

LA DISTRIBUTION DES ACTIVITES EN ¹⁴C DES EAUX, DU BOUCHON VASEUX ET DES SEDIMENTS DANS L'ESTUAIRE DE LA LOIRE

FONTUGNE M., SADOUNI N., SALIOT A., SICLET F. & BOULOUBASSI I.

FONTUGNE Michel

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, UMR 1572-CEA/CNRS, Domaine du CNRS, F-91198-Gif sur Yvette cedex, France.

Tel: 33(0)1 33 69 82 35 25, Fax: 33(0)1 69 82 35 68

E-mail: Michel.Fontugne@lsce.cnrs-gif.fr

SADOUNI Naima.

Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines

Université Pierre et Marie Curie

Unité Mixte de Recherche associée au CNRS n° 7094

Tour 24-25, 5ème étage, Case courrier 134

4 Place Jussieu

F-75252 PARIS Cedex 05, France

Tél: 33 (0)1 44 27 48 79 Fax: 33 (0)1 44 27 84 15

E-mail: sadouni@ccr.jussieu.fr

SALIOT Alain

Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines

Université Pierre et Marie Curie

Unité Mixte de Recherche associée au CNRS n° 7094

Tour 24-25, 5ème étage, Case courrier 134

4 Place Jussieu

F-75252 PARIS Cedex 05, France

Tél: 33 (0)1 44 27 48 79 Fax: 33 (0)1 44 27 84 15

E-mail: saliot@ccr.jussieu.fr

SICLET Françoise

EDF R&D, Service environnement et Production, 6 quai Watier, F78400 CHATOU, France

Tel : 33 (0)1 30 87 78 47, Fax : 33 (0)1 30 87 73 36

E-mail : francoise.siclet@edf.fr

BOULOUBASSI Ioanna

Laboratoire de Biogéochimie et Chimie Marines

Université Pierre et Marie Curie

Unité Mixte de Recherche associée au CNRS n° 7094

Tour 24-25, 5ème étage, Case courrier 134

4 Place Jussieu

F-75252 PARIS Cedex 05, France

Tél: 33 (0)1 44 27 45 95 Fax: +33(0)1 44278415

E-mail: ibou@ccr.jussieu.fr

Résumé - Au cours de huit campagnes, représentatives des différentes situations hydrologiques de l'estuaire de la Loire, des échantillons de sédiments, de matières en suspension et de carbone minéral dissous (ΣCO_2) ont été prélevés pour mesurer leur activité ¹⁴C. L'identification des sources contribuant au stock de matière organique a été faite à l'aide des marqueurs moléculaires; elle montre la présence d'un mélange de matière organique algale et terrigène cette dernière étant très marquée dans tout l'estuaire. La production d'organismes photosynthétiques est plus élevée dans la zone fluvio-estuarienne et décroît vers l'embouchure.

De plus, la présence de produits d'origine pétrolière ou des composés dérivant de pyrolyse des combustibles fossiles ont été identifiés. L'activité carbone 14 de la matière organique des sédiments et des matières en suspension est relativement homogène dans l'estuaire ($0,3 \pm 0,2 \text{Bq/g}$) confirmant une origine terrigène. A l'inverse, le carbone minéral dissous présente de plus larges variations entre 1,5 et 2 fois l'activité naturelle marquant clairement une contribution des réacteurs nucléaires. Les concentrations en ^{14}C décroissant vers l'embouchure sont en forte corrélation négative avec la salinité reflétant la stratification de la colonne d'eau et les processus hydrodynamiques dans l'estuaire marin. Ces résultats mettent en évidence que le transfert de ^{14}C du pôle minéral vers la matière organique de l'estuaire est très faible.

I. INTRODUCTION

Quatorze réacteurs nucléaires sont installés sur la Loire et ses affluents. L'estuaire de la Loire constitue donc une zone privilégiée pour l'étude de la distribution des effluents radioactifs et de leur éventuel stockage dans la matière organique particulaire en suspension et dans les sédiments. Les divers apports diffèrent par leur nature et leur réactivité chimique mais, pour la plupart, les composés organiques vont jouer un rôle clef dans leur transfert entre le continent et l'océan.

Parmi ces rejets, le carbone 14 produit par activation constitue l'un des principaux contributeurs, présent à la fois dans la phase minérale dissoute et dans la matière organique qui résulte de l'activité photosynthétique. Ainsi, la production végétale permet le transfert du ^{14}C de la phase minérale dissoute à la matière organique particulaire qui pourrait ultimement être séquestrée dans l'estuaire ou sur le plateau continental.

Le carbone 14 se distingue des autres radio-isotopes produits par les réacteurs par le fait qu'il est présent naturellement dans l'environnement avec une activité moyenne de 226Bq/kgC . La matière organique de l'estuaire provient de plusieurs sources naturelles et anthropiques qui ont des activités ^{14}C très différentes allant de 0 à plusieurs fois l'activité naturelle. Il est donc important de caractériser, d'identifier les différentes composantes du stock de matière organique. Les marqueurs lipidiques ont été utilisés comme outil: ils permettent d'identifier le matériel allochtone dérivant des végétaux supérieurs continentaux et des sols du matériel autochtone associé à la production algale ou bactérienne ou de la contribution purement anthropique tels que les hydrocarbures pétroliers, les produits de pyrolyse ou les contaminations fécales. Une combinaison de divers marqueurs a été utilisée pour distinguer ces différentes contributions: hydrocarbures, alcools, stéroïdes, acides gras pour les plus couramment utilisés [1, 2].

Les objectifs de cette étude sont:

- de caractériser et d'évaluer les différentes contributions au stock de matière organique estuarienne,
- d'étudier la distribution du ^{14}C d'origine nucléaire dans l'estuaire en fonction des différentes situations hydrodynamiques rencontrées,
- d'estimer la répartition du ^{14}C entre phases minérale et organique afin d'évaluer l'importance d'un stockage dans les sédiments.

II. ECHANTILLONNAGE ET PROCEDURE ANALYTIQUE

Les échantillons de matières en suspension ou de sédiment et d'eau ont été collectés en différents sites (figure) et époques représentatives des diverses situations hydrodynamiques (crue, étiage, haute et basse mer) rencontrées dans l'estuaire. La période d'échantillonnage s'étale entre juillet 1998 (séries 1 et 2), septembre (série 3 et Mer), février 1999 (série 4 et 5), mai 1999 (série 6), juillet 1999 (série 7) et septembre 1999 (série 8).

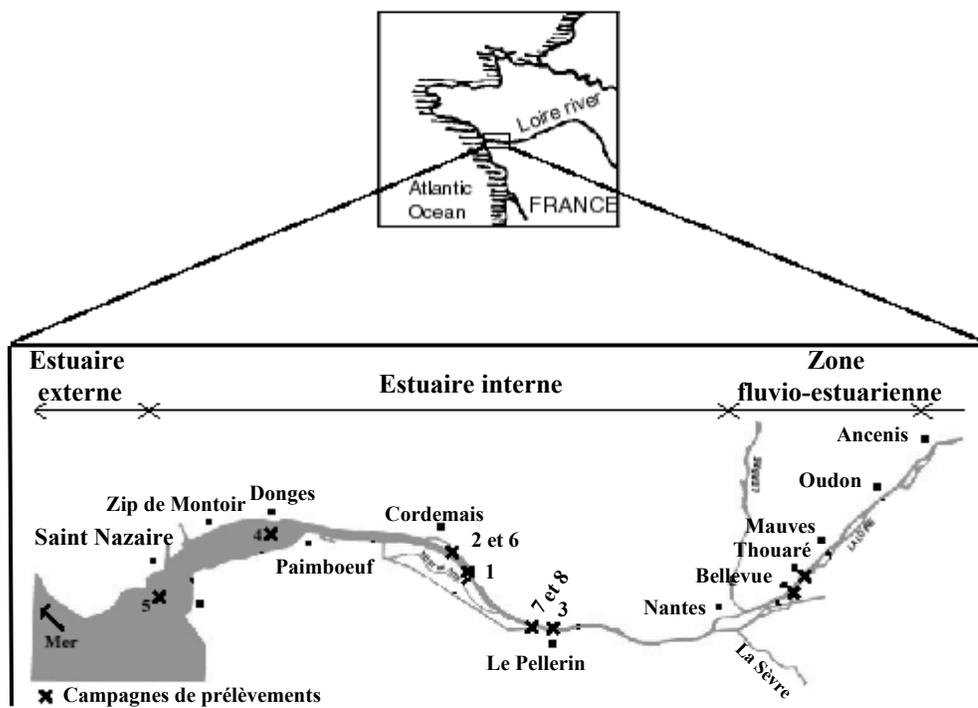


Figure 1 : Localisations des points de prélèvements

II. 1. Caractérisation de la matière organique

A chaque station, les matières en suspension obtenues par pompage *in situ* et centrifugation, les sédiments superficiels collectés par carottier boîte ou interface ont été traités avec un mélange de solvants permettant d'extraire les lipides libres qui ont été ensuite séparés en différentes fractions par chromatographie liquide sur colonne. Chaque fraction a été analysée en chromatographie gazeuse (CG) ou CG couplée à la spectrométrie de masse CG/SM [3]. La distribution des diverses contributions a été examinée le long de l'estuaire en fonction de la profondeur de prélèvement, du débit et de la marée en considérant la concentration des divers traceurs dans la matière organique totale ou par rapport au carbone organique total. L'estimation de la contribution des différentes composantes au carbone organique a été effectuée. Cette approche consiste à exprimer les concentrations de certains marqueurs en taux de carbone organique (CO) en utilisant les facteurs de conversion donnés par la littérature. Ceci permet de mettre en évidence

les changements de composition de la matière organique le long de l'estuaire. Les marqueurs lipidiques utilisés sont ici : acides gras à longue chaîne (24-30 atomes de carbone) pour les apports naturels terrigènes [4], les acides gras poly-insaturés (20-22 atomes de carbone) pour le carbone algal [5], acide gras ramifiés (15-17 atomes de carbone) pour le carbone bactérien [4] et le coprostanol (stérol) pour le carbone d'origine fécale [6]. La différence entre la teneur en carbone organique total et la somme des fractions identifiées constitue le mélange (« mixed ») des contributions anthropiques et des composés macromoléculaires.

II. 2. Etudes isotopiques

Les échantillons d'eau collectés ont été empoisonnés au chlorure mercurique (HgCl_2) pour prévenir la dégradation bactérienne des matières organiques. Le gaz carbonique (ΣCO_2) a été extrait des eaux en utilisant la technique décrite par Bard et al. [7]. Les compositions isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$) du carbone organique et du carbone minéral dissous (ΣCO_2) ont été mesurées grâce à un spectromètre de masse VG-OPTIMA. Les résultats sont exprimés en pour mille (‰) par rapport au standard PDB avec une précision de 0,1‰ pour le carbone organique et 0,15‰ pour le (ΣCO_2). Les teneurs en carbone organique ont été mesurées en utilisant un analyseur élémentaire Carlo Erba NA 1500 avec une précision relative de 1%. L'activité ^{14}C du carbone minéral dissous a été mesurée par Spectrométrie de Masse par Accélération (SMA) au Tandétron à Gif sur Yvette, pour les matières organiques en suspension ou sédimentaires, l'activité ^{14}C a été déterminée par comptage β . Les résultats sont exprimés en pour cent du carbone moderne (« pourcent Modern Carbon ») [8] (100% pMC est l'activité mesurée pour l'année 1950 et vaut 0,226Bq/g).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation de la matière organique

Les résultats montrent que la matière organique naturelle dans l'estuaire est un mélange de matériel terrigène, algal et bactérien. La signature terrigène est présente dans tout l'estuaire et reflète une dispersion uniforme. La production de matériel biogénique par les microorganismes aquatiques est forte dans la partie fluvio-estuarienne et décroît vers l'embouchure. De plus, une contamination pétrolière ainsi que par des produits dérivant de la pyrolyse relativement homogène dans tout l'estuaire est aussi présente. Les concentrations en coprostanol marqueur de la contamination fécale varient d'un facteur 6 le long de l'estuaire. Le tableau 1 montre les différentes contributions identifiables exprimées en % du carbone organique. Le matériel terrigène naturel est prédominant dans tous les types de particules mais très variable de quelque % à 70% du carbone organique. La distribution verticale de cette composante montre une forte corrélation avec les particules fines à mi-profondeur. Le pôle marin est caractérisé par une faible contribution résultant de la dilution du carbone algal marin. La composante terrigène varie dans l'estuaire interne d'un facteur 3 entre haute et basse mer durant les périodes de crue. Dans le sédiment, un enrichissement est observé au Pellerin (26%) et à Cordemais (34%). La composante algale dérivant de la photosynthèse des diatomées varie entre 0,1 et 5% du carbone organique. De plus fortes valeurs sont notées sur les particules de surface pour la zone marine alors que des valeurs basses sont observées au fond. Tout comme

la partie terrigène les petites particules de mi-profondeur sont caractérisées par une forte activité biologique. La composante phytoplanctonique totale estimée à partir des concentrations en chlorophylle a est cependant plus forte de 5 à 30% puisque d'autres organismes que les diatomées peuvent se développer dans les différentes parties de l'estuaire. La composante bactérienne représente de 0,4 à 8% du carbone organique avec des variations importantes à mi-profondeur en période de crue dans la zone d'influence marine. Les fractions algale et bactérienne sont bien corrélées. Le carbone fécal est faible et estimé à moins de 3% tout au long de l'estuaire.

Tableau 1- Contributions des différentes fractions identifiables de la matière organique en % du carbone organique.

Stations	Surface particles			Mid or half depth particles				Cream mud particles		Sediments	
	3PS	2PS	Mer	3PM	2PM	4BM	4QM	3PC	1PC	3PF	1PF
Bacterial	0.4	3.3	0.9	0.6	2.1	2.3	8.1	0.8	1.2	1.1	2
Terrigenous	16.7	25.5	5.8	45	38.5	20.8	68.6	10.6	14	26.4	34.1
Faecal	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	1.1	2.8	0.3	0.3	0.3	0.5
Algal	0.29	1.08	5.2	1.75	2.8	2.6	4.8	0.16	0.17	0.43	0.81
Mixed	82.2	69.8	87.7	52.3	56	73.1	15.7	88.2	84.4	71.8	62.6

III.2 Activité ^{14}C du carbone inorganique dissous

Les résultats sont reportés dans le tableau 2. Différentes procédures ont été employées pendant l'échantillonnage. Cependant aucune différence entre échantillons centrifugé, filtré ou non filtré n'a été observée. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ varient entre $-0,1\text{‰}$ (pôle marin) à $-17,6\text{‰}$. Quatre échantillons (2PM, 4BM, 6PF, 7PS) se sont avérés contaminés en raison d'un empoisonnement insuffisant. L'échantillon 3PC a aussi été écarté car contaminé par des particules de micro-carbonates. Comme déjà observé dans des travaux antérieurs [9], $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ est en forte corrélation avec la salinité ($r=0.95$, $n=30$) indiquant le mélange entre eaux marine et fluviale. Les activités ^{14}C varient entre 107 et 206%, les plus fortes valeurs se trouvant pour les basses salinités. En excluant la valeur de l'échantillon de référence marine, la valeur moyenne est de 154,6%. Compte tenu de la stratification des eaux au niveau de l'embouchure, les échantillons de surface présentent une plus forte activité que ceux de fond influencés par les eaux de mer. La diversité des situations hydrologiques et des périodes d'échantillonnage (coefficients de marée, débits différents) ne permet pas d'établir de relation directe entre activité $^{14}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ et les paramètres hydrologiques ne peut être établie. Cependant, on peut considérer comme règle générale que l'activité ^{14}C des eaux décroît quand la salinité augmente. Toutes les valeurs des activités $^{14}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ sont supérieures à celle observée pour l'équilibre naturel actuel (pMC=110) entre CO_2 atmosphérique et eaux douces et supérieures également à celle des eaux de mer de surface (pMC=105). Ces résultats indiquent clairement une contribution notable des réacteurs nucléaires situés en amont sur la Loire.

Tableau 2-Teneur en carbone organique, composition isotopique du carbone organique et minéral et activité ¹⁴C dans les eaux, les matières en suspension et les sédiments de l'estuaire de la Loire. Nomenclature des échantillons : P & Q et B se rapportent aux marées haute et basse respectivement, F & J aux situations intermédiaires S, M, C, F aux échantillons de surface, de mi-profondeur, de crème de vase, de fond (sédiment) respectivement.

Dissolved Inorganic Carbon				Particulate Organic Carbon				Sediments			
Sample	PM C	$\delta^{13}C$		Sample	% C org	PM C	$\delta^{13}C$	Sample	% C org	PM C	$\delta^{13}C$
	%	‰			%	%	‰		%	%	‰
1PM	127.8 ± 0.9	-6.81		1PC	4.1	124.6 ± 0.6	-26.62	P.A.M BO EUFUK			
1PS	134.2 ± 0.9	-9.05		1PF	2.9	133.0 ± 1.2	-26.02	1CP0	2.3	125.7 ± 0.5	-25.10
2PM	185.4 ± 1.1	-11.58		1PM	3.2	124.5 ± 0.9	-25.75	1CP2	1.9	121.1 ± 0.8	-26.06
2PS	188.9 ± 1	-9.28		1PS	3.8	128.5 ± 0.9	-28.30	1CP3	0.7	86.4 ± 0.5	-25.58
3PC	160.2 ± 1.3	-3.46		2PC	2.9	126.1 ± 0.7	-26.55	1CP4	0.6	87.5 ± 0.7	-25.51
3PM (Fibé)	182.2 ± 1.1	-10.44		2PF	ND	127.4 ± 0.7	-25.63	M IGRON			
3PS (Ap. Centrif.)	179.8 ± 1.2	-10.45		2PM	3.0	129.8 ± 0.5	-25.58	1CM 1	2.2	128.0 ± 0.5	-25.89
3PS (Av. Centrif.)	182.9 ± 1.1	-10.33		2PS	3.1	138.0 ± 0.7	-25.68	1CM 2	ND	124.8 ± 0.6	-26.00
3PS (Fibé)	182.9 ± 1	-10.38		3PC	4.0	138.6 ± 0.3	-26.65	1CM 3	3.1	126.9 ± 0.6	-26.26
4BM	115.6 ± 0.8	-14.76		3PF	2.9	126.4 ± 0.5	-25.65	BELLEVUE			
4QC	123.4 ± 0.9	-6.16		3PM	2.3	149.1 ± 0.9	-26.32	B.1	2.8	138.4 ± 0.5	-26.30
4QF	133.4 ± 1.8	-10.15		3PS	2.3	147.6 ± 0.6	-26.63	B.2 PONTAMONT	2.1	132.4 ± 0.5	-26.08
4QM	115 ± 0.8	-3.54		4BM	3.4	133.5 ± 0.7	-26.01	THOUARÉ			
4QS	135.5 ± 0.9	-9.99		4QC	1.7	133.5 ± 0.7	-26.31	THOUARE 1	2.3	149.8 ± 0.9	-25.99
5JS	110 ± 0.8	-3.61		4QF	2.2	131.4 ± 0.7	-26.43	THOUARE 2	ND	124.1 ± 0.9	nd
5PC	115.3 ± 0.8	2.00		4QM	1.1	125.0 ± 0.6	-26.30	THOUARE 3	2.1	153.1 ± 0.7	-28.50
5PS	109.8 ± 0.8	-4.11		5JS	0.7	116.7 ± 0.8	-27.56	THOUARE 4	1.9	139.6 ± 0.8	-26.07
6FM	152 ± 1	-10.06		5PC	2.4	129.6 ± 0.6	-26.14	THOUARÉ			
6PC	134.2 ± 0.9	-12.04		5PF	2.5	126.6 ± 0.5	-25.86	P.A.M BO EUFCH.			
6PF	161.3 ± 1.1	-17.46		5PS	2.6	125.0 ± 0.8	-27.29	1CQ 2	1.4	128.7 ± 0.6	-26.68
6PM	139.4 ± 0.8	-10.39		6FM	2.0	121.1 ± 0.4	-26.39	M ER			
6PS	144.6 ± 0.9	-10.37		6PC	1.8	127.2 ± 0.6	-26.56	M ER	3.3	101.9 ± 0.6	-20.06
7FM	194.4 ± 1	9.86		6PF	2.4	123.8 ± 0.7	-26.58	Can. Marthère			
7FS	192.8 ± 1.1	-9.68		7FM	2.6	129.9 ± 0.6	-26.51	3CE1	2.7	127.6 ± 0.9	-25.94
7PC	156.9 ± 0.9	-11.53		7FS	2.5	133.1 ± 0.6	-26.47	3CE2	1.2	116.3 ± 0.7	-26.49
7PM	194.1 ± 1.1	-10.24		7PC	2.6	127.2 ± 0.6	-25.99	3CE3	2.0	132.0 ± 0.6	-25.86
7PS	149.4 ± 1	-15.95		8BC	2.9	131.3 ± 0.4	-26.40	Chen. Navigation			
8BM	128.3 ± 0.9	-10.16		8BF	2.1	132.1 ± 0.6	-26.18	3CF1	1.3	96.6 ± 0.7	-25.41
8FM	153.2 ± 1	-10.72		8FM	3.5	133.1 ± 0.5	-26.42	4CF1	2.3	124.2 ± 0.4	-26.05
8FS	134.4 ± 0.8	-9.56		8FS	3.4	137.1 ± 0.4	-26.29	4CG 1	2.0	123.0 ± 0.6	-26.14
8PC	146.7 ± 1	-10.45									
8PM	206.4 ± 1	-10.65									
8PS	203.3 ± 1.2	-11.08									
M ER	107.2 ± 0.7	-0.19									

III.3 Le carbone organique dans les particules en suspension et dans les sédiments.

Les teneurs en carbone organique varient entre 0,7 à 4,1% avec une valeur moyenne de 2,6% en bon accord avec les concentrations mesurées dans un estuaire macro-tidal comparable la Gironde [10]. En comparaison avec celles des eaux, les activités ¹⁴C du carbone organique sédimentaire et des suspensions varient peu : entre 86,5 et 153 et entre 116,7 et 149,1%, soit des valeurs moyennes de 130,3 ± 9,8 % et de 130,4 ± 6,9% respectivement. La tendance générale comme pour le carbone minéral dissous est un marquage plus important pour les échantillons de matière en suspension de surface que pour ceux plus profonds. Ces observations sont en parfait accord avec ce qui est connu de la dynamique estuarienne : remaniement des sédiments de surface, mélange entre stock de matières en suspensions anciennes du bouchon vaseux et les matières organiques récemment synthétisées et re-déposition. L'activité ¹⁴C du carbone organique est significativement plus basse que celles observées pour la phase minérale mais plus forte que celle de l'activité du CO₂ atmosphérique (110%). Ces résultats traduisent le mélange des matières en

suspension d'origines différentes :érosion des sols, production végétale des berges et du phytoplancton, carbone organique marin ou provenant de l'érosion des formations géologiques. Ces sources qui contribuent dans des proportions non déterminées, ont des activités ^{14}C allant de 0% (formation géologique) à plus de 200% pour les sols ayant été formés au début des années soixante lors des tests thermonucléaires atmosphériques soviétiques et américains. Cependant, la comparaison avec les activités ^{14}C mesurées dans la Gironde [11] suggère que les matières en suspension de la Loire sont principalement d'origine pédologique.

Conclusions

La distribution des activités ^{14}C dans l'estuaire de la Loire montre clairement que le carbone organique et minérale ne sont pas affectées de la même manière par les rejets des réacteurs nucléaires. Le carbone minéral (ΣCO_2) présente de plus fortes activités comprises entre 1 et 2 fois l'activité naturelle. La distribution du carbone 14 est fortement liée à la salinité des eaux, traduisant les processus de mélange entre eaux fluviales et marines. Les concentrations en ^{14}C des eaux dépendent aussi de la stratification, de l'amplitude des marées et des débits du fleuve. A l'opposé, le carbone organique particulaire ou sédimentaire montre des activités carbone 14 plutôt constantes compatibles avec celles des sols récemment érodés. Leurs plus basses activités comparées à la fraction minérale dissoute indique que le phytoplancton n'a pas d'impact significatif sur le stock de matière organique ou qu'il est très faiblement affecté par les rejets nucléaire. Ces derniers points sont en accord avec la prédominance de la matière organique terrigène et une contribution algale ou bactérienne faible.

Cette étude a été financée par un Contrat Collaboration EDF/CNRS (Electricité De France / Centre National de la Recherche Scientifique).

Références

- [1] Yunker, M.B., Macdonald R.W., Veltkamp D.J. and Cretney W.J., Mar. Chem. 49 (1995) 1-50.
- [2] Saliot A., Derieux S., Sadouni N., Bouloubassi I., Fillaux J., Dagaut J., Momzikoff A., Gondry G., Guillou C., Breas O., Cauwet G. and Deliat G., Estuar. Coast Shelf Sci. (2002) in press.
- [3] Sadouni N., Saliot A. and Bouloubassi I. Caractérisation de la matière organique dans les particules et les sédiments de l'estuaire de la Loire. Rapport du projet Radioécologie Loire et Estuaire (2001) 43 pp.
- [4] Canuel E.A. and Martens C.S., Org. Geochem. 5 (1993) 563-577.
- [5] Volkman J.K., Jeffrey, S.W., Nichols, P.D., Rogers, G.I. and Garland, C.D., J. exp. Mar. Biol. Ecol. 128 (1989) 219-240.
- [6] Quéménéur, M. Devenir des acides gras et des stérols issus des effluents urbains après leur rejet dans les environnements littoraux. Thèse 3^{ème} cycle de l'Université de Bretagne occidentale, Brest, (1992) 231 pp.

- [7] Bard E., Arnold M., Toggweiler J.R., Maurice P., Duplessy J-C., Radiocarbon 31 (1989) 510-522.
- [8] Stuiver M., Pollach H., Radiocarbon 19 (1977) 355-363.
- [9] Duplessy J.C. (1972) La géochimie des isotopes stables du carbone dans la mer. Thèse Univ. Paris 6, 196 pp.
- [10] Fontugne M.R., Jouanneau J.M., Estuar. Coast. Shelf Sci. 24 (1987) 377-387.
- [11] Jouanneau J.M., Mar. Chem. 21 (1987) 189-197.