées pour les foraminifères benthiques	77
Figure 40. Protocoles de détermination du volume de sédiment à analyser pour l'étude des foraminifères	78
Figure 41. Planche taxonomique descriptive des 3 principales espèces présentes dans l'estuaire. C'est le morphotype 1 d' <i>E. excavatum</i> qui est représenté.	80
Figure 42. Répartition spatiale des densités absolues totales des foraminifères benthiques et des espèces principales par 100cm ³ de sédiment superficiel (1er cm). Attention à la différence de l'échelle des couleurs et à l'échelle logarithmique. En italique sont marquées les valeurs des densités maximales pour chaque variable.	81
Figure 43. Répartition spatiale des densités relatives de chacune des trois espèces dominantes de foraminifères vivants.	83
Figure 44. Répartition spatiale de l'indice de biodiversité Shannon (H').	84
Figure 45. Répartition spatiale des densités absolues totales et des espèces dominantes et minoritaires de foraminifères benthiques morts.	85
Figure 46. ACP construite à partir des données d'abondances relatives et absolues des foraminifères benthiques vivants. La profondeur d'eau (par rapport au zéro hydrographique) a été ajoutée pour mieux illustrer la répartition spatiale (valeurs extraites des cartes morpho-bathymétriques de la mission Halioloire).	87
Figure 47. ACP construite à partir des données d'abondances relatives des foraminifères benthiques vivants. Les données environnementales ont été rajoutées pour mieux visualiser le lien entre les foraminifères benthiques et le gradient géochimique amont-aval.	97
Tableau 1. Synthèse des principales caractéristiques sédimentologiques de la fraction <2000 µm des sédiments superficiels des trois grandes zones estuariennes.	30
Tableau 2. Fréquence unimodale établie sur la moyenne des échantillons granulométriques en fonction de leurs textures.	31
Tableau 3. Distribution statistique des teneurs en 8 métaux prioritaires dans les sédiments de la Loire.	44
Tableau 4: Tableau de corrélation entre les teneurs en 8 métaux prioritaires, celles en COP et les caractéristiques granulométriques.	45
Tableau 5: Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs de l'indice de géoaccumulation (d'après Müller, 1979).	47
Tableau 6. Principales caractéristiques physico-chimiques des HAPs de la liste EPA.	53
Tableau 7. Rapports utilisés pour l'identification des sources d'HAPs (voir tableau I pour les abréviations).	55
Tableau 8. Etalons internes utilisés pour la quantification des HAPs (Norme ISO 18287).	61
Tableau 9. Temps de rétention, coefficient de détermination des courbes étalons, limites de détection et de quantification des HAPs analysés dans le cadre de l'étude.	64
Tableau 10. Taux de récupération (n=3) sur échantillons témoins indépendants dopés à 20 ng/g et analysés le jour même.	65
Tableau 11. Taux de récupération (n=6) sur échantillons témoins indépendants dopés à 20 ng/g et analysés sur plusieurs jours.	65
Tableau 12. Résultats de la validation de la méthode sur échantillon certifié CRM104 Lot 0152273	66
Tableau 13. Ratios caractéristiques des sources des HAPs majoritaires	70

I- INTRODUCTION

La Directive européenne Cadre sur l'Eau (DCE – Directive 2000/60/CE) vise à atteindre le « *bon état* » écologique et chimique des masses d'eau souterraine et de surface, ou le « *bon potentiel* » pour les Masses d'Eau de surface Fortement Modifiées (MEFM), d'ici à 2015. Les lignes directrices européennes pour la mise en œuvre de la DCE recommandent l'utilisation d'analyses coûts/bénéfices pour identifier les masses d'eau dont la restauration environnementale représenterait des coûts disproportionnés aux enjeux. Pour ces plans d'eau, les gestionnaires peuvent demander à la Commission Européenne de reporter ou de revoir à la baisse les objectifs de restauration écologique.

Simple d'appréhension dans les textes, cette demande s'avère compliquée à mettre en œuvre dans les faits, principalement en raison du **manque d'outil intégratif permettant une analyse holistique d'un secteur pertinent**, de son potentiel et de son niveau de dégradation (Belfiore, 2000; O'Hagan and Ballinger, 2009; Stojanovic and Ballinger, 2009 ; Cordier et al., 2011).

Pour les réseaux hydrographiques continentaux, le secteur à priori le plus à même de proposer un bilan transposable à l'ensemble du bassin versant est **l'estuaire**. Les estuaires sont en effet le lieu privilégié, voire indispensable, au déroulement d'une partie du cycle biologique de certaines espèces marines ou continentales, sans omettre le rôle social, économique et culturel de ce domaine qui a souvent été et reste un lieu favorable aux implantations humaines.

Du fait de leur situation intermédiaire entre le milieu continental et le milieu marin, les estuaires sont particulièrement sensibles à l'impact de l'anthropisation. Ils sont souvent considérés comme une simple extension à la frontière de l'un ou de l'autre de ces deux domaines, voire une zone de mélange, alors qu'ils constituent une entité écologique autonome obéissant à une dynamique spécifique, évidemment fortement influencée par les contraintes et évolutions fluviales et marines.

Dans le même temps, les estuaires sont regardés par les gestionnaires de bassin-versants comme des **terme-puits**, sortes de barrière naturelle aux écoulements terrestres vers les océans au-delà desquels toute évolution bio-géo-chimique est tamponnée par l'immensité du réservoir qu'est l'océan mondial. En effet, historiquement, les approches prisées dans l'étude du continuum sédimentaire (concept d'hydrosystème fluvial –Schumm, 1977) autant que celles structurant les études des écosystèmes fluviaux (concept de corridor fluvial –Vannote et al., 1980- ou d'hydrosystème fluvial –Amoros et al., 1993) n'envisagent les flux de matière, d'énergie et de vie que de manière longitudinale amont/aval et/ou transversale à la plaine alluviale. Pourtant la question de la continuité entre fleuve et mer devrait se poser de manière d'autant plus évidente que les gestionnaires de cours d'eau prennent désormais conscience des nombreuses rétro-actions qui impactent les cours d'eau et qui sont à l'évidence causées par une réaction/évolution de l'estuaire (stagnation du niveau marin, érosion régressive, remontée de la marée dynamique, influence sur les cycles des éléments trace, régulation des niveaux de crue...).

Cette prise de conscience de la nécessité de gérer ces environnements estuariens, y compris en tenant compte des conséquences sur le fleuve (principe de « solidarité aval-amont »), a engendré, depuis quelques années, une augmentation des actions de surveillance de la qualité des différents composants de l'écosystème (eau, sol, sédiment...). Mais les interactions complexes entre ces différents milieux rendent très difficile l'évaluation pertinente des caractéristiques environnementales en un point donné, spécifiquement au regard de la position des estuaires à la triple interface Terre/Fleuve/Mer. De plus, les méthodes d'analyse physico-chimiques, bien que toujours plus performantes et indispensables, atteignent leurs limites en

tant qu'outils pour la gestion environnementale. En effet, même s'il était possible d'identifier et de quantifier tous les contaminants présents dans le milieu, ces approches ne permettent ni d'évaluer, ni de prévoir l'impact des substances sur les êtres vivants ou *à fortiori* leurs effets sur l'écosystème à court, moyen ou long terme. C'est pourquoi d'autres voies sont explorées, comme **l'évaluation de la qualité de l'environnement par des bioindicateurs**.

En France, le projet BEEST - « Vers une approche multicritère du Bon Etat/potentiel écologique des grands ESTuaires atlantiques » - est un projet national de recherche appliquée qui a pour objectif principal d'appuyer les gestionnaires français dans la mise en place de la DCE sur ces estuaires. Il propose d'établir une évaluation de l'état des masses d'eau de transition via l'utilisation d'indicateurs basés sur le phytoplancton, la flore aquatique, les invertébrés benthiques et l'ichtyofaune. Notre projet se propose en complémentarité parfaite avec ces actions, en envisageant le développement d'un indicateur basé sur un taxon intégrateur, de par son mode de vie et la dynamique de sa population, des conséquences des différents forçages sur le milieu estuarien : les foraminifères.

Omniprésents dans le milieu marin, les foraminifères benthiques sont des protistes occupant de très nombreuses niches écologiques aussi variées que les plaines abyssales oligotrophes, les zones de résurgence hydrothermales, les zones lagunaires hypersalines ou les estuaires (Murray, 1991). Le test (parfois nommé coquille), comprenant une ou plusieurs chambres (ou loges), est muni d'un ou plusieurs forams (orifices). Leur taille varie généralement de 38 μm à 1 mm (Fig. 1). Les tests des foraminifères benthiques peuvent être de nature carbonatée (biocristaux de calcite ou d'aragonite biominéralisés par l'organisme), agglutinée (agglutinats de particules terrigènes ou biogènes) (Fig. 1), organique et même, mais très rarement, de nature siliceuse.

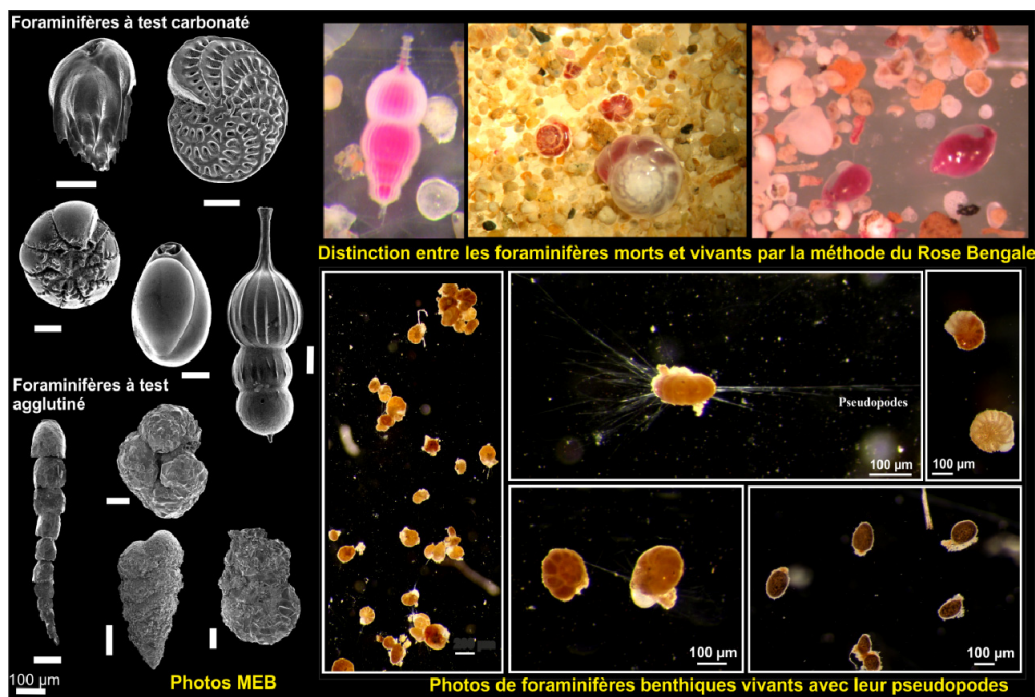


Figure 1. Photos sous microscopie électronique à balayage (MEB) et sous microscopie optique de foraminifères benthiques.

La grande majorité des foraminifères est hétérotrophe et trouve essentiellement sa source de carbone dans la matière organique, suivant plusieurs modes, dont ceux qui suivent : herbivore,

détritivore, carnivore, cannibalisme, parasitisme, assimilation de la matière dissoute et omnivore (Murray, 2006).

Leur régime alimentaire est constitué essentiellement de bactéries (e.g. Mojtahid et al., 2011), de diatomées, de larves de mollusques, de crustacés et de déchets variés (e.g. Gooday et al., 1992). Ils sont à leur tour mangés par des polychètes, copépodes et autre meio-macrofaune (Nomaki et al., 2008).

L'abondance, la distribution et les microhabitats des foraminifères benthiques sont en majorité contrôlés par deux paramètres intimement liés, l'oxygène et la matière organique. En milieu côtier ou estuarien, d'autres paramètres y participent (pH, salinité, température, hydrodynamisme, nature du substrat (de sableux à vaseux) et contaminants). Les foraminifères benthiques sont trouvés vivants jusqu'à environ 10cm de profondeur dans le sédiment. Cette répartition est directement liée aux flux de matière organique et à l'oxygénation (e.g. Corliss et Emerson, 1990). Un modèle nommé TROX (TRophic et OXYgen) explique cette distribution en fonction de ces paramètres (Fig. 2 ; Jorissen et al., 1995).

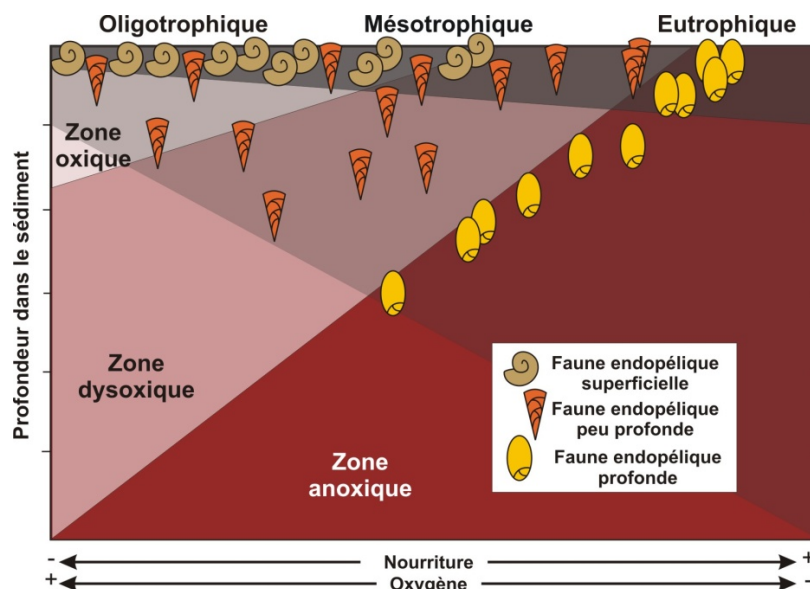


Figure 2. Modèle de microhabitat en fonction de la profondeur de la zone oxique et de l'abondance de la matière organique dans le sédiment (Jorissen et al., 1995).

Depuis quelques décennies, le recours à l'utilisation des foraminifères comme bioindicateurs pour établir la qualité écologique de divers écosystèmes a été validé par de nombreuses études scientifiques. Ces études ont en effet donné des résultats satisfaisants dans les estuaires (Alve, 1995 ; Geslin et al., 2000), dans les vasières intertidales affectées par les marées noires (Morvan et al., 2004, 2006), dans les eaux portuaires affectées par une forte pollution en métaux lourds et en déchets des stations d'épuration (Armynot Du Châtelet et al., 2004 ; Mojtahid et al., 2008), sur les plateaux continentaux externes impactés par les dépôts des débris de forages pétroliers (Mojtahid et al., 2006) ou encore au niveau des plateaux continentaux eutrophiés (Platon et al., 2005 ; Mojtahid et al., 2009 ; 2010). Elles n'ont encore jamais été réalisées dans l'estuaire de la Loire.

Cet engouement pour les foraminifères est en grande partie dû à la forte réactivité au stress environnemental qui leur est attribuée grâce à une forte biodiversité et aux demandes écologiques spécifiques de chaque espèce. En effet leur sensibilité à différents types de contaminants (organiques ou chimiques) peut être exprimée à différents niveaux :

- a. la richesse spécifique,
- b. la densité totale et relative,
- c. les malformations de la texture du test.

De plus, en comparaison avec d'autres organismes couramment utilisés dans ce but, notamment le macrobenthos, les foraminifères benthiques présentent les avantages suivants :

- a. un court cycle de vie (1 à 3 mois en moyenne -Murray, 1991-) favorisant l'identification d'évolutions récentes et/ou à très forte résolution,
- b. ils sont faciles à collecter et très abondants permettant d'obtenir des analyses statistiques solides à partir d'un petit volume de sédiment,
- c. beaucoup de taxons sécrètent une coquille calcaire laissant ainsi un excellent enregistrement fossile qui permet de revenir aux conditions antérieures à la modification du milieu. Ceci est d'autant plus indispensable en l'absence d'un site de référence.

L'estuaire de la Loire comme tous les estuaires est le récepteur des substances en provenance du domaine continental. Il représente un véritable système intégrateur du bassin versant, constituant de ce fait un site de choix pour :

- étudier la production de contaminants d'origine continentale,
- apprécier l'efficacité des dispositions prises par les gestionnaires pour diminuer les rejets, la contamination des eaux et leurs impacts sur les écosystèmes sur l'ensemble du bassin versant

Les principaux objectifs de cette étude sont :

1. Analyser de la répartition spatiale des peuplements de foraminifères benthiques de l'estuaire de la Loire. Etude conjointe des évolutions morpho-sédimentaires, géochimiques et des microhabitats et peuplements benthiques de l'estuaire.
2. Définir une typologie des microhabitats estuariens dans le gradient biogéochimique de l'estuaire,
3. Constituer une base de données (numérique et archivage d'échantillons bruts) permettant une mutualisation et une réutilisation des prélèvements et données acquis dans le cadre de ce projet,
4. Evaluer de la qualité de l'écosystème benthique en relation avec les vulnérabilités significatives que connaît le bassin de la Loire
5. Acquérir des connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien permettant à long terme de développer un indice biotique basé sur les foraminifères pour un suivi routinier de la santé de l'estuaire.
6. Utilisation de la connaissance de la dynamique des microhabitats et peuplements de foraminifères pour définir un état pré-anthropique et décrire l'évolution probable de l'écosystème estuarien en fonction des scénarios d'évolution climatique et d'aménagement du bassin versant (seconde phase du projet, 2015-2017).

II- ZONE D'ETUDE

Plus long fleuve de France, la Loire parcourt plus de 1000 km, drainant les eaux d'un bassin versant de 118 000 km², soit 1/5^{ème} du territoire national. Allant de Nantes jusqu'à son embouchure sur l'océan Atlantique, l'estuaire de la Loire couvre une superficie de 217 km² et s'étend sur 80km de long (Ciffroy et al., 2003). Les territoires jouxtant l'estuaire de la Loire sont majoritairement à occupation agricole et industrielle avec deux grandes villes très urbanisées (Nantes et Saint Nazaire) (Fig. 3). Ces activités anthropiques constituent une source de pollution non négligeable pour l'estuaire (Emmerson et al. 1997, Townsend et al. 2001, Masson et al. 2006; BASOL).

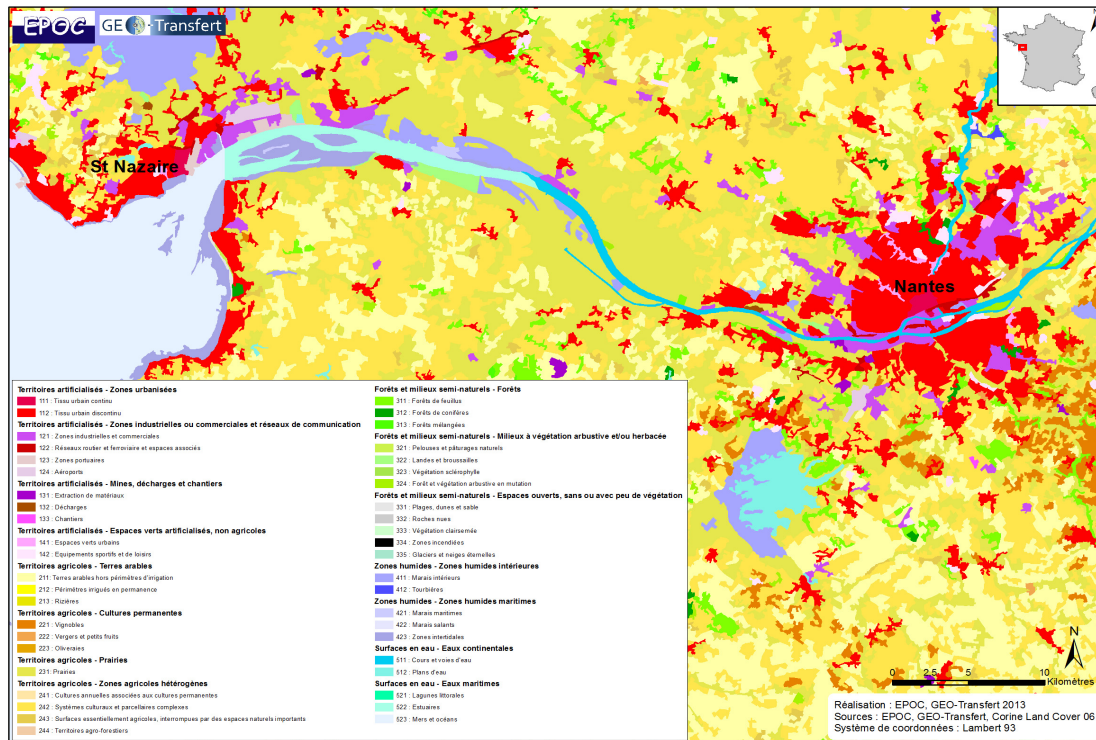


Figure 3. Carte d'occupation des sols (Union européenne, SOeS Corine Land Cover, 2006).

II-1- HYDROLOGIE

Le débit fluvial à l'entrée de l'estuaire est en moyenne de l'ordre de 850 m³/an (Dauvin, 2009) fluctuant sensiblement selon les décennies considérées entre 825 m³/s et 915 m³/s (PANSN, 1989). Le contraste saisonnier est marqué, avec un étiage constant sur les mois de juillet à octobre entre 250 m³/s et 400 m³/s, pour des débits maximum mensuels supérieurs à 1500 m³/s en hiver. Les contrastes météorologiques génèrent également une amplitude importante des débits entrants qui peuvent varier de moins de 50 m³/s (1949) à plus de 6000 m³/s (1982) (Ciffroy et al., 2003). Les eaux fluviales ne sont expulsées directement en mer que lors des événements de crue > 5000 m³/s. Les vents dominants les plus rapides (5-8 m/s) proviennent d'un secteur ouest-sud-ouest. Ils génèrent une modification locale des niveaux d'eau en favorisant les sur-côtes à marée haute et ralentissant les flux de jusant (Maillet et Clouet, sous presse).

À Saint-Nazaire, la proportion d'eau de mer lors des marées de mortes-eaux oscille entre 10 et 40% et l'amplitude maximale de la marée est de 5.4 m. Le front de salinité se situe

en conditions moyennes à l'amont de Cordemais. Cependant, l'onde de marée se propage jusqu'à Ancenis, situé à 97 km de l'embouchure, soit 24 km plus amont qu'au début du XX^{ème} siècle. Cette remontée résulterait d'une succession d'aménagements (travaux d'endiguements, reprofilage et mises en place d'épis, ...) du fleuve, engagés dès le XIX^{ème} siècle pour les besoins de la navigation. Ces travaux ont entraîné une réduction très importante des superficies de vasières au profit du développement de marais latéraux et d'une grande profondeur du chenal, mesurant plus de 12m à Donges (GIPLoire Estuaire). L'estuaire est légèrement hypersynchrone, ce qui provoque une augmentation du marnage vers l'amont (6m au Pellerin), et la propagation de l'onde de marée montre une dissymétrie entre une phase de flot plus longue et un jusant plus bref. Le temps de résidence de l'eau douce dans l'estuaire fluctue de 3 à 30 jours selon que le fleuve est, respectivement, en crue ou à l'étiage (Guillaud et al., 2008).

II-2- SALINITES ET TEMPERATURES

Les limites des secteurs halins sont fluctuantes en raison des variations permanentes des conditions hydrologiques. Toutefois, en se basant sur les conditions moyennes de débit et de marée, 5 domaines halins sont définis (Fig. 4 ; Gallenne, 1974)

- Le domaine euhalin de 35 à 30 ‰: Des pointes Chémoulin-Saint-Gildas à Saint-Nazaire
- Le domaine polyhalin de 30 à 18 ‰: de St-Nazaire à Donges
- Le domaine mésohalin de 18 à 5 ‰: de Donges à Cordemais
- Le domaine oligohalin de 5 à 0,5 ‰: de Cordemais au pont de Bellevue
- Le domaine limnique de < 0,5 ‰: en amont de Nantes.

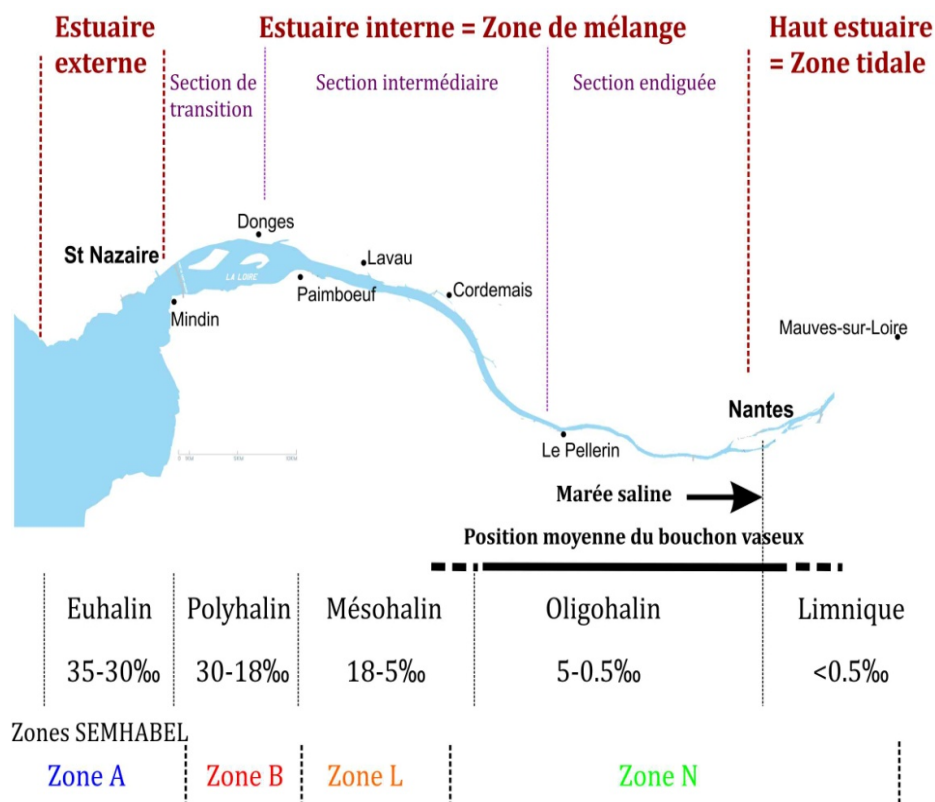


Figure 4. Limites des domaines de salinité en condition de débit moyen et subdivisions morphologiques de l'estuaire de la Loire (d'après Gallenne, 1974). Les zones étudiées dans le cadre de SEMHABEL sont indiquées sur la carte (voir Fig. 8 pour le détail de ces zones).

Les données de salinité et de température durant la mission d'échantillonnage SEMHABEL sont disponibles via le réseau de surveillance SYVEL sur 5 stations sur le continuum amont-aval (Fig. 5). Les données de salinités corroborent le schéma théorique précédent (Fig. 4). Les températures de surface se situaient entre 19°C et 20°C durant le 1^{er} leg de la mission d'échantillonnage et entre 16°C et 18°C durant le 2^{ème} leg.

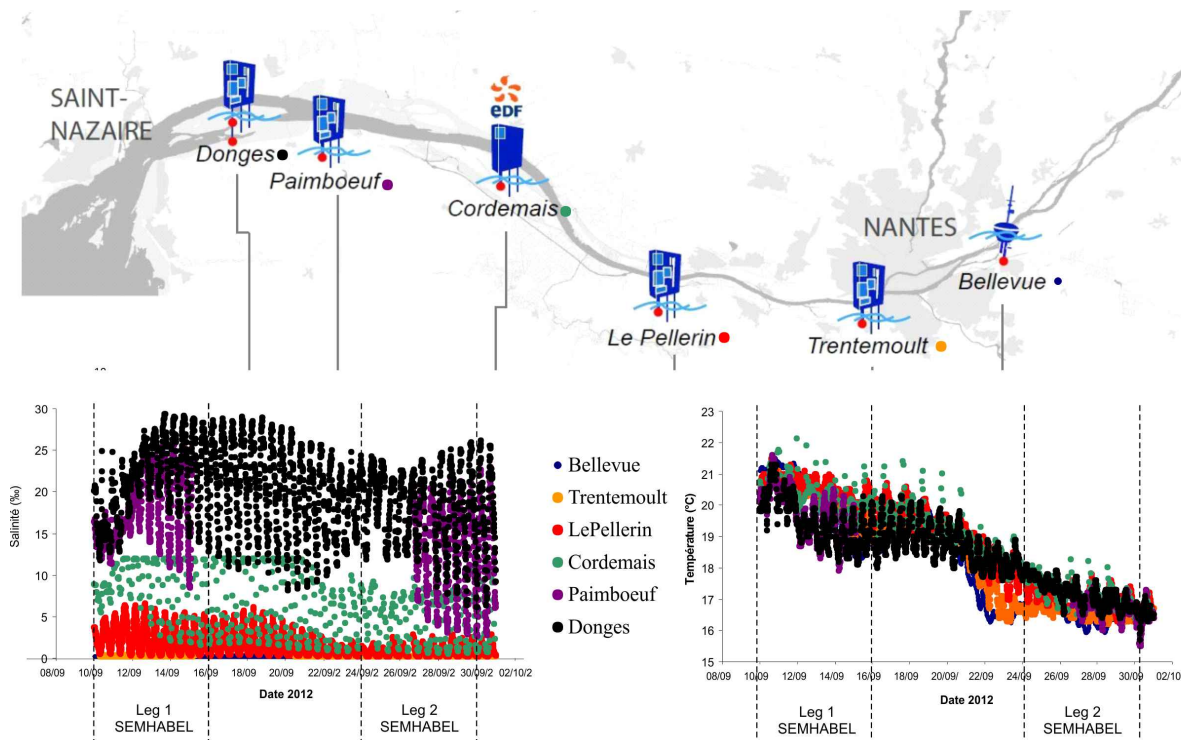


Figure 5. Localisation des stations (bouées SYVEL) le long de l'estuaire de la Loire et données de salinité et température de surface acquises dans les 6 stations d'étude SYVEL, du 10 au 30 septembre 2012 (©GIP Loire Estuaire, 2012).

II-3- DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE

Les bilans sédimentaires de l'estuaire sont loin d'être contraints. L'apport de la charge solide dans l'estuaire est estimé à environ à 10^6 t/an (Figueres et al., 1985), mais le Grand Port Maritime de Nantes Saint Nazaire drague plus de $6 \cdot 10^6$ t/an de sédiments entre Nantes et la pointe Saint Gildas (GIP-LE, 2011) et les flux de particules en provenance de l'océan et exportés vers le large ne sont pas quantifiés.

Comme tout estuaire mésotidal, l'estuaire Ligérien est caractérisé par une zone de turbidité maximale, appelée bouchon vaseux, à fortes concentrations en particules en suspension à la fois d'origine terrestre et marine dont la masse oscille entre 0.5 et $1 \cdot 10^6$ t (Migniot, 1993). La zone d'extension du bouchon vaseux a une étendue moyenne de 20 km, et son centre de gravité se déplace en fonction du débit fluvial entre Cordemais et Paimboeuf (Le Hir et Migniot, 1994) (Fig. 6a). Une partie des particules du bouchon vaseux est expulsée dans la mer pendant les crues hivernales. Le coefficient de marée ne joue pas directement sur la localisation du bouchon vaseux mais plutôt sur sa masse et son extension. En mortes-eaux, une grande partie des matières en suspension s'accumulent au fond pour former une lentille de vase fluide ou crème de vase. Cette formation peut atteindre 12,5 km de long par 300 m de large et 2 m d'épaisseur (Sanchez et Delanoë, 2006). Plus les coefficients de marée sont forts,

plus la crème de vase est mise en suspension et est dispersée sur une grande distance (Fig. 6b). Cette dynamique hydro-sédimentaire a des conséquences directes sur la géochimie du milieu. Ainsi, l'oxydation de la matière organique particulaire biodégradable accumulée dans le bouchon vaseux peut conduire à un sérieux déficit en oxygène dissous (Fig. 6b). Ce phénomène est encore plus marqué en période estivale car les fortes températures et salinités diminuent la dissolution de l'oxygène dans l'eau. De plus, les micropolluants adsorbés sur les sédiments viennent s'accumuler dans le bouchon vaseux. Sa forte turbidité limite considérablement la pénétration lumineuse, et réduit, par conséquent, la production primaire.

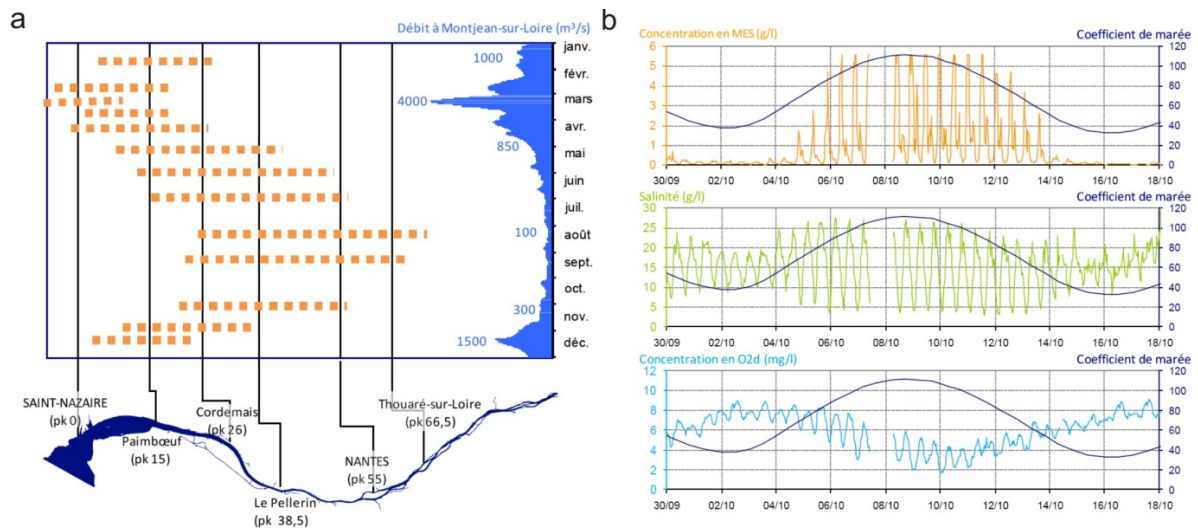


Figure 6. a- Déplacement saisonnier du bouchon vaseux, emprise pour un coefficient de marée à Saint-Nazaire de 100. *Source : DREAL Pays de la Loire, GIP Loire Estuaire, SYVEL* ; b- Evolution de la concentration des MES, salinité, concentration en O₂ dissous, en surface, au cours d'un cycle ME-VE-ME (station de Paimboeuf - 2010). *Source : SHOM, GIP Loire Estuaire, SYVEL*

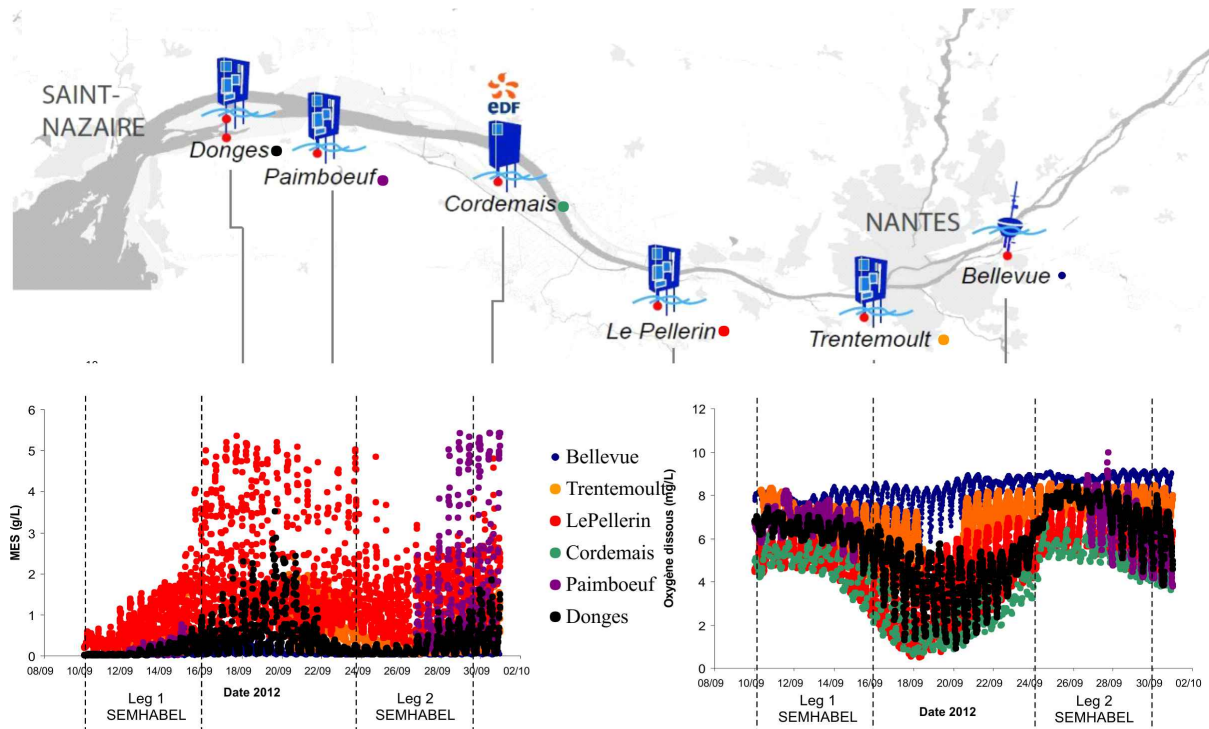


Figure 7. Localisation des stations (bouées SYVEL) le long de l'estuaire de la Loire et concentrations des matières en suspension (g/L) et de l'oxygène dissous (mg/L) acquises dans les 6 stations d'étude SYVEL, du 10 au 30 septembre 2012 (©GIP Loire Estuaire, 2012).

Les données de MES acquises par le réseau SYVEL durant notre mission d'échantillonnage (Fig. 7) permettent de situer approximativement l'emplacement géographique du bouchon vaseux. Les concentrations de MES sont plus élevées pour Le Pellerin que pour les autres stations (entre 0,5 et 1,5 g/l de MES). Cela permet de conclure sur la position du bouchon vaseux au niveau de cette zone. Il en résulte des concentrations minimales d'oxygène au niveau de Le Pellerin et Cordemais atteignant les 4 mg/L durant les deux legs d'échantillonnage et une dysoxie (0,5 mg/L) entre les deux legs.

II-4- CONTEXTE GEOLOGIQUE

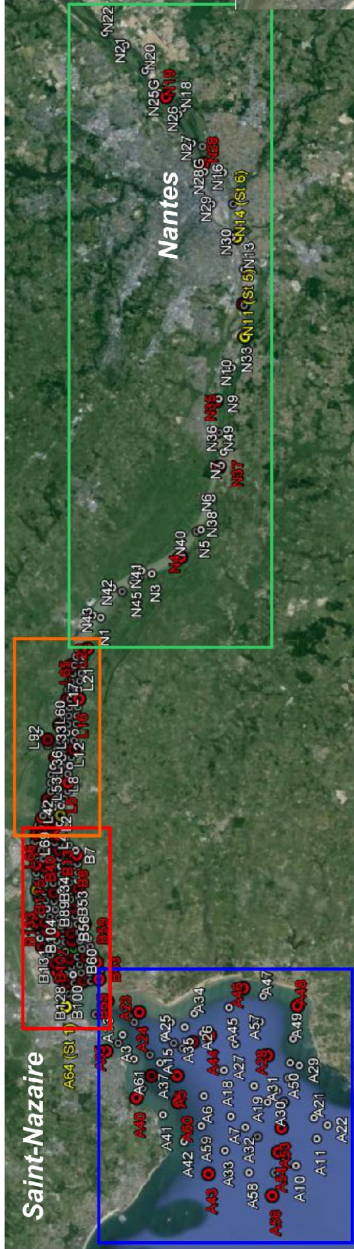
La surface du bassin versant de la Loire est constituée pour moitié de deux massifs hercyniens (Massif Central à l'amont et Massif Armoricain à l'aval) séparés par les dépôts carbonatés (principalement jurassiques et crétacés) du Bassin Parisien. Ancré dans le substrat du Massif Armoricain, l'écoulement de l'estuaire est contraint dans sa partie amont par le sillon de Bretagne (SE-NW) et des affleurements de roches cristallines (gneiss, granit, amphibolites). Plus à l'aval, la structure géologique impose à l'estuaire des changements de direction et deux étranglements principaux (Paimboeuf/Donges et Mindin/Saint Nazaire). La vallée s'évase, bornée par le Sillon de Bretagne au Nord et la voussure du Pays de Retz au Sud. Des pointements rocheux affleurent localement et servent d'appui à plusieurs bancs de sable et îles. Ces îles et îlots sont la partie émergée d'un prisme sédimentaire quaternaire, reposant sur le substrat cristallin. Initié il y a plus de 60.000 ans (Barbaroux et al., 1980), le remplissage de la paléo-vallée anté-Pliocène s'est principalement réalisé à la faveur de la remontée eustatique du dernier déglaciaire et des divagations concomitantes du lit de la Loire. Il en résulte un prisme fluvio-estuarien pouvant atteindre 45m d'épaisseur au droit de Saint Nazaire s'affinant suivant la morphologie du substrat pour ne plus dépasser les 25m d'épaisseur au niveau de Nantes (Maillet et Clouet, sous presse).

III- MATERIELS ET METHODES

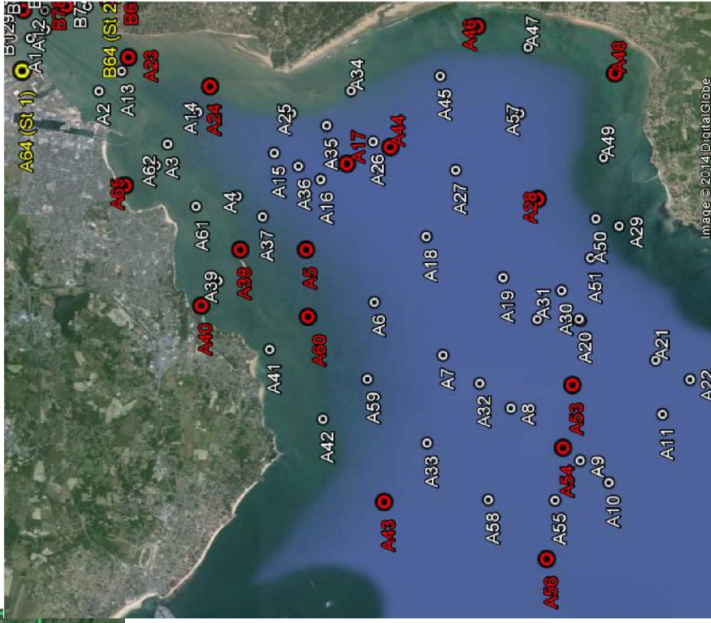
III.1. ECHANTILLONNAGE

La mission d'échantillonnage SEMHABEL s'est déroulée sur deux legs : le premier du 10 au 16 Septembre 2012 et le deuxième du 24 au 30 Septembre 2012 et ceci simultanément avec la mission Halioloire 1 pilotée par Grégoire Maillet (voir chapitre IV-1). Durant cette mission d'échantillonnage, 320 stations ont été échantillonnées de la Pointe Saint Gildas (estuaire externe) à Mauves sur Loire en amont de Nantes (Fig. 8) suivant 4 zones préférentielles : Les zones A (Aval), B (Brillantes), L (Lavau) et N (Nantes) (Fig. 8).

a. Carte générale



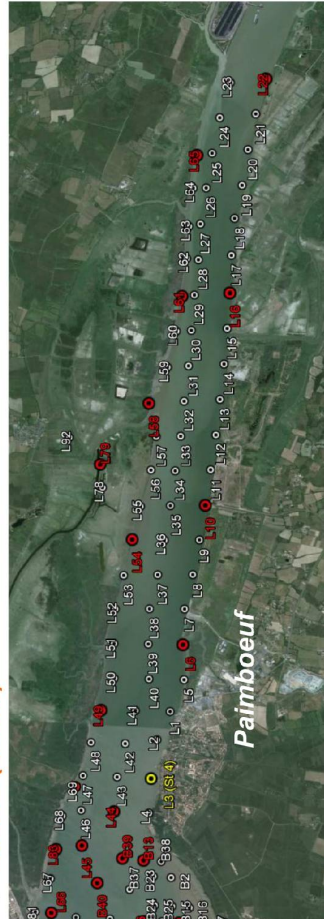
b. Zone A (Aval)



c. Zone B (Brillantes)



d. Zone L (Lavau)



e. Zone N (Nantes)

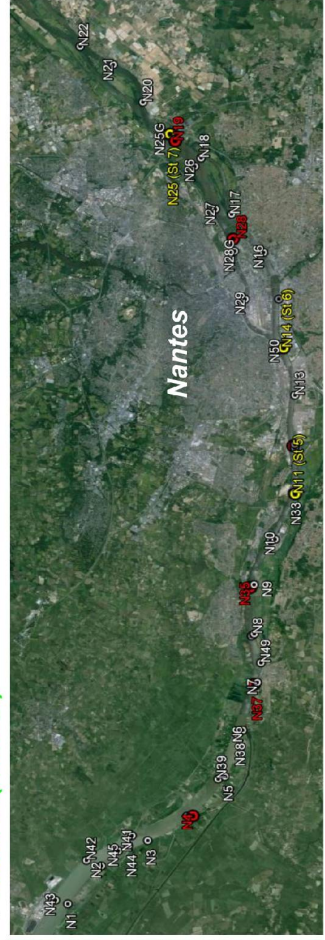


Figure 8. Localisation des stations échantillonnées : En rouge, les stations où les prélèvements pour les analyses HAP ont été effectués et en Jaune celles où, en plus des prélèvements pour les analyses HAP ont été effectués les prélèvements pour les perturbateurs thyroïdiens (MMS) et les radionucléides (SUBATECH). Positionnement géographique sous Google Earth.

NB : Les coordonnées géographiques, le type de prélèvement effectué ainsi que les observations sur le terrain pour chaque station sont détaillés dans le fichier Excel joint.

III.2. PRELEVEMENTS

Le prélèvement des sédiments a été effectué à bord du navire le SURELL (*CEREGE, Aix-Marseille*) à l'aide d'une benne Van Veen (25 cm², 8 cm de profondeur, Fig. 9). Au niveau des zones intertidales, la récolte a été effectuée à marée basse à pied et à la main à l'aide d'une spatule. Le prélèvement de l'eau a été effectué à l'aide d'une bouteille NISKIN. Pour certaines stations, des mesures de salinité, température, oxygène et pH des eaux de surface ont été effectuées à l'aide d'un multimètre.



Figure 9. Différentes photos illustrant la méthode d'échantillonnage

III-2-1. FORAMINIFERES

Pour l'analyse des foraminifères benthiques vivants, le 1^{er} cm (approximativement) du sédiment a été écrémé à l'aide d'une spatule et conditionné à bord du bateau dans de l'éthanol avec 3g/L de Rose Bengal pour colorer le cytoplasme des individus vivants (Fig. 1). La surface est très bien préservée dans les environnements vaseux à argilo-sableux (Fig. 9) tandis que dans les sédiments sableux, la surface est généralement mal préservée et soumise à un lessivage. Pour la très grande majorité des stations, 2 répliqués ont été prélevés. Le lavage du sédiment et le tri des foraminifères a été effectué au LPG-BIAF (voir Matériels et Méthodes du chapitre IV-4 pour le détail de la méthodologie au laboratoire).

III-2-2. CARBONE ORGANIQUE ET METAUX TRACES

A l'aide d'une petite cuillère en plastique et en évitant le contact avec le bord de la benne, un peu de sédiment (environ 50g) a été récupéré en partant de la surface vers le fond. Le prélèvement a été par la suite placé dans des petites sacs en plastique pour l'analyse des

métaux traces et du carbone organique. Un autre prélèvement de sédiment a été effectué et placé dans des petits cubes prépesés remplis à ras bord pour les mesures de porosité et de granulométrie (Fig. 9). Le tout a été conditionné dans une glacière à bord du bateau et dans un réfrigérateur par la suite. Les analyses ont été effectuées par la suite à EPOC (Bordeaux) (voir Matériels et Méthodes du chapitre IV-2 pour le détail de la méthodologie au laboratoire).

III-2-3. ANALYSE GRANULOMETRIQUE, MINERAUX LOURDS ET CALCIMETRIE

Pour les analyses granulométriques, calcimétriques et des minéraux lourds, entre 100 et 500g de sédiment a été récupéré dans des sacs en plastique sans conditionnement particulier. Les analyses ont par la suite été effectuées au LPG-BIAF et à l'IFREMER Brest (voir Matériels et Méthodes du chapitre IV-1 pour le détail de la méthodologie au laboratoire).

III-2-4. MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Pour l'analyse des micropolluants organiques HAPs (stations en rouge et jaune, Fig. 8), deux prélèvements par site, espacés chacun de quelques mètres ont été réalisés. Après avoir retiré les éléments atypiques (organismes, débris végétaux, graviers), les prélèvements recueillis ont été rassemblés dans un récipient dans lequel ils ont été correctement mélangés (pas trop longuement ni trop fortement pour éviter une volatilisation). Ce mélange a été conditionné dans des flacons en verre borosilicaté d'un volume de 200 mL après avoir éliminé l'eau surnageante. Les flacons ont été remplis à ras bord de manière à ce qu'il n'y ait pas d'air au dessus de l'échantillon. Les flacons ont été bouchés en insérant une feuille d'aluminium entre le bouchon et le corps du flacon en verre. Ces prélèvements ont été effectués loin des sources de pollution présentes sur le bateau (ex : carburant et huiles de graissage, gaz d'échappement du moteur). Le matériel d'échantillonnage a été également rincé à plusieurs reprises avec l'eau de la Loire avant tout prélèvement. Les échantillons à bord ont été conservés dans une glacière à l'abri de la lumière et par la suite dans un milieu réfrigéré (3°C), à l'obscurité. Une fois au laboratoire (LPG-BIAF), ceux-ci ont été congelés. Les analyses ont été par la suite réalisées au LETG-LEESA (voir Matériels et Méthodes du chapitre IV-3 pour le détail de la méthodologie au laboratoire).

III-2-5. PRELEVEMENTS POUR D'AUTRES ORGANISMES DE RECHERCHE

Perturbateurs thyroïdiens : Au niveau de 7 stations (stations en jaune, Fig. 8), et à l'aide d'un bécher propre, les 5 premiers centimètres de la vase ont été prélevés pour l'analyse des perturbateurs thyroïdiens. La vase prélevée a été conditionnée dans un bocal propre, préalablement nettoyé à l'éthanol (3 fois). Le volume de vase prélevé correspond au 3/4 du volume du bocal. Entre chaque station, le bécher utilisé pour prélever le sédiment a été rincé avec l'eau du site avant le prélèvement d'un nouvel échantillon. Les échantillons ont été ramenés au laboratoire dans des glacières avec glace et congelés à -20°C avant extraction. Ces analyses sont effectuées au laboratoire MMS (Nantes) par Laurence Poirier et Aurore Vergnoux.

Radionucléïdes : Des échantillons d'eau et de sédiment ont été effectués sur les mêmes sites que ceux des perturbateurs thyroïdiens (stations en jaune sur la Fig. 8). Ces analyses sont effectuées au laboratoire SUBATECH (Nantes).

Echantillonnage de la colonne d'eau : un volume d'eau de 2 L ainsi qu'un volume de 250 mL ont été prélevés par station et quand c'était possible à 3 profondeurs différentes (surface, profondeur moyenne et fond) à l'aide d'une bouteille NISKIN. Les flacons de verre ont été remplis à ras bord (pas de bulles d'air), conservés dans une glacière à bord et au réfrigérateur (5°C) une fois au laboratoire.

Prélèvement de sédiment : Entre 1 et 5 kg de sédiment ont été prélevés dans des sites exclusivement vaseux, conditionnées dans des sacs en plastiques et conservées dans une glacière à bord et dans un congélateur au laboratoire.

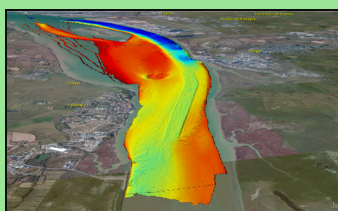
IV- RESULTATS

IV-1. CARACTERISATION DE LA DIMENSION PHYSIQUE DES HABITATS BENTHIQUES DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE.

Rapport d'avancement Programme SEMHABEL – Mission Halioloire 1

Grégoire M. Maillet¹, Hélène Clouet¹, Eric Béneteau¹, Noémie Martin¹, Axel Erhold², Claude Vella³

¹LPG-BIAF UMR6112 - Université D'Angers ; ²IFREMER- Brest ; ³CEREGE –Aix en Provence



IV-1-1. INTRODUCTION	22
IV-1-2. MATERIELS ET METHODES	22
IV-1-2.a. APPAREILLAGE MIS EN ŒUVRE	22
IV-1-2.b. STRATEGIE D'ACQUISITION DES DONNEES	23
IV-1-2.c. TRAITEMENT DES DONNEES	24
IV-1-3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	25
IV-1-3.a. ETUDE MORPHO-BATHYMETRIQUE	25
<i>Identification de quelques figures morphosédimentaires</i>	25
<i>Approche dynamique</i>	27
IV-1-3.b. CARACTERISTIQUES DE LA COUVERTURE SEDIMENTAIRE : PAYSAGE SEDIMENTAIRE (2D)	28
<i>Granulométrie</i>	28
<i>Approche spatiale à très haute résolution</i>	34
IV-1-3.c. EPAISSEUR DES UNITES SUPERFICIELLES ET ESTIMATION DE LA VARIABILITE VERTICALE DES HABITATS : ARCHITECTURE STRATIGRAPHIQUE (3D)	35

IV-1-1. INTRODUCTION

L'objectif de la mission HALIOLOIRE-1 (OSU Nantes Angers – Région Pays de Loire) est la caractérisation d'un état de référence morpho-sédimentaire et structural de l'estuaire de la Loire, avec un focus spécifique sur les zones de vasières de l'estuaire moyen. Réalisée concomitamment au programme SEMHABEL, elle a permis d'apporter des informations très haute résolution sur la variabilité spatiale de la couverture sédimentaire de surface, afin de caractériser, spatialiser et hiérarchiser les contraintes physiques sur les habitats benthiques (type et stabilité du substrat, influence des processus hydrodynamiques, variabilité morpho-bathymétrique, etc). La caractérisation des évolutions physico-chimiques de la masse d'eau au cours de la mission de prélèvement SEMHABEL fournit également un référentiel pour la compréhension de la distribution spatiale des microfaunes benthiques.

IV-1-2. MATERIELS ET METHODES

La mission HALIOLOIRE-1 s'est déroulée à bord de la V/O Haliotis (du 5 au 28 septembre 2012 dans l'estuaire de la Loire pendant 30 jours consécutifs. Les mesures ont été menées entre Nantes et la Pointe Saint Gildas (estuaire externe). Des données bathymétriques multifaisceaux, couplées à des mesures sismiques THR servent de base à l'étude de la morphologie et de l'architecture des corps sédimentaires de surface. Les 320 prélèvements de sédiments réalisés à la benne Van Veen durant la mission SEMHABEL sont contextualisés par une cartographie en temps réel de la dureté et de la rugosité du fond. Enfin la variabilité hydrologique de la zone est contrainte par les relevés de 8 marégraphes, 5 stations thermo-salino-turbidité de surface (réseau SYVEL - GIP Loire) et l'acquisition de 30 profils CTD (thermosalinomètre) dans la colonne d'eau.

Le focus sur les vasières est justifié en raison de leurs spécificités géotechniques (teneur en eau élevée, plasticité très variable), de leur forte capacité adsorbante (stockage/déstockage de polluants, fixation de la matière organique dont la dégradation contrôle l'oxygénation du compartiment benthique) et de la probable abondance des micro-organismes benthiques. Pour autant, les données ont été acquises sur une zone plus vaste que les seules vasières, afin de permettre une contextualisation de ces dernières dans un continuum amont/aval et la discrimination entre la variabilité intrinsèque de la zone et celle liée aux évolutions spatiales et temporelles des conditions de forçages.

IV-1-2.a. APPAREILLAGE MIS EN ŒUVRE

Au cours de cette mission différents instruments de prospection sous-marine ont été utilisés :

1) Un sonar interférométrique GeoSwath (250 kHz), qui génère une fauchée équivalente à 5 fois la profondeur, permettant l'acquisition simultanée de données de bathymétrie et d'imagerie sonar très haute résolution.

2) Un sondeur monofaisceau Simrad ER60 (120kHz) associé au système de caractérisation des fonds RoxAnn dont les mesures donnent accès aux informations de turbidité de la colonne d'eau et permettent la caractérisation de la texture sédimentaire des fonds estuariens,

3) Un sondeur de sédiments Chirp (entre 1,8 et 5,3 kHz), fonctionnant avec 4 hydrophones, permettant l'acquisition de données sismiques THR de la partie sommitale de la colonne sédimentaire,

4) Un marégraphe Valeport, complétant le système de 7 marégraphes assurant le suivi de la déformation de l'onde de marée le long du chenal de navigation (données mises à disposition par le Grand Port Maritime de Nantes Saint Nazaire)

5) Un thermosalinomètre Valeport permettant la mesure ponctuelle de la stratification de la colonne d'eau et le calage des vitesses de propagation des ondes acoustiques,

6) Une benne Van Veen pour le prélèvement de 25 cm² de sédiment sur 8 cm d'épaisseur maximum, systématiquement répliqué à chaque station,

7) Un système de positionnement Chorus assurant une précision centimétrique du positionnement des appareils,

8) Une centrale de navigation Cinna, aidant à la navigation et au positionnement altitudinal (ellipsoïde WGS84).

La V/O Haliotis permet ainsi l'acquisition des données de bathymétrie, d'imagerie, de sismique, et la caractérisation de la colonne d'eau et de la couverture sédimentaire de manière simultanée.

IV-1-2.b. STRATEGIE D'ACQUISITION DES DONNEES

Des relevés ont été réalisés sur plus de 900 km de profils en 95 h d'acquisition, couvrant une surface d'environ 30 km² en raison des faibles profondeurs de l'estuaire. Pour tenir compte de la forte hétérogénéité amont/aval (surfaces, profondeurs, variabilité sédimentaire...), la zone d'étude a été divisée en trois parties conformément au plan d'échantillonnage sédimentaire de SEMHABEL (Fig. 10) :

1) l'estuaire externe, entre la Pointe Saint-Gildas et Saint-Nazaire, dans lequel ont été effectués 34 profils disjoints (dont 3 de liaison avec l'estuaire moyen). Cette zone, peu soumise aux changements rapides de morphologie et de substrat a fait l'objet d'un plan de navigation privilégiant une répartition homogène des profils afin de couvrir l'ensemble de la zone, contraindre la géométrie à large échelle et estimer les variations temporelles par comparaison avec de précédents relevés bathy-sédimentaires effectués en 1976 (Chassé et Glémarec, 1976) puis en 1984 et 2000 (CMB Loire Estuaire, 2003).

2) l'estuaire moyen, entre Saint-Nazaire et l'amont de Paimboeuf, siège de la transition entre un domaine marin franc et un milieu fluvial, a concentré les efforts d'acquisition. 337 profils ont été réalisés, répartis en trois groupes : 311 profils contigus permettant une couverture exhaustive de la partie inférieure à la côte +3mCM, 14 profils isolés dans la zone intertidale de vasières, et 12 profils traversiers conservant une résolution compatible avec celle des zones amont et aval et permettant l'interconnexion entre l'ensemble des profils de la zone totalement couverte (Figs. 10 et 11).

3) l'estuaire interne, entre l'amont de Paimboeuf et l'amont de Nantes, dans lequel ont été effectués 33 profils, principalement pour caractériser le continuum amont/aval au centre du chenal et en rive gauche.

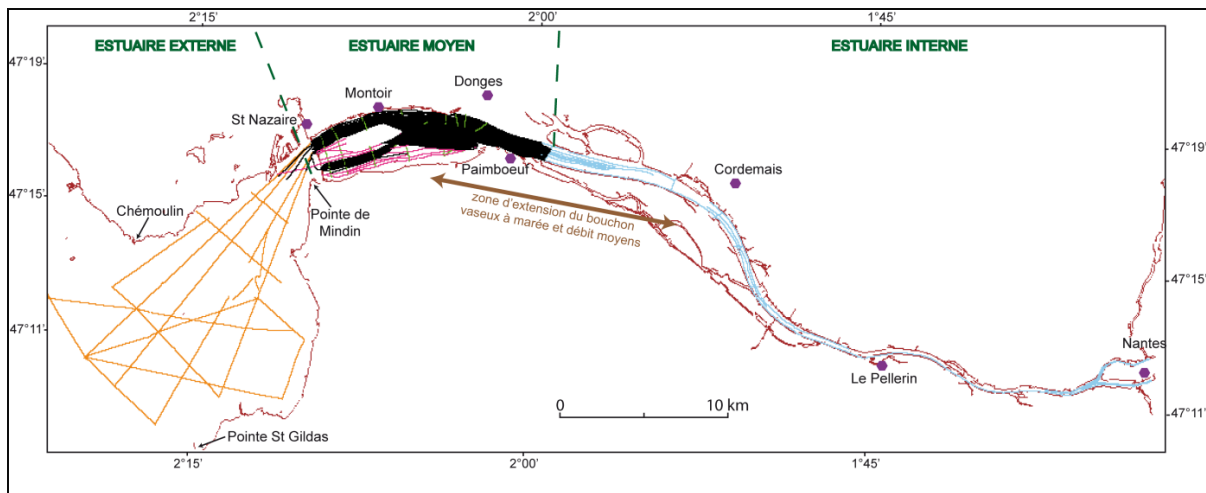


Figure 10. Toponymie, organisation générale de la zone d'étude et plan de position de la mission Halioloire-1. Les profils orange correspondent à la couverture de la zone aval, les profils bleus à la couverture de la zone amont. Dans l'estuaire moyen, les profils noirs permettent de générer les cartes de couverture exhaustive, tandis que les profils roses sont isolés pour couvrir des zones d'altitude >+3mCM.

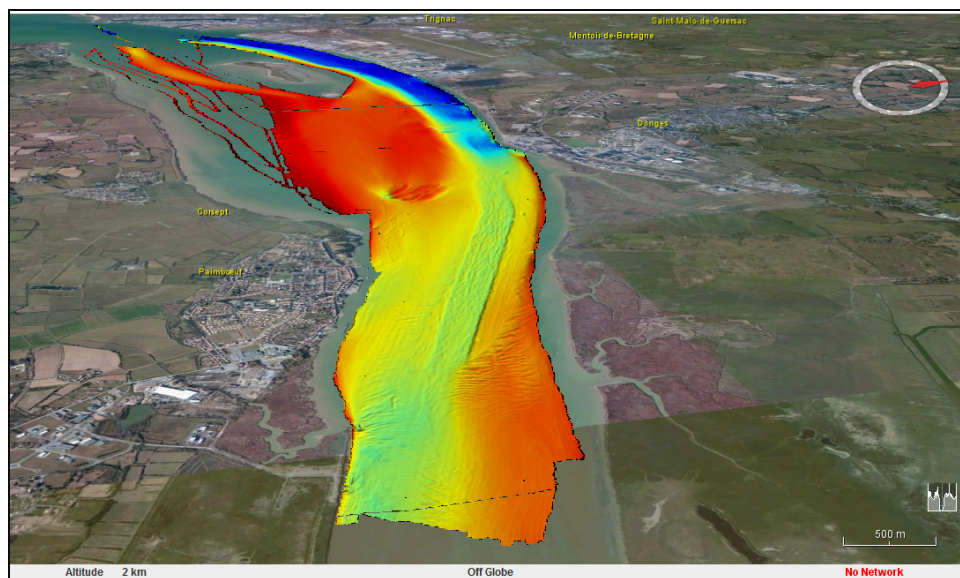


Figure 11. Visualisation 3D du Modèle Numérique de Terrain de l'estuaire moyen de la Loire – septembre 2012, mission Halioloire1.

IV-1-2.c. STRATEGIE D'ACQUISITION DES DONNEES

Une suite de logiciels est nécessaire au post-traitement des données. Les principaux logiciels supports de cette phase sont CARAIBES[®] version 3.8 pour le traitement bathymétrique, SonarScope R2011-64bits pour la génération de la mosaïque sonar, GLOBE (Global Oceanography and Bathymetry Explorer)-3DViewer pour la visualisation des MNT et SUBOP Replayer (SUB-BOTTOM Profiler) pour le rejeu des profils sismiques. Les données RoxAnn (près de 400.000 points) subissent un premier nettoyage sous MATLAB[®] puis sont intégrées dans une suite SIG ArcGIS 10.

Concernant les données sédimentologiques, un granulomètre Coulter LS13320 (IFREMER/GM/LES) a été utilisé pour l'analyse granulométrique des échantillons. Chaque analyse a été réalisée sur la fraction < 2000µm du sédiment brut (non décarbonaté), préalablement agitée pendant 2 mn à 17 coups/s. Le dosage des carbonates a été réalisé à

l'aide d'un calcimètre automatique 2.1 (IFREMER/GM/LES) sur la fraction < 2000 μ m du sédiment brut broyée. L'étude des fractions > 2000 μ m a été réalisée par ailleurs, par caractérisation pondérale et qualitative des fractions terrigènes et bioclastiques.

IV-1-3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV-1-3.a. ETUDE MORPHO-BATHYMETRIQUE

La zone interne (Amont de Nantes – Amont de Paimboeuf) étant très fortement anthropisée, et pratiquement réduite au chenal de navigation dont la morphologie et la profondeur sont régulées par la cellule bathymétrique du GPMNSN, l'acquisition de données bathymétriques multifaisceaux a principalement visé un objectif opérationnel sur le comportement d'un capteur à 250 kHz en zone turbide (bouchon vaseux). Les expérimentations révèlent que le bruit dans la colonne d'eau génère un décrochement du sondeur pour une turbidité approchant 0.6 g/L.

La zone externe de l'estuaire n'a pas non plus fait l'objet d'une couverture bathymétrique exhaustive en raison de la taille de cette dernière en comparaison des faibles profondeurs et de la relative stabilité morphologique de la zone (Dhotel, 1978 ; GIP-LE, 2002). Une mesure bathymétrique a néanmoins été réalisée sur l'ensemble des différentes zones de l'estuaire externe (bancs, chenal, vasières, anses...) afin d'estimer la variabilité moyenne de ces zones par comparaison avec les relevés de 1977, 1984 et 2000.

La zone moyenne, entre Paimboeuf et Saint Nazaire, présente en revanche le jeu de données le plus complet et précis qu'il est possible d'acquérir avec le matériel mobilisé (Fig. 11). L'emprise des données ne couvre pas l'intégralité des vasières en raison des très faibles profondeurs de l'étage intertidal (marnage maximum de 5.50 m en vives eaux) et de la nécessité de laisser au moins 2m de colonne d'eau sous le bateau pour la bonne marche des appareils. La synthèse morphologique pourra néanmoins être générée par association des données bathymétriques et de données LIDAR, les zones non couvertes par la mission étant découvrantes et donc accessibles à marée basse à la mesure aéroportée.

Ce secteur est très contraint par la structure du substratum et les aménagements industrialoportuaires de la rive droite qui provoquent une grande variabilité de la largeur de l'estuaire et une importante dissymétrie entre les deux rives. A l'amont de Paimboeuf, 1/3 de la largeur totale est occupée par l'espace intertidal (vasières) en rive droite tandis que le chenal de navigation est repoussé en rive gauche et maintenu à une largeur de 200 à 300m et une profondeur de 5 à 7 mCM. Passé le seuil topographique de Paimboeuf / Donges (1200m de large), l'estuaire s'évase de manière significative pour atteindre plus de 3200 m de large au droit de Montoir. Cet espace est structuré par un chenal collé à la berge droite qui s'approfondit progressivement de 8.1 mCM à 12.6mCM et s'élargit pour atteindre 500m de large entre Montoir et Saint Nazaire. Le centre de l'estuaire est occupé par un banc affleurant, présent historiquement mais conforté par des remblaiements en 1979 (Mougani, 1982). 62% de la zone est occupée par l'étage intertidal, permettant le développement de vasières très étendues en rive gauche (Brillantes, Imperlay) et de bancs sableux dans la partie médiane. Au droit d'une ligne Saint Nazaire / Mindin, de nouveau la structure du substratum génère un goulet qui réduit la largeur de l'estuaire à 1800m, empêchant le développement de vasière. Le chenal de navigation, toujours en rive droite, atteint la profondeur maximale de 17.50 mCM avant d'entrer dans la partie externe de l'estuaire.

Identification de quelques figures morphosédimentaires

En raison de la forte surface en domaine intertidal et de l'anthropisation marquée du thalweg fluvial (chenal de navigation), l'estuaire moyen de la Loire ne présente pas une diversité marquante de formes sédimentaires sur son fond, malgré des dynamiques explicites et une importante variabilité sédimentaire. Les zones qui hébergent les macroformes sédimentaires les plus marquées se situent exclusivement en bordure de chenal de navigation et à proximité des pointements rocheux affleurants (Fig. 12).

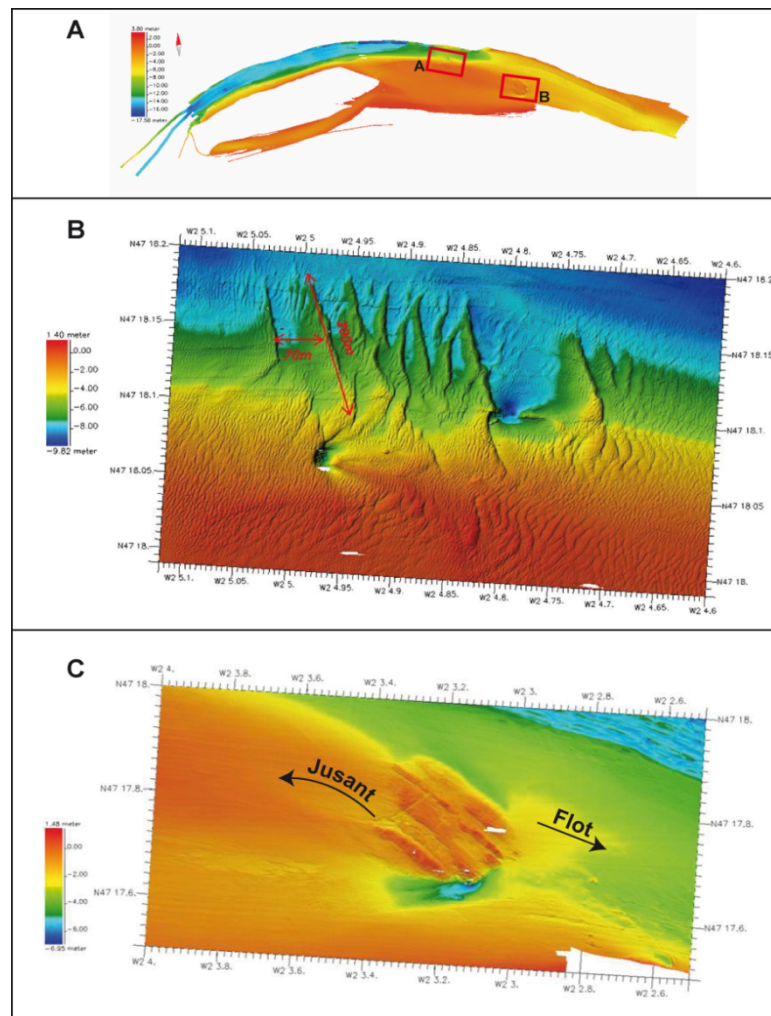


Figure 12. Etude morphométrique des corps sédimentaires de surface dans les contextes favorables à leur modelage par les courants. a. Localisation de la zone. b. Mégarides en bordure de chenal de navigation. c. Crescent marks de flot et de jusant autour du rocher des Brillantes.

Les dunes, objet sédimentaire ubiquiste par excellence, ont fait l'objet de nombreuses études spécifiques dans des domaines estuariens (Bokuniewicz et al., 1977; Berné et al., 1993; Francken et al., 2004; Carling et al., 2006; Billy et al., 2012). Notre intention n'est pas de produire un inventaire de ces objets, mais plutôt d'illustrer le type de figures sédimentaires que l'on rencontre dans l'estuaire de la Loire, leurs dimensions et les processus qui les génèrent. Les mégarides transverses observées dans l'estuaire sont systématiquement positionnées en bordure de chenal (Fig. 12b). Ces édifices sont de relative petite taille (longueur hectométrique, longueur d'onde maximale 70m, amplitude maximale 2m) et doivent leur expression à la conjonction de forts courants de marée (flot dominant) et de fortes pentes locales (rugosité). Quelques autres formes sédimentaires sont répertoriées, notamment

les marques en croissant et queues de comètes associées présentes autour des affleurements du substratum, dont la morphologie et la dimension relative exprime l'influence antagoniste des courants de flot et des courants conjugués de la Loire et de jusant (Fig. 12c).

Approche dynamique

Pour pallier la difficulté de quantifier les dynamiques hydrosédimentaires en pied de colonne d'eau, une étude morphodynamique doit déboucher de ce recensement des positions et macroformes marquant la couverture sédimentaire superficielle. L'intérêt principal est porté par les enchainements de figures sédimentaires dans des séquences cohérentes (Fig. 13b).

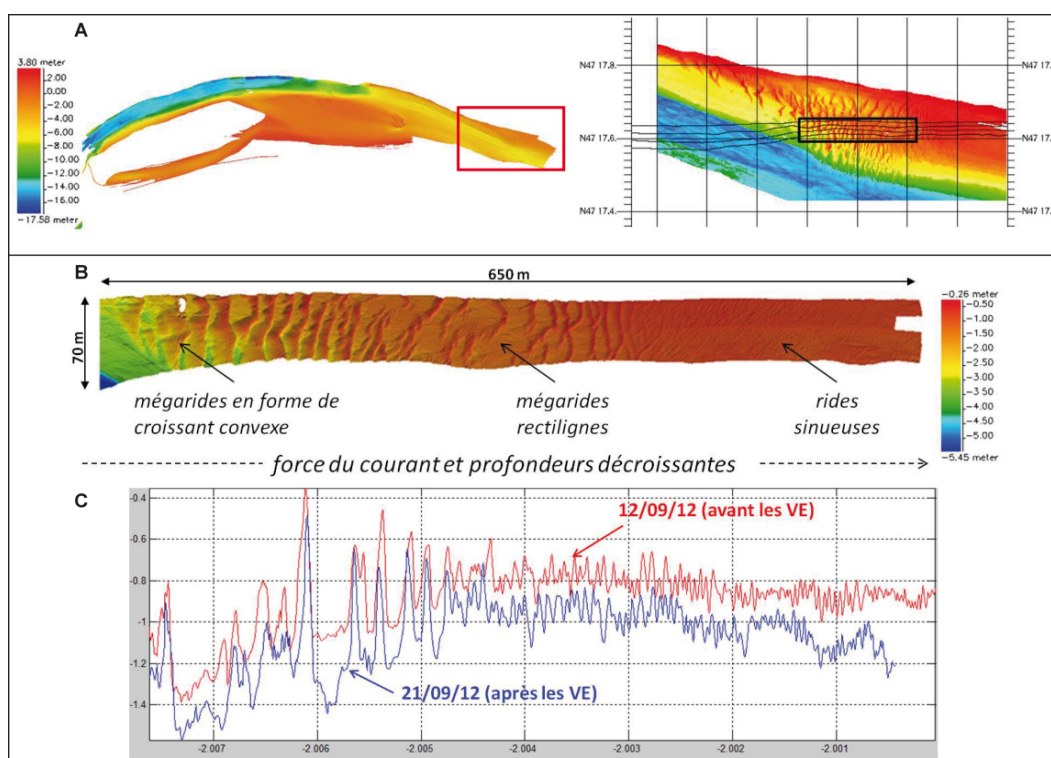


Figure 13. Variations morphologiques spatiales et temporelles des figures de courant. a. Localisation de la zone. b. Identification des formes sédimentaires et processus hydrodynamiques associés. c. Comparatif de deux profils topographiques montrant l'impact des forts coefficients de marée (maximum $C=106$) sur la morphologie de la couverture sédimentaire de l'estuaire. En rouge : relevé du 12/09/2012 avant les marées de vives-eaux. En bleu : relevé du 21/09/2012 après les marées de vives-eaux. On note l'asymétrie des mégarides et leur migration de 10m vers l'amont ainsi que l'imbrication des processus exprimée par les différents ordres de grandeur de longueur d'onde (mégarides couronnées de ridules).

Leur recension exhaustive est en cours et demandera une analyse fine, afin d'associer la dimension de l'objet/séquence à la nature et l'intensité du (des) mécanisme(s) morphogène(s). L'intérêt de l'étude de séquences réside dans la possibilité qu'elles offrent de travailler en multi-facteurs (courants de marée, impact des houles, débit fluvial, morphologie, profondeur...) afin de hiérarchiser ces derniers. De plus, bien que la variabilité temporelle ne soit pas l'objectif fixé à cette première mission d'observation, un secteur clé de mégadunes, situé au droit de Paimboeuf, a été couvert en début et en fin de mission, afin d'évaluer l'impact d'une période de crues de vives-eaux sur l'évolution des formes du lit (Fig. 13c).

Ce secteur test montre une stabilité de la position des crêtes de dunes et un abaissement du plancher fluvial assez faible dans la zone de mégarides et allant croissant à mesure que l'amplitude des formes (et la profondeur) diminue (moyenne de l'abaissement sur la zone : 16 cm). La même expérience menée sur la zone de mégadunes de la figure 12b montre une migration des crêtes vers l'amont de plusieurs mètres sans modification significative de l'altitude du plancher fluvial. Il semble donc possible, par une spatialisation de ces phénomènes, d'exprimer quantitativement un gradient hydrodynamique aval/amont dans l'estuaire.

IV-1-3.b. *CARACTERISTIQUES DE LA COUVERTURE SEDIMENTAIRE : PAYSAGE SEDIMENTAIRE (2D)*

La répartition des sédiments d'un estuaire est ordinairement extrêmement hétérogène. Cette hétérogénéité peut être renforcée par la durée de la mission d'échantillonnage et l'influence variable au court du temps du bouchon vaseux et des dépôts de crème de vase. De ce fait, la première approche de ces résultats sédimentologiques se doit de rester globale, c'est-à-dire par grands secteurs de l'estuaire.

Granulométrie

A l'échelle de l'estuaire, on observe un léger gradient granulométrique longitudinal qui s'exprime par une augmentation globale de la granulométrie vers l'aval (Tableau 1 ; Fig. 14). Ce gradient ne peut néanmoins masquer l'importante variabilité interne de chaque zone.

L'estuaire interne, fortement endigué, se caractérise par une distribution dissymétrique des spectres granulométriques montrant une légère prédominance des particules grossières sur les particules fines. Les tailles de grains moyens sont importantes (157,91 μm). Elles reflètent localement la présence d'une fosse ou d'un mélange de sable et de crème de vase ($\bar{X} < 50 \mu\text{m}$) ou d'un remblai ($\bar{X} > 500 \mu\text{m}$). La taille moyenne maximale des particules dans les 22 échantillons présentant une fraction terrigène supérieure à 2000 μm est de 9 mm (pebbles) mais atteint 22 mm (gravels) dans certains échantillons à l'aval de Cordemais.

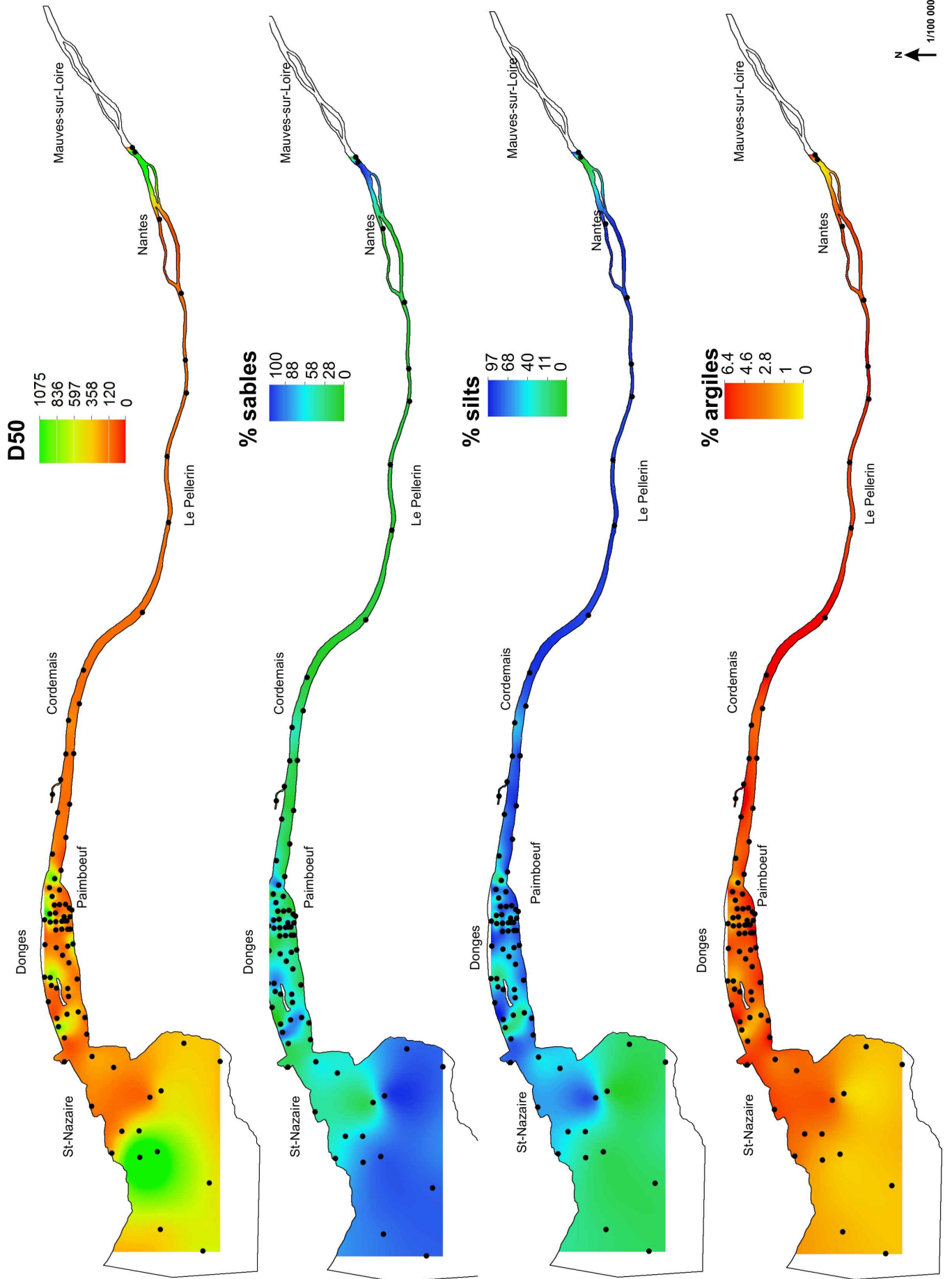


Figure 14. Répartition spatiale du D50 granulométrique ainsi que du pourcentage des argiles, silts et sables. Les cartes ont été intégrées dans un SIG (ArcGIS10® avec l'extension Spatial Analyst pour les interpolations).

Zones	D50 (µm)			GRAIN MOYEN (µm)			CaCO ₃ (%)		
	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max	Min	Moy	Max
Estuaire Interne	10,82	198,21	1163,84	11,21	157,91	992,41	0,0	6,7	41,2
Estuaire Moyen	12,11	187,09	1211,03	13,44	155,36	1125,89	0,0	8,3	45,5
Estuaire Externe	17,08	322,46	1144,61	17,27	294,96	957,79	0,0	7,4	45,5

Tableau 1 : Synthèse des principales caractéristiques sédimentologiques de la fraction <2000 µm des sédiments superficiels des trois grandes zones estuariennes

L'estuaire moyen ne présente pas de signature granulométrique significativement différente (\bar{X} =155,36 µm). La dissymétrie positive des distributions granulométriques (enrichissement en particules grossières) est toujours notable. De part son importante largeur, cette zone est le siège d'une variabilité spatiale plus prononcée mais davantage structurée que dans l'estuaire interne. Les bords du chenal présentent un substrat plus fin qu'au centre. En rive droite de la Loire, les distributions granulométriques sont essentiellement unimodales, caractérisant un substrat fin et induré, corollaire du creusement et de l'entretien du chenal de navigation. Une majorité des spectres granulométriques montre à minima une bimodalité des dépôts en rive gauche. Le développement récent des vasières, suite au détournement du talweg vers la rive droite pour les besoins portuaires, permet la décantation de particules fines alternant avec des dépôts de sables fins en période de forte agitation. Les particules les plus grossières se retrouvent au centre du chenal, principalement occupé par le banc des Brillantes et le banc de Bilho, ancien banc surélevé par les remblais issus des travaux d'approfondissement du chenal de navigation en 1978. La présence des goulets (Paimboeuf / Donges et Saint Nazaire / Mindin) génèrent également localement une accélération des courants propice au vannage et à la surreprésentation des particules grossières (échantillons bien triés). 26 stations présentent des grains terrigènes > 2000 µm (taille moyenne 8 mm) et deux stations sont le lieu de dépôts de graviers de diamètre maximal 23 mm (B35bis et B36).

Dans l'estuaire externe, le granoclassement longitudinal s'inverse. Les sédiments les plus grossiers (400<D50<500 µm) se situent en amont de la zone (Bancs de Mindin et des Morées) et les plus fins (200<D50<400 µm) dans la partie distale et sur les estrans périphériques. Si l'organisation générale reste similaire à celle présentée par L. Barbaroux (1980), il est à noter que les tailles granulométriques ont sensiblement diminué et qu'on ne trouve désormais des graviers à l'affleurement qu'en de rares endroits du chenal de navigation (3 prélèvements sur les 62 réalisés dans cette zone).

Réflexion sur les spectres granulométriques

La distribution des spectres granulométriques renseigne sur la nature et la représentativité des conditions de dépôts des sédiments superficiels de l'estuaire. On distingue dans un premier temps les distributions unimodales et bimodales, caractéristiques d'un environnement concerné respectivement par un seul processus de dépôt et une alimentation sédimentaire constante et par une multiplicité de conditions de dépôts et/ou plusieurs sources d'apports sédimentaires. La distribution du nuage de point corrélant moyenne et médiane (Fig. 15a) montre un enrichissement quasi-systématique en particules fines des échantillons plurimodaux. Ces éléments semblent révéler :

- L'influence des dépôts de crème de vase au centre du chenal
- Les processus d'alimentation en particules fines des vasières en périphérie.

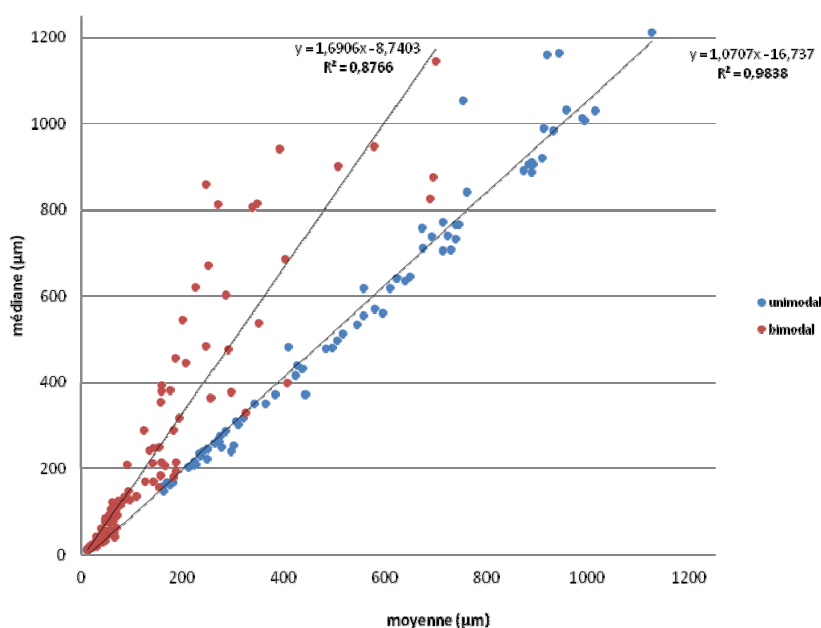


Figure 15a. Répartition unimodale et bimodale des échantillons granulométriques A, N, L et B de la mission SEMHABEL

Mean	Nbr Unimodal	Nbr Bimodal	Total	fréquence unimodale(%)
Coarse sand (1000-500)	37	5	42	88,10
Medium Sand (500-250)	26	13	39	66,67
Fine Sand (250-125)	17	27	44	38,64
Very Fine Sand (125-63)	0	16	16	0,00
Very Coarse Silt (63-31)	0	30	30	0,00
Coarse silt (31-16)	0	82	82	0,00
Medium Silt (16-8)	25	42	67	37,31

Tableau 2. Fréquence unimodale établie sur la moyenne des échantillons granulométriques en fonction de leurs textures

Par la suite, la quantification des distributions unimodales et bimodales en fonction de la taille des particules (cf. tableau 2 ; Fig. 15b) montre que l'on dispose de 7 classes texturales (Coarse sand, Medium Sand, Fine Sand, Very Fine Sand, Very Coarse Silt, Coarse silt, Medium Silt).

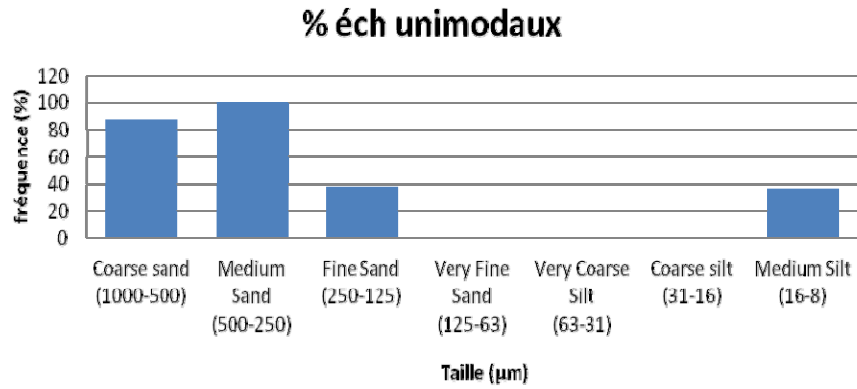


Figure 15b. Proportion des échantillons unimodaux dans chaque classe granulométrique

La localisation par secteurs des échantillons de l'amont à l'aval (Fig. 16) montre une typologie particulière pour chaque zone de l'estuaire matérialisée par des ruptures nettes dans le nuage de point et l'absence d'échantillons prélevés dans certains secteurs au-delà d'une taille de grain précise.

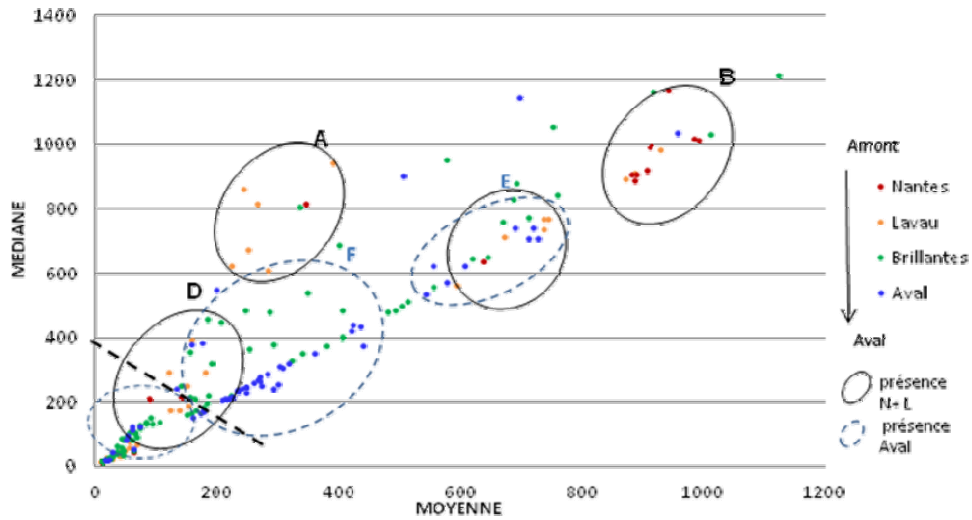


Figure 16. Localisation des échantillons N, L, A et B

Pour l'Aval on a 4 fois plus d'échantillons qui ont une taille supérieure à 110µm. Pour les échantillons Brillantes on a autant d'échantillons supérieurs ou inférieurs à 110µm. Et pour les échantillons provenant de Lavau et de Nantes on a davantage d'échantillons inférieurs à 110µm (Fig. 17).

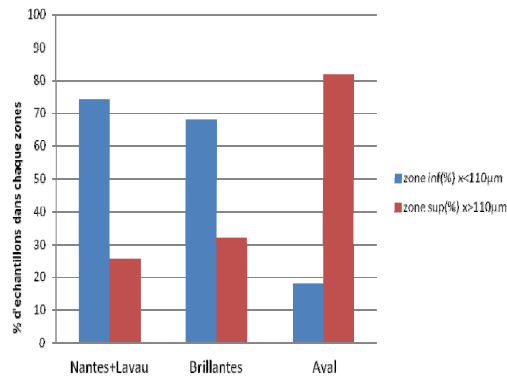


Figure 17. Proportions d'échantillons supérieurs et inférieurs à 110µm.

Avec un zoom sur la figure 16, on observe une rupture entre les échantillons supérieurs et inférieurs à 30µm (Fig. 18).

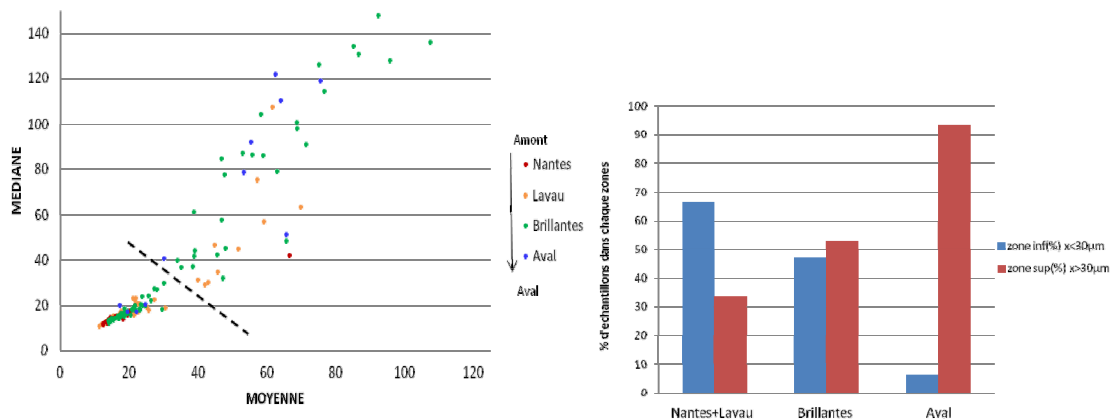


Figure 18. A gauche, localisation des échantillons N, L, A et B entre 140 µm pour la médiane et 120 µm pour la moyenne. A droite, proportions d'échantillons supérieurs et inférieurs à 30 µm

Puis à une échelle encore plus petite, il y a une autre rupture entre les échantillons supérieurs et inférieurs à 18 µm (Fig. 19). Les échantillons de Brillantes ont 4 fois plus d'échantillons de taille supérieurs à 18 µm alors que pour les échantillons de Nantes et Lavau il y a autant d'échantillons à taille inférieure et supérieure à 8 µm en moyenne (Fig. 19).

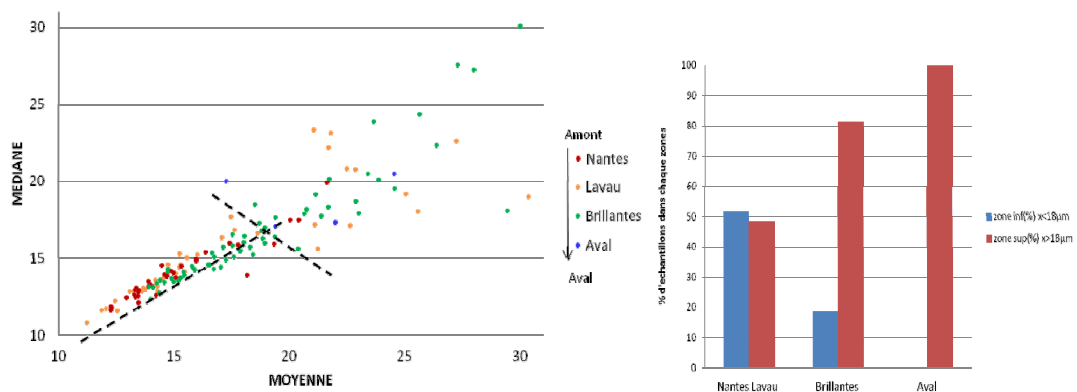


Figure 19 A gauche, Localisation des échantillons N, L, A et B entre 30µm pour la médiane et 30µm pour la moyenne. A droite, Proportions d'échantillons supérieur et inférieur à 18 µm

Approche spatiale à très haute résolution

Malgré la très forte densité des grilles de prélèvement (jusque 250x250m à l'ouest de Paimboeuf), la variabilité spatiale de la couverture sédimentaire de surface reste difficile à interpoler. Le recours aux approches géoacoustiques reste la solution la plus pertinente, même si elles nécessitent une calibration complexe et que les enregistrements soient parfois complexes dans le détail. Notre choix s'est porté sur la réalisation d'une mosaïque sonar, aux réflectivités (rétrodiffusion acoustique) calibrées par les textures des prélèvements sédimentaires (Fig. 20), dans l'optique proposée par Mitchell et Clarke (1994). L'étude de chaque sonogramme est complexe dans le détail car les faciès acoustiques sont généralement très variables sur de courtes distances. Le recours à la juxtaposition des bandes pour constituer une mosaïque permet de changer d'échelle d'étude et d'observer une organisation plus globale des dépôts sédimentaires. Ainsi, les taux de réflectivité des sites de prélèvements à la benne montrent des valeurs oscillant entre 40 et 53% et sont correctement corrélés aux textures sédimentaires. Les taux les plus faibles (en clair sur la Fig. 20) sont à relier avec les dépôts de crème de vase. Les textures vaseuses s'expriment par une réflectivité de 46-48%. Les taux les plus élevés (teintes sombres) sont représentatifs des dépôts de sables grossiers/très grossiers coquilliers. Les mélanges sédimentaires sont, quant à eux, plus complexes à associer à un taux de réflectivité. Le complexe [crème de vase + vase + sable moyen] a une signature réflective de 41.5%, similaire à un dépôt argilo-silteux. Le complexe [crème de vase + vase + sable très grossier] a quant à lui une signature réflective de 48%, source de confusion avec les vases.

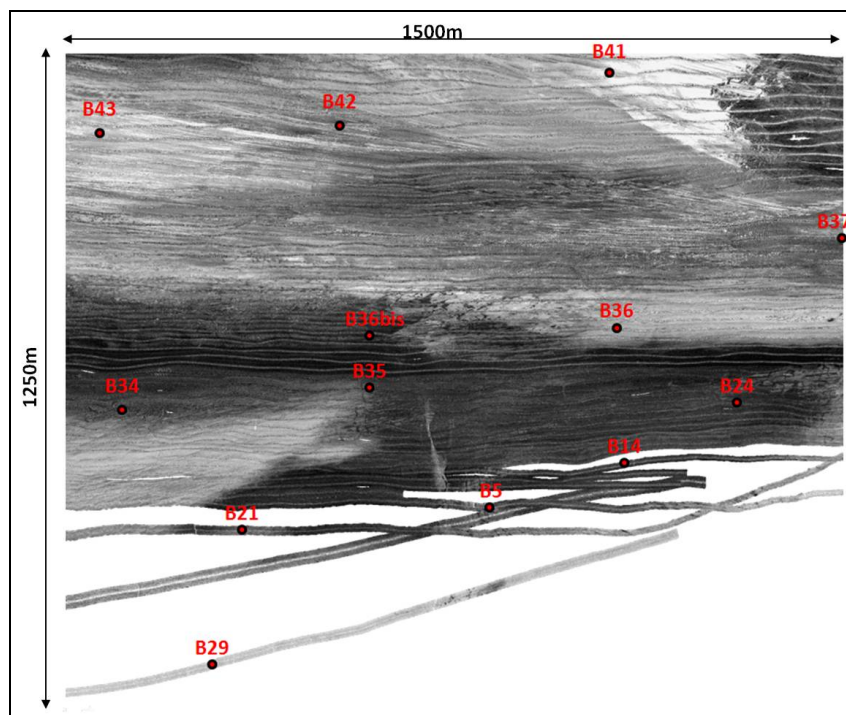


Figure 20. Extrait de la mosaïque sonar (juxtaposition de 58 sonogrammes) au niveau de la vasière des Brillantes, site atelier de l'Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes-Angers. Les points rouges localisent les prélèvements sédimentaires effectués dans le cadre de ce programme et nécessaires à l'interprétation des variations de réflectivité mesurées et à la calibration du logiciel RoxAnn (reconnaissance automatique de la texture sédimentaire).

Afin de pallier ces difficultés de calibration, relevées par Brown et Blondel (2009), nous avons couplé les mesures sonar avec des données issues du logiciel RoxAnn, qui permet de réaliser une classification en temps réel des sédiments. Cet équipement est assez répandu

dans la communauté scientifique (plus de 700 équipes dans le monde) et a prouvé son efficacité pour la reconnaissance des habitats marins (Chivers et al., 1990 ; Hamilton, 2001). Les facteurs qui contrôlent la qualité des données RoxAnn en mer sont multiples (caractéristiques du sondeur, profondeur, pré-calibrage...) (Ehrhold, 2004). En milieu estuarien, l'agitation de la colonne d'eau, la turbidité et les caractéristiques géotechniques des sédiments sont des paramètres particulièrement susceptibles de perturber l'interprétation du signal acoustique. La caractérisation texturale s'est ainsi avérée assez rudimentaire en temps réel, avec trois classes texturales représentant 88% des mesures (dont 65% pour une seule classe). En post-traitement, nous avons donc privilégié une approche séquencée basée sur la cartographie séparée des deux paramètres calculés par le logiciel, interprétés comme un indice de dureté (Fig. 21a) et de rugosité (Fig. 21b). Si ces deux paramètres étudiés séparément sont susceptibles d'apporter des éléments de compréhension pour l'interprétation de la mosaïque sonar, nous attendons surtout des résultats sur la détection des superpositions de textures sédimentaire dans les environnements favorables au drapage de dépôts en équilibre avec les conditions énergétiques moyennes par de fines couches de sédiments caractérisant des événements ponctuels extrêmes (période d'étiage, tempête, vives eaux...).

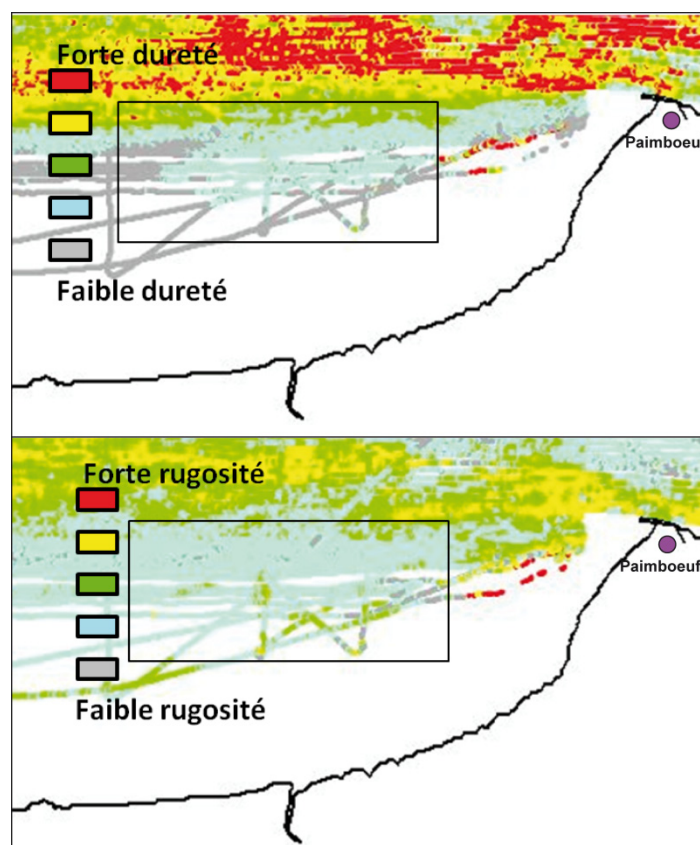


Figure 21. Cartes des indices E1-E2 fournis par la mesure de l'intensité et de l'atténuation du signal acoustique retour du sondeur monofaisceau. Ils sont respectivement interprétés comme a : la dureté et b : la rugosité du substrat. La calibration de ce couple de données par des prélèvements sédimentaires permet d'améliorer l'interprétation de l'imagerie sonar et les interpolations nécessaires pour réaliser la carte sédimentologique à partir des benches de sédiments (les cadres délimitent l'emprise de la figure 20).

IV-1-3.c. ÉPAISSEUR DES UNITES SUPERFICIELLES ET ESTIMATION DE LA VARIABILITE VERTICALE DES HABITATS : ARCHITECTURE STRATIGRAPHIQUE (3D)

La mise en œuvre de la sismique très haute résolution a pour principal objectif d'estimer les volumes des corps sédimentaires affleurants. Mais, selon la qualité des données recueillies,

on peut également ambitionner d'étudier les cortèges de faciès (« estuarine facies tract ») produits par les processus de sédimentation ou les surfaces d'érosion ou non-dépôt propres au fonctionnement hydro-sédimentaire de l'estuaire (énergie, taux de subsidence, tranche d'eau, granulométrie des apports...).

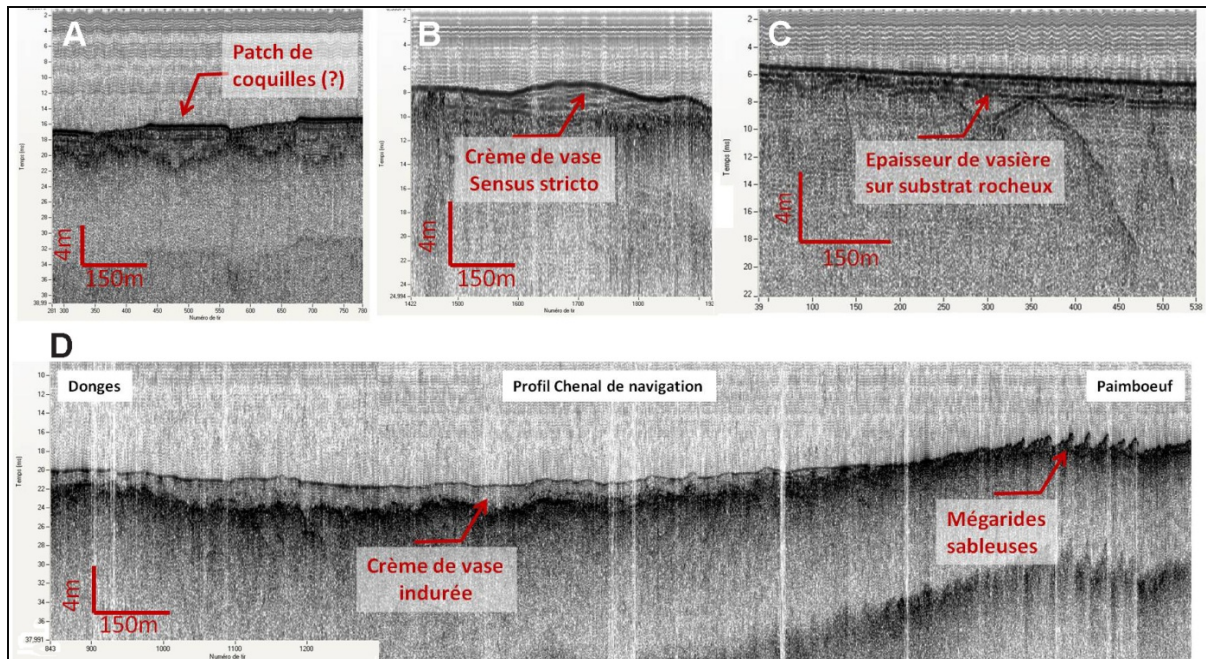


Figure 22. Profils de sismique réflexion THR (Chirp) identifiant quelques échofaciès observés dans l'estuaire. a. rubans coquilliers sur substrat sableux raviné (estuaire externe). b. Dépôt de crème de vase sur sable dans la Basse Sécé (rive gauche, face à Montoir). c. Coupe des épaisseurs de vase sur substrat rocheux incisé (Pointe de la Gravette, estuaire externe). d. Profil longitudinal dans le chenal de navigation et sa bordure (les mégarides sont celles présentées sur la fig. 13).

Le dépouillement des 900 km de profils sismiques est en cours. Les premiers résultats (Fig. 22) sont prometteurs, en termes de résolution (décimétrique) et de diversité, pour identifier la morphologie générale des unités sédimentaires et leur genèse. La pénétration du signal est très faible dans le chenal de navigation ($\leq 1\text{m}$), de quelques mètres dans les environnements les plus vaseux et atteint 10 m dans la partie la plus externe de l'estuaire. Nous recensons trois facteurs limitant pour cette approche :

- i) la présence de sédiments grossiers, faiblement traversés par des fréquences de 3 à 5 kHz, parfois enfouis sous quelques décimètres de vase, limitent la pénétration verticale du signal ;
- ii) l'occurrence ponctuelle de figures d'échappement de gaz (cheminées) ou d'effet de parois lorsque le substrat rocheux est fortement incliné (Fig. 22c), peuvent altérer ou masquer la continuité latérale des réflecteurs ;
- iii) enfin, malgré le calage du plan de navigation sur les étales de haute mer de vives-eaux et le passage d'une configuration habituelle sur 4 hydrophones à un seul afin de jouer sur le ration signal/bruit, la qualité des sismogrammes n'est préservée qu'en dessous de la côte +2mCM. Les 2/3 supérieurs de l'étage intertidal (vasières notamment) sont donc exclus du champ d'investigation sismique et nécessiteront d'autres approches méthodologiques (mesures géoélectriques, carottages...).

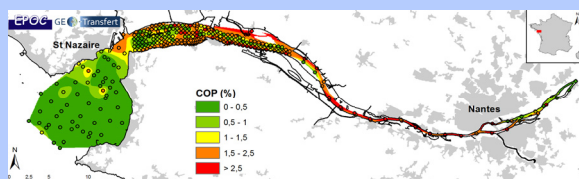
La carte des isopaques des unités superficielles pourra donc être réalisée par couplage avec les informations recueillies sur la texture de surface. Cette carte pourra ainsi déboucher sur la quantification des volumes des substrats constituant les habitats du benthos. Par contre, l'organisation des réflecteurs internes aux divers dépôts (clinoformes, litages, structures de charge...) n'est que rarement visible. De ce fait, la caractérisation de l'architecture des dépôts, et l'identification des cortèges de faciès qui peut en découler, sera limitée aux seuls dépôts tractifs (sédiments accumulés par courants unidirectionnels) et aux zones d'aggradation, mais ne pourra à priori pas concerner les environnements hydrodynamiquement complexes (alternances flot/jusant) ni les dépôts amalgamés (superposition de faciès par l'intermédiaire d'une surface d'érosion).

IV-2. REPARTITION SPATIALE DES TENEURS EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE ET EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Alexandra COYNEL¹, Laureline GORSE^{1,2}, Cécile CURTI² et Gérard BLANC¹

¹ : Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, Talence

² : Cellule de transfert GEO-transfert, Centre Condorcet, ADERA, Pessac



IV-2-1. INTRODUCTION	40
IV-2-2. MATERIELS ET METHODES	40
IV-2-2.a. <i>TRAITEMENTS ET ANALYSES DES ECHANTILLONS</i>	40
<i>Granulométrie</i>	40
<i>Analyses de carbone organique particulaire (COP)</i>	41
<i>Détermination des concentrations métalliques</i>	41
IV-2-2.b. <i>TRAITEMENTS DES RESULTATS</i>	41
IV-2-2.c. <i>PROBLEMES RENCONTRES AU COURS DU PROJET</i>	42
IV-2-3. RESULTATS ET DISCUSSION PRELIMINAIRES	42
IV-2-3.a. <i>GRANULOMETRIE DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE</i>	42
IV-2-3.b. <i>TENEURS EN COP DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE</i>	43
IV-2-3.c. <i>TENEURS EN METAUX TRACES DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE</i>	44
IV-2-4. PERSPECTIVES DE RECHERCHE	46
IV-2-4. CARTOGRAPHIES COMPLEMENTAIRES	47

IV-2-1. INTRODUCTION

A l'interface entre milieu marin et système fluvial, les estuaires représentent une voie majeure d'apport d'éléments traces métalliques (ETM) d'origine naturelle et anthropique à l'océan. La Directive Cadre Européenne sur l'Eau du Parlement Européen, adoptée le 23 octobre 2000, qui vise à atteindre, d'ici 2015, un bon état écologique et chimique des cours d'eau naturels, attache, entre autres, une grande importance aux pollutions métalliques. En effet, les métaux sont actifs sur les écosystèmes à l'état élémentaire et sous forme de composés organiques ou inorganiques et doivent donc être considérés comme des polluants indestructibles. A la différence des estuaires de la Gironde (e.g. Larrose et al., 2010) et la Seine qui ont été plus intensément étudiés, les connaissances sur la répartition spatiale des teneurs métalliques dans les sédiments de l'estuaire de la Loire restent très restreintes.

L'objectif de cette étude est de documenter, avec une haute résolution spatiale, les teneurs en ETM pour les 8 métaux prioritaires (Ni, Cr, Cu, As, Pb, Cd, Zn, Hg) dans tout l'estuaire de la Loire. Ces éléments renseignent sur d'éventuelles anomalies naturelles liées à des gisements (par exemple dans le Massif Central) et/ou à des pollutions d'origine industrielle, agricole ou urbaine, comme observé sur le système garonne-Gironde (Blanc et al., 1999 ; Audry et al., 2004 ; Masson et al., 2006 ; Coynel et al., 2009 ; Deycard et al., sous presse). Le carbone organique particulaire (COP) est également étudié car il peut constituer une phase porteuse des ces éléments (série d'Irving-Williams de l'affinité des métaux pour la matière organique : Hg>Cu>Ni>Zn>Co>Mn>Cd).

L'intégralité des données géochimiques, géoréférencées et intégrées dans un SIG, ont permis d'établir des cartographies métalliques et d'analyser la distribution spatiale des zones contaminées. Ces données doivent servir à évaluer la qualité de l'écosystème benthique et aider à la compréhension de la répartition spatiale des peuplements de foraminifères benthiques de l'estuaire de la Loire.

IV-2-2. MATERIELS ET METHODES

IV-2-2.a. TRAITEMENTS ET ANALYSES DES ECHANTILLONS

Des analyses sédimentologiques (granulométrie) et biogéochimiques (carbone organique particulaire et métaux) ont été effectuées sur 288 sédiments prélevés dans l'estuaire de la Loire sur les 172 échantillons initialement prévus dans le projet.

Granulométrie

La granulométrie des sédiments (totaux et inférieurs à 63µm) a été effectuée à l'aide du granulomètre laser Mastersizer (MALVERN) sur les échantillons conservés humides, en collaboration avec l'équipe Sédimentologie de l'UMR EPOC. Le fonctionnement du MALVERN est basé sur la théorie de Mie simplifiée par Fraunhofer. Le principe repose sur le fait que la quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer la taille des particules : les grosses particules dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation tandis que les petites particules dévient des quantités infimes de lumière sur des angles plus larges. La taille mesurée varie entre 50nm et 900µm. Ces mesures granulométriques nécessaires pour la mesure des métaux traces, sont comparées aux mesures granulométriques plus complètes faites séparément et vues dans le chapitre IV-1-3.b.

Analyses de carbone organique particulaire (COP)

Le principe du dosage du COP, à l'aide d'un *LECO-CS200*®, est basé sur une oxydation des composés organiques contenus dans les échantillons (environ 50mg de sédiment séché et broyé, préalablement décarbonaté avec HCl 2N) par combustion dans un four à induction sous flux d'oxygène (Etcheber et al., 1998 ; Abril et al., 2002). Ce flux d'oxygène associé à un catalyseur (mélange Cu/Pt) assure à la fois la combustion complète du COP en CO₂ et le transport du CO₂ jusqu'à la cellule infrarouge qui effectue la mesure. Des étalons (anneaux d'acier de teneur en carbone organique connue) sont passés en début de manipulation afin de calibrer l'appareil. Les résultats sont donnés en pourcentage de COP dans l'échantillon. La précision de la mesure a été évaluée à 3-5% par Elfaquir (1993).

Détermination des concentrations métalliques

Toute manipulation d'échantillon a été réalisée selon un protocole strict dans des conditions contrôlées (air filtré, produits chimiques de haute pureté, vaisselle propre...) afin d'éviter toute contamination des échantillons de la Loire. Les échantillons solides secs ont été broyés et homogénéisés dans un mortier en agate. Des aliquotes représentatives de 30-50 mg ont été placés dans des tubes, fermés avec des verres de montre en plastique, installés dans le *Digiprep*®. Les échantillons ont été mis en solution par une attaque tri-acide (HNO₃, HCl et HF, qualité suprapur) et repris par 10 ml de HNO₃ (1%, dans eau Milli-Q). Les analyses de la concentration en métaux des solutions résultantes des attaques acides dans une matrice de HNO₃ 1% ont été dosées par spectrométrie de masse après ionisation par plasma couplé (ICP-MS). L'ICP-MS est réglé en mode Peak-Hop : la mesure de chaque élément est la moyenne de 21 lectures sur 3 dosages successifs. La sensibilité de l'appareil est ajustée à l'aide d'une solution connue de 10 µg.L⁻¹ d'isotopes couvrant une large gamme de masse (²⁴Mg, ¹⁰³Rh et ^{207,208}Pb), le bruit de fond est mesuré à la masse 220. Le taux d'oxydes et le taux d'ions doublement chargés sont également vérifiés pour ne pas excéder 3% lors de tous les dosages (typiquement autour de 2%).

Une calibration externe est réalisée. Une solution mère a été préparée pour notre étude avec des solutions de concentrations connues (AccuTrace™ Reference standard). Nous avons utilisé une gamme de six étalons pour nos différentes séries d'analyses, la limite basse a été obtenue en diluant la solution mère 1000 fois et la limite haute 25 fois. Les droites de calibration ont permis de déterminer la concentration des éléments métalliques avec un coefficient de régression supérieur à 0,9995. De plus, un étalon a été intercalé tous les 5 échantillons. La mesure de ces étalons a permis de déterminer la dérive de la sensibilité de l'appareil. Des blancs d'attaques ont été mesurés pour ensuite être soustraits de nos valeurs de concentration. La justesse de la mesure a été vérifiée régulièrement par dosage des eaux et sédiments certifiés internationaux (SLRS-4, BCR CRM 320, PACS-1) permettant de s'assurer du contrôle qualité de nos mesures.

IV-2-2.b. TRAITEMENTS DES RESULTATS

Des statistiques descriptives et des traitements géostatistiques ont été appliqués à la base de données regroupant l'ensemble des analyses effectuées afin de déterminer les corrélations entre les variables mesurées et estimer le degré de continuité de la variable étudiée entre les points analysés. Ces méthodes ont permis d'interpoler correctement les concentrations des teneurs en éléments traces métalliques dans les sédiments de surface sur l'ensemble de la zone estuarienne pour les zones non échantillonnées. Ces cartographies ont

permis d'analyser la répartition spatiale de la contamination et de localiser d'éventuelles anomalies géochimiques. Les concentrations obtenues dans le cadre de cette étude seront prochainement comparées à des seuils règlementaires et aux cartographies métalliques obtenus sur l'Estuaire de la Gironde (Larrose et al., 2010). Les cartes ont été intégrées dans un SIG (ArcGIS10® avec l'extension Spatial Analyst pour les interpolations).

IV-2-2.c. PROBLEMES RENCONTRES AU COURS DU PROJET

Un stagiaire en Master 2 était initialement prévu pour soutenir le travail analytique et réaliser les cartographies métalliques après traitement géostatistique. Ce dernier n'a pu être recruté, faute de candidat. Les laboratoires de géochimie (TGM) de EPOC ont rencontré en 2012 des problèmes de conformité des sorbonnes utilisées pour la préparation des échantillons et leur dosage. Cela a limité la quantité d'échantillons pouvant être pris en charge fin 2012. Le problème s'est aggravé début 2013 avec l'interdiction totale d'accès aux sorbonnes de janvier à mai. Le retard analytique (métaux) a pu être comblé à l'été 2013. Cependant, ces problèmes nous ont fait perdre du retard dans l'interprétation des résultats.

IV-2-3. RESULTATS ET DISCUSSION PRELIMINAIRES

Les distributions statistiques (minimum, maximum, centile 10% et 90% des valeurs) ont été déterminées pour l'ensemble des résultats obtenus sur les teneurs métalliques dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Loire. Le bas des barres indique les minima alors que le haut indique les maxima ; la base des boîtes donne le centile 10% et le sommet le centile 90%.

IV-2-3.a. GRANULOMETRIE DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Les distributions statistiques des médianes granulométriques (grain moyen) des sédiments mettent en évidence une forte variation spatiale des tailles, comprises entre 8 μm et 454 μm , ce qui est parfaitement comparable à la gamme mesurée sur l'estuaire de la Gironde (entre 7,8 μm et 474 μm). Le maximum observé se trouve dans la zone estuaire aval (454 μm), en liaison avec l'influence de l'océan et son apport en sédiment sableux. Des sables les plus grossiers sont retrouvés au niveau du banc des Morées et du banc de Mindin à l'embouchure (Fig. 23). Les sédiments sableux ont également été échantillonnés dans la partie aval et correspondent au banc de Bilho et au banc des Brillantes, comme indiqué sur la Figure 24, ainsi que plus en amont au niveau du bras de la Madeleine (~Nantes). Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus sur la totalité de la colonne sédimentaire présentés dans le chapitre IV-1-3.b.

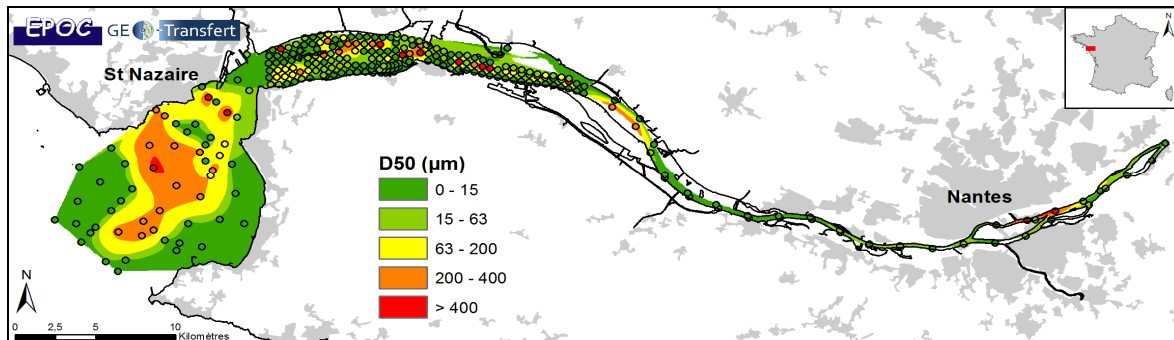


Figure 23. Distribution spatiale de la granulométrie des sédiments (D50=médiane granulométrique)

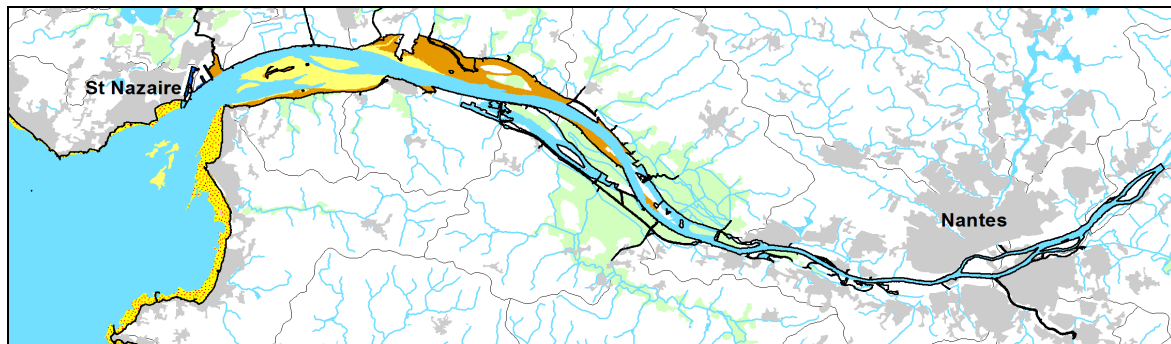


Figure 24. Localisation des bancs sableux dans la partie aval de l'estuaire de la Loire (BD Cartage, site Sandre) base de données sur la cartographie thématique des agences de l'Eau et du Ministère de l'environnement

IV-2-3.b. TENEURS EN COP DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Les teneurs en COP dans les sédiments de surface de l'estuaire de la Loire sont comprises entre 0.02% et 3.82% pour une médiane de 1.39% ; l'estuaire amont est caractérisé par la plus forte médiane de COP% avec une valeur de 2.47% (min=0.03% et max 3.02%), contre 1.68% (min=0.02% et max 3.82%) pour la partie médiane et 0.08% (min=0.03% et max 2.41%) pour l'estuaire aval ; à noter que les fortes valeurs dans la partie aval sont très ponctuelles (Fig. 25).

Les plus faibles valeurs sont rencontrées dans des sédiments sableux et les plus fortes dans des sédiments fins. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour l'estuaire de la Gironde, comprises entre 0,05% et 1,78% pour l'estuaire amont et entre 0,04% et 2,12% pour l'estuaire aval.

Il est à noter que la teneur moyenne en COP du bouchon vaseux de la Loire (3.25%) est également très supérieure à celle de l'estuaire de la Gironde (1.5%) et est à relier aux forts apports en matière organique (dont une forte contribution de la part phytoplanctonique) provenant du bassin versant de la Loire alors qu'ils sont plus détritiques (contribution de la fraction « sol » importante) pour la Garonne-Gironde (Etcheber et al., 2007 ; Gorse et al., en prép.). Il est à noter, cependant, que les fortes teneurs en COP s'observent à partir de Nantes (Fig. 25) et pourraient être également liées aux rejets des stations d'épuration de l'agglomération nantaise. Dans la partie plus médiane, les fortes teneurs sont à relier aux dépôts très fins (argiles) correspondant aux vasières (Fig. 23).

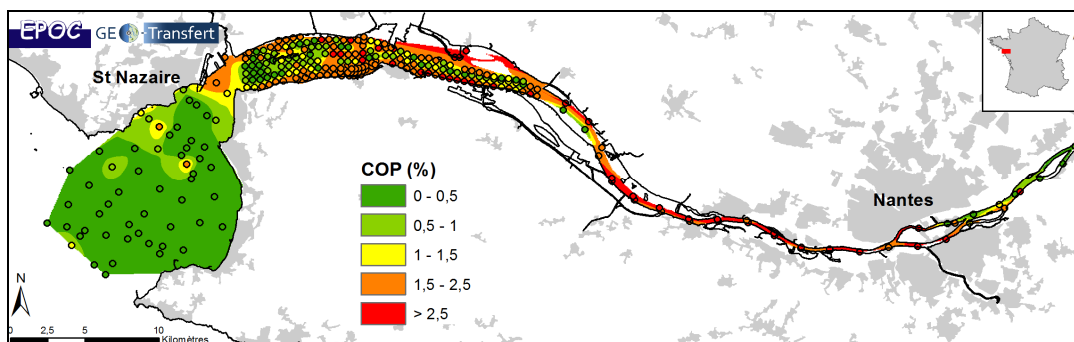


Figure 25. Distribution spatiale des teneurs en COP (exprimé en %) dans les sédiments de la Loire

IV-2-3.c. TENEURS EN METAUX TRACES DES SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

La distribution statistique des teneurs métalliques dans les sédiments de la Loire pour les 8 métaux prioritaires (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg) met en évidence une forte variabilité spatiale à l'échelle de l'estuaire (Tableau 3).

	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (µg/kg)
min	2.02	0.885	0.28	3.87	0.531	0.012	1.49	1.09
max	315	68.6	84.0	349	47.7	3.33	104	367
centile 10	20.1	9.99	3.30	34.8	9.07	0.132	26.8	3.23
centile 90	99.5	39.6	39.4	195	29.4	0.672	66.1	155
médiane	71.9	27.8	22.6	125	17.5	0.439	45.6	77.9

Tableau 3. Distribution statistique des teneurs en 8 métaux prioritaires dans les sédiments de la Loire

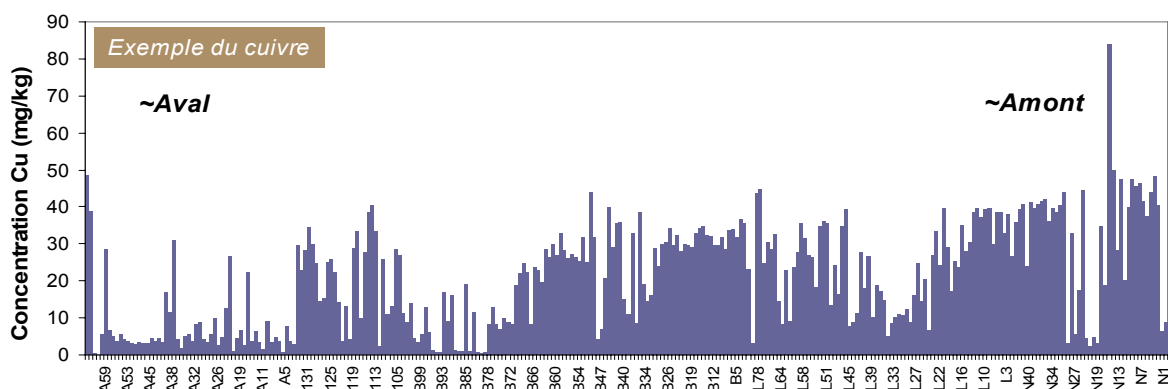


Figure 26. Histogramme des concentrations en Cu dans les sédiments de l'estuaire de la Loire

Cette forte variabilité spatiale peut être illustrée avec l'exemple des teneurs en Cu (Fig. 26) où l'on observe une diminution des concentrations entre la partie amont et l'embouchure, en relation avec la granularité des sédiments, des processus biogéochimiques (dégradation de la matière organique à l'aval) et/ou des sources de contamination.

Des corrélations statistiques ont été établies entre les teneurs en métaux des 8 métaux prioritaires, les teneurs en COP et les caractéristiques granulométriques (D50= médiane granulométrique ; pourcentage de sables, silts et argiles) des sédiments de surface. Nous avons conservé les 3 fractions granulométriques (même si ces dernières sont fortement dépendantes) pour voir si une fraction représentait un facteur de contrôle majeur. En effet, les contaminants métalliques s'adsorbent préférentiellement sur les particules présentant les surfaces spécifiques les plus importantes i.e. les particules fines (Daskalakis et O'Connor,

1995; Schiff et Weisberg, 1999). Les teneurs en métaux dans la Loire sont fortement corrélés entre eux et montrent une corrélation positive avec les sédiments fins (%argile et silt) et négative avec les sables (Tableau 4).

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	COP%	D50	Argile(%)	Silt(%)	Sable(%)
Cr	1	0.97	0.91	0.87	0.82	0.77	0.85	0.68	0.80	-0.59	0.63	0.69	-0.68
Ni	0.97	1	0.93	0.89	0.85	0.74	0.88	0.69	0.83	-0.59	0.67	0.72	-0.72
Cu	0.91	0.93	1	0.90	0.79	0.83	0.86	0.79	0.90	-0.59	0.66	0.74	-0.73
Zn	0.87	0.89	0.90	1	0.74	0.75	0.83	0.70	0.81	-0.53	0.61	0.66	-0.66
As	0.82	0.85	0.79	0.74	1	0.58	0.82	0.64	0.73	-0.42	0.55	0.59	-0.59
Cd	0.77	0.74	0.83	0.75	0.58	1	0.73	0.66	0.60	-0.42	0.44	0.50	-0.50
Pb	0.85	0.88	0.86	0.83	0.82	0.73	1	0.74	0.73	-0.43	0.55	0.59	-0.59
Hg	0.68	0.69	0.79	0.70	0.64	0.66	0.74	1	0.77	-0.53	0.56	0.62	-0.62
COP%	0.80	0.83	0.90	0.81	0.73	0.60	0.73	0.77	1	-0.65	0.73	0.81	-0.81
D50	-0.59	-0.59	-0.59	-0.53	-0.42	-0.42	-0.43	-0.53	-0.65	1	-0.87	-0.89	0.89
Argile(%)	0.63	0.67	0.66	0.61	0.55	0.44	0.55	0.56	0.73	-0.87	1	0.96	-0.96
Silt(%)	0.69	0.72	0.74	0.66	0.59	0.50	0.59	0.62	0.81	-0.89	0.96	1	-1.00
Sable(%)	-0.68	-0.72	-0.73	-0.66	-0.59	-0.50	-0.59	-0.62	-0.81	0.89	-0.96	-1.00	1

Tableau 4 : Tableau de corrélation entre les teneurs en 8 métaux prioritaires, celles en COP et les caractéristiques granulométriques

Une forte corrélation positive ($r > 0.83$; Tableau 4) est observée entre les teneurs en COP et celles en en Cu et Ni, plus modérée pour Hg ($r = 0.77$) qui peut s'expliquer par le fait que la matière organique peut constituer une phase porteuse importante pour ces trois ETM, si l'on se réfère à la séquence d'Irving-Williams ($Hg > Cu > Ni > Zn > Co > Mn > Cd$). Cependant, nous observons également pour Cd une corrélation significative avec les teneurs en COP ($r = 0.6$; Tableau 4). Il est probable que le changement de granularité dans les sédiments (+sableux à l'embouchure) agisse également comme un facteur de contrôle majeur sur la distribution spatiale des teneurs en COP et en métaux.

La détermination des phases porteuses (spéciation solide) devrait nous permettre, prochainement, d'évaluer la part du contrôle de la matière organique sur les teneurs en métaux.

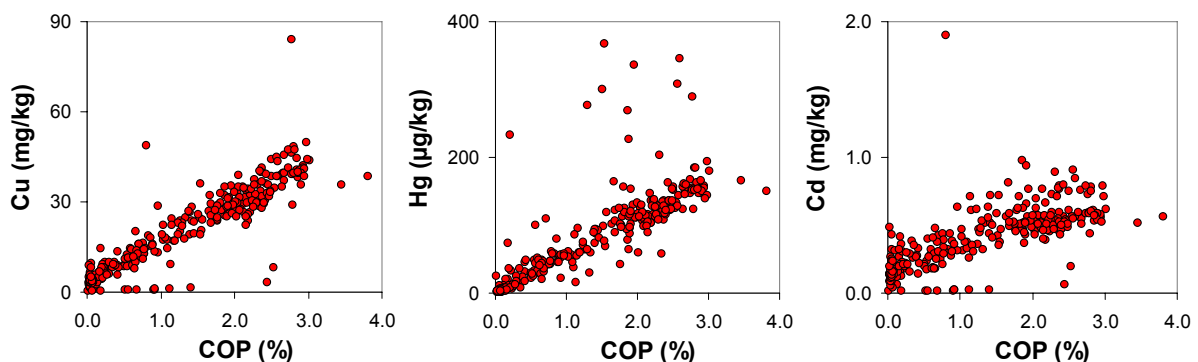


Figure 27. Corrélations observées entre COP% et 3 métaux (Cu, Hg et Cd)

Les cartographies métalliques peuvent nous permettre également de localiser des anomalies. Puisque les teneurs en Cu sont fortement corrélées à celles des autres éléments traces métalliques, nous présenterons une cartographie des teneurs en Cu pour illustrer la distribution spatiale des métaux (Fig. 28).

Les teneurs élevées en Cu (et autres métaux) sont faibles à l'amont de l'estuaire fluvial (en amont de Nantes) et augmentent significativement au niveau du bras de Pirmil et de Trentemoult – face à Nantes – au niveau de la confluence avec la Sèvre Nantaise. D'autres anomalies sont observées à l'aval au niveau de Saint Nazaire où se trouvent des chantiers navals et différents terminaux (pétrolier, charbonnier, roulier, méthanier, ...).

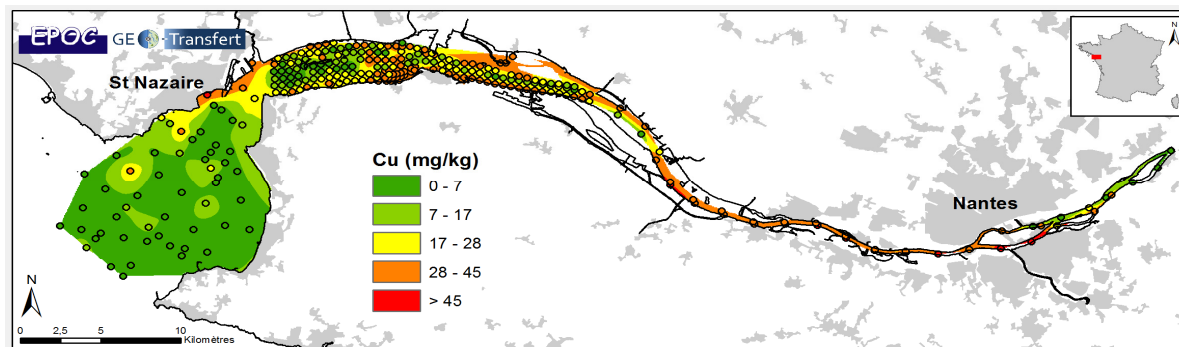


Figure 28. Distribution spatiale des concentrations en Cu dans les sédiments de l'estuaire de la Loire

Plusieurs hypothèses peuvent être émises. Les anomalies observées au niveau de Nantes peuvent être reliées aux rejets urbains (bassins urbains de l'Erdre et de la Chezine et rejets de STEPs). Dans le secteur de l'actuel terminal croisière, sur le bras de Pirmil, se trouvait un des quais du Port de Nantes Saint-Nazaire (quai Wilson). Parmi les activités susceptibles d'émettre des métaux dans l'estuaire, se trouvait l'entreprise Chaillous (appartenant à Arcelor Mittal) qui travaillait l'acier (oxycoupage, découpe plasma, grenailage, déroulage). Les bobines d'acier étaient stockées sur des wagons en bordure de quai de Loire (GIPLoire estuaire, comm. pers). Les voies ferrées dans ce secteur sont également très denses pour anciennement desservir les industries et les entrepôts. Le quai Wilson a cessé son activité d'exploitation portuaire en 2007. Des grues métalliques, des bateaux à quai avec des coques en métal étaient présents sur le site et ont pu avoir un impact sur les sédiments. Aujourd'hui, seul le terminal à croisière perdure. A noter également la présence d'une activité de production d'engrais, puis plus aval de l'emballage de sucre (antérieurement, raffinage de sucre) et un site de production de cartons. En rive gauche, à Trentemoult, se trouve un port de plaisance. Plus en amont, se trouve également un mouillage pour des bateaux. Dans ce secteur, était implantée une activité de tannerie (cessation activité fin 1982), qui aurait rejeté entre autres du chrome. Enfin, en ce qui concerne la Sèvre Nantaise, le GIPLoire Estuaire n'a pas connaissance des teneurs en métaux éventuellement mesurées. Cependant, le bassin versant de la Sèvre Nantaise, couvre des secteurs viticoles (Muscadet, etc.) et ce dernier pourrait contribuer à l'apport de métaux, dont Cu.

IV-2-4. PERSPECTIVES DE RECHERCHE

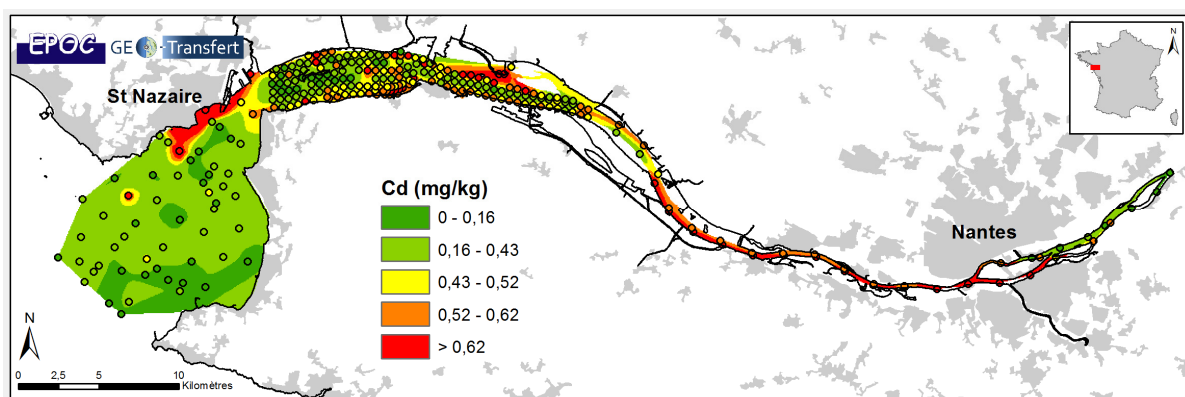
Pour déterminer l'origine anthropique et/ou naturelle des anomalies observées dans un système, il est nécessaire de connaître le **bruit de fond géochimique**. Ce bruit de fond est majoritairement composé des signaux géochimiques qui reflètent la lithologie, les processus d'altération des roches, l'érosion des sols et les apports atmosphériques généraux. Cependant, son estimation est difficile (Reimann et Garrett, 2005) car tous les environnements naturels étudiés montrent un certain degré d'anthropisation qui peut modifier les signaux géochimiques « naturels » et ainsi le bruit de fond apparent du système. Généralement, l'identification et l'évaluation d'anomalies géochimiques d'origine naturelle et/ou

anthropique se basent sur la comparaison des signaux observés avec des valeurs de référence géogéniques. Toutefois, le manque général de valeurs de référence fiables pour une zone donnée nécessite souvent le recours à des concentrations « typiques » déduites des concentrations moyennes dans la croûte continentale (e.g. Wedepohl, 1995) ou à des « moyennes mondiales » reportées dans la littérature (e.g. Martin et Whitfield, 1983 ; Chester, 1990). Bien que cette approche puisse fournir une évaluation grossière des concentrations naturelles, seule la connaissance du bruit de fond géochimique régional (et même local) permet l'identification fiable et la caractérisation quantitative d'une anomalie géochimique. Pour cela, l'une des techniques employées s'appuie sur les enregistrements historiques à partir de carottes sédimentaires. Nous proposons de réaliser prochainement (printemps 2014) une carotte sédimentaire dans l'estuaire de la Loire, en un site stratégique, afin de caractériser les valeurs de référence en métaux. La détermination de ces références nous permettra de calculer des facteurs d'enrichissement (relatifs aux valeurs de référence), d'identifier d'éventuelles anomalies et d'en déterminer les sources. De même, l'évaluation de l'importance de la pollution métallique des sédiments de surface de l'estuaire de la Loire nécessitera l'utilisation d'un « indice ». L'indice de géoaccumulation de Müller (1979) pourra être utilisé car il a l'avantage d'être associé à une échelle qualitative de pollution (Tableau 5).

Igeo	Intensité de pollution
>5	très sévèrement pollué
4-5	sévèrement à très sévèrement pollué
3-4	sévèrement pollué
2-3	modérément à sévèrement pollué
1-2	modérément pollué
0-1	non pollué à modérément pollué
<0	non pollué

Tableau 5 : Echelle d'intensité de pollution en fonction des intervalles de valeurs de l'indice de géoaccumulation (d'après Müller, 1979)

IV-2-4. CARTOGRAPHIES COMPLEMENTAIRES



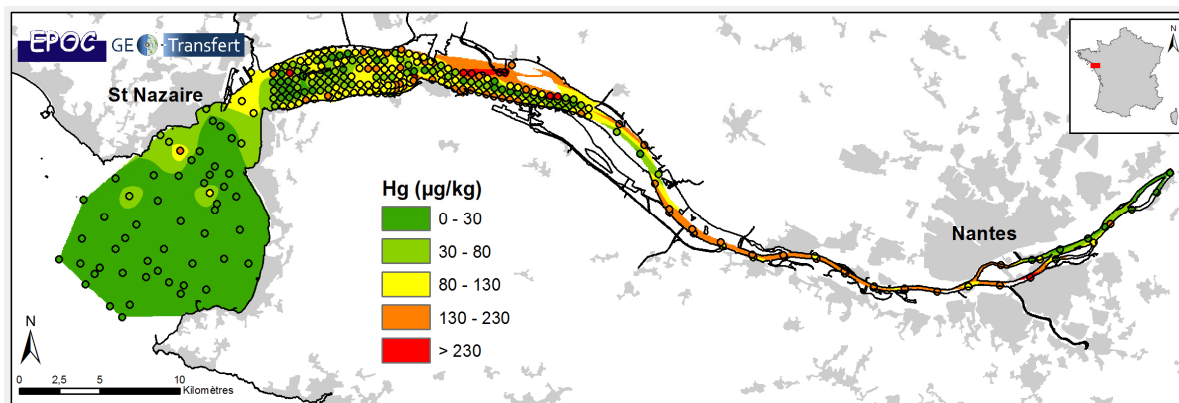
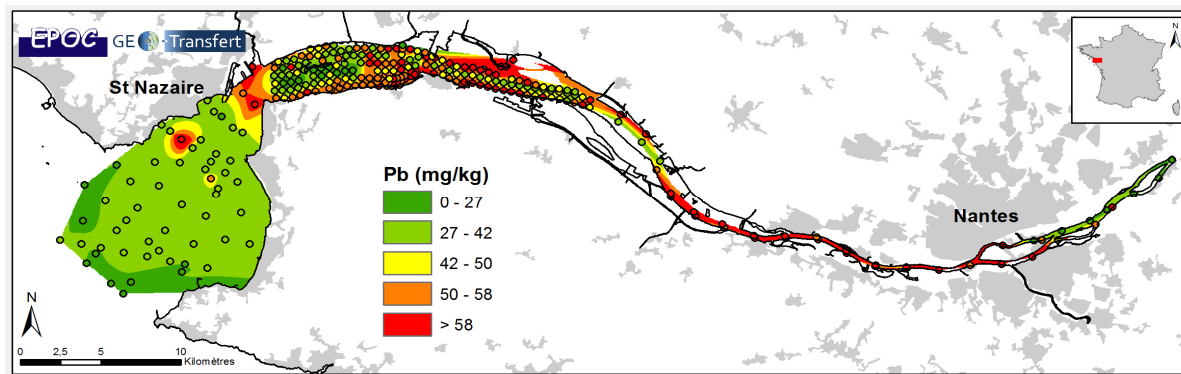


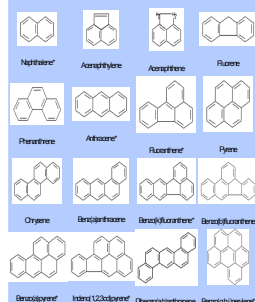
Figure 29. Distribution spatiale des concentrations en Cd, Pb et Hg dans les sédiments de l'estuaire de la Loire

IV-3. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAPS) DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Alain Jadas-Hécart¹, Barbara Keszte², Loic Blanchet², Edouard Metzger²

¹ LETG-LEESA Université d'Angers

² LPG-BIAF Université d'Angers



IV-3-1. INTRODUCTION	51
IV-3-2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	51
IV-3-2. a. <i>PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES HAPS</i>	51
<i>Structure chimique</i>	52
<i>Propriétés physiques et chimiques</i>	52
IV-3-2. b. <i>ORIGINES DES HAPS – IDENTIFICATION DES SOURCES</i>	53
<i>Sources pyrolytiques</i>	53
<i>Origine pétrogénique</i>	54
<i>Origine diagénétique</i>	54
<i>Identification des sources d'HAPS</i>	54
IV-3-2. c. <i>VOIE DE TRANSFERT DES HAPS DANS LES SÉDIMENTS</i>	55
<i>De la source aux sédiments</i>	55
<i>Transfert entre l'eau et les sédiments</i>	55
IV-3-2. d. <i>MÉTHODES D'ANALYSES DES HAPS DANS LES SÉDIMENTS</i>	56
<i>Prétraitements et extraction</i>	56
<i>Purification</i>	58
<i>Analyse</i>	59

<i>Contrôle qualité</i>	60
IV-3-3. MATERIELS ET METHODES	60
IV-3-3. a. <i>DEVELOPPEMENT DE LA METHODE-CRITERES DE CHOIX DE LA METHODE</i>	60
<i>Méthode d'extraction</i>	61
<i>Méthode de purification</i>	61
<i>Méthode d'analyse</i>	61
<i>Méthode de quantification</i>	61
IV-3-3. b. <i>APPLICATION DE LA METHODE</i>	62
<i>Réactifs et solutions de référence</i>	62
<i>Extraction</i>	62
<i>Purification</i>	62
<i>Analyse GC-MS</i>	63
IV-3-3. c. <i>VALIDATION DE LA METHODE</i>	64
<i>Linéarité</i>	64
<i>Limites de détection et de quantification</i>	64
<i>Répétabilité</i>	64
<i>Reproductibilité</i>	65
<i>Justesse</i>	65
IV-3-4. RESULTATS : CONTAMINATION EN HAPS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE	66
IV-3-4. a. <i>MISE EN ŒUVRE DE L'ANALYSE DES ECHANTILLONS</i>	66
IV-3-4. b. <i>PROFIL DES TENEURS EN HAPS TOTAUX</i>	67
IV-3-4. c. <i>IDENTIFICATION DES SOURCES</i>	69
<i>Cas des échantillons les plus concentrés, hors chantier Naval de Saint-Nazaire</i>	69
<i>Cas du chantier naval de Saint-Nazaire</i>	70
<i>Cas des échantillons déclassé pour le paramètre BaP+ DahA</i>	71
<i>Cas des autres échantillons (Bonne à très bonne qualité)</i>	72
ANNEXE – <i>CONCENTRATIONS EN HAPS DANS LES ECHANTILLONS ANALYSES (µG.KG-1 MS)</i>	73

IV-3-1. INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce rapport concernent l'étude de la répartition spatiale des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans les sédiments de l'estuaire de la Loire. Ils s'inscrivent dans le cadre du projet SEMHABEL (Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire) dont l'objectif à terme est de développer un indice biotique basé sur les foraminifères pour un suivi routinier de la santé de l'estuaire.

Le travail s'est déroulé en trois étapes. La première a consisté à faire une synthèse des connaissances sur les propriétés physico-chimiques de ces composés, les sources à l'origine de leur présence dans l'environnement, leur devenir dans cet environnement, et les méthodes d'analyse permettant d'établir leurs concentrations dans les sols et sédiments. Cette synthèse fait l'objet du chapitre IV-3-2.

La seconde étape a consisté à développer une méthode d'analyse adaptée à l'analyse des HAPs dans les sédiments et à la valider en même temps que l'opérateur. Ces travaux sont présentés au chapitre IV-3-3.

Enfin, les échantillons prélevés en différents points de l'estuaire ont été analysés et une tentative d'identification des sources les plus probables a été réalisée (IV-3-4).

IV-3-2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

IV-3-2. a. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES HAPs

Structure chimique

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de cycles aromatiques accolés à 6 ou parfois 5 carbones, sans hétéroatomes et éventuellement alkylés.

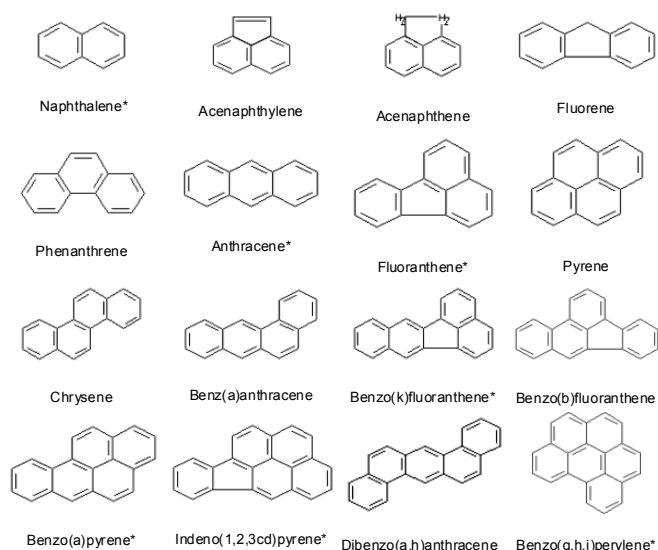


Figure 30. Hydrocarbures aromatiques polycycliques retenus comme prioritaires selon l'US-EPA (* : substances retenues dans la liste des substances prioritaires de l'arrêté du 8 juillet 2010)

Leur nombre théorique est presque infini puisqu'il n'y a pas de limite au nombre de noyaux accolés et que de plus le nombre d'isomères augmente considérablement avec le nombre de cycles aromatiques. Actuellement, seuls les HAPs à moins de 6 cycles ont été particulièrement étudiés (Fetzer 2000), et en particulier 16 d'entre eux, désignés comme prioritaires par l'agence de l'environnement des Etats-Unis d'Amérique (US-EPA). Parmi eux, 7 ont été retenus dans l'arrêté ministériel du 8 juillet 2010 (arrêté du 8 juillet, 2010) fixant, en application de la directive cadre sur l'eau, la liste des substances prioritaires et le calendrier de réduction des émissions à l'article R 512-9 du Code de l'Environnement (Fig. 30).

Propriétés physiques et chimiques

La présence d'électrons π délocalisés dans les cycles aromatiques, rend les HAPs particulièrement stables sur le plan chimique (Brown et al., 2003 ; Portella et al., 2005), les HAPs angulaires, comme le phénanthrène étant plus stables que les HAPs linéaires, comme le naphthalène ou l'anthracène (Bouchez et al., 1996 ; Kanaly et Harayama , 2000). La présence de cycles en C5 augmenterait encore cette stabilité vis-à-vis des attaques par les micro-organismes (Wammer et Peters, 2005). ailleurs relativement inertes et peuvent ainsi rester dans l'environnement pendant de longues périodes (WHO 1998 ; Ferrarese et al. 2008 ; Haritash and Kaushik 2009). Certains (anthracène, benzo(a)pyrène) sont toutefois à l'oxydation chimique, photochimique et biologique et sont donc moins rémanents (Baumard, 1998b).

Composé	Abréviation	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau ^(a) (mg.L ⁻¹) 25°C	log K _{ow} ^(a)	Constante de Henry K _H Pa.m ³ .mol ⁻¹
Naphtalène	NP	128,2	32	3,3	48,9 ^(e)
Acénaphthylène	ACY	152,2	3,93	4,07	11,55 ^(b)
Acénaphthène	ACE	154,2	3,42	3,98	18,5 (25°C) ^(b)
Fluorène	FL	166,2	1,9	6,58	9,81 (25°C) ^(b)
Anthracène	ANT	178,2	0,073	4,45	5,64 (25°C) ^(b)
Phénanthrène	PHE	178,2	1	4,45	4,29 (25°C) ^(b)
Fluoranthène	FLA	202,3	0,27	4,9	1,96 (25°C) ^(b)
Pyrène	PYR	202,3	0,16	4,88	1,71 (25°C) ^(b)
Benzo[a]anthracène	BaA	228,3	0,0057	5,61	1,22 (25°C) ^(b)
Chrysène	CHR	228,3	0,06	5,16	0,53 (25°C) ^(b)
Benzo[b]Fluoranthène	BbF	252,3	0,001	6,04	0,051 (20°C) ^(e)
Benzo[k]Fluoranthène	BkF	252,3	0,0008	6,06	0,044 (20°C) ^(e)
Benzo[a]Pyrène	BaP	252,3	0,0038	6,06	0,034 (20°C) ^(e)
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	IcdP	278,3	0,0008	6,58	0,029 (20°C) ^(e)
Dibenzo[a,h]anthracène	DahA	278,3	0,0005	6,84	
Benzo[ghi]pérylène	BghiP	278,3	0,0004 ^(d)	6,5	0,027 (20°C) ^(e)

- (a) ATSDR, 1995
 (b) Bamford et al., 1999
 (c) Ten Hulscher et al., 1992
 (d) WHO, 1998
 (e) Maag et al., 1998 ; Mackay et al., 1979 ; US EPA, 1996, cités par : I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. www.ineris.fr/substances/fr
 (f) Schwarzenbach et al., 2003

Tableau 6 – Principales caractéristiques physico-chimiques des HAPs de la liste EPA

Les propriétés physiques des HAPs varient avec leur masse moléculaire et leur structure (tableau 6). Les HAPs légers (moins de 4 cycles) sont partiellement solubles dans l'eau (solubilité supérieure à 1 mg/L), à l'exception de l'anthracène, dont la solubilité, à 25°C, n'est que de $7,3 \cdot 10^{-2}$ mg/litre. La solubilité diminue ensuite rapidement avec le nombre de cycles, pour atteindre un minimum de $3 \cdot 10^{-4}$ mg/litre pour le benzo(g,h,i)pérylène. La même tendance est observée pour leur volatilité, exprimée par la constante de Henry. Les HAPs légers, à l'exception du phénanthrène, sont volatils (constantes de Henry très supérieures à $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les composés de masses molaires intermédiaires comme le phénanthrène, le fluoranthène, le benzo(a)anthracène et le pyrène, ont une volatilité moyenne (constantes de Henry proches de $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Les autres, de masses molaires supérieures, ne sont pas volatils (constantes de Henry très inférieures à $1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Enfin, leurs coefficients de partage octanol/eau (Kow) sont relativement élevés, traduisant un caractère lipophile propice à l'adsorption sur les matières particulaires, et à une bioaccumulation dans les organismes.

IV-3-2. b. ORIGINES DES HAPs – IDENTIFICATION DES SOURCES

Les HAPs ont trois origines principales : pyrolytique (combustion de matières organiques), pétrogénique (produits pétroliers) et diagénétique (transformation de précurseurs naturels comme les terpènes, pigments et stéroïdes par les organismes vivants). Les origines pyrolytiques et pétrogéniques constituent les deux sources majeures d'émission de HAP dans l'environnement. Les premières sont responsables de la majorité des émissions de HAP dans l'atmosphère, les secondes étant responsables d'émissions plus localisées.

Sources pyrolytiques

Les sources pyrolytiques peuvent être naturelles (feux de forêts ou de prairies, volcans), mais l'activité anthropique est généralement considérée comme la source majeure d'introduction des HAPs dans l'environnement (Bodzek et al., 1993 ; Sims et Overcash M.R., 1983 ; Wild S .R et al., 1995 ; Ferrarese et al., 2008).

Les principales sources pyrolytiques émettrices de HAPs sont :

- La combustion de carburants, pouvant être responsable jusqu'à 35% de l'émission totale d'HAPs dans les aires urbaines très polluées (Dabestani et Ivanov, 1999),
- La combustion de bois, de tourbe, de charbon,
- La production et l'utilisation de goudron (distillation de la houille), de bitume (distillation de pétrole brut), de créosote (distillation du goudron) et de coke (combustion en haut-fourneau de la houille),
- L'incinération des déchets.

Ces sources sont principalement à l'origine des HAPs les plus lourds, ceux-ci nécessitant des énergies d'activation élevées pour être formés (Hites et Simonsick, 1987, cités par Baumard, 1997).

Origine pétrogénique

Les HAPs représentent entre 20 à 40 % en poids des pétroles bruts et quelques pourcents de la composition des produits raffinés type essence (< 0,5 % massique) ou kérosène (Cole, 1994). Les conditions de formation du pétrole (basse température (< 200 °C) et haute pression) ne permettent pas la formation des composés les plus lourds. Le naphthalène, le phénanthrène et leurs dérivés alkylés sont ainsi les principaux HAP présents dans les matériels pétrogéniques (Ho et al., 1974 ; Wakeham et al., 1980 ; Budzinski, 1993 ; Wang et al., 2004). Les composés penta- et hexa-aromatiques sont seulement présents à l'état de traces (Neff, 1979, cité par Lacoste).

Origine diagénétique

Certains HAPs peuvent être produits par les micro-organismes à partir de terpènes, stéroïdes, pigments ou quinones contenus dans les tissus biologiques (Laflamme et Hites, 1978 ; Wakeham et al., 1980, Ventakesan, 1988 ; Wang, et al., 2004). Le pérylène semble être principalement issu de processus diagénétiques et est utilisé comme marqueur d'apports continentaux naturels et/ou autochtones (Wakeham et al., 1980 ; Ventakesan, 1988 ; Colombo et al., 1989 ; Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Kawata et al., 1997 ; Baumard et al., 1998a et b).

Identification des sources d'HAPs

L'emploi de ratios entre concentrations en HAPs, ou sommes de concentrations est le plus souvent utilisé pour tenter d'identifier les sources d'HAPs, à l'origine de la contamination des sédiments (Guo et al., 2010 ; Fang et al., 2007, Vane et al., 2008, Magi et al., 2002 ; Liu et al., 2009 ; Wang et al., 2010c ; Wagener et al., 2010).

Le tableau 7 résume les différents ratios utilisés pour l'identification des sources à partir de la seule analyse des HAPs de la liste EPA (Tobiszewski et Namieśnik, 2012 ; Budzinski et al., 1997 ; Baumard et al., 1998b). Ces ratios, bien qu'utiles, doivent être utilisés avec précaution, leurs valeurs pouvant être modifiées par les différentes dégradations susceptibles de se produire dans l'environnement (Tobiszewski et Namieśnik, 2012).

Dans tous les cas, il est préférable d'utiliser simultanément les différents indices pour obtenir une bonne estimation des différentes sources de HAPs (Kanan, 2012).

En dehors de ces ratios, certains composés sont considérés comme représentatifs de certaines sources. Une abondance de chrysène et de fluoranthène témoignerait ainsi d'une origine pyrolytique (Colombo et al., 1989 ; Wang et al., 1999 ; Zeng et Vista, 1997).

Rapport	Valeur	Source	Référence
PHE/ANT	<10	Pyrolytique	Budzinski et al., 1997
	>15	Pétrogénique	
FL/PYR	<0,8	Pétrogénique	Baumard et al., 1998b
	0,8-1	Pyrolytique	
□HAPsLégers/□HAPsLourds	<1	Pyrolytique	Zhang et al., 2008
	>1	Pétrogénique	
□COMB/□HAPs	≈1	Combustion	Ravindra et al., 2008a
FL/(FL + PYR)	< 0,4	Pétrole	Yunker et al., 2002
	0,4-0,5	Combustion pétrole	
	>0,5	Combustion charbon	Ravindra et al., 2008b
	<0,5	Essence	
>0,5	Diesel		
ANT/(ANT+PHE)	<0,1	Pétrogénique	Pies et al., 2008
	>0,1	Pyrolytique	
FLA/(FLA+PYR)	<0,4	Pétrogénique	De La Torre-Roche et al., 2009
	0,4-0,5	Combustion fioul	
	>0,5	Combustion herbe, bois, charbon	
BaA/(BaA+CHR)	0,2-0,35	Combustion charbon	Akyüz et çabuk, 2010
	>0,35	Gaz d'échappement véhicules	
	<0,2	Pétrogénique	Yunker et al., 2002
	>0,35	Combustion	
IcdP/(IcdP+BghiP)	<0,2	Pétrogénique	Yunker et al., 2002
	0,2-0,5	Combustion pétrole	
	> 0,5	Combustion herbe, bois, charbon	
BbF/BkF	2,5-2,9	Aluminerie	Callen et al., 2011
BaP/BghiP	<0,6	Non liées au trafic routier	Katsyiannis et al., 2007
	>0,6	Trafic routier	

Tableau 7. Rapports utilisés pour l'identification des sources d'HAPs (voir tableau I pour les abréviations)

IV-3-2. c. VOIE DE TRANSFERT DES HAPs DANS LES SEDIMENTS

De la source aux sédiments

Les HAPs issus des sources pyrolytiques sont libérés dans l'atmosphère, à l'état gazeux, ou adsorbés sur des particules. A température ambiante, les composés non volatils (composés de cinq cycles ou plus) sont émis sous forme condensée ou adsorbée sur des particules solides. Les composés volatils restent au contraire dans la phase gazeuse, alors que les HAP avec une volatilité moyenne se distribuent entre la phase gazeuse et particulaire (Gachanja 2005).

Une fois dans l'atmosphère, les HAPs peuvent être en partie éliminés par photolyse, à l'exception des composés adsorbés, peu sensibles à cette dégradation et qui peuvent ainsi rester pendant plusieurs jours dans l'atmosphère sans dégradation notable (Kiss et al. 2001). Tous (adsorbés ou non) sont soumis aux vents dominants qui peuvent les transporter sur de longues distances avant leur dépôt sur le sol et dans l'eau. Ces composés se distribuent ainsi dans tous les compartiments (atmosphère, eaux de surface et sols) (Kiss et al. 1997 ; Mahanty et al. 2013).

Les HAPs issus des sources pétrogéniques sont libérés à proximité de la source. S'ajoutent alors aux sources pyrolytiques, les déchets déversés (Kennish 2002). La contribution des HAPs issus de la diagenèse de matériaux biologiques est souvent plus faible.

Transfert entre l'eau et les sédiments

L'adsorption et la volatilisation sont les principaux vecteurs de transfert des HAPs entre les deux compartiments.

La volatilisation ne concerne que les composés les plus légers, non adsorbés, et présents dans une faible hauteur d'eau. Elle reste donc un phénomène mineur sur le plan des transferts, sauf, éventuellement pour les HAPs les plus légers, dans des conditions environnementales favorables (faible hauteur d'eau, vitesse du vent élevée).

L'adsorption joue au contraire un rôle capital dans le transfert de tous les HAPs entre les différents compartiments (Wang et al. 2011). Du fait de leur caractère apolaire les HAPs s'adsorbent en effet sur la matière organique (MO) des sols et sédiments et sur la matière organique dissoute (DOM) des eaux (Eggleton and Thomas 2004). Ce phénomène est plutôt favorable à une accumulation des HAPs dans les sédiments qui peuvent ainsi contenir des concentrations 1000 fois supérieures, ou plus, à celui de la colonne d'eau (Notar et al. 2001). Dans le cas d'eaux riches en substances humiques dissoutes, elle peut cependant favoriser le maintien des contaminants en phase dissoute et ainsi promouvoir leur transport vers l'océan (Tremblay et al. 2005). Dans tous les cas, ce phénomène conduit à une diminution des processus de dégradation (photolyse, biodégradation), les composés adsorbés étant moins disponibles que ceux à l'état dissous. Des températures faibles (Wang et al. 2011), une salinité élevée (Tremblay et al. 2005) et une surface spécifique élevée des adsorbants (Namiesnik and Szefer 2010) sont des facteurs favorables à l'adsorption.

IV-3-2. d. *METHODES D'ANALYSES DES HAPs DANS LES SEDIMENTS*

Les méthodes d'analyse des HAPs dans les sédiments comprennent une étape de prétraitement de l'échantillon (séchage, tamisage, broyage), une étape d'extraction par solvant, une étape de purification, et pour finir une étape d'analyse par chromatographie liquide ou gazeuse.

Prétraitements et extraction

Du fait de la nature apolaire des HAPs, l'extraction doit être réalisée par un solvant de même nature. Pour qu'elle soit efficace, il faut a priori que le sol ou le sédiment soit sec, faute de quoi le solvant (apolaire) ne peut entrer en contact avec l'HAP à extraire, protégé par une barrière aqueuse (polaire). C'est la raison pour laquelle la plupart des auteurs sèche le sédiment, ou le sol, avant extraction.

Plusieurs techniques de séchage ont été proposées : à l'étuve (Kostopoulou et al., 2007 ; Banjoo et Nelson, 2005 ; Chen et Chen, 2011), à la température ambiante (Wenchuan et al, 2002 ; Anyakora et al. 2005 ; Rocha et al. 2011 ; Leng et al., 2012), par lyophilisation (Wolska, 2002 ; Martinez et al., 2004 ; Shen et al., 2007 ; Sojinu et al., 2010 ; Navarro-Ortega, 2012) ou séchage chimique (Woodhead, 1999 ; Jiao et al. 2012 ; Gaspare et al., 2009). Selon Berset et al. (1999) le séchage à une température supérieure à 40°C conduit à une perte significative des composés. Un séchage à l'air ambiant expose le sédiment à une contamination par l'air ambiant qui peut s'avérer critique dans le cas d'échantillons peu concentrés. La lyophilisation conduit à une perte du naphthalène. Quant au séchage chimique à l'aide de sulfate de sodium anhydre, il peut parfois conduire, suivant les échantillons, à de bons résultats, ou à des résultats situés entre ceux obtenus par séchage thermique (à l'étuve) et ceux obtenus par lyophilisation.

En résumé, et c'est la conclusion de Berset et al. (1999), chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients, à peser en fonction du résultat recherché et des considérations économiques.

Une alternative au séchage est l'extraction du sédiment humide en employant concomitamment au solvant apolaire requis, un solvant de polarité intermédiaire capable de « dissoudre l'eau ». L'eau incluse dans le sédiment ou sol se dissout dans ce solvant, laissant l'accès au solvant apolaire. Une partie des HAPs est par ailleurs dissoute dans ce solvant de polarité intermédiaire. C'est la méthode retenue par la norme ISO18287 (2006), pour l'analyse des HAPs dans le sol. L'acétone est utilisée comme solvant capable de dissoudre l'eau et les lipides dans lesquels les HAP sont fréquemment contenus, et l'éther de pétrole comme solvant apolaire. Du sel (NaCl) est par ailleurs ajouté pour faciliter le transfert des HAPs en phase organique.

En dehors du choix du solvant, la méthode utilisée pour l'extraction (conditions de température, de pression, temps d'extraction,...) est importante.

Plusieurs méthodes d'extraction ont été proposées : Extraction Soxhlet, extraction sous ultrasons, agitation mécanique, ASE (Accelerated solvent extraction), extraction microonde, extraction SPE (Solide phase extraction), etc. Une revue bibliographique des avantages et inconvénients de ces différentes méthodes a été réalisée par Lau et al. (2010). Nous ne reprendrons ici que les principales conclusions. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux publications citées par l'auteur de la synthèse.

- L'extraction Soxhlet a longtemps été considérée comme la technique de référence. Elle nécessite cependant l'utilisation de grands volumes de solvants (> 150 mL) et la procédure d'extraction est très longue (24 heures, voire plus). L'échantillon doit par ailleurs être séché avant extraction, avec les inconvénients que cela comporte et les composés volatils ne sont qu'en partie récupérés. .

- L'extraction sous ultrasons est plus économique en solvant (quelques mL) et plus rapide (15 minutes en moyenne). Le niveau d'efficacité de l'extraction dépend cependant de la matrice de l'échantillon et de la concentration de contaminants dans l'échantillon. Une optimisation est donc nécessaire pour chaque analyse. Certains auteurs ont par ailleurs reportés des cas de dégradation de certains HAPs lorsqu'ils sont soumis aux ultra-sons.

- L'ASE (accelerated solvent extraction) consiste à extraire l'échantillon à une température supérieure à sa température d'ébullition, sous une pression telle qu'il reste cependant à l'état liquide. La récupération des HAPs des sédiments a été signalée être deux fois supérieure à l'extraction Soxhlet. Une perte des composés les plus volatils a cependant parfois été constatée.

- L'extraction par microonde consiste à extraire l'échantillon à température élevée, ce qui accélère l'extraction des composés les plus lourds, au dépend cependant des plus légers, sujets à la volatilisation.

- L'agitation mécanique est la plus simple des méthodes, et présente l'avantage de ne pas nécessiter de matériels coûteux. Elle nécessite cependant des temps d'extraction élevés. D'après la norme ISO, ces temps avoisineraient, dans le cas d'une analyse de sol, 3 heures, lors d'extractions successives par l'acétone puis l'éther de pétrole (méthode A), et jusqu'à 6

heures, lors d'une extraction unique par un mélange éther de pétrole- acétone - eau dopée en NaCl (méthode B).

En dehors de la méthode mise en œuvre, d'autres facteurs peuvent influencer l'efficacité de l'extraction comme la composition et la taille des particules. Les échantillons avec une plus grande teneur en carbone organique sont plus difficilement extractibles du fait de l'affinité des HAPs pour ces substances. Des tailles réduites de particules facilitent l'accessibilité du solvant à travers la matrice, ce qui facilite l'extraction. Les HAP sont plus facilement extraits de fractions fines (comme les limons fins et argiles) que des fractions de taille plus larges. Un broyage est parfois préconisé par certains auteurs pour favoriser l'extraction. D'autres, au contraire, le déconseillent, par suite de la perte des composés volatils.

Purification

La purification des extraits obtenus à l'issue de l'extraction est nécessaire pour limiter un encrassement rapide de l'outil analytique employé et éviter la présence d'interférents susceptibles d'interférer sur le signal produit par le détecteur. Certains composés sont en effet susceptibles d'augmenter ou de diminuer le signal produit par le détecteur, créant ainsi un biais sur la réponse, et donc une erreur de quantification.

Pour ce qui concerne l'analyse des HAPs dans les sols ou sédiments, la méthode de purification la plus employée est une chromatographie sur colonne de silice activée ou partiellement désactivée par 10% d'eau, parfois associée à de l'alumine ou du florisol, et surmontée d'une couche de Na₂SO₄ destinée à capter l'eau résiduelle de l'extrait qui nuirait à l'adsorption des composés sur la silice (Guérin T. F., 1999 ; Shu et al., 2003 ; Wolska L. 2002 ; ISO18287, 2006 ; Kostopolou et al., 2007 ; Gaspare et al., 2009 ; Sojinu et al., 2010 ; Ben Ameer W et al., 2010 ; Jiao et al., 2012). D'autres adsorbants ont cependant été employés, en colonne ou en cartouche SPE (Solid Phase Extraction), comme la silice greffée C18 (Sarrazin et al., 2006) ou l'oasis HLB (Bossio et al., 2008),...

Dans le cas des sédiments, du cuivre activé est de plus ajouté aux extraits ou en tête de colonne pour éliminer les composés soufrés à l'origine d'interférences marquées lors de l'analyse chromatographique.

Après concentration par évaporation sous vide ou sous azote, l'extrait est déposé en tête de colonne et une élution est réalisée par des solvants de polarité moyenne à moyennement forte. La silice ayant des propriétés polaires, seuls les composés apolaires sont élués, dont les HAPs. Les composés les plus polaires, susceptibles d'être interférents, restent sur la colonne.

Une méthode alternative de purification des extraits, consiste à réaliser la purification en ajoutant à l'extrait des produits adsorbants, sous forme de poudre. Le principe est le même que pour la purification sur colonne : en choisissant un adsorbant polaire, tous les composés polaires seront éliminés de l'extrait, sans impacter la teneur en analytes. Une centrifugation de l'échantillon, suivie d'une évaporation suffit ensuite à préparer l'extrait pour l'analyse. Cette méthode de purification, beaucoup plus économique en temps et en réactifs, est très utilisée pour l'analyse des pesticides dans les végétaux, notamment dans le cadre de l'application de la méthode QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe, Anastassiades et al.,

2003). Elle est de plus en plus employée pour la purification d'extraits de matrices variées en vue de l'analyse de différentes familles de composés. Elle a été utilisée avec succès pour la purification d'extraits de sols en vue de l'analyse de pesticides variés (Asensio-Ramos et al., 2010 ; Mei et al., 2011) , de produits pharmaceutiques (Bragança et al., 2012), de solvants (García Pinto et al., 2011), ...

Dans le cas des HAPs, elle a principalement été employée pour la purification d'extraits de poissons et crustacés (Sheely et Perman, 2010 ; Smoker et al., 2010 ; Forsberg, 2011 ; Gratz, 2011 ; Angioni et al., 2012). Même si ces matrices sont assez éloignées des sols ou sédiments, la capacité de la méthode à éliminer les interférences liées aux lipides, également présents dans les sédiments, est ainsi démontrée. Peu de références existent quant à sa potentielle utilisation pour la purification d'extraits de sols ou de sédiments en vue de l'analyse des HAPs, mais elles sont encourageantes du point de vue de cette potentielle utilisation, avec des taux de récupération et des limites de quantification similaires aux méthodes existantes pour un coût réactifs et personnel réduit (Luigi C., 2011 ; Brondi et al., 2011 ; Khan A.I., 2013).

Analyse

Les techniques les plus fréquemment utilisées pour la séparation des HAPs dans les extraits obtenus sont la chromatographie en phase liquide avec détection par fluorescence (HPLC-FLD) et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en mode SIM (selected ion monitoring) (Pena-Abaurrea et al. 2012 ; Wenzl et al. 2006). La seconde est souvent privilégiée car elle offre une capacité de résolution supérieure, une plus grande sélectivité et sensibilité (Pena-Abaurrea et al. 2012 ; Poster et al. 2006). C'est la technique que nous avons retenue dans notre étude.

Son principe, simplifié, repose sur une vaporisation de l'échantillon dans une chambre chauffée (injecteur). Le mélange de composés sous forme gazeuse ainsi produit est déplacé par un gaz vecteur à travers une colonne capillaire, où les composés se séparent, en fonction de leur affinité pour la colonne, ou pour le gaz. Ces composés ainsi séparés entrent alors dans le spectromètre de masse (MS) où ils sont dans un premier temps ionisés, puis séparés en fonction du rapport masse moléculaire/ charge (rapport m/z). La détection des ions est assurée par un multiplicateur d'électron qui convertit le courant ionique en signal électrique. Cette détection peut se faire soit en mode balayage (Scan) qui permet de détecter l'ensemble des ions formés par toutes les molécules injectées, soit en mode sélectif (SIM) où seuls les ions spécifiés sont détectés, ce qui permet de gagner en sensibilité (réponse).

La quantification est basée sur le principe de l'étalonnage interne. Des quantités connues de composés deutérés de structures proches de celle des analytes sont injectées dans l'échantillon initial. Ces composés se comportant comme les analytes, ils subissent les mêmes pertes au cours des différentes étapes de préparation de l'extrait destiné à être injecté. Dès lors, toute perte d'un HAP est compensée par une perte équivalente en son étalon interne, ce qui permet une quantification exacte de l'HAP. Les pertes liées aux procédures d'extraction et de quantification sont par ailleurs quantifiables, à partir du calcul du rendement d'extraction des étalons internes deutérés, défini comme le rapport, exprimé en %, entre la masse initiale introduite et celle calculée à partir de la réponse obtenue. Ce calcul est réalisable grâce à l'ajout juste avant injection, d'Étalons Internes de Contrôle de Récupération (EICR). Une série d'analyses est considérée comme acceptable si le rendement d'extraction des étalons internes, également appelé taux de récupération, est compris entre 60 et 110%.

Contrôle qualité

La validation de la méthode et de l'opérateur est assurée par l'analyse de matériaux de référence certifiés (CRM) (Wenzl et al. 2006). Ces matériaux sont des matériaux stables et homogènes, avec des teneurs en HAPs certifiées. Ils sont vendus accompagnés d'une documentation qui précise l'incertitude sur les valeurs .

Des blancs de manipulation doivent être réalisés au cours des différentes séries analyses. Ils consistent à appliquer le protocole, sans échantillon. Ils permettent de vérifier la qualité des différents matériaux utilisés (solvants, adsorbants, ...). La valeur de ces blancs doit être au moins dix fois inférieure aux concentrations mesurées pour que celles-ci soient considérées comme acceptables.

IV-3-3. MATERIELS ET METHODES

Il n'existe pas de méthode de référence pour l'analyse des HAPs dans les sédiments. L'étude a donc a nécessité de faire des choix quant à la technique à employer et de les valider. Les paragraphes qui suivent détaillent les choix réalisés, ainsi que la méthode mise en œuvre. Cette étape du travail a été réalisée dans un premier temps sur échantillons témoins dopés, puis a été validée sur un l'analyse d'un échantillon certifié CRM104 Lot 015273.

IV-3-3. a. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE-CRITERES DE CHOIX DE LA METHODE

Méthode d'extraction

La méthode d'extraction retenue est celle proposée par la méthode B de la norme ISO18287 (2006), pour l'analyse des HAPs dans les sols. Ayant fait l'objet d'une étude inter-laboratoires, elle présente en effet des garanties sérieuses quant à sa reproductibilité. Par ailleurs, même si les temps d'extractions sont importants (plus de 6 heures), cela ne prend en réalité que peu de temps en personnel, dès lors que les extractions sont réalisées la nuit. Un autre avantage est que l'extraction est réalisée sur échantillons humides, ce qui évite le séchage de l'échantillon, et donc limite le risque de perte des composés les plus volatils.

Concrètement, l'extraction proposée par la norme repose sur une extraction, sous agitation mécanique pendant au moins 6 heures, de 10 à 25 g de sol dopés en composés deutérés, par un mélange composé de 50 ml d'eau ultra-pure, 40 g de chlorure de sodium, 100 ml d'acétone et 50 ml d'éther de pétrole. Un aliquot de l'extrait est ensuite prélevé pour faire l'objet de la purification.

Dans le cadre de notre étude, la masse de sédiment extrait, ainsi que les volumes des différents solvants ont été divisés d'un facteur 5 de sorte que l'extraction puisse être réalisée dans des tubes en PP de 50 mL et non dans des erlenmeyers de 500 mL, comme le propose la norme. Outre une diminution de la consommation en solvant, l'emploi de ces tubes limite l'interface eau-air, et par conséquent les risques de volatilisation, et facilitent la séparation de l'extrait organique de la phase aqueuse via une centrifugation, plus efficace que la décantation proposée par la norme.

Méthode de purification

La méthode de purification par chromatographie sur colonne n'a pas été retenue compte-tenu des coûts induits en réactifs et en temps personnel. Il lui a été préféré une purification de l'extrait par une méthode similaire à celle employée par la méthode QuEChERS basée sur l'ajout dans l'extrait d'adsorbants adaptés à l'élimination des interférents. Le mélange d'adsorbants retenu a été un mélange de 400 mg de PSA, 400 mg de C18EC et 1200 mg de MgSO₄ anhydre, disponible commercialement dans un tube à centrifuger en polypropylène de 15 mL distribué par Agilent (Dispersive SPE, AOAC 5982-5158), et efficace du point de vue de l'élimination des interférents d'après la note technique du fournisseur (Pule et al., 2010).

Méthode d'analyse

Comme précisé dans la synthèse bibliographique, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en mode SIM (selected ion monitoring) offre une capacité de résolution supérieure, une plus grande sélectivité et sensibilité que l'HPLC-Fluorimétrie. C'est donc la technique qui a été retenue dans le cadre de cette étude.

Méthode de quantification

La méthode de quantification retenue est celle de l'étalonnage interne préconisée par la norme 18287 pour l'analyse des HAPs dans les sols. Les étalons internes retenus pour la quantification sont ceux de la norme (Tableau 8).

PAH reference substances	CAS No.	Deuterated PAH internal standard substances
Naphthalene	91-20-3	Naphthalene-d ₈
Acenaphthene	83-32-9	Acenaphthene-d ₁₀
Acenaphthylene	208-96-8	
Fluorene	86-73-7	
Anthracene	120-12-7	
Phenanthrene	85-01-8	Phenanthrene-d ₈
Fluoranthene	206-44-0	
Pyrene	129-00-0	
Benz[a]anthracene	56-55-3	Benz[a]anthracene-d ₁₂
Chrysene	218-01-9	
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	Benzo[e]pyrene-d ₁₂
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	
Benzo[a]pyrene	50-32-8	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	Perylene-d ₁₂
Dibenzo[ah]anthracene	53-70-3	
Benzo[ghi]perylene	191-24-2	

Tableau 8. Etalons internes utilisés pour la quantification des HAPs (Norme ISO 18287)

Deux étalons de contrôle de récupération ont par ailleurs été ajoutés juste avant injection : le dibenzo(a,h)anthracene-d₁₄ (Sojinu et al., 2010) et le 2-fluorobiphenyl (method EPA 8100) de manière à pouvoir calculer le rendement de récupération des étalons internes.

IV-3-3. b. APPLICATION DE LA METHODE

Réactifs et solutions de référence

La solution de référence à 10 ng/μL dans le cyclohexane, des 16 PAHs : naphthalène (NA), acénaphtylène (ACY), acénaphène (ACE), fluorine (FL), phénanthrène (PH), anthracène (AN), fluoranthène (FLU), pyrène (PY), benzo[a]anthracène (BaA), chrysène (CH), benzo[b]fluoranthène (BbF), benzo[k]fluoranthène (BkF), benzo[a]pyrène (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyrène (IP), dibenzo[a,h]anthracène (DA), et benzo[g,h,i]perylène (BP) a été obtenue auprès de Fluka (Fluka 36991-2mL).

- Le benzo(e)pyrene, le benzo(a)anthracene-d12, le dibenz[a,h]anthracene-d14, et le 2-fluorobiphenyl ont été obtenus chez Cluzeau.
- Le naphthalene-d8, l'acenaphthene-d10, le phenanthrene-d10, le chrysene-d12 et le perylene-d12 ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich.
- Les tubes Quechers utilisés pour la purification (QuEChERS Dispersive SPE 15 mL, fatty samples, AOAC : 5982-5158, contenant 400 mg PSA, 400 mg C18EC et 1200 mg de MgSO₄ anhydre) et les tubes en polypropylène utilisés pour l'extraction ont été obtenus auprès d'Agilent.
- Les autres réactifs ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich.
- Le cuivre (10-40 mesh, ≥99.90%) a été activé pendant 15 minutes par un mélange HCl(30%)/ eau ultra pure (50/50), puis rincé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. L'eau a ensuite été éliminée par 3 rinçages à l'acétone suivis de 3 rinçages avec du cyclohexane.
- Le chlorure de sodium a été chauffé à 450°C pendant 20 heures, puis stocké après refroidissement en flacon pyrex fermé étiqueté.
- L'échantillon certifié CRM104 Lot 015273 a été obtenu auprès de Sigma-Aldrich.

Extraction

Après décongélation, et élimination des matières grossières, l'échantillon témoin a été homogénéisé dans une barquette en aluminium préalablement lavée à l'acétone. 5 g ont été pesés dans un tube à centrifuger en polypropylène de 50 mL et ont été surchargés à 20 ng/g à l'aide d'une solution des 16 HAPs préparée dans l'acétone. Après homogénéisation, ont été successivement ajoutés 100 μL d'une solution d'étalons internes deutérés en mélange à 2 μg/mL dans l'acétone, 10 mL d'eau ultra-pure, 8 g NaCl, 20 mL d'acétone et 10 mL d'éther de pétrole. Les tubes ont ensuite été fermés et placés 6 heures sous agitation et à l'obscurité pour éviter tout risque de photolyse.

Purification

A l'issue de l'extraction, les tubes ont été centrifugés à 3000g pendant 3 min et l'extrait organique a été quantitativement transféré dans un tube SampliQ QuEChERS Dispersive SPE (AOAC : 5982-5158) de 15 mL contenant 400 mg de PSA, 400 mg de C18EC et 1200 mg de MgSO₄ anhydre. Le tube a été immédiatement agité énergiquement à la main pendant une minute, pour éviter que le MgSO₄ ne prenne en masse sous l'action de l'eau puis centrifugé à 3000g pendant 4 minutes.

La phase organique a été transférée dans un tube d'évaporation de diamètre 16 mm, d'une contenance voisine de 10 mL. 150 μL d'isooctane ont été ajoutés et l'échantillon a alors évaporé sous azote à 40 °C jusqu'à l'obtention d'un volume voisin de 1 mL.

Le résidu obtenu a été transféré en vial gradué à l'aide d'une pipette pasteur. 100 µL de la solution d'étalons de récupération à 2 µg/mL dans le cyclohexane ont été ajoutés et le volume a été complété à 2 mL par du cyclohexane issu du rinçage du tube ayant servi à l'évaporation.

Un blanc (application de la méthode sans l'échantillon) a été réalisé à chaque série d'analyses pour s'assurer d'une non contamination des réactifs et matériel utilisé.

Analyse GC-MS

L'analyse des extraits a été réalisée à l'aide d'un chromatographe Varian CP-3800 couplé à un spectromètre de masse Varian 1200L triple quadrupole. Les analytes ont été séparés sur une colonne CP SIL 8CB-MS (Agilent) 30 m x 0,25 mm I.D.x 0,25µm suivant les conditions chromatographiques et de détection en masse précisées ci-dessous.

Conditions de détection en masse

- Mode d'ionisation : Positive
- Température manifold : 40°C
- Température ligne de transfert : 280 °C
- Température de la source : 300 °C
- Electron energy : 70 eV
- Courant d'émission de filament : 150 µA

Conditions de séparations chromatographiques

- Gradient de température utilisé

Température	Gradient (°C/min)	Gradient (°C/min)	Total (min)
60	-	2	2
120	30	0	4
300	5	15	55

- Gaz vecteur : Helium N55 - 1 mL,min⁻¹
- Température de l'injecteur : 260°C
- Injection en split / splitless mode

Programme split :

Temps (min)	Etat	Ratio
Initial	Off	Off
1,8	On	30

- Volume injecté : 2µl

- Liner : Liner split single taper 3,4mm 5pk V-B (Agilent)

IV-3-3. c. VALIDATION DE LA METHODE

Linéarité

Une courbe étalon à 7 points équi-répartis dans l'intervalle 0,01 – 0,25 µg/mL a été réalisée pour vérifier la linéarité. Une bonne linéarité a été obtenue avec des coefficients de corrélation allant de 0,991 à 0,999 (Tableau IV).

Limites de détection et de quantification

Les limites de détection et de quantification ont été déterminées pour des rapports signal/bruit respectivement égaux à 3 et 10. Les limites de quantifications varient entre 0,4 µg.kg⁻¹ pour les composés les plus légers à 4 µg.kg⁻¹ pour les plus lourds (Tableau 9).

Composé	Temps de rétention (min)	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
Naphtalène	6,9	0,999	0,1	0,4
Acénaphthylène	11,43	0,999	0,1	0,4
Acénaphthène	12,08	0,999	0,1	0,4
Fluorène	14,1	0,999	0,6	2
Phénanthrène	18,2	0,998	0,1	0,4
Anthracène	18,4	0,998	0,1	0,4
Fluoranthène	23,6	0,999	0,1	0,4
Pyrène	24,6	0,999	0,1	0,4
Benzo[a]anthracène	30,3	0,997	0,6	2
Chrysène	30,4	0,995	0,6	2
Benzo[b]Fluoranthène	35	0,996	1,2	4
Benzo[k] Fluoranthène	35,1	0,998	1,2	4
Benzo[a]Pyrène	36,2	0,995	1,2	4
Indéno [1,2,3-cd] pyrène	40,3	0,997	1,2	4
Dibenzo[a,h] anthracène	40,5	0,991	1,2	4
Benzo[ghi] pérylène	41,3	0,997	1,2	4

Tableau 9. Temps de rétention, coefficient de détermination des courbes étalons, limites de détection et de quantification des HAPs analysés dans le cadre de l'étude.

Répétabilité

La répétabilité, exprimée en terme d'écart-type relatif (RSD : relative standard deviation), a été étudiée via l'analyse de 3 échantillons témoins indépendants dopés à 20 ng/g et analysés le même jour. Les résultats obtenus, reportés au tableau 10 témoignent de bons taux de récupération (rapport entre concentration obtenue et concentration attendue, exprimé en pourcentage) et d'une bonne répétabilité (RSD < 20%).

Composé	TR	RSD	Composé	TR	RSD
Acénaphène	102%	4,6%	Chrysène	97%	0,9%
Acénaphthylène	79%	3,3%	Dibenzo[a,h] anthracène	98%	15,6%
Anthracène	106%	2,7%	Fluoranthène	96%	7,2%
Benzo[a]anthracène	85%	2,9%	Fluorène	106%	2,4%
Benzo[a] pyrène	110%	4,1%	Indéno [1,2,3-cd] pyrène	108%	12,2%
Benzo[b] fluoranthène	97%	5,8%	Naphtalène	82%	6,6%
Benzo[ghi] pèrylène	101%	5,4%	Phénanthrène	88%	5,5%
Benzo[k]fluoranthène	100%	3,2%	Pyrène	73%	7,7%

Tableau 10. Taux de récupération (n=3) sur échantillons témoins indépendants dopés à 20 ng/g et analysés le jour même.

Reproductibilité

La reproductibilité, également exprimée en termes d'écart-type relatif, a été obtenue à partir de l'analyse de 6 échantillons témoins dopés à 20 ng/g, réalisés de manière indépendante, et analysés à des jours différents. La valeur de l'écart-type relatif se situe entre 6 et 15% (Tableau 11).

Composé	TR	RSD	Composé	TR	RSD
Acénaphène	100%	9,9%	Chrysène	88%	12,7%
Acénaphthylène	71%	13,4%	Dibenzo [a, h] anthracène	108%	14,8%
Anthracène	97%	11,2%	Fluoranthène	85%	15,3%
Benzo[a]anthracène	77%	11,8%	Fluorène	102%	6,0%
Benzo[a] pyrène	111%	7,2%	Indéno [1,2,3-cd] pyrène	109%	9,7%
Benzo[b] fluoranthène	108%	11,0%	Naphtalène	83%	8,1%
Benzo [ghi] pèrylène	101%	8,1%	Phénanthrène	89%	10,8%
Benzo[k] fluoranthène	106%	6,8%	Pyrène	80%	12,9%

Tableau 11. Taux de récupération (n=6) sur échantillons témoins indépendants dopés à 20 ng/g et analysés sur plusieurs jours.

Justesse

La justesse de la méthode a été évaluée par l'analyse d'un échantillon certifié CRM104 Lot 015273.
(http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/fluka/pdf/rtc/CRM104_015273.pdf)

Les résultats, présentés au tableau VII, montre que la justesse est acceptable, les résultats se retrouvant dans l'intervalle de prédiction du sédiment certifié pour l'ensemble des composés, à l'exception du naphtalène dont l'analyse est connue comme problématique du fait de sa volatilité et de celle de son homologue deutéré (Crespo, 2009).

Composé	Valeur de référence (µg.kg ⁻¹)	Ecart-Type	Intervalle de prédiction	Valeurs obtenues	
				Moyenne	RSD
Acénaphène	528	181	145 - 911	357	4,3%
Acénaphylène	511	141	213 - 810	723	7,2%
Anthracène	282	65,4	145 - 419	347	1,6%
Benzo[a]anthracène	412	62,5	281 - 543	336	4,2%
Benzo[a] pyrène	180	42,5	90,7 - 269	216	4,1%
Benzo[b] fluoranthène	58,6	8,44	40,6 - 76,7	49	6,2%
Benzo[ghi]pérylène	305	43,4	213 - 397	339	1,9%
Benzo[k] fluoranthène	323	48,6	221 - 425	313	7,3%
Chrysène	201	31,2	135 - 266	202	5,5%
Dibenzo[a,h]anthracène	164	32,2	95,7 - 232	220	3,4%
Fluoranthène	456	95,2	256 - 656	583	7,7%
Fluorène	392	67,2	251 - 533	445	3,0%
Indéno[1,2,3-cd] pyrène	270	42,0	181 - 359	290	2,2%
Naphtalène	414	88,5	227 - 602	682	11,0%
Phénanthrène	474	72,1	323 - 625	455	8,8%
Pyrène	302	38,0	222 - 382	282	5,0%

Tableau 12. Résultats de la validation de la méthode sur échantillon certifié CRM104 Lot 0152273

IV-3-4. RESULTATS : CONTAMINATION EN HAPs DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

IV-3-4. a. MISE EN ŒUVRE DE L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

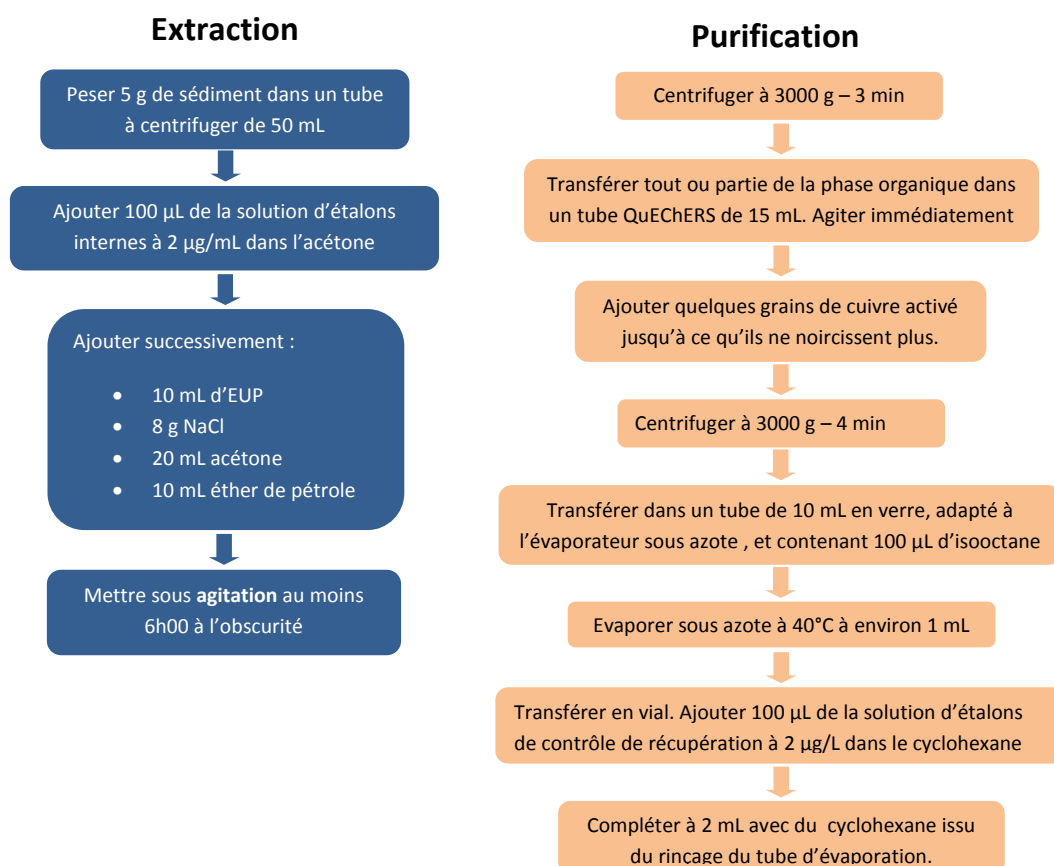


Figure 31. Synoptique de la méthode de préparation de l'échantillon avant analyse par GC-MS.

Les échantillons, stockés au congélateur, ont été décongelés à l'obscurité et à température ambiante juste avant l'analyse. Ils ont été placés dans des barquettes aluminium préalablement rincées à l'acétone. Les matières grossières, en particulier les fragments végétaux, ont été éliminées à la main et le reste a ensuite été homogénéisé à l'aide d'une spatule métallique. 10 g ont été pesés et placés à l'étuve pour l'analyse des matières sèches. 5 g ont été pesés dans un tube à centrifuger en polypropylène et ont fait l'objet de l'analyse, résumée à la figure 31.

Un blanc méthode (application de la méthode sans l'échantillon) et trois taux de récupération sur témoin dopés et une courbe étalon à 7 points ont été réalisés à chaque série d'analyse. Des points de gamme ont été injectés tous les 10 échantillons injectés afin de contrôler une éventuelle dérive de l'appareillage.

Les blancs se sont avérés non contaminés par aucun des analytes. Les taux de récupération des étalons internes se sont avérés très acceptables, compris entre 67 et 112%, à l'exception du naphthalène D8, pour lequel des pertes ont été constatées (taux de récupération $53,6\% \pm 15\%$). Les résultats reportés en Naphthalène ne peuvent dans ces conditions être considérés comme précis, malgré l'étalonnage interne. Ils sont cependant donnés dans les résultats, à titre d'information sur les quantités approximativement présentes dans les échantillons. L'ensemble des résultats obtenus sont reportés en annexe.

IV-3-4. b. PROFIL DES TENEURS EN HAPs TOTAUX

Le profil global des concentrations obtenues sur les points échantillonnés est donné à la figure 32, où les barres figurées sont proportionnelles aux concentrations.

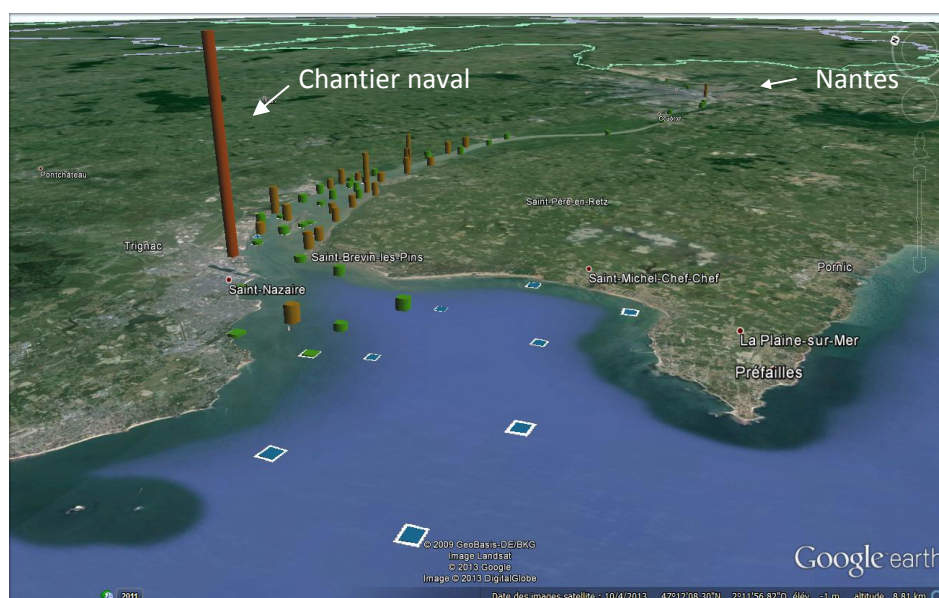


Figure 32. Vue générale de la contamination de l'estuaire de la Loire en HAPs totaux

Les codes couleurs adoptés correspondent aux critères de qualité définis par le SEQ-Eau : Bleu : très bonne qualité (BaP+ DahA $<0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et somme des 14 autres HAPs de la liste EPA $<5 \mu\text{g.kg}^{-1}$), Vert : bonne qualité (BaP+ DahA $<5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et somme des 14 autres HAPs de la liste EPA $<50 \mu\text{g.kg}^{-1}$), Jaune(orangé sur la figure) : qualité moyenne (BaP+ DahA $<750 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et somme des 14 autres HAPs de la liste EPA $<7500 \mu\text{g.kg}^{-1}$),

Orange (rouge orangé sur la figure) : mauvaise qualité. ($\text{BaP} + \text{DahA} > 750 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ou somme des 14 autres HAPs de la liste EPA $> 7500 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Il apparaît clairement, qu'à l'exception de l'aval de Nantes, l'essentiel de la contamination se produit au niveau de l'estuaire, avec une contamination forte à hauteur du chantier naval de Saint-Nazaire (STX France Cruise).

Un zoom de la zone impactée, en dehors du chantier naval, est donné à la figure 33. Sur cette figure, sont indiquées les zones à dominante sableuse (points entourés de blanc), peu propices à une adsorption des HAPs ainsi que des plans rapprochés des sites immédiatement en amont des pics de concentration les plus élevés. Les points déclassés par suite d'une valeur excessive de la somme des 14 HAPs autres que le BaP et le DahA, sont précisés par une flèche rouge. Les points en orange, non fléchés, sont ceux pour lesquels la somme BaP+DahA constitue le paramètre déclassant.

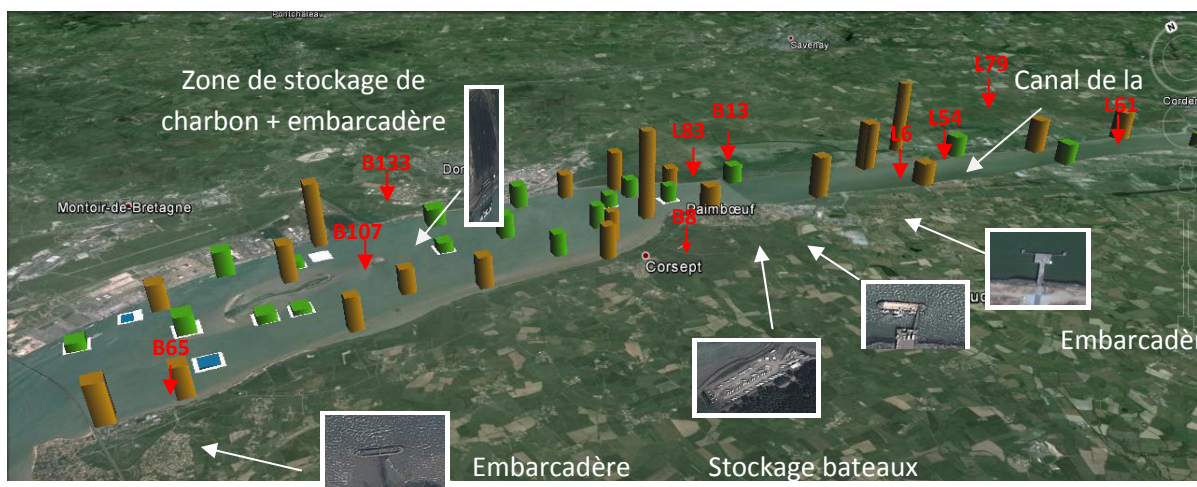


Figure 33. Concentrations en HAPs dans les sédiments de l'aval de Cordemais –à l'amont de Saint Nazaire

Comme on peut le constater, les concentrations les plus élevées sont observées près des rives, zones où le dépôt de sédiments, vases principalement, est le plus propice. Les sédiments au centre de l'estuaire, de nature plus sableuse, sont d'une manière générale moins contaminés en HAPs. Les zones les plus impactées, à l'exception du canal de la taillée (L79) et de son aval (L54, L83), ont en point commun un embarcadère ou un port situé immédiatement à l'amont. C'est également le cas de la zone impactée située à hauteur de Nantes, située immédiatement à l'aval du port de Trememoult (Fig. 34)



Figure 34. Port de Trememoult

Une responsabilité des gaz d'échappement des bateaux apparaît donc fort probable dans la contamination observée de la plupart de ces zones. D'autres sources de contaminations ne sont cependant pas à exclure, ce qui nous a amené à tenter d'identifier les différentes sources par une étude plus approfondie de la distribution des HAPs. Cette étude est présentée dans le paragraphe qui suit.

IV-3-4. c. IDENTIFICATION DES SOURCES

Cas des échantillons les plus concentrés, hors chantier Naval de Saint-Nazaire

La figure 35 représente les concentrations individuelles en HAPs des échantillons présentant les concentrations les plus élevées en HAPs totaux (fléchés en rouge sur la figure 33 + aval port de Trentemoult (échantillon N14)), autres que le chantier naval de Saint-Nazaire. Les composés y sont classés de la gauche vers la droite dans l'ordre croissant des masses molaires.

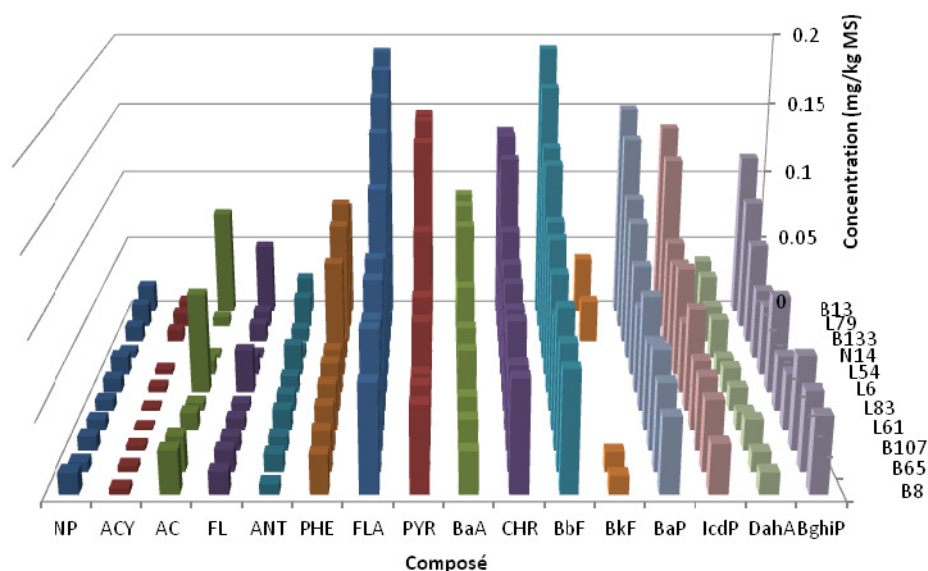


Figure 35. Concentrations en HAPs des échantillons les plus concentrés

On y note une prédominance des HAPs lourds (4 à 7 cycles) au dépend des HAPs légers (NP à PHE), ce qui témoigne d'une source pyrolytique, plutôt que pétrolière (Σ HAPs légers \ll Σ HAPs Lourds, Zhang et al., 2008). Pour ces échantillons, les composés majoritaires sont les mêmes, à savoir : le fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)pyrène, le chrysène, l'indéno[1,2,3 cd] pyrène, le benzo(ghi)pérylène et le benzo(a) anthracène. Leurs concentrations étant largement au dessus de la limite de quantification, leurs teneurs peuvent être utilisées pour calculer les ratios caractéristiques des sources. Les résultats de ces calculs sont présentés au tableau 13.

Tous les ratios traduisent une origine pyrolytique des HAPs, avec deux origines principales : la combustion du charbon et les gaz d'échappement. Il est tentant d'attribuer la pollution par combustion de charbon à la centrale électrique de Cordemais située à l'amont de la plupart de ces points de prélèvement, à l'exception du point N14 situé à hauteur de Nantes. Il convient toutefois de noter que les deux rapports conduisant à attribuer une origine liée à la combustion de charbon sont très proches de la valeur limite (0,5) qui permet de distinguer une

combustion liés au charbon (ratio >0,5) de celle liée à une combustion de pétrole (ratio < 5). Les deux ratios arrivent ainsi parfois à des conclusions contradictoires, comme dans le cas des échantillons B107, L6 et B65. Il est dans ces conditions difficile d'affirmer une pollution liée à la combustion du charbon.

Echantillon	FLA/(FLA+PYR)	BaA/(BaA+CHR)		IcdP/(IcdP+BghiP)		BaP/BghiP		
B13	0,57	C. Charb. ⁽¹⁾	0,40	C. GE ⁽²⁾	0,54	C. Charb.	1,31	GE ⁽³⁾
L79	0,55	C. Charb.	0,39	C. GE	0,57	C. Charb.	1,50	GE
B133	0,60	C. Charb.	0,33	C. Charb	0,51	C. Charb.	1,47	GE
N14	0,51	C. Charb.	0,40	C. GE	0,58	C. Charb.	2,00	GE
L54	0,56	C. Charb.	0,38	C. GE	0,60	C. Charb.	1,58	GE
L6	0,58	C. Charb.	0,30	C. Charb	0,42	C. Pet.	0,88	GE
L83	0,57	C. Charb.	0,40	C. GE	0,65	C. Charb.	2,08	GE
L61	0,58	C. Charb.	0,40	C. GE	0,55	C. Charb.	1,53	GE
B107	0,63	C. Charb.	0,30	C. Charb	0,44	C. Pet. ⁽⁴⁾	1,06	GE
B65	0,62	C. Charb.	0,33	C. Charb	0,47	C. Pet.	1,10	GE

⁽¹⁾C. Charb. : Combustion charbon

⁽²⁾C. GE : Combustion, gaz d'échappement

⁽³⁾GE : Gaz d'échappement

⁽⁴⁾C. Pet : combustion pétrole

Tableau 13. Ratios caractéristiques des sources des HAPs majoritaires

La pollution liée aux gaz d'échappement ne fait en revanche aucun doute, avec un rapport BaP/BghiP très largement supérieur à 0,6. Cette pollution par les gaz d'échappement n'est pas surprenante étant donné le trafic fluvial intense dans la zone et la présence presque systématique d'un embarcadère, ou d'un port, en amont immédiat des zones les plus contaminées.

Cas du chantier naval de Saint-Nazaire

Les concentrations des différents HAPs retrouvés dans les sédiments prélevés à hauteur de cette zone industrielle sont présentées à la figure 36.

Le benzo(b)fluoranthène, très présent dans les échantillons de sédiments prélevés en Loire, n'est plus un composé majoritaire. Le phénanthrène au contraire est proportionnellement plus présent.

Comme pour les autres échantillons les plus concentrés en HAPs, les calculs des ratios caractéristiques aboutissent à une double origine de la pollution : la combustion du charbon et les gaz d'échappement. Les ratios concluant à une origine liée à la combustion du charbon

sont encore proches de 0,5, conduisant aux mêmes réserves que celles émises précédemment. La pollution par gaz d'échappement a par contre à nouveau totalement avérée. Une présence significative des HAPs légers, notamment du phénanthrène, suggère cependant également une probable contamination par des produits pétroliers.

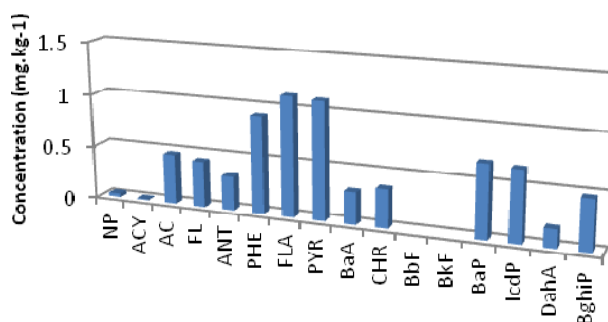


Figure 36. Concentrations en HAPs à hauteur du chantier naval de Saint-Nazaire

Cas des échantillons déclassés pour le paramètre BaP+ DahA

Ces échantillons sont représentés à la figure 4 sous la forme de barres orange, non fléchées de rouge. Les concentrations individuelles des HAPs dans ces échantillons sont présentées à la figure 37

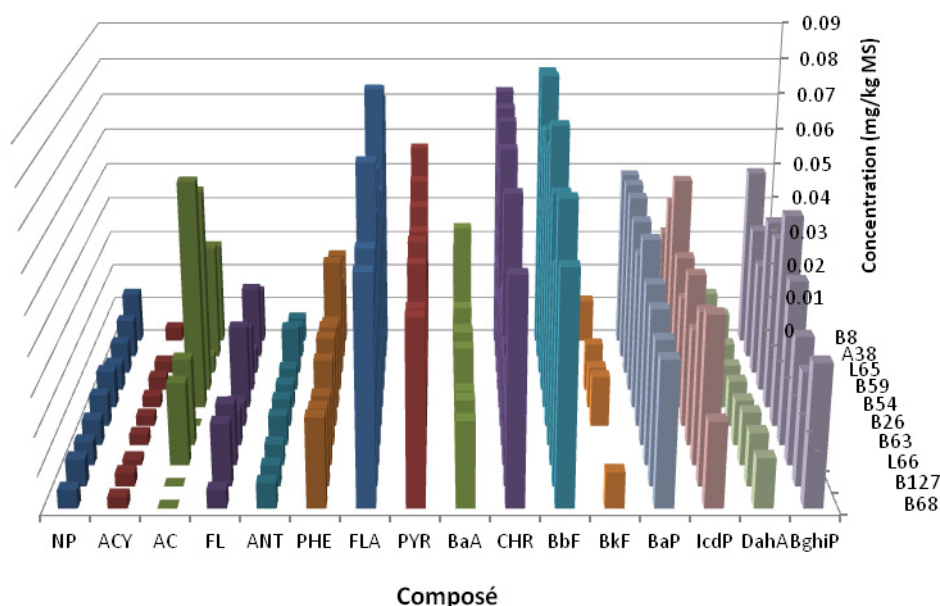


Figure 37. Concentrations en HAPs des échantillons déclassés sur la base du paramètre BaP+ DahA

Les profils sont très proches de ceux obtenus pour les échantillons déclassés sur la base de la somme des 14 HAPs autres que le BaP et le DahA. Les niveaux de contamination des HAPs lourds sont cependant plus faibles, sans diminution notable des concentrations des plus légers. L'origine pyrolytique des HAPs reste probable, avec des teneurs en HAPs lourds (FLA à BghiP) très supérieures à celles des HAPs légers (NP à PHE). Le rapport BaP/BghiP, proche de 1, reste très supérieur à 0,6, confirmant une contamination par les gaz

d'échappement. Les autres ratios concluant à une pollution induite ou non par la combustion de charbon sont à nouveau proches de 0,5 et conduisent pour plusieurs des points échantillonnés à des résultats contradictoires.

Cas des autres échantillons (Bonne à très bonne qualité)

Ces échantillons sont représentés en vert (bonne qualité) ou en bleu (très bonne qualité) à la figure 38. Ils concernent tous les sédiments prélevés en mer, tous les sédiments prélevés à l'amont de Cordemais, à l'exception de celui prélevé à l'aval immédiat du port de Trentemoult (hauteur de Nantes) et une partie des sédiments prélevés dans l'estuaire, principalement à l'aval de Paimboeuf. Cette dernière zone est représentée vue de dessus à la figure 9 de manière à mieux évaluer les raisons pour lesquelles ces zones sont peu contaminées, malgré le trafic fluvial intense et la proximité de zones industrielles, potentielles sources d'HAPs (raffinerie de Donges, terminal méthanier de Montoir, centrale thermique de Cordemais). Les zones à dominante sableuse y sont cerclées de blanc. Les flèches en bleu représentent les lignes de courant principales pouvant conduire à cette nature sableuse des sédiments.

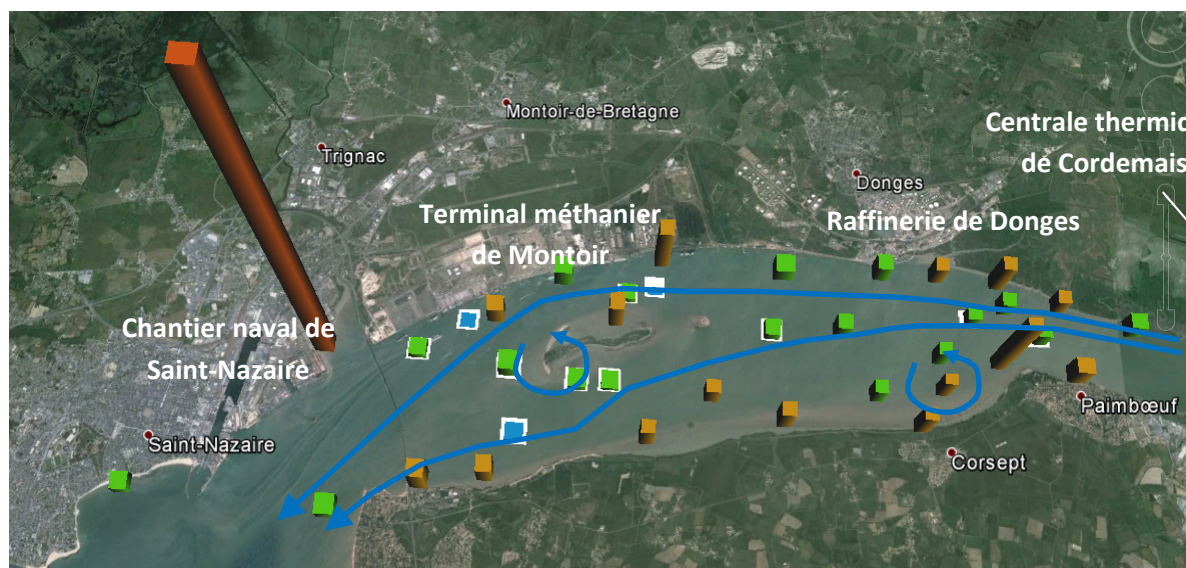


Figure 38. Concentrations en HAPs des sédiments en aval de Paimboeuf – Relation avec les courants principaux

Comme on peut le constater, la plupart des échantillons de qualité bonne à très bonne ont été prélevés à proximité des lignes de courant (estimées sur la base de la nature sableuse des sédiments) ou dans les remous générés par les obstacles (île, pointe de Paimboeuf). Il n'est donc pas surprenant que leurs teneurs en HAPs soient plus faibles que celles observées dans les zones de dépôts. Les calculs des ratios caractéristiques des sources conduisent, pour les points où la qualité observée est bonne, aux mêmes conclusions concernant les origines, avec les mêmes réserves. Pour les points où la concentration est très bonne, ce calcul n'a pas été réalisé car trop imprécis du faible des faibles teneurs.

ANNEXE – CONCENTRATIONS EN HAPS DANS LES ECHANTILLONS ANALYSES (µG.KG-1 MS)

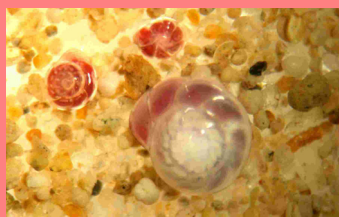
Echantillon	NP	ACY	AC	FL	ANT	PHE	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP
A64	33	8	468	432	321	916	1125	1106	303	362	<LQ	<LQ	685	664	174	474
A17	19	8	74	50	25	79	193	148	89	136	195	40	151	138	38	116
A23	16	10	7	11	21	91	187	151	90	140	174	<LQ	138	123	37	92
A24	11	8	<LQ	13	9	85	175	115	61	121	140	29	104	72	26	71
A28	4	<LQ	3	3	7	13	159	152	94	141	137	<LQ	96	67	28	49
A38	13	4	10	14	21	79	129	101	62	101	107	<LQ	77	75	12	49
A40	10	4	68	29	11	30	91	66	37	88	105	<LQ	59	49	17	66
A43	7	2	5	5	11	33	103	77	57	86	92	<LQ	78	69	16	37
A44	7	2	12	8	14	31	100	73	54	80	76	<LQ	58	47	12	38
A46	9	3	<LQ	9	9	30	85	51	36	85	93	<LQ	66	49	21	62
A48	7	4	24	15	12	27	91	56	34	69	82	13	58	47	13	52
A5	14	4	28	15	7	26	71	57	28	73	79	12	49	32	14	50
A53	11	<LQ	32	20	9	23	77	51	24	71	80	<LQ	50	45	10	37
A56	9	3	5	7	13	32	80	48	42	71	69	<LQ	50	55	17	31
A6	7	4	56	18	6	19	56	45	23	67	72	13	47	37	13	47
A60	10	3	62	22	7	22	59	46	22	32	71	11	42	30	12	47
A65	8	3	<LQ	6	7	24	69	50	26	37	80	14	50	41	12	57
B107	7	3	23	9	8	23	61	48	26	66	66	<LQ	43	31	12	44
B113	6	2	22	16	6	19	78	41	20	32	52	<LQ	41	40	14	34
B115	7	3	<LQ	17	5	20	60	46	22	33	73	<LQ	38	44	14	30
B118	5	3	<LQ	5	7	23	59	48	22	58	60	9	38	22	13	37
B122	10	2	<LQ	13	7	22	55	47	20	30	79	<LQ	37	46	<LQ	35
B123	6	3	<LQ	11	5	20	53	40	20	32	76	<LQ	41	48	15	31
B127	9	4	<LQ	12	6	20	57	47	19	29	71	10	35	46	<LQ	31
B128	7	4	<LQ	17	6	23	60	46	21	32	50	<LQ	38	46	13	31
B13	7	3	<LQ	14	5	19	54	38	23	33	71	<LQ	36	52	<LQ	34
B130	9	3	<LQ	13	5	41	50	43	17	28	68	<LQ	31	41	11	25
B133	7	4	1	13	6	19	49	34	21	31	75	<LQ	35	46	11	32
B26	6	1	9	7	6	21	76	44	18	30	47	<LQ	38	34	9	31
B30	6	2	4	3	6	17	80	44	22	32	43	<LQ	41	43	<LQ	33
B36	7	3	1	7	6	17	54	40	20	28	66	<LQ	36	35	10	46
B40	11	<LQ	14	8	6	18	42	42	17	31	54	<LQ	45	44	<LQ	34
B44	6	2	4	4	6	19	72	43	22	32	<LQ	10	43	40	13	32
B54	5	3	16	9	5	16	37	33	17	29	43	<LQ	33	40	9	32
B59	7	1	4	6	8	22	72	46	19	31	<LQ	<LQ	38	36	<LQ	30
B63	8	<LQ	5	5	4	18	35	32	15	27	44	<LQ	35	36	11	29
B65	7	1	7	6	5	16	38	38	15	23	47	<LQ	37	36	<LQ	29
B68	5	<LQ	28	19	4	13	32	32	12	21	39	<LQ	33	28	11	25
B74	2	<LQ	2	2	6	21	61	40	18	45	31	<LQ	31	21	<LQ	18
B8	6	<LQ	3	4	5	17	43	43	16	26	41	<LQ	35	32	<LQ	25
B83	8	<LQ	4	4	5	16	39	37	15	28	46	<LQ	33	32	<LQ	26
B84	6	1	2	4	5	14	38	39	16	21	47	<LQ	37	33	<LQ	27
B90	5	1	<LQ	8	5	19	50	37	16	19	46	8	28	15	8	18
B98	8	<LQ	3	4	4	15	37	34	13	21	39	<LQ	30	31	<LQ	25
L10	6	1	4	4	4	13	32	33	15	23	37	<LQ	32	30	<LQ	24
L16	5	2	6	4	4	13	31	31	13	24	38	<LQ	25	28	<LQ	26
L22	7	1	4	4	4	15	35	32	14	25	<LQ	<LQ	30	34	<LQ	29
L3	5	<LQ	31	12	3	11	22	22	9	16	28	<LQ	22	31	<LQ	18
L44	6	2	<LQ	6	4	13	33	22	13	19	31	<LQ	25	34	<LQ	19
L45	3	<LQ	13	15	3	10	24	21	8	15	28	<LQ	22	23	<LQ	19
L49	5	<LQ	6	5	4	11	20	20	10	14	26	<LQ	22	19	<LQ	16
L54	4	2	1	7	4	11	25	24	9	12	18	<LQ	15	19	5	12
L58	5	2	<LQ	2	2	8	20	17	7	12	18	<LQ	13	18	<LQ	13
L6	4	1	<LQ	5	2	8	18	11	7	11	17	<LQ	14	20	<LQ	10
L61	4	1	<LQ	2	2	7	16	15	5	10	14	<LQ	12	17	<LQ	11
L65	3	<LQ	10	9	1	4	9	9	3	5	14	<LQ	10	10	<LQ	8
L66	2	1	<LQ	2	2	5	13	7	5	7	11	<LQ	9	11	<LQ	7
L69	2	<LQ	4	2	1	3	5	5	<LQ	<LQ	8	<LQ	6	9	<LQ	<LQ
L79	1	1	<LQ	2	1	2	5	6	<LQ	3	<LQ	<LQ	<LQ	6	<LQ	<LQ
L83	<LQ	1	6	1	<LQ	2	2	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N11	2	1	6	<LQ	<LQ	<LQ	1	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N14	2	1	4	1	2	1	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N19	<LQ	<LQ	<LQ	0	<LQ	<LQ	1	4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N25	<LQ	<LQ	2	1	<LQ	1	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N28	<LQ	<LQ	1	1	<LQ	1	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N32	<LQ	<LQ	2	1	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N35	<LQ	<LQ	2	0	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N37	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	1	1	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
N43	<LQ	<LQ	<LQ	1	<LQ	1	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

IV-4. ETUDE DE LA REPARTITION SPATIALE DES FORAMINIFERES BENTHIQUES VIVANTS DE L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

Meryem Mojtahid¹, Laura Zozzolo¹, Loïc Blanchet¹, Eric Bénéteau¹, Emmanuelle Geslin¹, Aurélie Davranche²

¹ LPG-BIAF UMR 6112 Université d'Angers

² LETG-LEESA Université d'Angers



IV-4-1. INTRODUCTION	76
IV-4-2. MATERIELS ET METHODES	77
IV-4-2.a. <i>STATIONS ANALYSEES POUR LEURS CONTENUS FAUNISTIQUES</i>	77
IV-4-2.b. <i>TRAITEMENT ET ANALYSE DES ECHANTILLONS AU LABORATOIRE</i>	77
IV-4-2.c. <i>TRAITEMENT DES DONNEES ET CARTOGRAPHIE SPATIALE</i>	78
IV-4-2.d. <i>ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES ET CORRELATIONS DES VARIABLES</i>	79
IV-4-3. RESULTATS	79
IV-4-3. a. <i>DESCRIPTION DES ESPECES PRINCIPALES</i>	79
IV-4-3. b. <i>ANALYSE DES FORAMINIFERES VIVANTS</i>	80
<i>Densités absolues</i>	80
<i>Densités relatives</i>	82
<i>Biodiversité</i>	84
IV-4-3. c. <i>ANALYSE DES FORAMINIFERES MORTS</i>	84
<i>Densités absolues</i>	84
<i>Densités relatives</i>	85
IV-4-3. d. <i>ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES</i>	86
IV-4-4. DISCUSSION	88

IV-4-1. INTRODUCTION

Voir l'introduction générale (I) pour la définition des foraminifères et leur rôle en tant que bio-indicateurs

A la différence des écosystèmes de la Gironde (~23 articles récents) et la Seine (~33 articles récents) qui ont été plus intensément étudiés, les connaissances sur l'écosystème de l'estuaire de la Loire restent très restreintes. Seuls quelques articles ont été publiés dans des revues internationales (Relexans et al., 1988, sur les processus algaires et microbiens dans la matière organique ; Robin, 1991, sur les juvéniles de cardines ; Gillet et Torresani, 1991, sur la structure des populations de polychètes,). Il existe tout de même de nombreux rapports et études ponctuelles que le GIP Loire Estuaire a récemment réunies. Ainsi dispose t'on d'une synthèse très récente des suivis basés sur le macrobenthos entrepris au cours des 30 dernières années par l'université de Nantes (GPMNSN, CSEEL ; 1978-1994), Créocéan (GIPLE ; 2002) et Bio-Littoral (GIPLE ; 2008-2010), au cours desquels crustacés, annélides et mollusques ont été inventoriés. La conclusion principale est que le nombre d'organismes au mètre carré a fortement diminué avec les années.

Concernant les microfaunes, la récente publication de Arminot du Châtelet et Debenay (2010) synthétise les résultats des études menées sur les estuaires de la côte ouest française (de la Seine à l'Adour) qui utilisent les foraminifères benthiques comme bioindicateurs de la qualité environnementale des écosystèmes. Elle met en évidence que la zone d'étude proposée dans ce projet n'a jamais été explorée auparavant pour la répartition des foraminifères benthiques. La publication de Da Fonseca-Genevois et Ottmann (1987), sur l'influence de la marée et des propriétés du sédiment sur la répartition spatio-temporelle de la méiofaune (foraminifères non-inclus), est ce qui se rapproche le plus de l'étude que nous souhaitons mener dans le projet SEMHABEL. En ambitionnant de traiter 10 fois plus de stations et en raison des avantages des foraminifères dans ce contexte hydrosédimentaire particulier, l'étude de leur distribution que nous proposons, couplée à une étude géochimique et sédimentologique, apportera certainement une plus grande précision aux résultats actuels et permettra en finalité de produire une cartographie benthique plus détaillée et actualisée de l'estuaire de la Loire et de ce fait plus utile aux fins de gestion.

Cette étude a pour principaux objectifs :

- 1) l'analyse de la répartition spatiale des foraminifères benthiques de l'estuaire de la Loire, en lien avec les évolutions morpho-sédimentaires et géochimiques ;
- 2) l'acquisition de connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien permettant à long terme de développer un indice biotique, basé sur les foraminifères, pour un suivi routinier de la santé de l'estuaire.

Pour tenter de répondre à une partie de ces objectifs, cette étude s'est focalisée autour de trois aspects :

- 1) la densité et la composition des foraminifères benthiques vivants dans l'estuaire de la Loire. Au vu du cycle de vie assez court chez ces organismes, cet aspect a permis d'établir les conditions écologiques actuelles de leur milieu de vie ;
- 2) l'étude et la cartographie de la distribution spatiale des foraminifères benthiques dans l'estuaire de la Loire (de la pointe Saint-Gildas à Nantes). Cela a permis de créer, pour la

première fois, une base de données solide sur la répartition géographique des foraminifères dans l'estuaire de la Loire ;

3) la mise en relation de la répartition faunistique avec les paramètres environnementaux : sédimentologie, salinité, matière organique, nature du sédiment, etc. ... permettant de bien contraindre leur exigence environnementale dans un environnement aussi complexe, l'environnement estuarien.

IV-4-2. MATERIELS ET METHODES

IV-4-2.a. STATIONS ANALYSEES POUR LEURS CONTENUS FAUNISTIQUES

Dans le cadre du projet SEMHABEL, 97 stations (70 initialement prévues) sur 320 échantillonnées (172 initialement prévues), couvrant toute la zone d'étude (Fig. 39), et seulement une benne à chaque station, ont pu être analysées pour leur contenu faunistique. Ces 97 stations incluent les 70 stations retenues pour l'étude des micropolluants organiques (stations en rouge et jaune, Fig. 8).

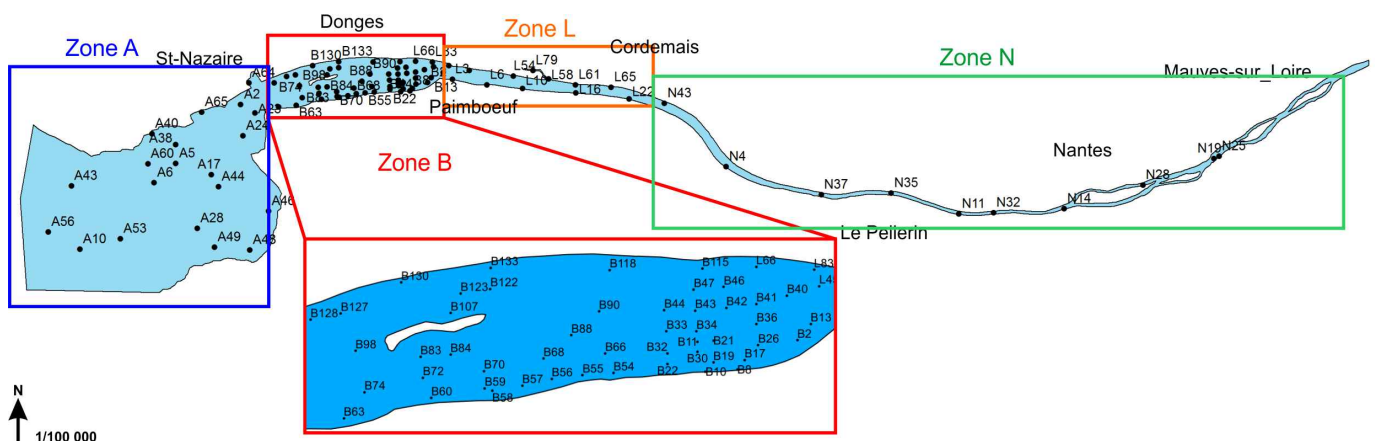


Figure 39. Stations analysées pour les foraminifères benthiques

Voir le chapitre III pour la méthodologie de prélèvement sur le terrain

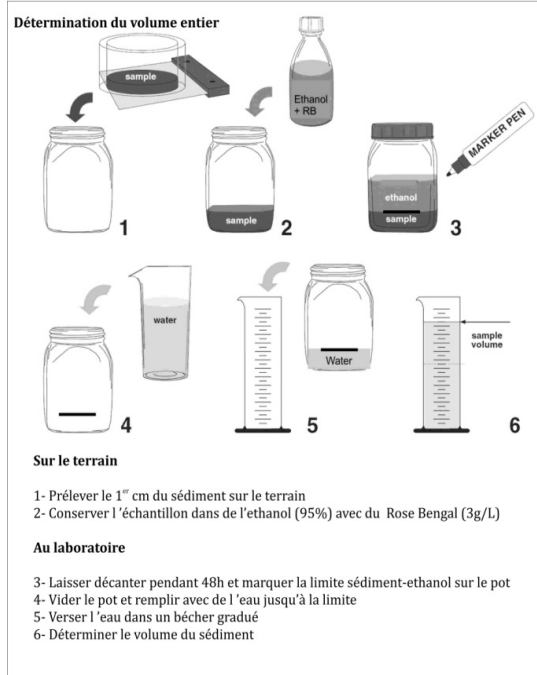
IV-4-2.b. TRAITEMENT ET ANALYSE DES ECHANTILLONS AU LABORATOIRE

Les étapes décrites ci-dessous ont été réalisées au laboratoire LPG-BIAF :

Détermination du volume de sédiment

Avant toute analyse, il a fallu déterminer le volume sédimentaire afin de quantifier les densités absolues des foraminifères (nombre d'individus/volume de sédiment) à chaque station. La détermination du volume sédimentaire s'est faite suivant deux protocoles différents (Fig. 40). Nous avons débuté l'analyse par l'utilisation du premier protocole, mais au vu de la quantité importante d'individus trouvés dans les sédiments, nous avons décidé de fixer un volume de travail à 50cm³ suivant le deuxième protocole (Fig. 40).

Protocole 1



Protocole 2

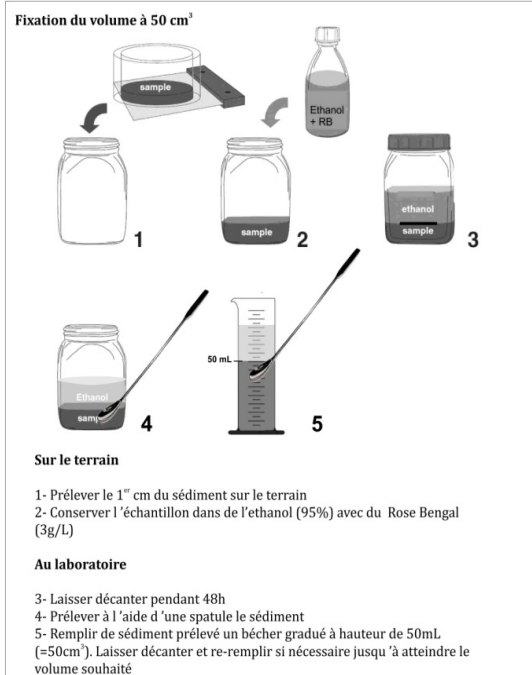


Figure 40. Protocoles de détermination du volume de sédiment à analyser pour l'étude des foraminifères

Lavage des échantillons

Chaque échantillon a été lavé au moyen de tamis à différentes mailles, pour éliminer les argiles et les éléments grossiers. Trois fractions ont été utilisées : 63-125 μ m, 125-150 μ m, 150-500 μ m.

Piquage des foraminifères

Par souci de temps et pour une meilleure optimisation de la couverture spatiale, seule la fraction 150-500 μ m a été triée. L'étape de piquage a consisté à extraire sous loupe binoculaire, au moyen d'un pinceau à poils très fins, les foraminifères de l'échantillon. Pour ce faire, le sédiment est déposé dans un plateau de comptage et les individus piqués sont alors placés dans des cellules, en vue de leur identification. Les foraminifères vivants (colorés au Rose Bengale) ont été piqués dans les 97 stations étudiées. Afin d'avoir une estimation temporelle de la variabilité de la faune en plus de la variabilité spatiale, les foraminifères morts (coquilles vides) ont également été identifiés, mais ils ont seulement été comptés (non piqués) dans 33 stations, principalement au niveau de la zone B (Fig. 8).

Taxonomie et comptage

Les foraminifères ont été identifiés au moyen de livres taxonomiques de référence ou de la littérature sur des sites comparables, jusqu'au niveau de l'espèce. Ce projet étant une première étude, aucune cellule de référence existant déjà n'a pu être utilisée.

IV-4-2.c. TRAITEMENT DES DONNEES ET CARTOGRAPHIE SPATIALE

Densités absolues et relatives

Les nombres de foraminifères benthiques vivants et morts comptés par station ont été annotés dans un fichier EXCEL et standardisés par 100 cm³ de sédiment. A partir de là, les abondances relatives ont été calculées. Celles-ci permettaient d'obtenir un pourcentage d'une espèce et de mettre en place des assemblages d'espèces par station.

Biodiversité

L'indices de biodiversité (Shannon H') a été calculé en utilisant le logiciel PAST (PAleontological STatistics; Version 2.14; Hammer et al., 2001).

L'indice de Shannon (H') se calcule comme suit :

$$H' = - \sum_{i=1}^S p_i \times \ln(p_i)$$

Avec H' : Diversité de Shannon ; S : Richesse spécifique ; p_i : Probabilité de présence de l'espèce i

Cartographie spatiale

Des cartes de la répartition spatiale des foraminifères benthiques ont été intégrées dans un SIG (ArcGIS10® avec l'extension Spatial Analyst pour les interpolations). La projection utilisée pour les coordonnées géographiques est La projection Transverse universelle de Mercator (en anglais Universal Transverse Mercator ou UTM) avec le système géodésique (WGS84).

IV-4-2.d. ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES ET CORRELATIONS DES VARIABLES

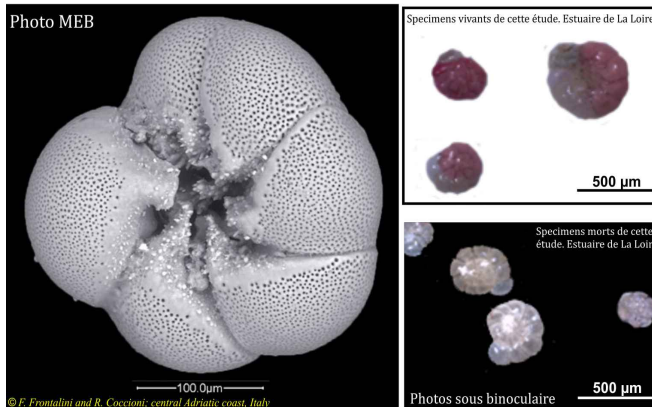
Une Analyse en Composante Principale (ACP) a été effectuée à l'aide du logiciel STATISTICA. Quelques règles essentielles sont à connaître pour la description d'une ACP : Les droites, tracées directement par le logiciel informatique, permettent l'identification des principales tendances. Ainsi, lorsque deux variables sont proches les unes par rapport aux autres, la règle indique qu'elles sont significativement corrélées. Pour une meilleure fiabilité des résultats, les données les plus correctes seront toujours celles les plus éloignées du centre et les plus proches des axes. Il faut donc éviter les données centrales, moins fiables et plus hasardeuses.

IV-4-3. RESULTATS

IV-4-3. a. DESCRIPTION DES ESPECES PRINCIPALES

L'ensemble des quatre zones étudiées est peu diversifié en foraminifères benthiques vivants. Quatre espèces ont été identifiées parmi les foraminifères benthiques vivants : *Ammonia tepida*, *Elphidium excavatum*, *Elphidium* sp. et *Haynesina germanica*. *Elphidium excavatum* comprend deux morpho-espèces *E. excavatum* 1 et *E. excavatum* 2 distinguables par des ponts suturaux plus ou moins prononcés. *E. excavatum* 2 est très peu présent. *Elphidium* sp. a des lobes plus développés et aigus. Les espèces dominantes *A. tepida*, *E. excavatum* (morphotype 1) et *H. germanica* sont décrites sur la figure 41.

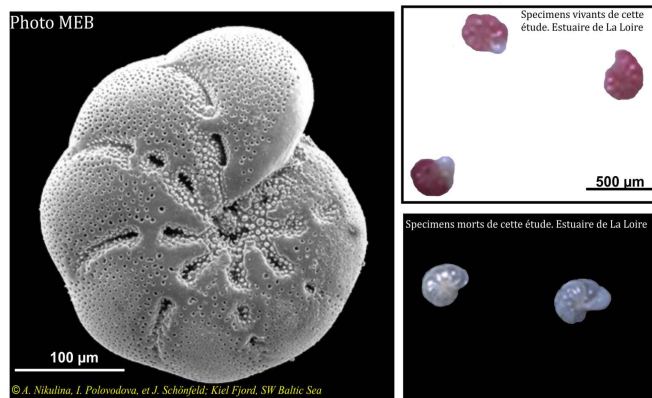
Ammonia tepida (Cushman, 1926)



Phylum : Foraminifera
 Classe : Polythalamia
 Ordre : Rotaliida
 Famille : Rotaliidae

Description:
 - Test calcaire, hyalin, pluriloculaire
 - Enroulement trochospiralé
 - Contour variablement lobé
 - Face ombilicale ventrale convexe
 - Face spirale dorsale convexe avec 2/3 tours de spire
 - 6 à 9 loges visibles, ouverture à la

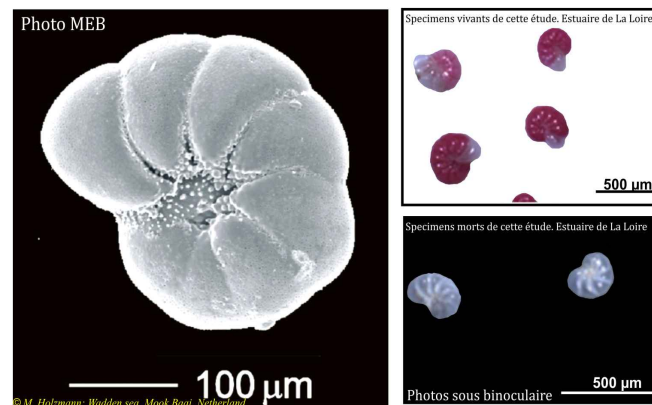
Elphidium excavatum (Terquem, 1875)



Phylum : Foraminifera
 Classe : Polythalamia
 Ordre : Rotaliida
 Famille : Elphidiidae

Description:
 - Test calcaire, hyalin, pluriloculaire
 - Enroulement planispiralé, involute
 - Contour arrondi, légèrement lobé
 - Ouvertures à la dernière loge
 - Ornementation à granules ombilicaux
 - 12 à 17 loges visibles, ponts suturaux nombreux

Haynesina germanica (Ehrenberg, 1840)



Phylum : Foraminifera
 Classe : Polythalamia
 Ordre : Rotaliida
 Famille : Nonionidae

Description:
 - Test calcaire, hyalin, pluriloculaire
 - Enroulement planispiralé, involute
 - Contour arrondi, +/- lobé
 - Ombilic large et profond avec granules
 - Pas de ponts suturaux
 - 8 à 14 loges, ouverture à la dernière

Figure 41. Planche taxonomique descriptive des 3 principales espèces présentes dans l'estuaire. C'est le morphotype 1 d'*E. excavatum* qui est représenté.

Plus d'espèces ont été recensées dans les foraminifères morts, mais en très faibles densités.

IV-4-3. b. ANALYSE DES FORAMINIFERES VIVANTS

Densités absolues

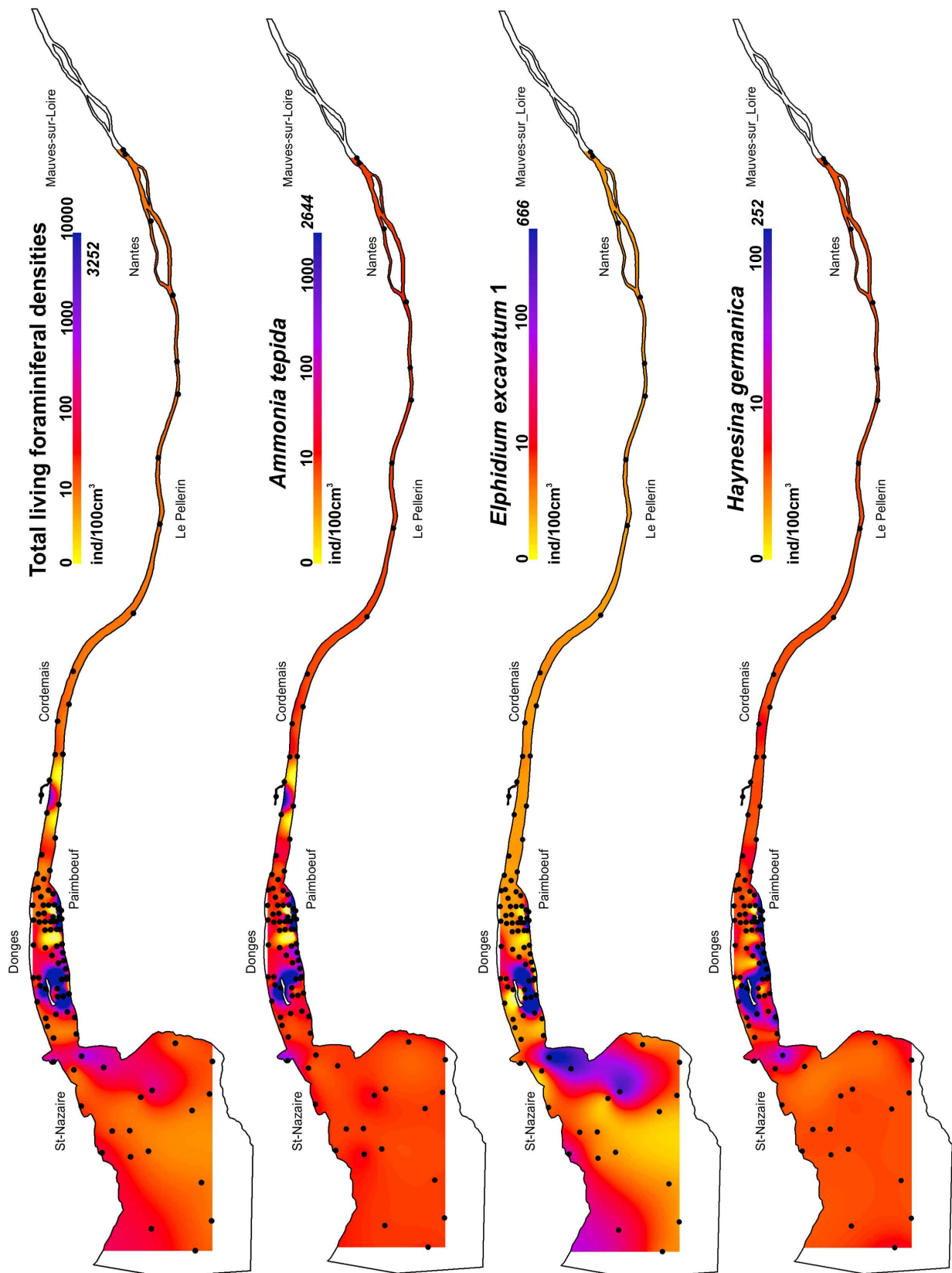


Figure 42. Répartition spatiale des densités absolues totales des foraminifères benthiques et des espèces principales par 100cm³ de sédiment superficiel (1^{er} cm). Attention à la différence de l'échelle des couleurs et à l'échelle logarithmique. En italique sont marquées les valeurs des densités maximales pour chaque variable.

Les densités absolues les plus importantes des foraminifères benthiques vivants sont retrouvées dans l'estuaire moyen au niveau de la zone B (Fig. 42) et principalement sur la vasière des Brillantes (Fig. 8) avec des densités atteignant les 3200 ind/100cm³ au niveau de la station B10. Les foraminifères benthiques vivants sont presque absents en amont de Paimboeuf (zones L et N) et présentent des densités faibles à moyenne (entre 0 et 106 ind/100cm³ au niveau de l'estuaire externe (zone A).

Sur la figure 42 sont représentées les densités absolues de chacune des 3 espèces principales *A. tepida*, *E. excavatum* 1 et *H. germanica* :

Les densités absolues d'*A. tepida* varient entre 0 et 2644 ind/100cm³. Les plus fortes densités se trouvent au niveau de l'estuaire moyen (zone B, Fig. 42) avec une moyenne de 119 ind/100cm³. Deux pics de densité sont retrouvés au niveau de la zone intertidale de la vasière des Brillantes (stations B8 et B10) avec des valeurs >1500 ind/100cm³. Des densités plus faibles et plus variables sont retrouvées au niveau des stations de l'estuaire externe (zone A) variant entre 0 et 77 ind/100cm³. Au niveau des zones L et N, cette espèce est presque absente (0-5 ind/100cm³) sauf au niveau de la station la plus dans les terres L79 sur la vasière de Lavau (zone L, Fig. 42) où des densités de 171 ind/100cm³ sont retrouvées.

Les densités absolues d'*E. excavatum* 1 varient entre 0 et 666 ind/100cm³. Les plus fortes densités sont retrouvées dans la partie avale sud de la zone B (39-666 ind/100cm³), au niveau des deux stations les plus riches de la vasière des Brillantes (B8 : 171 ind/100cm³ et B10 : 356 ind/100cm³) et dans l'estuaire externe (zone A, 0-94 ind/100cm³). En amont de Donges, cette espèce est presque complètement absente.

Les densités absolues d'*H. germanica* varient entre 0 et 252 ind/100cm³. Sa répartition spatiale ressemble à celle de *A. tepida* sauf que *H. germanica* est plus limitée à la zone B où elle enregistre ses plus fortes densités dans la vasière des Brillantes (B8 : 203 ind/100cm³ et B10 : 252 ind/100cm³)

Densités relatives

Les pourcentages (densités relatives) des trois espèces dominantes par station sont représentés sur la figure 43. Les pourcentages calculés pour des densités totales <10 ind/100cm³ ont été jugés non significatives et sont indiquées sur la figure 43 par des astérisques sur les stations correspondantes.

Les abondances relatives donnent une vision plus claire des habitats benthiques pré référentiels des différentes espèces et complètent nos observations à travers les densités absolues. *Ammonia tepida* semble préférer la zone B et domine largement les assemblages dans sa partie amont et plus principalement au niveau de la vasière des Brillantes. *Elphidium excavatum* est répartie préférentiellement dans l'estuaire externe et dans la partie sud et avale de la zone B. *H. germanica* semble être plus restreintes à la zone B, particulièrement dans sa partie sud est plus souvent présente avec *A. tepida* et ce, dans les stations plus en aval de l'estuaire.

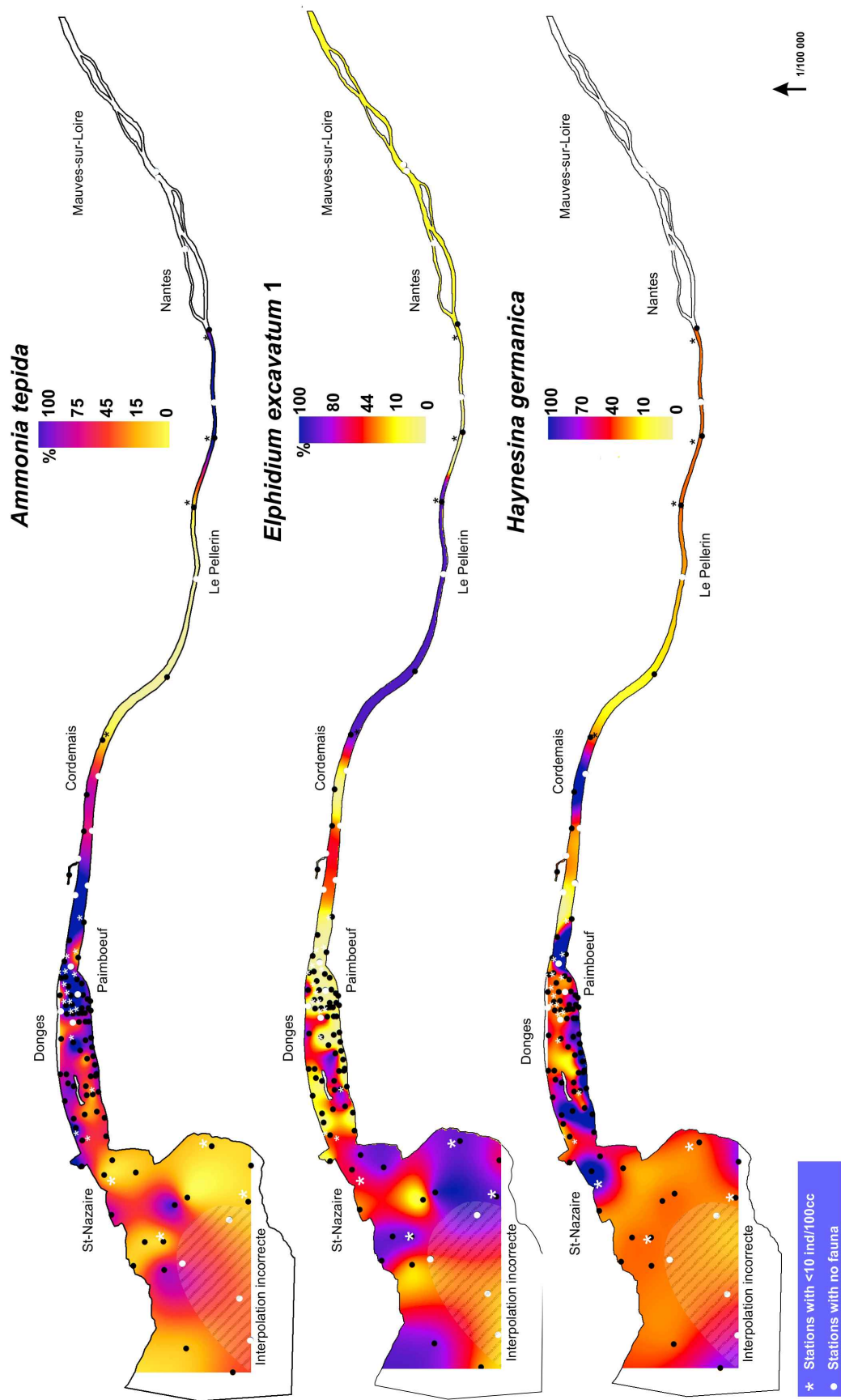


Figure 43. Répartition spatiale des densités relatives de chacune des trois espèces dominantes de foraminifères vivants.

Biodiversité

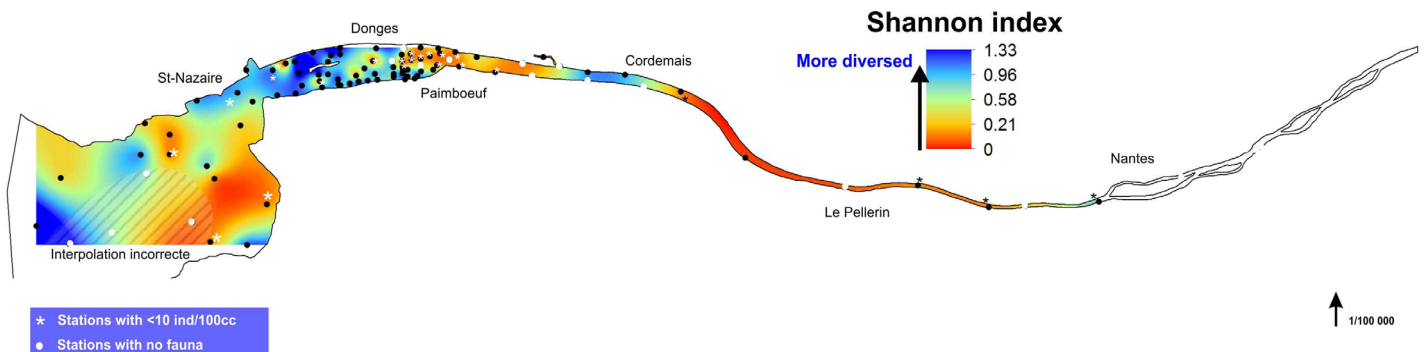


Figure 44. Répartition spatiale de l'indice de biodiversité Shannon (H').

L'indice de biodiversité Shannon (H') est représenté sur la figure 44. Les plus fortes biodiversités sont enregistrées au niveau de la partie aval de la zone B la station la plus externe de l'estuaire. Elles sont caractérisées par des indices Shannon >0.75 . En revanche, dans le reste de l'estuaire, la biodiversité est extrêmement faible et les faunes sont généralement dominées par une seule espèce.

IV-4-3. c. ANALYSE DES FORAMINIFERES MORTS

Densités absolues

Pour le moment, seule la zone B a été étudiée. En plus des espèces principales trouvées dans la faune vivante (*A. tepida*, *E. excavatum* et *H. germanica*), de nouvelles espèces sont présentes mais demeurent néanmoins très minoritaires (Fig. 45). Ces derniers regroupent l'espèce *Lagena striata*, des espèces à test porcelané qui n'ont pas été différenciées et d'autres espèces très minoritaires (*Reophax* sp., *Bolivina* sp., *Nonionella* sp., *Cibicides* sp., *Asterigerinata* sp. et *Planorbulina* sp.).

Les densités absolues des foraminifères benthiques morts sont en moyenne de 419 ind/100cm³ ce qui est plus élevé que la moyenne des densités des vivants dans la zone B (169 ind/100cm³). La vasière des Brillantes est riche en individus morts mais les pics de densités absolues sont enregistrés en dehors de cette zone (B66 : 4220 ind/100cm³, B88 : 2842 ind/100cm³) (Fig. 45). *A. tepida* est l'espèce la plus abondante avec une moyenne de 174 ind/100cm³. Des pics d'abondances sont trouvées dans les stations B66 (1862 ind/100cm³) et B88 (1280 ind/100cm³). *E. excavatum* 1 est la deuxième espèce la plus abondante avec une moyenne de 19 ind/100cm³. Des pics de densités sont retrouvées au niveau des stations B66 (153 ind/100cm³) et B107 (94 ind/100cm³). *Elphidium excavatum* 2 est très rare. Ce morphotype est presque uniquement retrouvé dans les deux stations les plus riches B66 (64 ind/100cm³) et B88 (13 ind/100cm³). Enfin, *H. germanica* présente des densités moyennes plus faibles de l'ordre de 9 ind/100cm³ avec un maximum de 107 ind/100cm³ enregistré dans la station B88. Les autres espèces présentent des densités absolues majoritairement <5 ind/100cm³.

Densités absolues totales des foraminifères morts

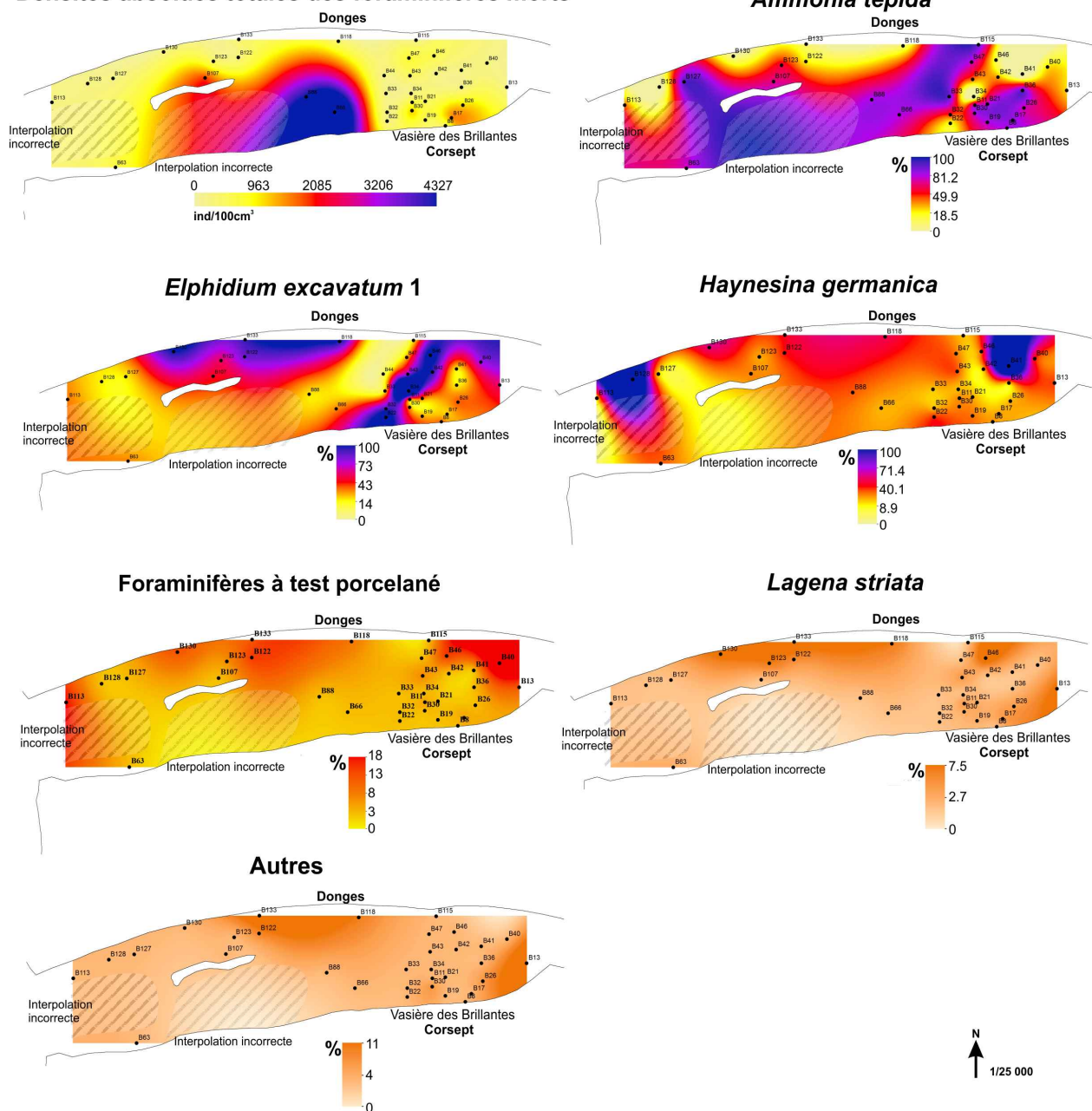


Figure 45. Répartition spatiale des densités absolues totales et des espèces dominantes et minoritaires de foraminifères benthiques morts.

Densités relatives

Ammonia tepida est largement dominante dans la vasière des Brillantes avec des pourcentages avoisinant les 80% de l'assemblage total (Fig. 45). *Elphidium excavatum* 1 et *H. germanica* partagent le reste de l'assemblage avec une meilleure représentativité de *E. excavatum* en comparaison avec la faune vivante (Fig. 43). Ailleurs, *A. tepida* reste dominante mais avec des proportions plus faibles.

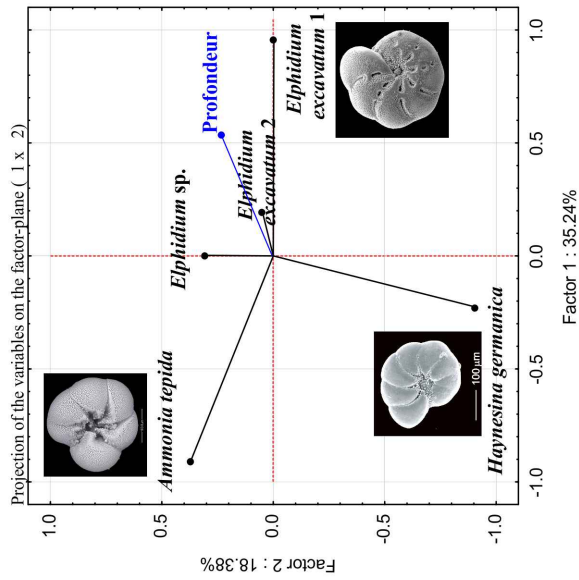
IV-4-3. d. ANALYSES EN COMPOSANTES PRINCIPALES DE LA FAUNE VIVANTE

Dans le but de mettre mathématiquement en évidence la répartition spatiale des foraminifères benthiques vivants dans l'estuaire de la Loire, une ACP (Fig. 46) a été construite à partir des densités relatives et absolues des foraminifères benthiques vivants. Pour la représentation spatiale, nous avons choisi la profondeur comme paramètre. La corrélation avec toutes les données environnementales mesurées sur le terrain est présentée dans le chapitre VI (synthèse des résultats).

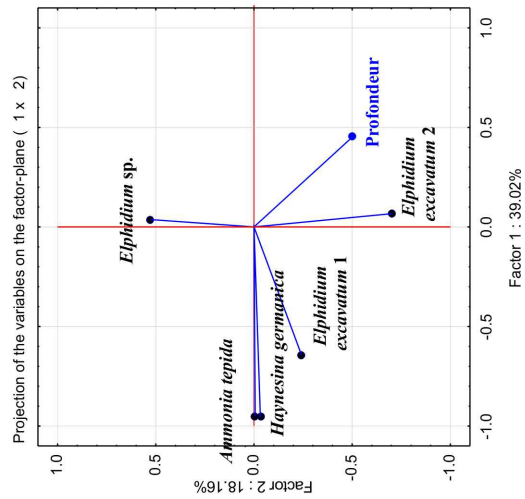
ACP basée sur les densités relatives : Elle est représentée graphiquement selon les axes F1 et F2 qui absorbent respectivement 35,24 et 18,38 % de la variance (Fig. 46). Les résultats cette ACP confirment la dominance de l'espèce *E. excavatum* dans les environnements profonds de l'estuaire externe et la partie avale de la zone B. En revanche, *A. tepida* et *H. germanica* dominent les domaines peu profonds des vasières intertidales avec une concentration maximale au niveau de la vasière des Brillantes. *Haynesina germanica* est néanmoins plus présente au niveau des vasières sud de la partie avale de la zone B occupant un microhabitat intermédiaire entre *E. excavatum* et *A. tepida*.

ACP basée sur les densités absolues : Elle est représentée graphiquement selon les axes F1 et F2 qui absorbent respectivement 39,02 et 18,16 % de la variance (Fig. 46). Cette ACP distingue très clairement les deux stations les plus riches en faune B8 et B10 de la vasière des Brillantes où les densités de *A. tepida* et *H. germanica* sont les plus élevées. *E. excavatum* 1 se distingue par des densités plus importantes dans la partie avale de la zone B et dans l'estuaire externe. Les densités totales sont faibles dans les zones N et L en amont de Paimboeuf et dans la partie Nord de la zone B.

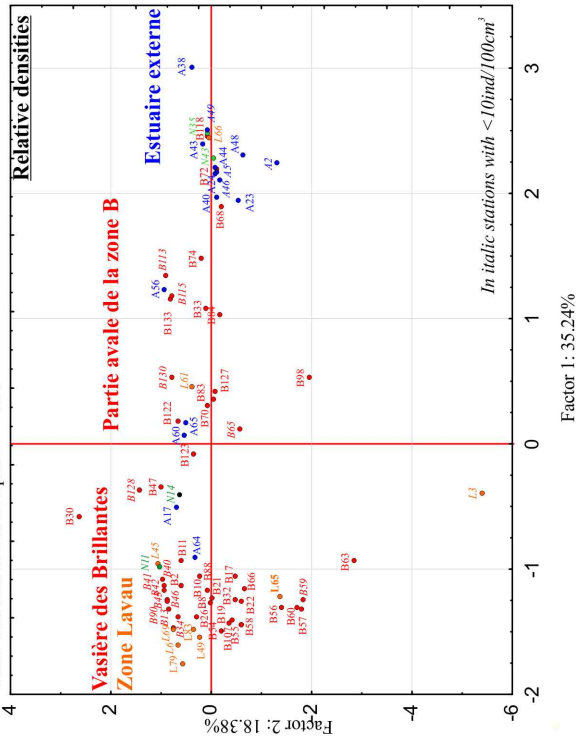
Densités relatives



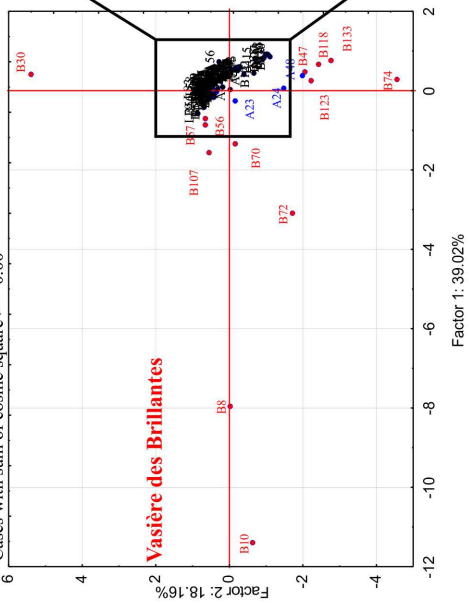
Densités absolues



Projection of the cases on the factor-plane (1 x 2)
Cases with sum of cosine square >= 0.00



Projection of the cases on the factor-plane (1 x 2)
Cases with sum of cosine square >= 0.00



Projection of the cases on the factor-plane (1 x 2)
Cases with sum of cosine square >= 0.00

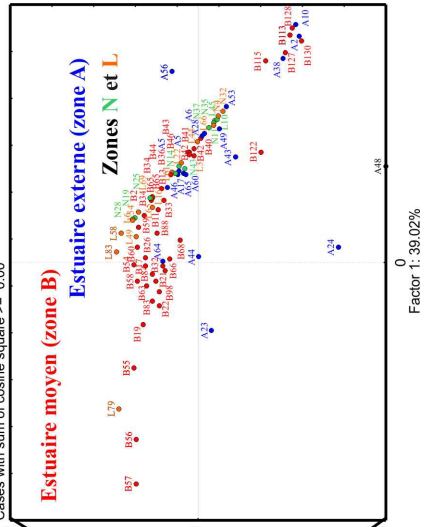


Figure 46. ACP construite à partir des données d'abondances relatives et absolues des foraminifères benthiques vivants. La profondeur d'eau (par rapport au zéro hydrographique) a été ajoutée pour mieux illustrer la répartition spatiale (valeurs extraites des cartes morpho-bathymétriques de la mission Halioloire).

IV-4-4. DISCUSSION

L'utilisation des foraminifères benthiques en tant qu'indicateurs environnementaux a été initiée dans les années 60 par Resig (1960) et Watkins (1961). Sous la pression d'une demande écologique de la société, cette approche s'est développée plus intensément durant la dernière décennie, dans les environnements anthropisés, tels les estuaires. Mais dans ces environnements complexes, son utilisation reste compliquée. En effet, une connaissance approfondie des mécanismes qui régissent la dynamique des populations est nécessaire, y compris leur dépendance vis à vis des paramètres physico-chimiques extrêmement variables dans ces écosystèmes. De nombreuses études ont été menées sur les foraminifères benthiques des milieux estuariens. Ils sont largement utilisés pour délimiter les zones marines des plus estuariennes, soumises aux divers facteurs naturels et anthropiques (e.g., Murray, 1991 ; Hayward et Hollis, 1994 ; Sen Gupta, 1999 et Debenay *et al.*, 2006). Ces études ne se basent généralement que sur quelques stations et parfois ne considèrent qu'une seule espèce. Les connaissances sur les foraminifères benthiques vivant dans l'estuaire de la Loire restent cependant extrêmement limitées. De part le panel de stations échantillonnées, l'étude faite ici permet de caractériser pour la première fois la répartition des foraminifères benthiques vivants sur l'ensemble de l'estuaire de la Loire, le long du continuum amont-aval.

Il est généralement suggéré que la composition, la densité et les microhabitats des communautés de foraminifères benthiques sont influencés par différents facteurs dont les plus importants sont :

- 1) la quantité et la qualité de la matière organique exportée au sédiment (e.g. Jorissen *et al.*, 1998 ; De Rijk *et al.*, 2000) ;
- 2) l'oxygène comme élément essentiel contrôlant la vie, ainsi que la biodiversité des foraminifères benthiques. En général, dans les bassins fermés, la richesse spécifique diminue et seulement certaines espèces résistantes à ce stress environnemental peuvent subsister. Toutefois, il semble que l'oxygénation des eaux de fond ne deviendrait un facteur limitant qu'à des valeurs inférieures à 1 ml/L (e.g. Sen Gupta et Machain-Castillo, 1993 ; Gooday *et al.*, 2000) ;
- 3) la salinité influençant les organismes principalement à travers l'osmose cellulaire. En dessous d'une salinité de 10 - 12, une cellule peut s'arrêter de fonctionner, sauf si l'organisme maintient une importante composition ionique interne, à travers l'osmorégulation (McLusky et Elliott, 2004). C'est pourquoi la majorité des espèces, ainsi que les plus fortes biodiversités, sont rencontrées dans les eaux de salinité normale (33 - 37). Vers les salinités extrêmes, la diversité et le nombre d'espèces diminuent progressivement (Murray, 2006), ce qui est le cas dans notre système estuarien où seulement 3 espèces sont présentes ;
- 4) les marées introduisant une énergie physique dans l'environnement marin. Les conditions mésotidales et macrotidales créent de forts courants de marée. Dans les environnements marins côtiers, il existe fréquemment des grandes variations de marées diurnes induisant des modifications de salinité. Ceci est dû au fait que les masses d'eau sont constamment en mouvement. Les courants génèrent des déplacements horizontaux qui ont une grande importance pour l'oxygénation de l'eau de fond, ainsi que pour le transfert de la matière organique. Une forte courantologie crée une perturbation physique dans le milieu en balayant le sédiment.

5) La granulométrie joue également un rôle important. Les foraminifères benthiques sont plus diversifiés dans les environnements à sédiment fin en raison de la plus grande richesse en matière organique.

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de l'estuaire de la Loire dépend principalement du débit du fleuve, de l'onde de marée, des apports continentaux naturels ou anthropiques et des aménagements urbains. Les variations engendrées des paramètres physico-chimiques contrôlent forcément la répartition des foraminifères benthiques. L'estuaire de la Loire est caractérisé par un bouchon vaseux. La campagne d'échantillonnage s'est effectuée lors d'une période d'étiage, favorisant une position très en amont (au niveau du Pellerin, Fig. 7). La présence de ce bouchon vaseux entraîne un certain nombre de conséquences environnementales. La dégradation accrue de la matière organique entraîne un déficit en oxygène dans le milieu. La forte turbidité qui le caractérise, réduit considérablement la pénétration lumineuse et donc la production primaire. Cette zone est également le lieu privilégié de concentration des contaminants et micropolluants d'origine continentale. En dehors de cette zone, les changements hydrologiques (fortes variations de marées et de courants, aléas des intempéries, crues, etc. ...) pouvant affecter les dépôts sédimentaires, le gradient de salinité et l'apport de matière organique (Morvan et al., 2006), ont un impact sur la prolifération des foraminifères benthiques (Armynot du Châtelet, 2003).

Dans l'estuaire de la Loire, les plus fortes densités de foraminifères vivants sont retrouvées au niveau de la vaseière des Brillantes (Fig. 42), là où le sédiment est silto-argileux (Fig. 14), les conditions hydrodynamiques plutôt calmes, et les salinités moyennes (18-30‰) pouvant atteindre néanmoins des valeurs extrêmes dans le domaine intertidale. Ces fortes densités peuvent être expliquées par un développement important de microphytobenthos au niveau de cette vaseière, dû certainement aux conditions hydrodynamiques calmes et favorables. Ce microphytobenthos, nourriture privilégiée des foraminifères benthiques, est principalement composé de diatomées et de bactéries. Dans les zones intertidales, le microphytobenthos forme en général un biofilm qui migre verticalement (vers le haut et vers le bas) dans la colonne sédimentaire en réponse aux mouvements de marée et à la pénétration de lumière. En plus de constituer une source nourriture très importante pour les foraminifères, ce biofilm contribue à la stabilisation du sédiment ce qui le rend moins érodable (Murray, 2006).

Les plus faibles densités des foraminifères vivants sont enregistrées en amont de Paimboeuf, dans les zones de Lavau et Nantes (Fig. 42). Cela est certainement la conséquence de salinités plus faibles (10-15‰ dans la zone L ; 0-5‰ dans la zone N) (Scott et al., 2001), des nombreux dragages qui ont lieu dans la zone créant une instabilité sédimentaire ainsi que les faibles oxygénations et la forte turbidité régnant dans la zone N à cause du bouchon vaseux. Une station au niveau de la zone L79, située dans les terres émergées, a néanmoins enregistré une très forte densité. Cette station a été échantillonnée dans un petit ruisseau calme soumis à une forte évaporation, ce qui a dû profiter à la prolifération importante des foraminifères benthiques. En aval, les densités sont plus intermédiaires, variant selon les espèces et certainement la nature du substrat qui est plus grossier dans ce domaine (Fig. 42).

Trois espèces de foraminifères vivants dominent la faune benthique: *Ammonia tepida*, *Elphidium excavatum* et *Haynesina germanica*. Ces espèces sont typiques des milieux estuariens tempérés, y compris les régions européennes (Alve et Murray, 1994 ; Cearreta et Murray, 1996 et Alve et Murray, 2001). La littérature décrit ces trois espèces comme pouvant supporter de très fortes variations de salinité (Debenay et al., 1987 ; Murray, 1991). *Ammonia tepida* et *H. germanica* sont des espèces euryhalines, mais la tolérance d'*H. germanica* aux

fortes amplitudes de salinité serait plus forte que celle d'*A. tepida* (Murray, 1991). Ces deux espèces pourraient être retrouvées aussi bien dans les eaux hyposalines qu'hypersalines, mais *A. tepida* est connue pour sa présence dans des zones plus intermédiaires (Debenay et al., 1987 ; Murray, 1991). Cela justifie donc leur présence tout au long du continuum amont-aval mais ne reflète pas exactement leur distribution dans l'estuaire de la Loire. *Ammonia tepida* et *H. germanica* semblent partager les mêmes environnements intertidaux silto-argileux, avec une situation un peu plus intermédiaire géographiquement pour *H. germanica*, perceptible dans la zone ouest de la zone B (Figs. 43; 46). Cette différence pourrait être due à des différences d'habitats entre *A. tepida* et *H. germanica*. En effet, la première semble préférer les vasières calmes à développement phytoplanctonique important et une situation hydrodynamique plus calme, alors que la deuxième semble tolérer une situation hydrodynamique plus agitée et d'autres sources de nourriture. *Elphidium excavatum*, bien que résistante à des salinités importantes, supporterait moins les variations et serait plus limitée par une hyposalinité qu'une hypersalinité (Murray, 1991). Cela expliquerait ses plus importantes proportions dans des environnements plus marins et plus profonds au niveau de l'estuaire externe (Figs. 45 ; 46). La nature plus sableuse du substrat semble également favoriser l'installation de cette espèce. Une distribution similaire de ces trois espèces a été trouvée dans l'estuaire de Vie (Vendée, W France ; Debenay et al., 2006) trouvant *E. excavatum* (= *Criboelphidium excavatum* dans Debenay et al., (2006) dominante sur la plage et en aval de l'estuaire. Dans l'estuaire de la Seine, Bayona (2009) met en évidence la présence d'*E. excavatum* plus en aval, là où les sables sont fins, plus ou moins envasés. Dans la partie sud mesotidale de la Mer du Nord, *Elphidium excavatum* domine largement les substrats sableux (Murray, 2006). Il est également intéressant de noter que *E. excavatum* est dominante dans la partie ouest de la zone B, en dessous du banc de Bilho dans les stations subtidales, à sédiment plutôt sableux (Fig. 43). Ceci pourrait traduire une pénétration des eaux plus salées avec des sédiments plus sableux à ce niveau là par l'intermédiaire de l'onde de marée.

La grande différence avec les études sur la distribution des foraminifères benthiques vivants dans d'autres estuaires est l'absence totale de foraminifères à test agglutiné qui dans ce genre d'environnements occupent les parties estuariennes les plus amonts où les salinités sont les plus faibles. Dans le cas de l'estuaire de la Loire, ceci correspondrait à la zone en amont de Paimboeuf. Leur absence est probablement la conséquence d'une remobilisation sédimentaire accrue due au dragage.

Cette étude n'a utilisé qu'un échantillonnage dans le temps privilégiant une bonne couverture spatiale des échantillons. L'aspect temporel a ainsi été négligé, spécifiquement à une échelle saisonnière, où les paramètres physico-chimiques sont variables ; par exemple, la position du bouchon vaseux. Les foraminifères benthiques vivants prélevés intègrent au mieux la variabilité des quelques mois précédant l'échantillonnage (cycle de vie = 1 à 3 mois ; Murray, 2006). C'est pourquoi, les faunes mortes de la zone B ont été décomptées et déterminées pour revenir plus loin dans le temps (aux alentours d'une année). Des densités importantes d'individus morts ont été identifiées dans les échantillons. Généralement, ce sont les mêmes espèces que les vivants, ce qui montre une certaine stabilité des assemblages sur l'année. La seule différence est la meilleure représentativité de *E. excavatum* au niveau de la vasière des Brillantes, ce qui n'est pas le cas dans la faune vivante (Fig. 43). Celle-ci coloniserait probablement cette vasière en période de plus forte influence marine. La majorité des nouvelles espèces ont une densité trop faibles (<10 ind/ 100cm³), ce qui favoriserait l'hypothèse d'un transport de ces individus, en raison de fortes intempéries, coefficients de marée importants ou forts courants. La seule espèce minoritaire retrouvée en densités suffisantes (~20 ind/100 cm³), est l'espèce agglutinée *Lagena striata* qui pourrait être le

résultat d'une dynamique spatio-temporelle. Dans la publication de Debenay et al. (2006), une étude faite sur la reproduction des foraminifères, il s'avère que les trois espèces principales de cette étude se reproduisent de juin à octobre. Cela correspond au moment de l'échantillonnage et pourrait expliquer la présence de ces espèces dans le milieu. D'autres, déjà mortes dans les échantillons, auraient pu se reproduire plus tôt, c'est d'ailleurs le cas de quelques agglutinés (comme celui de l'étude : *Reophax* sp.), qui se reproduisent en hiver. Ces données combinées apportent une bonne représentation sur l'année.

Hormis la grande nouveauté de cette étude, ainsi que l'intérêt certain qu'elle rapporte à la communauté scientifique et décisionnaire estuarienne, l'interprétation des résultats doit tenir compte de certaines limites et contraintes. Appropriée dans les sédiments vaseux peu profonds, la benne Van Veen® est un outil permettant le prélèvement peu onéreux, facile et rapide de sédiment de surface. Cependant, elle présente des contraintes d'utilisation. Ses mâchoires peu hermétiques entraînent un lessivage de la surface du sédiment lors de la fermeture de la benne, plus sévèrement dans les environnements sableux. Ainsi, l'eau pénètre à l'intérieur et pousse une partie du sédiment vers l'extérieur. Ceci pourrait en partie expliquer les très faibles densités de foraminifères retrouvées dans les sédiments les plus sableux. Dans les environnements vaseux, le sédiment qui remplit totalement la benne diminue ce phénomène de lessivage. Malgré cette contrainte, la méthode utilisée reste appropriée au but général de l'étude.

V- SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

Au vu du temps court du projet SEMHABEL (18 mois - mission d'échantillonnage en Septembre 2012) et du nombre de données important ayant été généré à la suite de cette mission, cette synthèse qui tente de faire le lien entre les résultats des différents chantiers (sédimentologie, géochimie et écologie) reste préliminaire. La réflexion sur les différentes données est en cours et les discussions scientifiques sont engagées. Néanmoins, nous allons tenter de synthétiser ces données en donnant des réponses préliminaires aux objectifs initiaux du projet.

Analyser la répartition spatiale des peuplements de foraminifères benthiques de l'estuaire de la Loire. Etude conjointe des évolutions morpho-sédimentaires et des microhabitats / peuplements benthiques de l'estuaire.

Dans le cadre de l'appel d'offre, le projet a eu pour mission de répondre à l'entrée thématique sur **la continuité écologique des cours d'eau**. La continuité écologique a été étudiée, dans le cadre ce projet, par la caractérisation de la distribution spatiale des foraminifères benthiques vivants et l'étude conjointe des évolutions morpho-sédimentaires et géochimiques de Nantes à la Pointe de Saint-Gildas (~ 70 Km d'estuaire).

La répartition spatiale des foraminifères benthiques vivants dans l'estuaire de la Loire est en premier lieu intimement liée aux variations environnementales naturelles du milieu (marée, débit fluvial, etc.) à travers leur impact direct sur les caractéristiques sédimentologiques, l'hydrodynamisme, la nature du substrat, la hauteur d'eau, la salinité, le développement du phytoplancton et/ou du microphytobenthos sur les vasières, le positionnement du bouchon vaseux, la turbidité de l'eau, etc. En second lieu, cet environnement estuarien est également sujet à un entretien permanent à travers le dragage des zones chenalées perturbant fortement le système benthique ce qui inhibe certainement l'installation de la faune benthique, spécialement la partie la plus amont de notre étude. Afin de mieux comprendre la signature des paramètres environnementaux naturels sur la répartition spatiale des foraminifères benthiques, ce projet s'est structuré sur l'opportunité de valoriser les données sur l'état morpho-structural (qui renseignent sur le type et la stabilité du substrat, l'influence des processus hydro-dynamiques, la variabilité morpho-bathymétrique, etc) acquis lors la mission océanographique Halioloire 1 (OSUNA – Projet RS2E - Financement Région Pays de Loire). En retour, les 320 prélèvements de sédiments réalisés durant la mission SEMHABEL (Fig. 8) ont été contextualisés par une cartographie en temps réel de la dureté et de la rugosité du fond. Les résultats les plus pertinents de cette étude sédimentologique conjointe entre SEMHABEL et RS2E sont résumés comme suit :

- La granulométrie du sédiment est un facteur important dans la distribution des foraminifères benthiques. A l'échelle de l'estuaire, un léger gradient granulométrique longitudinal s'exprime par une augmentation globale de la granulométrie vers l'aval (Fig. 14). Ce gradient ne peut néanmoins masquer l'importante variabilité interne de chaque zone. L'estuaire interne (Amont Paimboeuf-Nantes), fortement endigué, se caractérise par une distribution dissymétrique des spectres granulométriques montrant une légère prédominance des particules grossières sur les particules fines. L'estuaire moyen (Paimboeuf-Saint-Nazaire) ne présente pas de signature granulométrique significativement différente. La dissymétrie positive des distributions granulométriques (enrichissement en particules grossières) est toujours notable. De part son importante largeur, cette zone est le siège d'une variabilité spatiale plus prononcée mais davantage structurée que dans l'estuaire interne. Les

bords du chenal présentent un substrat plus fin qu'au centre. En rive droite de la Loire, les distributions granulométriques sont essentiellement unimodales, caractérisant un substrat fin et induré, corollaire du creusement et de l'entretien du chenal de navigation. Dans l'estuaire externe, le granoclassement longitudinal s'inverse. Les sédiments les plus grossiers ($400 < D_{50} < 500 \mu\text{m}$) se situent en amont de la zone (Bancs de Mindin et des Morées) et les plus fins ($200 < D_{50} < 400 \mu\text{m}$) dans la partie distale et sur les estrans périphériques.

- Malgré la très forte densité des grilles de prélèvement (jusqu'à $250 \times 250 \text{m}$ à l'ouest de Paimboeuf), la variabilité spatiale de la couverture sédimentaire de surface reste difficile à interpoler. Notre choix s'est porté sur la réalisation d'une mosaïque sonar, aux réflectivités calibrées par les textures des prélèvements sédimentaires (Fig. 20). Ainsi, les taux de réflectivité des sites de prélèvements à la benne montrent des valeurs oscillant entre 40 et 53% avec les taux les plus faibles (en clair sur la Fig. 20) représentant les dépôts de crème de vase et les taux les plus élevés (teintes sombres) représentant des dépôts de sables grossiers/très grossiers coquilliers.

- Le dépouillement des 900 km de profils sismiques est en cours. Les premiers résultats (Fig. 22) sont prometteurs, en termes de résolution (décimétrique) et de diversité, pour identifier la morphologie générale des unités sédimentaires et leur genèse.

Dans cet environnement sédimentaire et hydrodynamique complexe, les plus fortes densités de foraminifères vivants sont retrouvées au niveau de la vasière des Brillantes (Fig. 42), là où le sédiment est silto-argileux (Fig. 14), les conditions hydrodynamiques plutôt calmes, et les salinités moyennes (18-30‰) pouvant atteindre néanmoins des valeurs extrêmes dans le domaine intertidale. Ces fortes densités peuvent être expliquées par un développement important de microphytobenthos au niveau de cette vasière, dû certainement aux conditions hydrodynamiques calmes et favorables. Ce microphytobenthos forme en général un biofilm qui est une source de nourriture très importante pour les foraminifères. En plus, ce biofilm contribue à la stabilisation du sédiment ce qui le rend moins érodable. Les plus faibles densités des foraminifères vivants sont enregistrées en amont de Paimboeuf, dans les zones de Lavau et Nantes (Fig. 42). Cela est certainement la conséquence de salinités plus faibles (10-15‰ dans la zone L ; 0-5‰ dans la zone N) qui deviennent limites pour les foraminifères benthiques. Néanmoins, ces faibles salinités ne peuvent pas être la seule raison pour cette absence car, à la différence de la majorité des estuaires, les foraminifères à test agglutiné qui colonisent ces environnements très peu salés sont complètement absents de la faune vivante dans l'estuaire de la Loire. Ils ont néanmoins été trouvés dans la faune morte (*Lagena striata*) mais seulement en très faibles proportions. L'autre explication figure dans les dragages réguliers qui ont lieu, spécialement en amont de Cordemais où la zone est pratiquement réduite au chenal de navigation, créant une instabilité sédimentaire. Vient se rajouter à cela les faibles oxygénations et la forte turbidité régnant dans la zone N à cause du bouchon vaseux.

Trois espèces de foraminifères vivants dominent la faune benthique: *Ammonia tepida*, *Elphidium excavatum* et *Haynesina germanica*. Ces espèces sont typiques des milieux estuariens tempérés. *Ammonia tepida* et *H. germanica*, qui sont des espèces euryhalines, semblent partager les mêmes environnements intertidaux silto-argileux, avec une situation un peu plus intermédiaire géographiquement pour *H. germanica*, perceptible dans la zone ouest et nord de la zone B (Figs. 43; 46). Cette différence pourrait être due à des différences d'habitats entre *A. tepida* et *H. germanica*. En effet, la première semble préférer les vasières calmes à développement phytoplanctonique important et une situation hydrodynamique plus

calme, alors que la deuxième semble tolérer une situation hydrodynamique plus agitée et d'autres sources de nourriture. *Elphidium excavatum*, bien que résistante à des salinités importantes, supporterait moins les variations et serait plus limitée par une hyposalinité qu'une hypersalinité (Murray, 1991). Cela expliquerait ses plus importantes proportions dans des environnements plus marins et plus profonds au niveau de l'estuaire externe (Figs. 45 ; 46).

Définir une typologie des microhabitats estuariens dans le gradient biogéochimique amont aval de l'estuaire

Afin de caractériser au mieux le gradient biogéochimique de l'estuaire de la Loire, des mesures géochimiques de carbone organique particulaire (COP) et de métaux traces (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg) ont été réalisées sur 288 stations (172 initialement prévues) et de micropolluants organiques (HAPs) sur 70 stations, couvrant toute la zone d'étude.

L'estuaire amont est caractérisé par la plus forte médiane de COP% avec une valeur de 2.47%, contre 1.68% pour la partie médiane et 0.08% pour l'estuaire aval (Fig. 25). Les plus faibles valeurs sont rencontrées dans des sédiments sableux et les plus fortes dans des sédiments fins. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées pour l'estuaire de la Gironde. Il est à noter que la teneur moyenne en COP du bouchon vaseux de la Loire (3.25%) est également très supérieure à celle de l'estuaire de la Gironde (1.5%) et est à relier aux forts apports en matière organique (dont une forte contribution de la part phytoplanctonique) provenant du bassin versant de la Loire alors qu'ils sont plus détritiques (contribution de la fraction « sol » importante) pour la Garonne-Gironde. Il est à noter, cependant, que les fortes teneurs en COP s'observent à partir de Nantes et pourraient être également liées aux rejets des stations d'épuration de l'agglomération nantaise. Dans la partie plus médiane, les fortes teneurs sont à relier aux dépôts très fins (argiles) correspondant aux vasières (Fig. 23).

La distribution statistique des teneurs métalliques dans les sédiments de la Loire pour les 8 métaux prioritaires (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg) met en évidence une forte variabilité spatiale à l'échelle de l'estuaire. Les teneurs en métaux dans la Loire sont fortement corrélés entre eux et montrent une corrélation positive avec les sédiments fins (%argile et silt) et négative avec les sables. En effet, les contaminants métalliques s'adsorbent préférentiellement sur les particules fines. Une forte corrélation positive ($r > 0.83$; Tableau 4) est observée entre les teneurs en COP et celles en Cu et Ni, Hg et Cd. Il est probable que le changement de granularité dans les sédiments agisse également comme un facteur de contrôle majeur sur la distribution spatiale des teneurs en COP et en métaux. Les teneurs en Cu (et autres métaux) sont faibles à l'amont de l'estuaire fluvial (en amont de Nantes) et augmentent significativement au niveau du bras de Pirmil et de Trentemoult – face à Nantes – au niveau de la confluence avec la Sèvre Nantaise. D'autres anomalies sont observées à l'aval au niveau de Saint Nazaire où se trouvent des chantiers navals et différents terminaux (pétrolier, charbonnier, roulier, méthanier). Les anomalies observées au niveau de Nantes peuvent être reliées aux rejets urbains. Parmi les activités susceptibles d'émettre des métaux dans l'estuaire, se trouvait l'entreprise Chaillous (appartenant à Arcelor Mittal) qui travaillait l'acier (oxycoupage, découpe plasma, grenailage, déroulage). Cette activité d'exploitation portuaire a cessé en 2007. Des grues métalliques, des bateaux à quai avec des coques en métal étaient présents sur le site et ont pu avoir un impact sur les sédiments. Aujourd'hui, seul le terminal à croisière perdure. A noter également la présence d'une activité de production d'engrais, puis plus aval de l'emballage de sucre (antérieurement, raffinage de sucre) et un site de production de cartons. En rive gauche, à Trentemoult, se trouve un port de plaisance. Plus en amont, se

trouve également un mouillage pour des bateaux. Dans ce secteur, était implantée une activité de tannerie (cessation activité fin 1982), qui aurait rejeté entre autres du chrome. Enfin, en ce qui concerne la Sèvre Nantaise, le GIPLoire Estuaire n'a pas connaissance des teneurs en métaux éventuellement mesurées. Cependant, le bassin versant de la Sèvre Nantaise, couvre des secteurs viticoles (Muscadet, etc.) et ce dernier pourrait contribuer à l'apport de métaux, dont Cu.

Concernant les micropolluants organiques, le travail réalisé permet d'avoir une bonne idée de la répartition de la contamination en HAPs des sédiments de l'estuaire de la Loire et des raisons principales à l'origine de cette répartition. L'ensemble des paramètres étudiés suggère fortement une pollution liée à la navigation sur l'estuaire, intense dans cette zone du fait de l'activité industrielle. Les zones particulièrement impactées sont celles immédiatement à l'aval d'embarcadères ou de ports situées dans des zones de faibles courants. Les zones les moins contaminées sont celles balayées par les courants où les dépôts de matières en suspension, vecteur de la contamination en HAPs, sont peu favorables. Une pollution par combustion du charbon n'est pas à exclure. Les ratios la suggérant sont toutefois trop proches de la valeur de référence pour que cela puisse être affirmé d'une manière certaine.

Evaluer la réactivité de l'écosystème benthique en fonction des vulnérabilités significatives que connaît le bassin de la Loire

Dans le cadre de l'appel d'offre, le projet a eu pour mission également de répondre à l'entrée thématique **sur les services rendus par les écosystèmes, en relation avec les vulnérabilités significatives que connaît le bassin de la Loire et ses affluents**. SEMHABEL, en caractérisant sédimentologiquement et géochimiquement les microhabitats benthiques via des indicateurs habituellement utilisés pour classer ou déclasser les masses d'eau, se doit de mettre en relation l'état éco-toxicologique de l'estuaire de la Loire avec la vulnérabilité des continuités fonctionnelles et des interactions entre les territoires amont et la Loire estuarienne (flux solides, HAP, carbone organique).

A l'état actuel de l'étude, il est difficile de s'exprimer sur une connexion entre la répartition des foraminifères benthiques et les concentrations en polluants organiques et métalliques. Cette difficulté vient essentiellement du fait que tous ces paramètres sont interconnectés et il est de ce fait difficile de déconvoluer l'effet de la granularité du sédiment de celui de la concentration en carbone organique ou encore de celui des concentrations en métaux traces et HAPs.

Le lien entre les foraminifères benthiques et les concentrations en COP est très largement documenté. Les plus fortes densités se trouvent généralement dans les sédiments fins à forte concentration en matière organique ce qui est le cas au niveau de la vasière des Brillantes riche en microphytobenthos. Cependant la limitation de la salinité et de la perturbation sédimentaire par le dragage empêchent probablement les foraminifères de se développer en amont de Cordemais là où les plus fortes teneurs en carbone organique sont enregistrées. Il ne faut néanmoins pas oublier que ces mesures géochimiques constituent des mesures très ponctuelles dans le temps alors que les foraminifères sont intégrateurs des variations environnementales sur une plus longue période (2-3 mois).

L'impact des métaux traces et des micropolluants organiques sur les foraminifères benthiques dans ces environnements estuariens est plus difficile à établir. La plupart des études portant sur les assemblages de foraminifères dans les environnements pollués en métaux prennent en compte les concentrations en polluants dans le sédiment (e.g., Alve et

Olsgard, 1999 ; Samir et El-Din, 2001), mais rares celles qui tiennent compte de la bio-disponibilité de ces polluants (e.g., Armynot du Châtelet, 2003). Les polluants peuvent être adsorbés sur les particules minérales ou organiques et leur disponibilité change très fortement avec les paramètres environnementaux, tels que la salinité et le pH (e.g., Ettajani et Amiard, 1995). Les métaux Cu, Pb et Zn sont connus pour leur impact sur les organismes (e.g., Sharifi et al., 1991 ; Debenay et al., 2001). Les signes de stress environnemental dans ce genre d'environnements ne se limitent pas à un impact sur les densités et biodiversités mais peuvent également se manifester à l'échelle de la coquille (développement de tests anormaux, diminution de taille des coquilles, nombre de pores). Plus récemment, Romano et al. (2009) et Bergamin et al. (2009) ont étudié l'effet des HAPs sur les assemblages des foraminifères benthiques dans des ports d'Italie et en ont conclu des pourcentages élevés de tests anormaux dans les zones les plus polluées alors que les densités et biodiversités ne semblaient pas être automatiquement affectées. Les foraminifères peuvent aussi intégrer les métaux traces, quand ils sont bio-disponibles, dans leurs coquilles. Des mesures d'éléments traces sur la coquille peuvent aussi nous renseigner sur les anomalies probables en réponse à un stress. Tous ces aspects non abordés au cours de SEMHABEL vont faire l'objet de recherches futures (voir paragraphe Perspectives de recherche). Néanmoins, dans l'estuaire de la Loire, quelques connexions semblent ressortir entre les l'écosystème benthique et les paramètres environnementaux le long du gradient géochimique et sédimentologique amont-aval (Fig. 47).

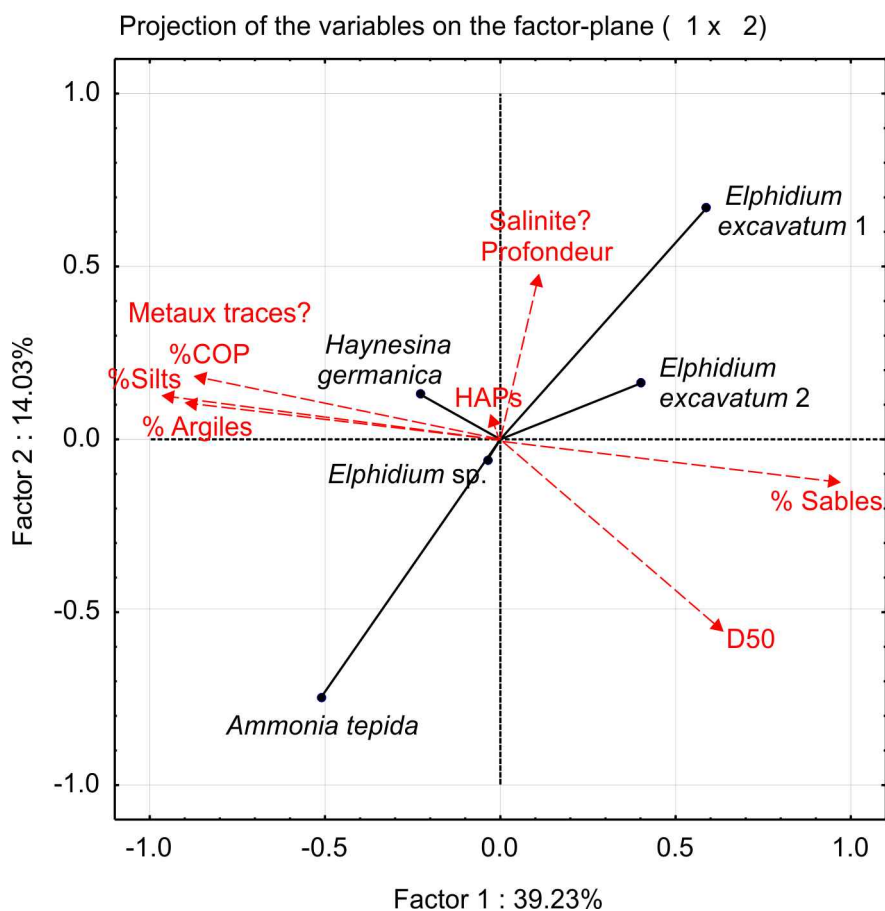


Figure 47. ACP construite à partir des données d'abondances relatives des foraminifères benthiques vivants. Les données environnementales ont été rajoutées pour mieux visualiser le lien entre les foraminifères benthiques et le gradient géochimique amont-aval.

Cette analyse statistique démontre une affinité plus accrue des espèces *A. tepida* et *H. germanica* pour les environnements silto-argileux, alors que *E. excavatum* occupe des habitats plus sableux, plus profonds et des salinités proches du domaine marin. Une distribution similaire de ces trois espèces a été trouvée dans l'estuaire de Vie (Vendée, W France ; Debenay et al., 2006) trouvant *E. excavatum* (= *Criboelphidium excavatum* dans Debenay et al., 2006) dominante sur la plage et en aval de l'estuaire. Dans l'estuaire de la Seine, Bayona (2009) met en évidence la présence d'*E. excavatum* plus en aval, là où les sables sont fins, plus ou moins envasés. Dans la partie sud mesotidale de la Mer du Nord, *Elphidium excavatum* domine largement les substrats sableux (Murray, 2006). Il est également intéressant de noter que *E. excavatum* est dominante dans la partie ouest de la zone B, en dessous du banc de Bilho dans les stations subtidales, à sédiment plutôt sableux (Fig. 43). Ceci pourrait traduire une pénétration des eaux plus salées avec des sédiments plus sableux à ce niveau là par l'intermédiaire de l'onde de marée. Les espèces plus estuariennes comme *A. tepida* et *H. germanica*, sont retrouvées dans des zones à plus grand % de COP, excepté dans les zones de Lavau et Nantes, les plus en amont, à cause des très faibles salinités et du fort hydrodynamisme. Les conditions de salinité semblent affecter plus *E. excavatum*, que les deux autres espèces, qui tolèrent des variations plus importantes de salinité. D'après cette analyse statistique, les pourcentages de *H. germanica* présentent des corrélations très positives avec les concentrations en métaux traces et HAPs. La question demeure néanmoins si c'est l'effet du sédiment fin riche en COP ou sa tolérance aux polluants qui eux par définition sont plus riches dans ces environnements. Une réaction positive de *H. germanica* aux polluants organiques et métalliques ne serait pas étonnante vu que cette est connue pour résister à l'impact des pollutions dans ces environnements d'eaux saumâtres (Stubbles et al., 1996; Stubbles, 1993; Sharifi et al., 1991). **Sa présence serait-elle être en partie un indicateur d'une pollution dans l'estuaire de la Loire ?** Ceci est un premier résultat prometteur pour le développement d'un indice biotique basé sur les foraminifères. Des analyses expérimentales en laboratoire devraient être effectuées pour tester cette hypothèse.

Constituer une base de données sédimentaires (numérique et archivage d'échantillons bruts) permettant une mutualisation et une réutilisation des données obtenues dans le cadre de ce projet.

La mise en place d'une base de données sédimentaire interactive n'a pas pu être réalisée dans le cadre de ce projet. Ce travail devait faire partie d'un stage de Master 2 que nous n'avons pas pu accueillir faute de candidats. Cette partie va être intégrée dans un stage de Master 2 cette année (2014), encadré par G. Maillet (LPG-BIAF) ayant pour mission de mettre en forme la base de données, uniformiser la cartographie spatiale des différentes mesures et analyser plus en détail la réponse de l'écosystème benthique aux polluants organiques et métalliques.

Acquérir des connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien permettant à terme de développer un indice biotique basé sur les foraminifères pour un suivi routinier de la santé de l'estuaire.

Avant de développer un indice biotique de la santé d'un écosystème basé sur les foraminifères benthiques, il est indispensable de connaître au mieux l'écologie actuelle de ces organismes dans leur milieu de vie. Ceci a été la principale mission de SEMHABEL. Nous avons, en effet, acquis les connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de l'écosystème estuarien Ligérien. L'étude et la cartographie de la distribution spatiale des foraminifères benthiques vivants dans l'estuaire de la Loire (de la pointe Saint-Gildas à

Nantes) a permis de générer, pour la première fois, une base de données solide sur la répartition géographique des foraminifères dans l'estuaire de la Loire. L'étude partielle des foraminifères morts a permis de remonter dans le temps pour pallier le manque de résolution temporelle. La mise en relation de la répartition faunistique avec les paramètres environnementaux : sédimentologie, salinité, matière organique, nature du sédiment, polluants organiques et métalliques on permis de contraindre au mieux leur exigence environnementale dans un environnement aussi complexe. Nous avons donc acquis les bases pour le développement à terme d'un indice biotique pour le suivi routinier de la santé de l'estuaire de la Loire.

Utiliser la connaissance de la dynamique des microhabitats et peuplements de foraminifères pour définir un état pré-anthropique et décrire l'évolution probable de l'écosystème estuarien en fonction des scénarios d'évolution climatique et d'aménagement du bassin versant (seconde phase du projet, 2015-2017).

Voir les perspectives

VI- VALORISATION DES DONNEES SEMHABEL

Congrès et colloques

Geslin, E., 2012. Présentation du projet SEMHABEL Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire. Animation de la plate-forme Recherche/Données/Information du plan Loire grandeur nature 2007-2013, 16^{ème} réunion de travail, 30 et 31 mai 2012, Bruxelles.

Maillet, G., 2013. Présentation des premiers résultats du projet SEMHABEL Suivi Environnemental des Micro-Habitats Benthiques de l'Estuaire de la Loire. Animation de la plate-forme Recherche/Données/Information du plan Loire grandeur nature 2007-2013, 18^{ème} réunion de travail, 22 et 23 mai 2013, Bruxelles.

Geslin, E., 2013. Participation au Third Foraminifera Bio Monitoring Workshop (FOBIMOIII), 3-6 Juillet 2013, Wimereux.

Mojtahid, M., Maillet, G., Zozzolo, L., Coynel, A., Vella, C., Clouet, H., Blanchet, L., Gorse L. 2013. The use of benthic foraminifera for studying the influence of natural (eg climate change) and anthropogenic forcing on estuarine ecosystems. Example of the Loire. Union des Océanographes de France, 17 Octobre 2013, Saint-Valery sur Somme. Présentation orale.

Maillet, G.M., Clouet, H., 2013. Caractérisation de la dimension physique des habitats benthiques de l'estuaire de la Loire. Union des Océanographes de France, 17 Octobre 2013, Saint-Valery sur Somme. Poster.

Maillet, G.M., 2013. Participation de au 14^{ème} Congrès Français de Sédimentologie – ASF, 5-7 Novembre, Paris.

Mojtahid, M., et Maillet, G., 2013, Participation au colloque Programme Liteau 21-22 Novembre 2013, Boulogne-sur-Mer.

Mojtahid, M., 2013. Participation au 7^{ème} Rendez-vous annuel entre la communauté scientifique et les gestionnaires du bassin de la Loire et ses affluents, 18 septembre 2013, Orléans

Publications

Maillet, G.M., Clouet, H., sous presse. Potentiel de l'étude des formations sédimentaires superficielles de l'estuaire moyen de la Loire pour la compréhension des processus morphodynamiques en milieu estuarien mésotidal. *Revue Dynamiques Environnementales*.

Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Blanc, G. en préparation. Spatial distribution of particulate organic carbon content and trace metal elements in the Loire estuary.

Jadas-Hécart, A., Keszte, B., Blanchet, L., Metzger, E. en préparation. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HAPs) in the Loire estuary.

Mojtahid, M., Maillet, G., Zozzolo, L., Coynel, A., Gorse, L., Vella, C., Blanchet, L., Geslin, E., Davranche, A. en préparation. Spatial distribution of living (Rose Bengal stained) benthic foraminifera in the Loire estuary in response to the geochemical and sedimentological gradient.

VII- PERSPECTIVES

SEMHABEL, étant une première phase prospective de l'écosystème benthique Ligérien, donne lieu à de nombreuses perspectives :

1- Approfondir et finaliser la compréhension de la réactivité de l'écosystème benthique aux paramètres environnementaux naturels et anthropiques et uniformiser la cartographie spatiale des différentes données. Ceci fera très prochainement partie d'un stage de Master 2 en écotoxicologie (Février-Juin 2014) encadré par G. Maillet.

2- Pour déterminer l'origine anthropique et/ou naturelle des anomalies observées dans un système, il est nécessaire de connaître le bruit de fond géochimique. Ce bruit de fond est majoritairement composé des signaux géochimiques qui reflètent la lithologie, les processus d'altération des roches, l'érosion des sols et les apports atmosphériques généraux. Cependant, son estimation est difficile (Reimann et Garrett, 2005) car tous les environnements naturels étudiés montrent un certain degré d'anthropisation qui peut modifier les signaux géochimiques « naturels » et ainsi le bruit de fond apparent du système. Généralement, l'identification et l'évaluation d'anomalies géochimiques d'origine naturelle et/ou anthropique se basent sur la comparaison des signaux observés avec des valeurs de référence géogéniques. Toutefois, le manque général de valeurs de référence fiables pour une zone donnée nécessite souvent le recours à des concentrations « typiques » déduites des concentrations moyennes dans la croûte continentale (e.g. Wedepohl, 1995) ou à des « moyennes mondiales » reportées dans la littérature (e.g. Martin et Whitfield, 1983). Bien que cette approche puisse fournir une évaluation grossière des concentrations naturelles, seule la connaissance du bruit de fond géochimique régional (et même local) permet l'identification fiable et la caractérisation quantitative d'une anomalie géochimique. Pour cela, l'une des techniques employées s'appuie sur les enregistrements historiques à partir de carottes sédimentaires. Nous proposons de réaliser prochainement (printemps 2014) une carotte sédimentaire dans l'estuaire de la Loire, en un site stratégique, afin de caractériser les valeurs de référence en métaux. La détermination de ces références nous permettra de calculer des

facteurs d'enrichissement (relatifs aux valeurs de référence), d'identifier d'éventuelles anomalies et d'en déterminer les sources. De même, l'évaluation de l'importance de la pollution métallique des sédiments de surface de l'estuaire de la Loire nécessitera l'utilisation d'un « indice ». L'indice de géoaccumulation de Müller (1979) pourra être utilisé car il a l'avantage d'être associé à une échelle qualitative de pollution (Tableau 5).

3- L'objectif final, non atteignable par cette première phase prospective, sera d'utiliser la connaissance de la dynamique spatiale des microhabitats et peuplements de foraminifères pour définir un état de référence pré-anthropique (seconde phase du projet, 2015-2017). Ainsi nous espérons parvenir à la mise en place d'un indice dont la valeur pourra être comparée à celle obtenue dans des conditions «non perturbées» (Directive 2000/60/CE) ; et ainsi le traduire en EQR (Ecological Quality Ratio ; écart à la référence). A terme, sur la base de ces résultats, nous espérons pouvoir évaluer l'évolution probable de l'écosystème estuarien en fonction des scénarios d'évolution climatique et d'aménagement du bassin versant.

4- Dans le cadre des missions d'observation de l'OSUNA, le but de notre recherche à terme est la définition d'un état pré-anthropique de l'estuaire ainsi que la déconvolution de l'impact des différents forçages climato-anthropiques sur la répartition des communautés benthiques de l'estuaire de la Loire. La réalisation future de cet objectif passe par une étude de l'évolution du système à différents pas de temps, replacée dans une compréhension globale des modifications liées aux gradients du continuum amont/aval. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'avoir recours à l'étude de colonnes de sédiments (carottes) qui, seules, permettront une approche de la variabilité temporelle à moyen et long terme de l'écosystème benthique de l'estuaire ligérien. Après avoir fini d'analyser les 900 km de profils sismiques (travail en cours) acquis lors de la mission Halioloire1, nous allons pouvoir localiser les zones les plus pertinentes pour réaliser des carottages en fonction des résultats obtenus en matière de répartition de la microfaune et de sensibilité des foraminifères aux divers forçages envisagés. Ces carottages donc auront un double objectif : revenir à la fois à un état de référence pré-anthropique pour l'établissement de l'indice biotique et étudier les variations paléoclimatiques holocènes en réponse au forçage climatique passés pour une meilleure prévision des scénarios climatiques futurs. Selon les premiers résultats sismiques et ceux de la répartition spatiale des foraminifères benthiques, la zone qui paraît la plus propice est la vase des Brillantes. Grâce au Port autonome Nantes Saint-Nazaire, qui a mis à notre disposition plusieurs carottes prélevées autour du Pont Saint Nazaire, cette phase est partiellement entamée.

VIII-REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier particulièrement le projet RS2E (OSUNA, Financement Région Pays de Loire) pour la mise à disposition des données morpho-structurales, morpho-bathymétriques et sismiques de la mission Halioloire1, le Port autonome Nantes Saint Nazaire pour sa coopération, son interactivité et sa mise à notre disposition de carottes sédimentaires, la flotte IFREMER (Haliotis) et son équipage et le réseau de surveillance SYVEL pour la mise à disposition des données de salinité, température, matière en suspension et oxygène dissous pendant la mission d'échantillonnage. Nous tenons également à remercier très chaleureusement Monsieur Colin Renaud de l'Etablissement Public Loire pour son aide et sa disponibilité tout au long de ce projet ainsi que le personnel administratif de l'Université d'Angers qui nous a beaucoup facilité la tâche administrative de ce projet.

IX-BIBLIOGRAPHIE

A

Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behavior of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54 (2), 241–262.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>.

Akyüz, M., Çabuk, H., 2010. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, 408, 5550-5558.

Alve, E., 1995. Benthic foraminiferal responses to estuarine pollution : A review. *Journal of Foraminiferal Research*, 25, 190-203.

Alve, E. Murray, J.W., 1994. Ecology and taphonomy of benthic foraminifera in a temperate mesotidal inlet. *Journal of Foraminiferal Research*, 24:18-27.

Alve, E., Murray, J.W., 1999. Marginal marine environments of the Skagerrak and Kattegat: a baseline study of living (stained) benthic foraminiferal ecology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 146, 171-193.

Alve, E., Olgard, F., 1999. Benthic foraminiferal colonization in experiments with copper-contaminated sediments. *Journal of Foraminiferal Research*, 29(3), 186-195.

Alve, E., Murray, J.W., 2001. Temporal variability in vertical distributions of live (stained) intertidal foraminifera, southern England. *Journal of Foraminiferal Research*, 31, 12-24.

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F.J., 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 86, 412-431.

Angioni, A., Porcu, L., Secci, M., Addis, P., 2012. QuEChERS Method for the Determination of PAH Compounds in Sardinia Sea Urchin (*Paracentrotus lividus*) Roe, Using Gas Chromatography ITMS-MS Analysis. *Food analytical methods*, 5(5), 1131-1136. DOI: 10.1007/s12161-011-9353-7.

Anyakora C., Ogbecbe A. , Palmer P. , Coker H. , Ukpo G. , Ogah C., 2005. GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere*, 60, 990-997.

Arrêté du 08/07/10 établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R. 212-9 du code de l'environnement. (JO n° 194 du 22 août 2010). Disponible en ligne : http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/4047.

Asensio-Ramos M., Hernandez-Borges J., Ravelo-Perez L.M., Rodriguez-Delgado M.A., 2010. Evaluation of a modified QuEChERS method for the extraction of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils. *Anal. Bioanal. Chemistry*, 396, 2307-2319.

Armynot du Chatelet, E., 2003. Evaluation des possibilités d'utilisation des foraminifères comme bio-indicateurs de pollution dans les environnements paraliques. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 336 p.

Armynot du Châtelet, E., Amiard, J.-C., Debenay, J.-P., Geffard, A. 2003. Métaux dans le sédiment et fraction bio-disponible. Influence sur les peuplements de foraminifères. 2nd International Symposium on Contaminated Sediments.

Armynot du Châtelet, E., Debenay, J.P., 2010. The anthropogenic impact on the western French coasts as revealed by foraminifera : A review. *Revue de micropaléontologie*, 53, 129-137.

Arthuis, R., Barbier-Pain, D., Baudoin, V., Goubert, E., Nauleau, J.-F., 2014. Paléogéographie holocène de la Loire à Nantes réalisée à partir de l'étude des sondages géotechniques et palynologiques. Conséquences géomorphologiques et archéologiques. In : « L'environnement en mémoire : marqueurs, outils et perspectives », Actes de la journée d'étude de l'Université de la Rochelle, décembre 2012. Numéro thématique de la revue *Natures Sciences et Sociétés*. 30 p.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2004. Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Science of the Total Environment*, 319, 197–213

B

Bamford, H.A., Poster, D.L., Baker, J.E., 1999. Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4 °C and 31 °C. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18, 1905-1912.

- Banjoo, D.R., Nelson, P.K., 2005. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066 (1-2):9-18. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.01.033.
- Baumard P., 1997. Les composés aromatiques dans l'environnement marin : biogéochimie et biodisponibilité. Thèse : Université Bordeaux 1, Bordeaux, France.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., 1998a. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (8), 577-586.
- Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T., Bellocq J., 1998b. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47 (1), 77-90.
- Barbaroux, L., 1980. Evolution des propriétés physiques et chimiques des sédiments dans le passage continent -océan. L'effet estuarien (estuaire de la Loire et ses parages). Thèse d'Etat, Université de Nantes, 431 p.
- Barbaroux, L., Duplais, S., Visset, L., 1980. Les alluvions anciennes submergées de la basse Loire dans la région de Saint-Nazaire (Loire Atlantique). *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, 28, 51-70.
- Bayona, Y., 2009. Les foraminifères de l'estuaire de la Seine; écologie, peuplement et taxonomie. Rapport Master-II de l'Université d'Angers.
- Ben Ameer, W., Trabelsi, S., Driss, M.R., 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Superficial Sediments from Ghar El Melh Lagoon, Tunisia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85, 184-189. DOI 10.1007/s00128-010-0044-7.
- Bergamin, L., Romano, E., Grazia Finoia, M., Venti, F., Bianchi, J., Colasanti, A., Ausili, A., 2009. Benthic foraminifera from the coastal zone of Baia (Naples, Italy): Assemblage distribution and modification as tools for environmental characterisation. *Marine Pollution Bulletin*, 59, 234-244.
- 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.
- Berné, S., Castaing, P., Le Drezen, E., Lericolais, G., 1993. Morphology, internal structure, and reversal of asymmetry of large subtidal dunes in the entrance to Gironde estuary (France). *Journal of Sedimentary Petrology*, 63, 780-793.
- Berset, J.D., Ejem, M., Holzer, R., Lischer, P., 1999. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 383(3), 263-275.
- Billy, J., Chamillon, E., Fenies, H., Poirier, C. 2012. Tidal and fluvial controls on the morphological evolution of a lobate estuarine tidal bar: The Plassac Tidal Bar in the Gironde Estuary (France). *Geomorphology*, 169, 86-97.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia*, 410, 331-341.
- Bodzek D., Luksbetlej K., Warzecha L., 1993. Determination of particle-associated polycyclic aromatic-hydrocarbons in ambient air samples from the upper Silesia region Poland. *Atmospheric environment Part A - General topics*, 27(5), 759-764. DOI: 10.1016/0960-1686(93)90193-3.
- Bossio, J.P., Harry, J., Kinney, C.A., 2008. Application of ultrasonic assisted extraction of chemically diverse organic compounds from soils and sediments. *Chemosphere*, 70, 858-864.
- Bouchez, M., Blanchet, D., Haeseler, F., Vandecasteele, J.P., 1996. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1ère partie : Propriétés, origines, devenir. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 51, 407-419.
- Bouloubassi, I., Salot, A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42(2), 127-143.
- Budzinski, H., 1993. Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers : aspect physico-chimiques et thermodynamiques. Thèse : Université Bordeaux 1, Bordeaux, France.
- Budzinski, H., Jones I., Bellocq J., Piérard C., Garrigues P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58(1-2), 85-97. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5.
- Bokuniewicz, H. J., Gordon, R. B., Kastens, K. A. 1977. Form and migration of sand waves in a large estuary, Long Island Sound. *Marine Geology*, 24, 185-199.
- Bouchet, M.P., V., 2007. Dynamique et réponse fonctionnelle des foraminifères et de la macrofaune benthiques en zone ostréicole dans pertuis charentais. Thèse de doctorat, Université d'Angers, n° d'ordre 778, 404 pp.

Bourdillon, C., 1995. Les foraminifères benthiques (protozoaires) comme bioindicateurs de pollution en milieu littoral : le point des connaissances actuelles, ANPP - Colloque International - Marqueurs Biologiques de Pollution, Chinon, France, pp. 1-9.

Bragança, I, Plácido, A, Paíga, P, Domingues, VF, Delerue-Matos, C., 2012. QuEChERS: a new sample preparation approach for the determination of ibuprofen and its metabolites in soils. *Science of Total Environment*, 433, 281-239.

Braun P., Moeder M., Schrader St., Popp P., Kusch P., Engewald W., 2003. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 988, 41-51.

Brondi, S. H.G., de Macedo, A.N., Vicente, G.H.L., Nogueira, A.R.A., 2011. Evaluation of the QuEChERS Method and Gas Chromatography- Mass Spectrometry for the Analysis Pesticide Residues in Water and Sediment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 18-22. DOI 10.1007/s00128-010-0176-9.

Brown, C.J., Blondel, P., 2009. Developments in the application of multibeam sonar backscatter for seafloor habitat mapping. *Applied Acoustics*, 70 (10), 1242-1247.

C

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., 2011. PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing and Technology*, 92,176-182.

Carling, P.A., Radecki-Pawlik, A., Williams, J.J., Rumble, B., Meshhkova, L., Bell, P., Breakspear, R. 2006. The morphodynamics and internal structure of intertidal finegravel dunes: Hills flats, Severn estuary, UK. *Sedimentary Geology*, 183, 159-179.

Cauwet, G., Gadel, F., De Souza Sierra, M.-M., Donard, O., Ewald, M., (1990). Contribution of the Rhône River to organic carbon inputs of the northwestern Mediterranean Sea. *Continental Shelf Research*, 10, 1025-1037.

Cearreta, A., Murray, J.-W., 1996 Holocene paleoenvironmental and relative sea-level changes in the Santoña estuary. Spain. *Journal of Foraminiferal Research*, 26, 289-299.

Chen, C.-W., Chen, C.-F., 2011. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 63, 417-423.

Cole G.M., 1994. *Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites*. Editor: Lewis Publishers. 0-87371-824-0.

Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M., Catoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23(7), 888-894.

Crespo A., 2009. *Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin d'Arcachon*. Thèse université Bordeaux 1, Bordeaux, France.

Chauveau, E.-M., 2013. *Distribution verticale des foraminifères dans une vase de l'estuaire de la Loire : interactions biologiques et géochimiques*. Rapport Master-II de l'Université de Nantes.

Chivers, R.C., Emerson, N., Burns, D.R., 1990. New Acoustic Processing for Underway Surveying. *The Hydrographical Journal*, 56, 9-17.

Ciffroy, P., Reyssb, J-L, Siclet, F. 2003b. Determination of the residence time of suspended particles in the turbidity maximum of the Loire estuary by ⁷Be analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, pp. 553-568.

Ciffroy, P., Garnier, J.M., Benyahya, L. 2003a. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in freshwater (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (2003), pp. 626-641

CMB Loire Estuaire (2003). *Rapport Etude Prospectives Aval*. Programme interrégional Loire Grandeur Nature, Nantes.

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.

Coynel, A., Blanc, G., Marache, A., Schäfer, J., Dabrin, A., Maneux, E., Bossy, C., Masson, M., Lavaux, G., 2009. Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 962-976.

Cruz-Motta, J.J., Collins, J., 2004. Impacts of dredged material disposal on a tropical soft-bottom benthic assemblage. *Original Research Article Marine Pollution Bulletin*, Volume, 48 (3-4), 270-280.

D

Da Fonseca-Genevois, V. et Hémin, Y., 1987. L'évolution spatio-temporelle des meio et mixaefaunes dans l'estuaire de la Loire. *Cahiers de l'analyse des données*, 12(4), 385-400.

Dabestani R., Ivanov I., 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of poly aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, 70, 10-34.

Daskalakis, K.D., O'Connor, T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29, 470-477.

Dauvin, J-C, Bachelet, G., Barillé, A-L, Blanchet, H., De Montaudouin, X., Lavesque, N., Ruellet, T., 2009. Benthic indicators and index approaches in the three main estuaries along the French Atlantic coast (Seine, Loire and Gironde). *Marine Pollution Bulletin*, 30 (2), 28-40.

De La Torre-Roche, R.J., Lee, W.-Y., Campos-Díaz, S.I., 2009. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 946-958.

De Rijk, S., Jorissen, F.J., Rohling, E.J. et Troelstra, S.R., 2000. Organic flux control on bathymetric zonation of Mediterranean benthic foraminifera. *Marine Micropaleontology*, 40, 151-166.

De Saulce, A., Serna, V., Gallice, A., 2007. Archéologies en Loire. Actualité de la recherche dans les régions Centre et Pays-de-la-Loire, Cordemais. *Collection Fleuves et archéologie, Aestuarium-Estuarium Ed.*, 416 p.

Debenay, J.-P., Arfi, R., Konate, S., 1987. Foraminifères récents des milieux paraliques des côtes d'Afrique de l'Ouest. *Géologie méditerranéenne*, Marseille, 14, 5-13.

Debenay, J.P., Pawlowski, J., Decrouez, D., 1996. *Les Foraminifères actuels*. Ed. Masson, Paris, 330 pp.

Debenay, J.P., Tsakiridis, E., Soulard, R., Gossel, H., 2001. Factors determining the distribution of foraminiferal assemblages in Port Joinville Harbor (Ile d'Yeu, France): the influence of pollution. *Marine Micropaleontology* 43, 75-118.

Debenay, J.-P., Bicchi, E., Goubert, E. & Armynot du Châtelet, E., 2006. Spatio-temporal distribution of benthic foraminifera in relation to estuarine dynamics (Vie estuary, Vendée, W France). *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 67, 181-197.

Deycard V.N., Schäfer J., Blanc G., Coynel A., Lanceleur L., Petit J., Dutruch L., Bossy C., Ventura A. (sous presse) Contribution of urban wastewater inputs to metal (Ag, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) fluxes in the fluvial Gironde Estuary (Garonne Branch).

Dhotel, C., 1978. Essai sur la sédimentation et l'hydrologie dans l'estuaire externe de la Loire (zone de Bonne-Anse). *Mémoire de D.E.A., Université de Nantes*, non paginé.

Duchemin, G., Mojtahid, M., Bicchi, E., Gaultier, M., Jorissen, F., Durrieu, J., Galgani, F., Cazes, L., Camps, R., (2008). New monitoring tool for assessing environmental impact of off-shore drilling activities : benthic foraminifera. *Society of Petroleum Engineers paper 111959, NICE, Avril 2008*.

E

Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7), 973-980 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>.

Ehrhold, A., 2004. *Projet REBENT, Cartographie des habitats benthiques dans les petits fonds côtiers à l'aide de méthodes acoustiques*. Rapport IFREMER, Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral, 55 pp.

Elfaquir, M., 1993. *Etude de la matière organique sur la marge continentale : quantité, qualité, bilan et réponse benthique aux flux. Cas du canyon du Cap-Ferret*. Thèse de Doctorat 3ème cycle, Université Bordeaux 1, 146 pp.

Etcheber, H., Heussner, S., Weber, O., Dinot, A., Durrieu de Madron, X., Monaco, A., Buscaïl, R., Miquel, J.C., 1998. Organic Carbon fluxes and sediment biogeochemistry on the French Mediterranean and Atlantic margins. In: Ittekkot, V., Schäfer, P., Honjo, S., Depetris, P.J. (Eds.), *Particle Flux in the Ocean*. John Wiley & Sons, New York, pp. 223-241.

Etcheber, H., Taillez, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia*, 588, 245-259.

Ettajani, H. and Amiard, J.C., 1995. Biodisponibilité de quelques métaux fixés sur les matières en suspension (MES) en milieu estuarien. *Hydroécologie Appliquée*, 1-2(7), 75-89.

F

Fang, M.-D., Hsieh, P.-C., Ko, F.-C., Baker, J.E., Lee, C.-L., 2007. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1179-1189.

Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A., 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 128-139. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.080.

Fetzer, J.C., 2000. *Large (C = 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Analysis*. John Wiley & Sons.

Figueres, G., Martin, J.M., Meybeck, M., Setler, P., 1985. A comparative study of mercury contamination. In the tagus estuary (Portugal) and major estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 20, 183-203.

Forsberg, N.D., Wilson, G.R., Anderson, K.A., 2011. Determination of Parent and Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High-Fat Salmon Using a Modified QuEChERS Extraction, Dispersive SPE and GC-MS. *Journal of agricultural and food*, 59(15), 8108-8116. DOI: 10.1021/jf201745a.

Francken, F., Wartel, S., Parker, R., Taverniers, E., 2004. Factors influencing subaqueous dunes in the Scheldt Estuary. *Geo-Marine Letters*, 24, 14-24.

G

Gachanja, A.N., 2005. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Applications*. African Institute for Capacity Development, Nairobi.

Gallenne, B., 1974. Les accumulations turbides de l'estuaire de la Loire-Étude de la crème de vase. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 322 p.

García Pinto, C., Herrero Martín, S., Pérez Pavón, J.L., Moreno Cordero, B., 2011. A simplified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe approach for the determination of trihalomethanes and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soil matrices by fast gas chromatography with mass spectrometry detection. *Anal Chim Acta*, 689, 129-136.

Garcin, M., Poisson, B., Conil, P., 2006. Géométrie des formations géologiques de l'estuaire de la Loire, RAPPORT BRGM/RP-54878-FR, Orléans, 82p.

Gaspard L., Machiwa J.F., Mdachi S.J.M., Streck G., Brack W., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination of surface sediments and oysters from the inter-tidal areas of Dar es Salaam, Tanzania. *Environmental Pollution*, 157, 24-34.

Gorse L., Etcheber H., Coynel A., Anschutz P., Abril G., Moatar F., Gassama N., Bertier C. (en prép.) Contribution, source and flux of organic matter in the Loire River, France (titre provisoire de travail) en préparation pour *Journal of Environmental Monitoring*.

Guérin T.F., 1999. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 63-67.

Guo, J., Wu, F., Luo, X., Liang, Z., Liao, H., Zhang, R., Li, W., Zhao, X., Chen, S., Mai, B., 2010. Anthropogenic input of polycyclic aromatic hydrocarbons into five lakes in Western China. *Environmental Pollution*, 158, 2175-2180.

Geslin, E., 1999. Impact des stress environnementaux sur les peuplements, la morphologie et la texture des foraminifères paraliques : Implications pour leur utilisation comme bioindicateurs. Thèse de doctorat, Université d'Angers, n° d'ordre 305, 270 pp.

GIP-LE, 2002. Géométrie des fonds. Fiche L1E5, Cahier 2002 Indicateurs, (Ed.) GIP Loire Estuaire, 6p.

GIP-LE, 2011. Les dragages d'entretien dans l'estuaire. Fiche L1E3, Cahier 2002 Indicateurs, (Ed.) GIP Loire Estuaire, 4p.

Gillet, P. et Torresani, S., 1991. Structure of the population and secondary production of *Hediste diversicolor* (O.F. Müller, 1776), (Polychaeta, Nereidae) in the Loire estuary, Atlantic Coast, France. *Original Research Article Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56 (3-4), 621-628.

Glangeaud, L., 1938. Transport et sédimentation dans l'estuaire et à l'embouchure de la Gironde. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 5ème série, 8, 599-631.

Goineau, A., 2011. Ecology of benthic foraminifera in the Rhone prodelta : Determination of environmental bio-indicators and historical reconstruction of a recent anthropogenic impact. Thèse de Doctorat, Université d'Angers, n° d'ordre 1106, 310 pp.

Gooday, A.-J., Bernhard, J.-M., Levin L.-A., Suhr, S.-B., 2000. Foraminifera in the Arabian Sea oxygen minimum zone and other oxygen-deficient settings: taxonomic composition, diversity, and relation to metazoan faunas. *Deep-Sea Research II*, 47, 25-54.

Gras, J., 1981. L'estuaire de la Loire : une étude générale d'environnement. *Norois*, 109, 5-30.

Gratz, S. R., Ciolino, L.A., Mohrhaus, A.S.; Gamble, B.M., Gracie, J.M., Jackson, D.S., Roetting, J.P. 2nd, McCauley, H.A., Heitkemper, D.T., Fricke, F.L., Krol, W.J., Arsenault, T.L., White, J.C., Flottmeyer, M.M., Johnson, Y.S., 2011. Screening and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seafoods Using QuEChERS-Based Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Journal of AOAC International*, 94(5), 1601-1616. DOI: 10.5740/jaoacint.11-035.

Guillaud, J.F., Aminot, A., Delmas, D., Gohin, F., Lunven, M., Labry, C., Herbland, A., 2008. Seasonal variation of riverine nutrient inputs in the northern Bay of Biscay (France), and patterns of marine phytoplankton response. *Journal of Marine Systems*, 72 (1-4), 309-319.

H

Hamilton, L.J., 2001. Acoustic seabed classification systems. Rapport DSTO, TN, 0401, 75 p.

Hammer, O., Harper, D.A.T., Ryan, P.D., 2001. PAST: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4 (1), 1-9.

Hayward, B.W. Hollis, C.J., 1994. Brackish foraminifera in NewZealand: A taxonomic and ecologic review. *Micropaleontology* 40, 185-222.

Hites R.A., Simonsick W.J., 1987. Calculated molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Amsterdam: Elsevier.

Ho, T.Y., Rogers, M.A., Drushel, H.V., Kroons, C.B., 1974. Evolution of sulfur compounds in crude oils. *American Association of Petroleum Geologists*, 58, 2238-2248.

I

ISO 18287, 2006. Soil Quality - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - Gas chromatographic method with spectrometric detection. First Edition 2006-01-15.

J

Jiao W., Wang T., Khim J.S., Luo W., Hu W., Naile J.E., Giesy J.P., Lu Y., 2012. PAHs in surface sediments from coastal and estuarine areas of the northern Bohai and Yellow Seas, China. *Environmental Geochemical Health*, 34, 445-456.

Jorissen, F.J., 1992. John W. Murray: Ecology and Paleocology of benthic foraminifera (book review). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 95, 349-350.

Jorissen, F.J., Wittling, I., Peypouquet, J.P., Rabouille, C. and Relexans, J.C., 1998. Live benthic foraminiferal faunas off Cape Blanc, NW Africa; community structure and microhabitats. *Deep-Sea Research I*, 45, 2157-2188.

K

Kanally R.A., Harayama S., 2000. Biodegradation of high-molecular-weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by bacteria. *Journal of Bacteriology*, 182, 2059-2067.

Kanan, L., 2012. Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse des polluants organiques d'intérêt pour l'environnement marin : Application aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse université Bordeaux 1, Bordeaux, France.

Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.-Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere*, 69, 1337-1339.

Kawata, K., Tanabe, A., Mitobe, H., Sakai, M., Yasuhara, A., 1997. Distribution of perylene and five-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and airborne particulate matter. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 63(1-4), 97-106.

Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation*, 29(01), 78-107.

Khan, A.I., 2013. Analysis of 18 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using the QuEChERS Method. Application Note 20677. Thermo Fisher Scientific, Runcorn, Cheshire, UK

Kiss, G., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., Hlavay, J., 1997. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal of Chromatography A*, 774(1-2), 349-361. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00265-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00265-3).

Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., Varga, B., Gelencsér, A., Krivácsy, Z., Hlavay, J., 2001. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution*, 114(1), 55-61. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00208-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00208-6).

Kostopoulou, M., Mylona, A., Nikolaou, A., Lofrano, G., Meriç, S., Belgiorno, V., 2007. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the harbor sediments of Mytilene, Greece. Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology Kos island, Greece, 5- 7 September 2007.

L

Laflamme R.E., Hites R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(3), 289-303.

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, 25, 1912-1923.

Lau, E.V., Gan, S., Ng, H.K., 2010. Review Article - Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, Volume 2010, Article ID 398381, 1-9, doi:10.1155/2010/398381

Le Hir, P., Migniot, C., 1994. Estuaire de la Loire : Hydrosédimentaire. Rapports de Synthèse de l'Appel n° 1, Nantes, 95p.

Leng, G., Lui, G., Chen, Y., Yin, H., Dan, D., 2012. Vortex-assisted extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment by high performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, 35, 2796-2804.

Liu, Y., Chen, L., Huang, Q.-H., Li, W.-Y., Tang, Y.-J., Zhao, J.-F., 2009. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 407, 2931-2938.

Luigi, C., 2011. Optimization and Modification of New Analytical Methods for Ultra Low Detection of Environmental Contaminants. 2011 UPRM-ERDC Summer Internship Program.

M

Maagd, P., Ten Hulscher, D., Van Den Heuvel, H., Opperhuizen, A. and Sijm, D., 1998. Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons : aqueous solubilities, n- Octanol/Water partition coefficients, and Henry's law constants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(2), 251-257.

Mackay, D., Shiu, W.Y. and Sutherland, R.P., 1979. Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 13, 333-337.

Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution*, 119, 91-98.

Mahanty B., Kim S., Kim C., 2013. Biocalcification Mediated Reduction of PAHs Bioavailability in Artificially Contaminated Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(3), 1-9. doi:10.1007/s11270-013-1479-3.

Maillet, G.M., Clouet, H., sous presse. Potentiel de l'étude des formations sédimentaires superficielles de l'estuaire moyen de la Loire pour la compréhension des processus morpho-dynamiques en milieu estuarien mésotidal. *Revue Dynamiques Environnementales*.

Martin, J-M., Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. Trace metals in sea water. In: Wong Boyle Bruland Burton Goldberg, editor. Plenum Publishing Corporation.

Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S., Barceló, D., 2004. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047, 181-188.

Mei, M., Du, Z.-X., Cen, Y., 2011. QuEChERS-Ultra-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry for Determination of Five Currently Used Herbicides. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 39(11), 1659-1664.

Marchand J., Goinard N., 1993. Bilan du rôle de nourricerie de l'estuaire de la Loire. Université de Nantes I.S.O.M.E.R., 1993.

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Science of Total Environment*, 370, 133-146.

McLusky, D.-S., Elliott, M., 2004. *The Estuarine Ecosystem; ecology, threats and management*. Oxford. Pp 216.

Migniot, C., 1993. Bilan de l'hydrologie et de l'hydrosédimentaire de l'estuaire de la Loire au cours des deux dernières décennies. Rapport APEEL Association pour la Protection de l'Environnement de l'Estuaire de la Loire—PANSN (Port Autonome de Nantes-St Nazaire), 179p.

Mitchell, N.C., Clarke, J.E.H., 1994. Classification of sea-floor geology using multibeam sonar data from the Scotian Shelf. *Marine Geology*, 121 (3-4), 143-160.

Mojtahid, M., 2007. Les foraminifères benthiques : Bio-indicateurs d'eutrophisation naturelle et anthropique en milieu marin franc. Thèse de doctorat, Université d'Angers, n° d'ordre 860, 394 pp.

Mojtahid, M., Jorissen, F., Durrieu, J., Galgani, F., Howa, H., Redois, F. et Camps, R., 2006. Benthic foraminifera as bio-indicators of drill cutting disposal in tropical east Atlantic outer shelf environments. *Marine Micropaleontology*, 61, 58-75.

Mojtahid, M., Jorissen, F., Pearson, T.H., 2008. Comparison of benthic foraminiferal and macrofaunal/meiofaunal responses to organic pollution in the Firth of Clyde (Scotland). *Marine Pollution Bulletin*, 56, 42-76.

Mojtahid, M., Griveaud, C., Fontanier, C., Anschutz, P. and Jorissen, F., 2010. Life foraminiferal faunas along a bathymetrical transect (150-4800 m) in the Bay of Biscay. *Revue de Micropaléontologie*, 53, 139-162.

Morvan, J., Le Cadre, V., Jorissen, F.J. et Debenay, J.P., 2004. Foraminifera as potential bio-indicators of the « ERIKA » oil spill in the Bay of Bourgneuf : Field and experimental studies. *Aquatic Living Resources*, 17, 317-322.

Morvan, J., Debenay, J.-P., Jorissen, F., Redois, F., Bénétteau, E., Delplancke, M. et Amato, A.-S., 2006. Patchiness and life cycle of intertidal foraminifera: implication for environmental and paleoenvironmental interpretation. *Marine Micropaleontology*, 61, 131-154.

Mougani, B. 1982. Redistribution des sédiments consécutive à des travaux d'aménagement : dépôts de dragage sur le banc de Bilho dans l'estuaire de la Loire. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 143 p.

Muller G, 1979. Heavy metals in the sediment of the Rhine – Changes seity. 1971. *Umsch Wiss Tech*, 79: 778–783.

Murray, J.W., 1983. Population dynamics of benthic foraminifera: results from the Exe Estuary. England. *Journal of Foraminiferal Research*, 13, 1-12.

Murray, J.W., 1991. Ecology and applications of benthic foraminifera. Cambridge: Cambridge University Press, 426 pp.

Murray, J. W., 2006. Ecology and applications of benthic foraminifera. School of Ocean and Earth Science, National Oceanography Centre, University of Southampton, 440 pp.

N

Namiesnik J., Szefer P., 2010. Analytical Measurements in Aquatic Environments. CRC Press.

Navarro-Ortega A., Ratola N., Hildebrandt A., Alves A., Lacorte S., Barce D., 2012. Environmental distribution of PAHs in pine needles, soils, and sediments. *Environmental Science Pollution Research*, 19, 677-688. DOI 10.1007/s11356-011-0610-5.

Neff, J.M., 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: Sources, Fates and Biological Effects. London: Applied Science Publishers Ltd. 262.

Notar, M., Leskovšek, H., Faganeli, J., 2001. Composition, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(1), 36-44. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00092-8.

O

P

P.A.N.S.N., 1989. L'estuaire de la Loire. Rapport A1-1989-PANSN, Port Atlantique Nantes Saint Nazaire, Nantes, 25p.

Pearson, TH., Rosenberg, R., 1978. Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanography and Marine Biology, An Annual Review*, 16, 229-311.

Pena-Aburrea, M., Ye, F., Blasco, J., Ramos, L., 2012. Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight-mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of chromatography A*, 1256, 222-231.

Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72, 1594-1601.

Portella, G., Poater, J., Sola, M., 2005. Assessment of Clar's aromatic pi-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18, 785-791.

Poster, D., Schantz, M., Sander, L., Wise, S., 2006. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(4), 859-881. doi:10.1007/s00216-006-0771-0.

Proust, J.-N., Matthieu, R., Guennoc, P., Thionon, I. 2010. Sedimentary architecture of the Loire River drowned valleys of the French Atlantic shelf. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 181 (2), 129-149.

Pule, B.O., Mmualefe, L.C., Torto, N., 2010. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil with Agilent SampliQ QuEChERS AOAC Kit and HPLC-FLD. Agilent Technologies Application Note. 5990-5441EN.

R

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008a. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment*, 396, 100-110.

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008b. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment* 396, 100-110.

Redois, F., Debenay, J.-P., 1996. Influence du confinement sur la répartition des foraminifères benthiques. Exemple de l'estran d'une ria mésotidale de Bretagne méridionale. *Revue de Paléobiologie*, Genève, 15, 243-260.

Reimann, C.R. and Garrett, R.G., 2005. Geochemical background – concept and reality.. *Science of the Total Environment*, 350, 12-27.

Relexans, J.C., Meybeck, M., Billen, G., Brugeaille, M., Etcheber, H., Somville, M., 1988. Algal and microbial processes involved in particulate organic matter dynamics in the Loire estuary Original Research Article *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 27 (6), 625-644.

Rocha, M.J., Ferreira, P.C., Reis, P.A., Cruzeiro, C., Rocha, E., 2011. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Porto Region (Portugal) by Microwave-Assisted Extraction, Followed by SPME and GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*, 49, 695-701.

Romano, E., Bergamin, L., Finoia, M.G., Celia Magno, M., Ausili, A., Gabellini, M., 2009. The effects of human impact on benthic foraminifera in the Augusta harbour (Sicily, Italy). In: Dahl, E., Moksness, E., Støttrup, J. (Eds.), *Integrated Coastal Zone Management*. Blackwell Publishing Ltd., Chichester, UK, pp. 97-115.

S

Samir, A.M., El-Din, A.B., 2001. Benthic foraminiferal assemblages and morphological abnormalities as pollution proxies in two Egyptian bays. *Marine Micropaleontology*, 41(3-4), 193-227.

Sanchez, M. Delanoe, Y., 2006. L'envasement dans différents ports de Loire-Atlantique. Actes des IXèmes Journées Nationales Génie Civil – Génie Côtier, 12-14 septembre 2006, Brest, pp 419-430.

Sarrazin, L., Diana, C., Wafo, E., Pichard-Lagadec, V., Schembri, T., Monod, J.-L., 2006. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 29(1).

Schiff, K., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*, 38 (2), 161-176

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental organic chemistry*. Second edition. Hoboken : John Wiley and Sons. 1313 p.

Sen Gupta, B.K., Machain-Castillo, M.L., 1993. Benthic foraminifera in oxygen-poor habitats. *Marine Micropaleontology*, 20, 183-201.

Sen Gupta, B. et Bernhard, J.M., 1999. Foraminifera of oxygen-depleted environments, p. 200-216. In Sen Gupta, B. (ed.) *Modern Foraminifera*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

Sharifi, A.R., Croudace, I.W., Austin, R.L., 1991. Benthic foraminifera as pollution indicators in Southampton Water, southern England, UK. *Journal of Micropaleontology* 10, 109-113.

Shelly, D., Perman, C.A., 2010. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Fish Using the QuEChERS Approach. *LC GC NORTH AMERICA Supplement*, S, 49-49.

Shen, R.-Y., Luo, Y.-M., Zhang, G.-Y., Teng, Y., Li, Z.-G., Wu, L.-H., 2007. Contamination of PAHs in Sludge Samples from the Yangtze River Delta Area. *Pedosphere*, 17(3), 373-382.

Sims, R.C., Overcash, M.R., 1983. Polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Review*, 88, 1-68.

Smoker, M., Tran, K., Smith, R.E., 2010. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Shrimp. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(23), 12101-12104. DOI: 10.1021/jf1029652.

Sojiniu, O.S.S., Wang, J.-Z., Sonibare, O.O., Zeng, E.Y., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and soils from oil exploration areas of the Niger Delta, Nigeria. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 641-647.

Stubbles, S., 1993. Recent benthic foraminifera as indicators of pollution in Restounguet Creek, Cornwall. Note of poster display at the Annual Conference of the Usber Society, pp 200-204.

Stubbles, S.J., Hart, M., Williams, C. and Green, J., 1996. Responses of foraminifera to presence of heavy metal contamination and acidic mine drainage. *The Institution of Mining and Metallurgy*, pp 217-235.

T

Ten Hulscher, T.E.M., van der Velde, L.E., Bruggeman, W.A., 1992. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1595-1603.

Ters, M., Planchais, N., Azema, C., 1968. L'évolution de la basse vallée de la Loire, à l'aval de Nantes, à la fin du Würm et pendant la transgression flandrienne. *Bulletin de l'Association Française pour l'Etude du Quaternaire*, 5 (3), 217-246.

Tobiszewski, M., Jacek, N., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110-119.

Tremblay, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagné, J.-P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry*, 96(1-2), 21-34. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2004.10.004>.

U

US EPA, 1996. Toxicological review of naphthalene. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances. <http://www.epa.gov/epahome/search.html>.

V

Vane, C.H., Harrison, I., Kim, A.W., Moss-Hayes, V., Vickers, B.P., Horton, B.P., 2008. Status of organic pollutants in surface sediments of Barnegat bay-little Egg Harbor Estuary, New Jersey, USA. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1802-1814.

Venkatesen, M.I., 1998. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments- a review. *Marine Chemistry*, 25(1), 1-27.

W

Wagener A., Hamacher, C., Farias, C., Godoy, J.M., Scofield, A., 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, 121, 67-79.

Wakeham, S. G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44(3), 415-429.

Wammer, K.H., Peters, C.A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation rates: a structure-based Study. *Environmental Science and Technology*, 39, 2571-2578.

Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S., 1999. Oil spill identification. *Journal of chromatography*, 843, 369-411.

Wang, Z., Fingas, M., Lambert, P., Zeng, G., Yang, C., Hollebone, B., 2004. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal of Chromatography A*, 1038(1-2), 201-214.

Wang, H.-S., Cheng, Z., Liang, P., Shao, D.-D., Kang, Y., Wu, S.-C., Wong, C.K.C., Wong, M.H., 2010. Characterization of PAHs in surface sediments of aquaculture farms around the Pearl River Delta. *Ecotoxicological and Environmental Safety*, 73, 900-906.

Wang, L., Yang, Z., Niu, J. 2011. Temperature-dependent sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on natural and treated sediments. *Chemosphere*, 82(6), 895-900. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.054>.

Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.

Wenchuan, Q., Dickman, M., Chengxin, F., Sumin, W., Chenwei, S., Lu, Z., Huixian, Z., 2002. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taihu Lake sediments, China. *Hydrobiologia*, 485, 163-171.

Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., Kleiner, J., 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(7), 716-725. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.010>.

WHO, 1998. Environmental Health Criteria 202, Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. United Nations Environment Programme International Labour Organisation World Health Organization, Geneva.

Wild, S.R., Jones, K.C., 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88, 91-108.

Wolska, L., 2002. Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *Journal of Chromatography A*, 959, 173-180.

Woodhead, R.J., Law, R.J., Matthiessen, P., 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Around England and Wales, and Their Possible Biological Significance. *Marine Pollution* 38, (9), 773-790.

Y

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.

Z

Zeng, E.Y., Vista, C.L., 1997. Organic Pollutants in the Coastal Environment Off San Diego, California .1. Source Identification and Assessment by Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16 (2), 179-188.

Zhang, W., Zhang, S., Yue, D., Wan, C., Ye, Y., Wang, X., 2008. Characterization and loading estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons in road runoff from urban regions of Beijing, China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1), 31-37.