

Christelle GALLIOZ

Maîtrise des Sciences de l'Environnement
Option environnement littoral
Université de Bretagne Occidentale
BREST



Etude préliminaire :

**évaluation du rôle du phosphore sédimentaire
dans la dynamique d'apparition
des blooms d'*Alexandrium minutum*
en estuaire de Penzé**

du 19 avril au 11 juin 2004

Destinataires : F. Andrieux
P. Le Corre

Centre Ifremer de Brest
Direction de l'Environnement Littoral
Département Ecologie Côtière
Laboratoire chimie des nutriments
PLOUZANE



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Alain Aminot et Alain Abarnou de m'avoir accueillie au laboratoire de chimie des nutriments de la DEL.

Je remercie bien évidemment Françoise Andrieux qui m'a permis de réaliser mon stage sous son encadrement. Son aide fut très appréciable aussi bien dans l'organisation de mon travail que pour l'interprétation des résultats.

Merci à Xavier Philippon qui m'a été d'une grande aide pour la réalisation de mes analyses et le traitement des données.

Je tiens aussi à remercier Roger Kerouel pour avoir partagé avec moi ses connaissances du technicon.

Merci à Claire Labry et Evelyne Erard-Le Denn pour m'avoir expliqué la problématique d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé.

Je remercie finalement toute l'équipe du département écologie côtière pour sa sympathie.

Merci enfin à M. Le Corre qui m'a donné son avis sur la structure de mon rapport.

PRESENTATION DU LIEU DE STAGE

Afin d'assurer la cohérence et la pleine efficacité de la recherche marine française, l'Ifremer a été créé en 1984 par la fusion de l'ISTPM (Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes) et du CNEXO (Centre National pour l'Exploitation des Océans). Le statut retenu est celui d'établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC).

L'Institut français de recherche pour l'exploitation durable de la mer est placé sous la tutelle conjointe des ministères chargés de la Recherche, de l'Agriculture et de la Pêche, de l'Équipement, des Transports et du Logement, et de l'Environnement. Ses missions sont :

- connaître, évaluer, prévoir l'évolution des ressources des océans et permettre leur exploitation durable,
- améliorer les méthodes de surveillance, de prévision d'évolution de protection et de mise en valeur du milieu marin et côtier,
- favoriser le développement socio-économique du monde maritime.

Les domaines d'activité sont multiples à l'Ifremer. C'est pourquoi l'institut se structure en cinq grandes directions opérationnelles :

- Direction de l'Environnement et de l'aménagement Littoral (DEL),
- Direction des Ressources Vivantes (DRV),
- Direction des Recherches Océaniques (DRO),
- Direction de la Technologie Marine et des Systèmes d'Information (TMSI),
- Direction des Navires océanographiques et de l'Intervention Sous-marine (DNIS).

Le Centre de Brest (photo 1) est le plus important des sites IFREMER. Il regroupe environ 1000 personnes autour de tous les thèmes de l'océanologie. Avant la création de l'Ifremer, c'était le plus grand centre de recherches du CNEXO.

C'est à la direction environnement littoral du centre de Brest que j'ai réalisé mon stage de Maîtrise. Elle contribue à la connaissance des écosystèmes côtiers, au développement d'outils, de méthodes et de concepts utilisables par les acteurs de l'environnement. Elle opère des réseaux d'observation et de surveillance du littoral. Elle conduit des recherches sur le devenir des masses d'eau et sur différents processus biologiques et chimiques. Cette direction est composée de 3 départements de recherche thématique (Ecologie Côtière, Microbiologie et Phycotoxines, Polluants Chimiques), d'un service d'applications opérationnelles et d'un service régional de l'environnement littoral. J'étais affectée au département écologie côtière. Il a pour mission de développer une connaissance multidisciplinaire quantitative de la dynamique des écosystèmes côtiers, en se focalisant plus particulièrement sur les processus susceptibles d'être générateurs de nuisances, soit pour l'homme, soit pour l'écosystème. J'étais au laboratoire "Eutrophisation et Bioaccumulation" (DEL/EC/EB) consacré à l'étude et à la modélisation des transferts de matière (nutriments et contaminants organiques) au travers du réseau trophique.



Photo 1 : Centre Ifremer de Brest, Plouzané, pointe du diable

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
APPROCHE THEORIQUE.....	2
I/ Caractéristiques d' <i>Alexandrium minutum</i>	2
II/ Généralités sur le phosphore dans les milieux aquatiques.....	5
APPROCHE EXPERIMENTALE.....	8
I/ Cadre de l'étude.....	8
II/ Profils des sels nutritifs dans les eaux interstitielles : mise en évidence de la minéralisation.....	10
III/ Evaluation des flux diffusifs.....	11
IV/ Quantification des différentes formes de phosphore.....	13
V/ Evaluation du stock de phosphore sédimentaire pouvant être remobilisé.....	18
CONCLUSION.....	19
ANNEXES.....	20
I/ Cycle biologique d' <i>Alexandrium minutum</i>	20
II/ Echantillonnage après le prélèvement des carottes de sédiment.....	21
III/ Présentation des chambres benthiques.....	22
IV/ Méthode de quantification des formes de phosphore dans les sédiments.....	23
V/ Résumé de la technique de quantification du phosphore minéral, organique et total.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	27

INTRODUCTION

Ces dernières années, différentes espèces phytoplanctoniques ont été à l'origine d'efflorescences toxiques sur l'ensemble du littoral français. Le développement exponentiel de la population d'*Alexandrium minutum* s'avère particulièrement dangereux car cette espèce produit des toxines paralysantes pour l'homme. Ce type d'événements conduit généralement à une interdiction préfectorale de commercialisation et de ramassage des mollusques filtreurs. L'incidence sur les activités économiques n'est pas négligeable de part la perte financière pour les professionnels et la répercussion sur la fréquentation touristique en cas d'eaux colorées qui dégradent l'image des zones contaminées.

En France, *Alexandrium minutum* a été observée pour la première fois en juin 1988 en rivière de Penzé. Depuis, des efflorescences de cette algue toxique réapparaissent régulièrement dans cet estuaire du Nord Finistère (Erard-Le-Denn, 1999). C'est pourquoi cette zone fait l'objet de multiples études réalisées par l'Ifremer. En effet, les conditions de proliférations de cette espèce ne sont pas encore élucidées. Des travaux menés entre 1997 et 1999 ont permis de préciser les conditions (salinité, température) favorables à ces efflorescences (Morin et al., 2000). En ce qui concerne les facteurs nutritionnels, l'espèce se développe dans un milieu fortement enrichi en azote et en phosphore avec une prédominance très marquée des apports en azote. Il a été constaté que les concentrations en phosphates pouvaient devenir limitantes au moment de l'efflorescence. Depuis, une étude en cours au laboratoire montre l'importance d'un apport de phosphore sous forme de pulse pour qu'*Alexandrium minutum* s'impose par rapport à l'une de ces principales compétitrices (Labry, étude en cours).

Il s'agit donc, dans le cadre de mon stage de maîtrise, d'évaluer le rôle du phosphore sédimentaire dans la dynamique d'apparition des blooms d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé. En effet, dans les estuaires, les sédiments peuvent jouer un rôle important pour l'enrichissement de la colonne d'eau. Du fait des faibles profondeurs d'eau, les sédiments reçoivent de fortes concentrations en matière organique qui va être régénérée rapidement en éléments nutritifs et notamment en phosphates vers la colonne d'eau. De plus, le cycle du phosphore présente la particularité d'un compartiment sédimentaire riche de part la capacité d'adsorption de cet élément sur les particules sédimentaires.

Après une présentation des caractéristiques de l'algue toxique et des propriétés du phosphore dans les milieux aquatiques, viendra l'interprétation des résultats obtenus en laboratoire à l'occasion de ce stage. Le travail d'analyses consistera notamment à évaluer le stock de phosphore sédimentaire potentiellement biodisponible et de le comparer avec les apports aux exutoires.

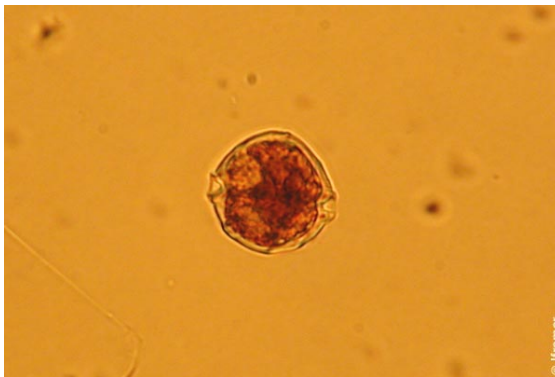
APPROCHE THEORIQUE

I/ Caractéristiques d'*Alexandrium minutum*

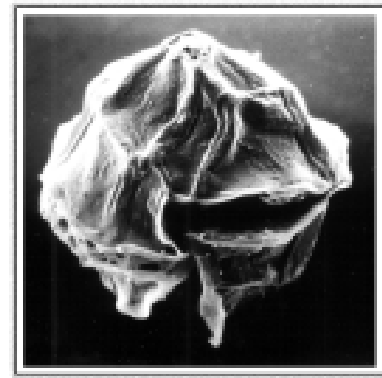
1/ Description de l'espèce

Alexandrium minutum est un petit dinoflagellé observé pour la première fois par Halim lors d'une eau rouge dans le port d'Alexandrie en 1958. Cette espèce présente un cycle biologique complexe (annexe I) car il comporte différents stades morphologiques (Wyatt et Jenkinson, 1997) :

- **la forme végétative** : elle se trouve dans l'eau. Sous cette forme, *Alexandrium minutum* est une petite cellule arrondie dont les deux flagelles assurent sa mobilité dans la colonne d'eau (fig. 1). Sans corne, ni épine, quelquefois irrégulièrement ovale, elle présente rarement des variations de forme, mais les variations de taille sont importantes, de 17 à 29 μm . Les cellules végétatives se divisent par reproduction asexuée et conduisent à des événements toxiques. Le temps moyen de doublement de la population a été estimé, en culture, entre 2,2 et 3,3 jours en conditions optimales. Sous certaines conditions, un taux de croissance élevé peut conduire à la différenciation des stades végétatifs en gamètes. La reproduction sexuée par fusion de deux gamètes donne une cellule à volume plus important qui passera quelques jours en milieu pélagique avant de perdre ses deux flagelles et de se retrouver sous forme de kyste.



microscope optique (24 x 24 μm)



microscope électronique

Fig. 1 : Cellules végétatives d'*Alexandrium minutum*

- **la forme enkystée** : formé à la fin de l'efflorescence, le jeune kyste immature à paroi cellulaire épaisse et résistante sédimente. A ce stade il est non revivifiable. Après une période de 2 à 5 mois de dormance, il devient un kyste de résistance viable pendant environ 7 à 10 ans dans le sédiment. Ce kyste est de petite taille soit 20 à 25 μm de diamètre. Les kystes sont présents à des profondeurs d'enfouissement différentes. En général, ils se retrouvent en plus grand nombre dans des sédiments vaseux, avec une forte teneur en eau et en matière organique. Ils se comportent comme des particules sédimentaires donc leur répartition est liée à l'hydrodynamisme. Leur remise en suspension au printemps, associée au retour à des conditions de croissance favorables, déclenche la germination et le repeuplement de la colonne d'eau en donnant de nouvelles cellules végétatives susceptibles de donner des eaux colorées.

2/ Répartition géographique

Alexandrium minutum est une espèce exclusivement marine avec une légère préférence pour les eaux tempérées ou chaudes car elle a été signalée en Egypte (Halim, 1960), en Turquie (Koray & Buyukisik, 1988), en Espagne (Fraga, 1988), au Portugal (Balech, 1985), en Italie (Montresor et al., 1990 ; Honsell, 1993 ; Giaccobe & Maimone, 1994), en Australie (Cannon, 1989 ; Hallegraeff et al., 1988), en Nouvelle-Zélande (Mackenzie 1993 ; Chang et al., 1995), en Argentine (Carreto et al, 2000) et à Taiwan (Hwang, 2000). Mais elle a aussi été observée dans des eaux moins clémentes comme en Mer Baltique (Nehring, 1994), en Irlande (Gross, 1988) et le long des côtes françaises (Belin et al., 1989 ; Nézan & Le Doux).

Il est possible que les espèces toxiques d'*Alexandrium* aient été introduites dans les eaux françaises assez récemment, puisque qu'elles ne semblent pas avoir été décrites avant les années 1980. Des efflorescences d'*Alexandrium minutum* ont été observées pour la première fois (juin 1988) en France en estuaire de Penzé (Nord Finistère). Depuis, sa présence a été relevée dans les abers, en Baie de Lannion, dans la Rance, en baie de Vilaine, à Marennes-Oléron, et dans la rade de Toulon.

La carte suivante (fig. 2) montre la répartition géographique en France du genre *Alexandrium* en donnant les concentrations maximales relevées pour chaque site.

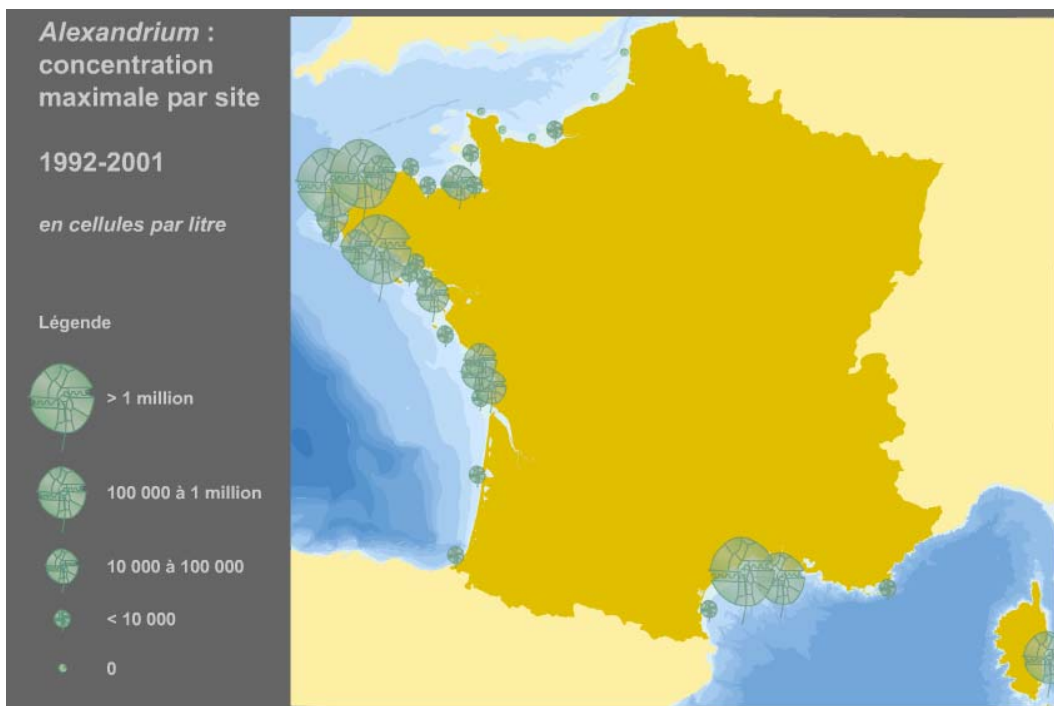


Fig. 2 : Concentrations maximales en *Alexandrium* par site

3/ Caractère toxique

Alexandrium minutum est une espèce capable de synthétiser des toxines paralysantes (Paralytic Shellfish poisoning ou PSP) pour l'homme. Leur rôle vis à vis de l'espèce phytoplanctonique n'a pas encore été élucidé.

Ces toxines se retrouvent dans le plancton et dans les bivalves. Elle peuvent contaminer tout type de coquillages filtreurs mais aussi des crustacés, certains gastéropodes et poissons. Une bioaccumulation (Lassus et al., 1994) dans la chaîne alimentaire (oiseaux et mammifères marins) a été constatée.

Ces toxines ont des effets neuro-musculaires très importants. Elles bloquent les influx nerveux au niveau des muscles provoquant la paralysie. L'apparition des symptômes suit assez rapidement l'ingestion de coquillages contaminés (5 à 30 minutes). Le stade bénin d'intoxication se traduit par des fourmillements et des engourdissements des lèvres pouvant s'étendre au visage et au cou, des picotements au bout des doigts et des orteils et des maux de tête accompagnés de vertiges et de nausées. Le stade sévère se manifeste par de légères difficultés respiratoires, une incohérence de la parole, une accélération du pouls et une rigidité et incoordination des membres. Le stade extrême se traduit par une paralysie musculaire, des difficultés respiratoires importantes, et une sensation d'étouffement.

En France, jusqu'à présent, aucun décès dû à une intoxication par la PSP n'a été constaté suite à la consommation de coquillages. Pourtant, des dosages effectués dans des huîtres lors de blooms ont montré des valeurs toxiques parfois 12 fois supérieures à la norme sanitaire. En fait, des arrêtés préfectoraux sont pris de manière précoce pour interdire le ramassage, l'expédition et la commercialisation des coquillages ainsi que la pêche à pied. C'est le Réseau de Surveillance du Phytoplancton et des Phycotoxines (REPHY) mis en place par Ifremer en 1984 sur tout le littoral français métropolitain qui permet de prendre de telles décisions. Généralement, les interdictions préfectorales sont prises lorsque les efflorescences atteignent quelques millions de cellules par litre. Les incidences des eaux colorées sur les activités économiques ne sont donc pas négligeables car elles entraînent des pertes financières pour les professionnels mais aussi un préjudice sur l'image des zones contaminées d'où une éventuelle répercussion sur la fréquentation touristique.

- **précipitation** : c'est le déplacement d'au moins deux composants d'une solution par leur combinaison mutuelle dans un nouveau composé solide (Rao et Davidson, 1982). Les processus de précipitation et de dissolution sont plus lents que les réactions d'adsorption et de désorption.

Trois mécanismes physiques permettent l'échange de phosphore à l'interface eau-sédiment :

- **diffusion** : c'est une migration des ions du milieu le plus concentré vers le moins concentré. Un gradient de concentration entre l'eau interstitielle et l'eau au contact de la surface du sédiment induit donc une diffusion moléculaire entre les deux compartiments. Le flux de diffusion à l'interface eau-sédiment peut-être calculé par la première loi de Fick adaptée aux sédiments (Krom et Berner, 1980) :

$$F_d = -\Phi \times D_s \left(\frac{dC}{dz} \right)$$

avec F_d : flux de diffusion ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

Φ : porosité du sédiment

D_s : coefficient de diffusion dans les sédiments ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$)

$\frac{dC}{dz}$: gradient de concentration à l'interface eau-sédiment ($\mu\text{mol.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$)

- **bioturbation** : elle correspond au brassage des sédiments par les organismes benthiques. Elle entraîne la dilution des composés sédimentaires dans la colonne d'eau et provoque le plus souvent un enrichissement en sels nutritifs de la colonne d'eau (Petr, 1976 ; Donaghay et Klos, 1985). Ce brassage induit aussi une oxygénation des sédiments.
- **remise en suspension et sédimentation** : les courants de marée, l'action des vagues, la turbulence induite par le vent, la bioturbation, peuvent être responsables d'une remise en suspension des sédiments. L'importance de celle-ci va aussi dépendre des propriétés du sédiment. La sédimentation des formes particulières est une voie physique importante de transfert et de stockage du phosphore dans les sédiments.

Le cycle du phosphore présente la particularité d'un compartiment sédimentaire riche. Le phosphore y est présent sous de multiples formes.

2/ Formes biogéochimiques du phosphore

Le phosphore présent dans les sédiments se répartit, dans ses différentes formes (fig. 4), entre les phases liquide et solide.

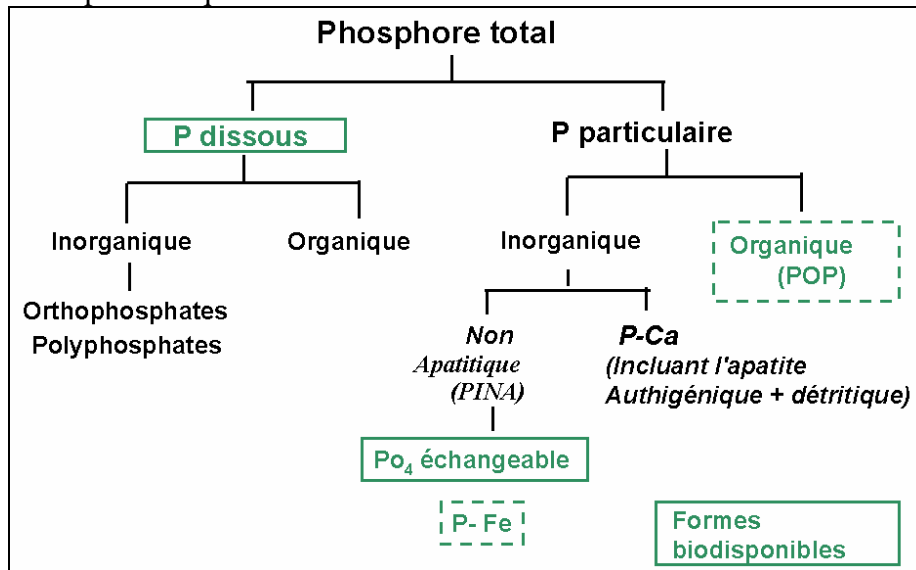


Fig. 4 : Formes biogéochimiques du phosphore

La phase liquide correspond à l'eau interstitielle qui contient les formes solubles du phosphore organique et minéral. Pour le phosphore organique dissous (POD), il s'agit de produits de l'excrétion et de la lyse des cellules mortes. La forme soluble dominante est l'orthophosphate qui résulte de l'activité biologique (excrétion, minéralisation) et d'une libération depuis la phase solide. Le phosphore dissous est directement biodisponible c'est-à-dire utilisable tout de suite par les êtres vivants. Cependant, le phosphore en solution dans l'eau interstitielle ne représente qu'une fraction négligeable (souvent moins de 1 %) du phosphore total sédimentaire (Boström et al., 1982 ; Enell et Löfgren, 1988).

Le phosphore du compartiment sédiment est donc essentiellement sous forme particulaire. Cette phase solide du phosphore peut être découpée en trois classes :

- le phosphore apatitique : il comprend tous les ions phosphates liés au calcium (P-Ca). La forme principale de l'apatite est la fluoroapatite (Williams, 1976) qui n'est pas biodisponible. L'apatite authigénique correspond à des phosphates de calcium précipités sur des carbonates de calcium. L'apatite détritique provient de l'érosion des roches.
- le phosphore non apatitique : ce sont tous les phosphates inorganiques particuliers autres que ceux de l'apatite. Cette forme correspond aux phosphates adsorbés (phosphate échangeable) et aux phosphates liés aux oxydes métalliques. Les phosphates liés aux oxydes de fer (P-Fe) sont majoritaires par rapport à ceux liés aux oxydes d'aluminium. Le phosphate échangeable est biodisponible par désorption et le P-Fe par réduction des oxydes de fer.
- le phosphore organique particulaire : il est représenté par du matériel inerte tel que des débris végétaux ou animaux et les excréments animales ou par du matériel vivant. Ce phosphore est biodisponible par minéralisation.

APPROCHE EXPERIMENTALE

I/ Cadre de l'étude

La Penzé est une rivière qui prend sa source aux pieds des Monts d'Arrée. Du Roc'h Trevezel jusqu'à la Baie de Morlaix, au Nord Finistère, elle parcourt 28 km et draine un bassin versant de 151 km². Le débit annuel moyen de cette rivière est de 2,75 m³.s⁻¹ avec des débits minimums en Août de 0,64 m³.s⁻¹. Elle possède trois affluents majeurs : le Coat Toulzac'h, l'Eon et le Traon Gall.

L'estuaire de Penzé est long de 12 km. Il est étroit dans sa partie amont (moins de 100 m sur 7 km), puis s'évase pour atteindre 2 km à l'embouchure. La superficie totale de son bassin versant est de 226 km². Cet estuaire présente la particularité, comme beaucoup d'estuaires sur la côte Bretagne Nord, d'une pénétration des influences marines profondément dans les terres. Les marées de grandes amplitudes peuvent induire des marnages de 10 m.

Les activités sur le bassin versant sont essentiellement agricoles (maraîchage, élevage de bovins, porcs et volailles). En 1997, 64% de la superficie totale du bassin versant correspondait aux 540 exploitations (Bretagne eau pure, 1997). 12 communes sur 16 étaient classées en Zone d'Excédent Naturel (ZES) c'est-à-dire que leurs apports d'azote à l'environnement sont supérieures au seuil prévu par la directive nitrate. En ce qui concerne les apports de phosphore, ils correspondent essentiellement aux rejets des stations d'épurations.

Ces apports anthropiques au bassin versant contribuent à l'enrichissement en azote et en phosphore de l'estuaire de Penzé. La caractérisation de l'environnement nutritif au moment du maximum d'*Alexandrium minutum* (Morin et al., 2000) a montré une gamme de concentration en phosphore allant de 0,94 à 3,94 µmol.L⁻¹. Juste après le bloom, des teneurs inférieures à 0,2 µmol.L⁻¹ ont été enregistrées. D'après ces teneurs, nous ne pouvons pas affirmer que le phosphore soit limitant mais les rapports N/P de 69 à 220 (au lieu d'un rapport moyen de 16 dans les eaux côtières) traduisent bien la prédominance des apports azotés par rapport à ceux du phosphore.

Une étude en culture mixte a montré que le seul cas recensé où *Alexandrium minutum* a un taux de croissance supérieur à celui d'*Heterocapsa triquetra*, sa principale compétitrice, correspond à une situation de carence en phosphates des cellules pendant une dizaine de jours suivie d'un pulse de PO₄ (Labry, étude en cours). Cela tendrait à montrer que la croissance d'*Alexandrium minutum* serait favorisée en conditions d'alternance de limitations et de pulses de phosphore.

Ces résultats préliminaires mettent en évidence la nécessité de préciser le rôle du phosphore sédimentaire dans la dynamique d'apparition des blooms d'*Alexandrium minutum*.

Depuis 1988, des efflorescences de la microalgue toxique *Alexandrium minutum* sont régulièrement observées en estuaire de Penzé (Erard-Le-Denn, 1999) et dans la même zone (fig. 5).

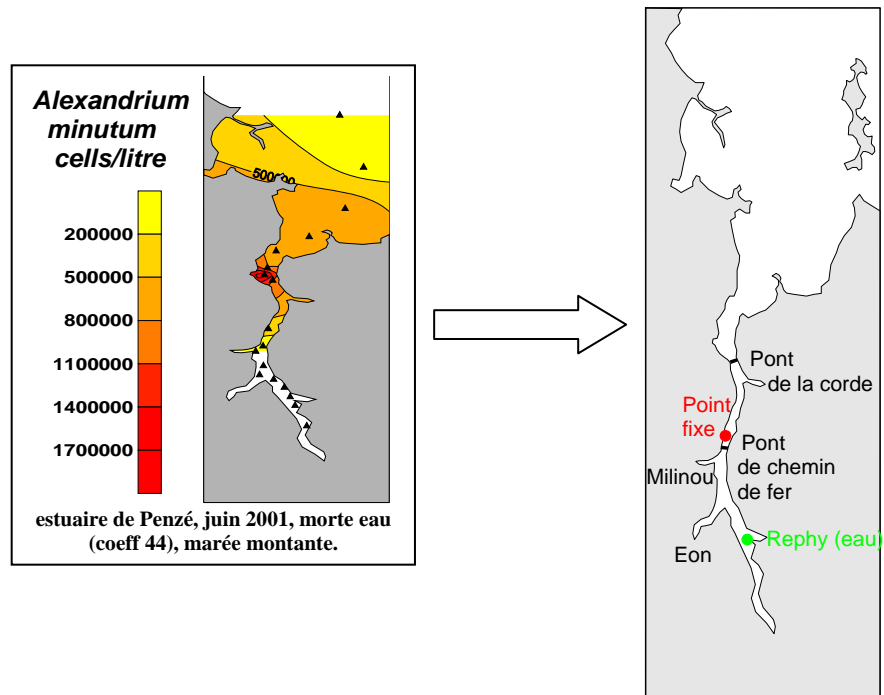


Fig. 5 : Localisation du bloom d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé en juin 2001
⇒ détermination du point fixe de prélèvement

Des prélèvements de sédiments ont été réalisés à un point fixe (fig 5), où sont observables les efflorescences. Les conditions de prélèvements étaient similaires c'est-à-dire en basse mer et avec un coefficient de marée inférieur à 75. Ainsi 5 carottes ont été prélevées : deux en mai (27/05/03), une en juin (11/06/03) et deux en juillet (9/07/03) 2003. Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'un carottier de 20 cm de hauteur et 90 cm de diamètre. Chaque carotte a été découpée en seize tranches plus épaisses avec la profondeur (annexe II). Chaque tranche a été centrifugée pour séparer les eaux interstitielles et le sédiment. Les centrifugations sont réalisées sous azote pour éviter la réoxydation des composés réduits. Les échantillons sont ensuite conservés par congélation.

Selon la classification de Wentworth (1922), les sédiments prélevés présentent de 60 à 75% de lutites c'est-à-dire que 60 à 75% des particules ont un diamètre inférieur à 63 μm . D'après Larsonneur (1977), les sédiments prélevés sont donc tous des vases sableuses .

II/ Profils des sels nutritifs dans les eaux interstitielles : mise en évidence de la minéralisation

Des analyses des ions phosphate, nitrate et ammonium ont été réalisées sur chaque échantillon d'eau interstitielle. Les profils suivant (fig. 6) donnent les concentrations en ces différents éléments dans les eaux interstitielles.

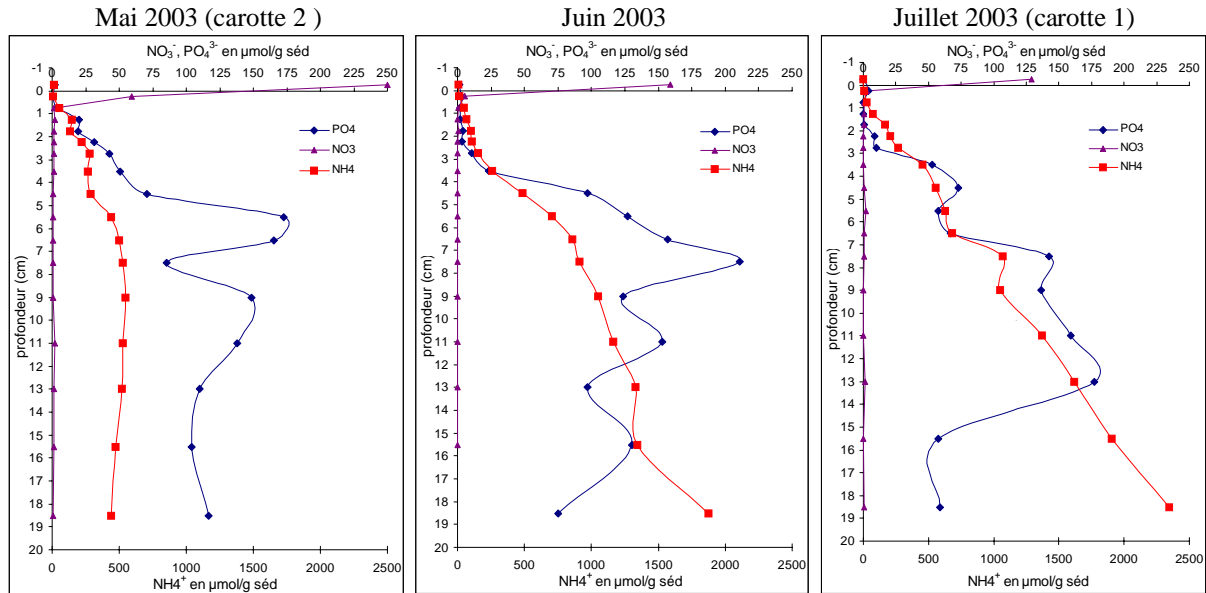
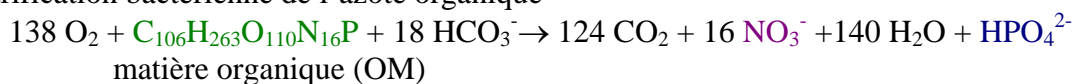


Fig. 6 : Profils des ions phosphate, nitrate et ammonium dans l'eau interstitielle des sédiments de l'estuaire de Penzé en 2003

L'ammonium provient de la minéralisation aérobie et anaérobie. L'ammonium produit dans la couche oxygène est oxydé en NO_3^- (fig. 7 réaction 2), ce qui explique les faibles teneurs dans les premiers centimètres. Dans la zone suboxygène, contenant du soufre, l'ammonium est formé majoritairement par la réduction des sulfates qui produit des sulfures (fig. 7 réaction 4). Nous constatons en effet que les concentrations maximales en ammonium sont dans les couches profondes. Les ions ammonium formés vont diffuser vers la surface des sédiments où une partie peut être oxydée sous forme de nitrates et le reste diffusé dans la colonne d'eau puis assimilé par les êtres vivants.

Nous constatons une augmentation des concentrations en ammonium de mai à juillet qui correspond à une augmentation de la minéralisation. En effet, la plus grande population d'*Alexandrium minutum* a été relevée le 09 juin 2003.

(1) Nitrification bactérienne de l'azote organique



(2) Nitrification bactérienne de l'ammonium



(3) Dénitrification bactérienne



(4) Production d'ammonium par sulfatoréduction

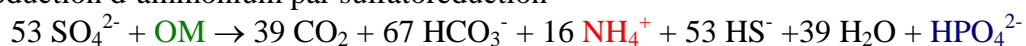


Fig. 7 : Principales réactions concernant les sels nutritifs dans les sédiments (Hyacinthe et al, 2000)

approche expérimentale : évaluation des flux diffusifs

La concentration des nitrates est maximale en surface (60 à 500 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) et diminue très rapidement avec la profondeur jusqu'à devenir nulle vers 1 cm de profondeur. Ce maximum de nitrates correspond à la minéralisation (fig. 7, réaction 1) et leur disparition en profondeur à la dénitrification (fig. 7 réaction 3). Cette baisse brutale de la concentration en nitrates est significative d'une zone oxygène très fine (< 0,5 cm). Les sédiments de l'estuaire de Penzé sont fortement anoxiques car la colonne d'eau apporte beaucoup de matière organique à la fin des blooms phytoplanctoniques qui en se dégradant va consommer beaucoup d' O_2 .

Les phosphates des eaux interstitielles proviennent des réactions de minéralisation de la matière organique (fig. 7 réactions 1, 3 et 4) et de la libération des phosphates liés au fer par réduction. Ils peuvent eux aussi diffuser vers la colonne d'eau pour être assimilés. Mais contrairement à l'ammonium, les phosphates des eaux interstitielles ont une forte affinité pour la phase solide et peuvent être précipités ou adsorbés sur les particules minérales. Cette caractéristique explique les profils irréguliers des phosphates dans les eaux interstitielles.

III/ Evaluation des flux diffusifs

Les flux diffusifs ont été calculés avec la première loi de Fick adaptée aux sédiments (cf page 6) pour les cinq carottes. La figure 8 présente ces flux calculés à partir des différences de concentration entre l'eau au contact de la surface des sédiments et l'eau interstitielle des sédiments à 0,25 cm de profondeur.

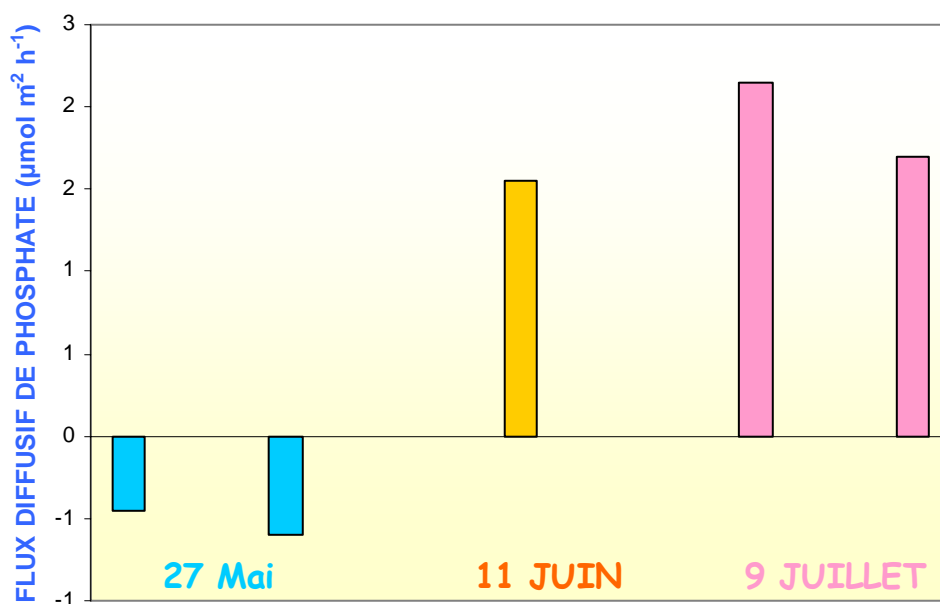


Fig. 8 : Flux diffusifs de phosphates à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de Penzé

Ces flux de phosphates sont assez faibles avec un maximum de $2,2 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ en juillet. En Baie de seine, les flux diffusifs peuvent aller jusqu'à $30 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. L'adsorption des phosphates sur les oxydes de fer peut expliquer ces faibles flux. Les flux de mai sont même négatifs c'est-à-dire que les phosphates sont dirigés de l'eau vers les sédiments.

La population maximale d'*Alexandrium minutum* a été relevée le 10 juin 2003 avec $2\,430\,000 \text{ cellules l}^{-1}$ (fig. 9). Nous constatons que les flux sont devenus positifs en juin alors qu'ils étaient négatifs en mai. En assimilant les phosphates, la communauté phytoplanctonique a sans doute appauvrie la colonne d'eau en PO_4^{3-} par rapport à l'eau interstitielle des sédiments. Ainsi, les flux diffusifs de juin et juillet sont dirigés des eaux interstitielles vers les eaux de surface des sédiments. En fin de bloom, les concentrations dans la colonne d'eau sont devenues très faibles ($0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de PO_4^{3-} en juillet) d'où un flux diffusif plus élevé.

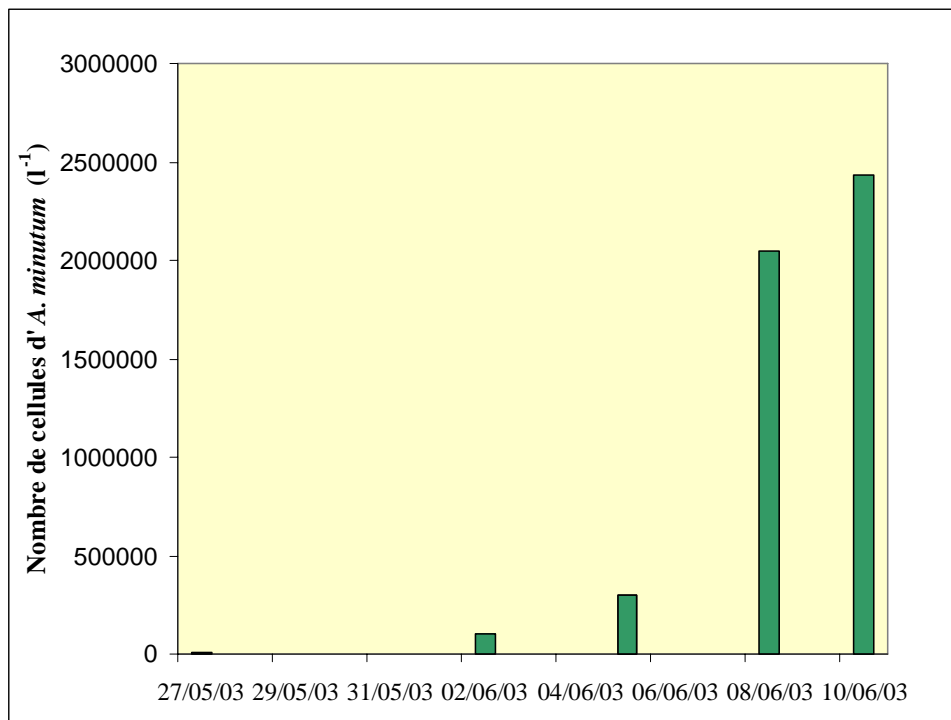


Fig. 9 : Suivi du bloom d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé en 2003.

D'après ces résultats, il semble important de prendre en considération la possibilité que les sédiments relarguent des phosphates par diffusion après une carence dans la colonne d'eau.

Cette caractéristique est spécifique aux phosphates car les flux de nitrates montrent un piégeage de ceux-ci dans les sédiments (fig. 10). L'ammonium diffuse lui aussi vers la colonne d'eau mais il est vite épuisé en période de bloom. Les nitrates représentent donc la forme azotée absorbée de manière prépondérante par la communauté phytoplanctonique (Morin et al., 2000).

Cependant nous n'avons pas observé de faibles concentrations en phosphates dans l'eau à la surface des sédiments avant le développement de la population phytoplanctonique. Il aurait peut-être fallu réaliser des analyses plus fines avant l'efflorescence. Un suivi annuel permettrait aussi d'avoir une référence hivernale.

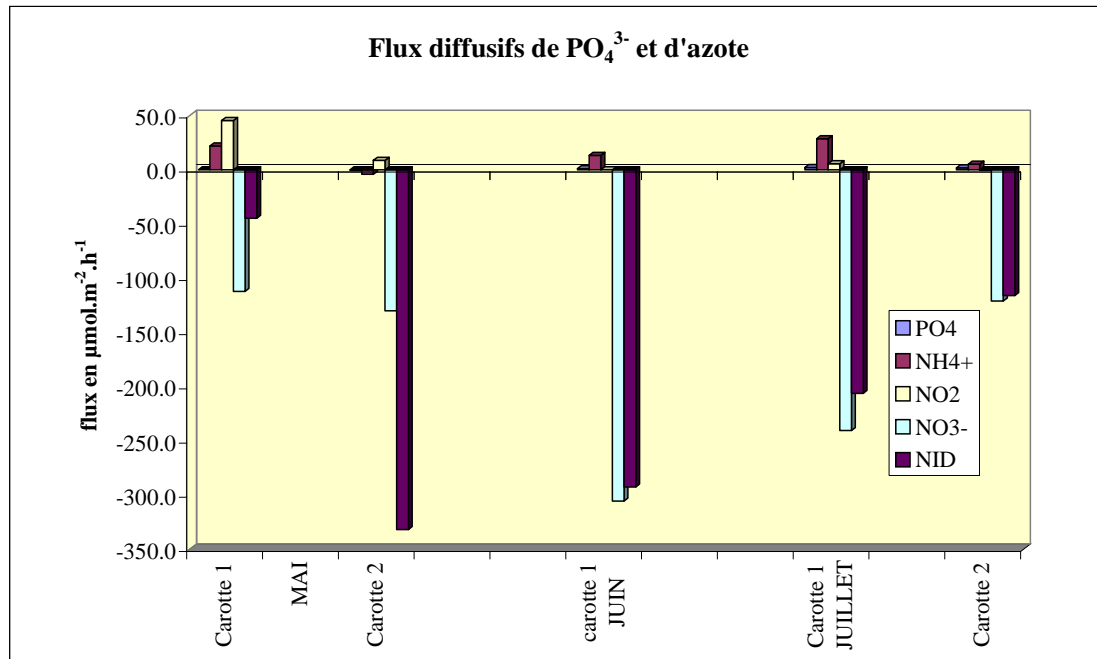


Fig 10 : Flux diffusifs de PO_4^{3-} et d'azote en estuaire de Penzé en 2003.

En ramenant le flux diffusif maximal de juillet à la partie de l'estuaire étudiée ($\cong 3\text{km}^2$), les apports des sédiments en phosphates sont tout de même de 5 kg par jour. Sachant que les apports des rivières sont pour cette période de l'ordre de 20 kg/jour, la diffusion des phosphates depuis les sédiments vers la colonne d'eau équivaut au maximum à 25 % des apports aux exutoires de l'estuaire.

Toutefois, ces apports de phosphates par diffusion depuis le sédiment sont peut-être sous-estimés. En effet, les flux évalués par chambres benthiques (annexe III) peuvent être 2 à 10 fois supérieurs aux flux diffusifs en particulier dans les sédiments où la bioturbation est intense (Callender, 1982). De plus, ces tests préliminaires ne concernent que le point aval où se développe *Alexandrium minutum*. Les flux peuvent être différents à d'autres endroits de l'estuaire.

IV/ Quantification des différentes formes de phosphore

La mesure du phosphore total dans les sédiments n'est pas un bon indicateur des possibilités d'échange avec l'eau. Il est important de mesurer les différentes formes de phosphore dans le sédiment. Ainsi, dans l'objectif d'évaluer le stock de phosphore potentiellement biodisponible, des extractions successives (annexe IV) des différentes formes de phosphore ont été réalisées sur les sédiments congelés. L'extraction des phosphates de fer se fait par réduction avec un mélange bicarbonate-dithionite. Les phosphates de calcium authigénique sont ensuite extraits par une solution d'acétate et enfin les phosphates de calcium détritique avec de l'acide chlorhydrique.

1/ Phosphates liés aux oxydes de fer (P-Fe)

D'après les profils obtenus (fig. 11), la concentration en phosphates de fer est maximale en surface (entre 5 et 7 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de P). C'est en effet dans la zone de surface que l'on trouve le plus d'oxydes de fer en raison de la présence d'oxygène. Le P-Fe de surface se forme à partir des ions Fe^{2+} qui diffusent depuis les couches inférieures. Les mesures des ions Fe^{2+} faites en parallèle dans les eaux interstitielles montrent en effet des pics de Fe^{2+} en dessous de ceux du P-Fe (fig. 12).

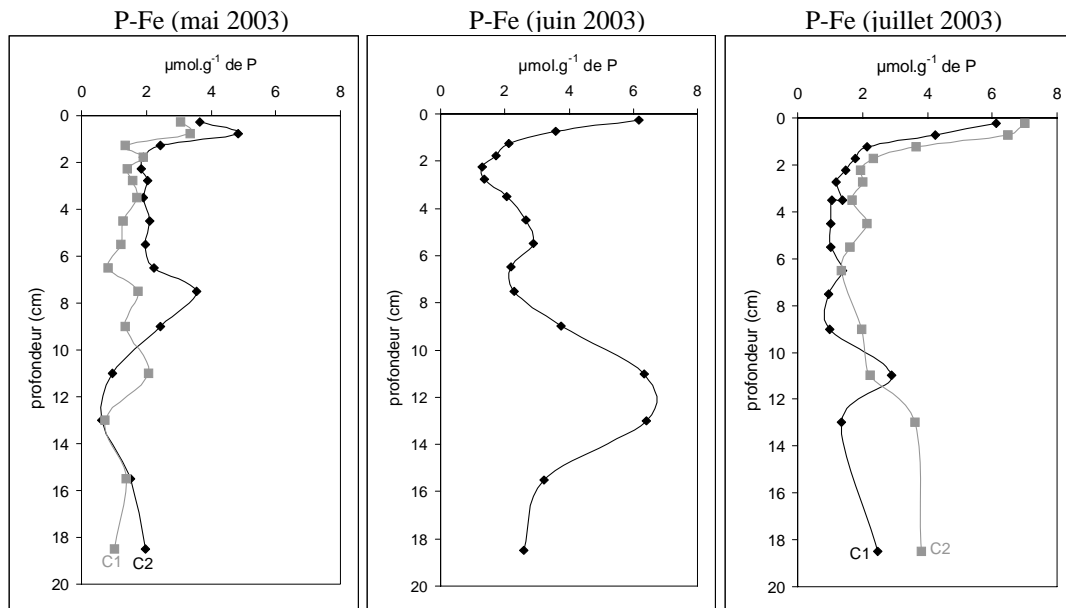


Fig. 11 : Profils des phosphates de fer dans les sédiments de l'estuaire de Penzé, 2003

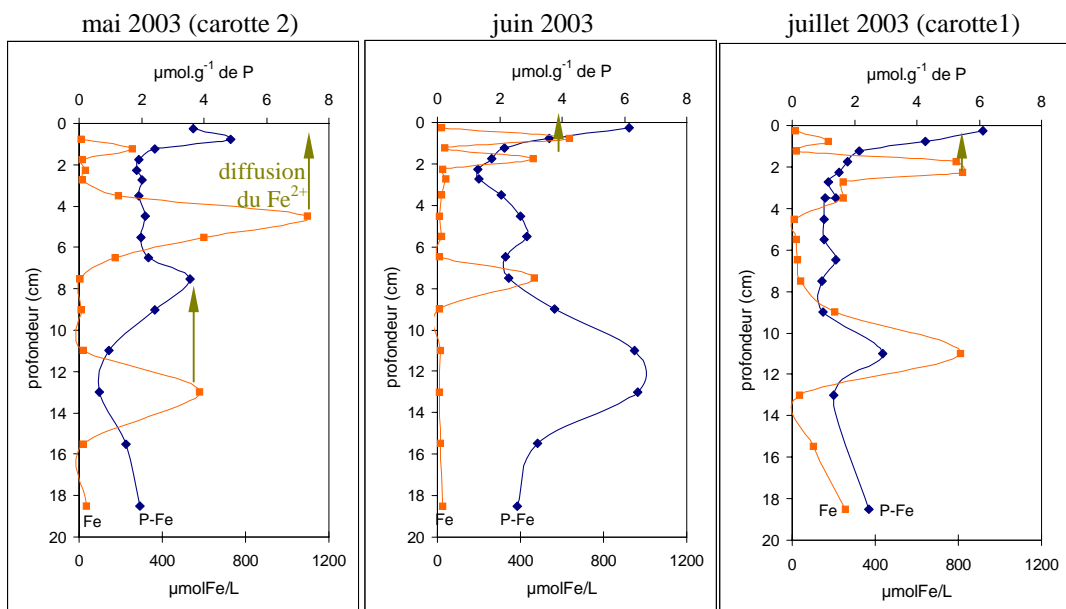


Fig 12 : Profils du fer dissous dans les eaux interstitielles et des phosphates de fer dans les sédiments de l'estuaire de Penzé, 2003

D'après le raisonnement précédent, la concentration en P-Fe devrait diminuer avec la profondeur jusqu'à devenir nulle. Mais les concentrations en P-Fe ne s'annulent pas même lorsqu'il ne reste plus de NO_3^- et donc d' O_2 . Cette persistance du P-Fe dans la zone anoxique est attribuée à la formation de minéraux réduits tels que la vivianite. En effet, Williams (1980), a montré que ce composé était extrait par la dithionite (composé utilisé pour extraire le P-Fe).

Par ailleurs, les profils présentent des pics de P-Fe en profondeur. Il peut exister des zones oxiqes dans les sédiments majoritairement anoxiques, du fait de la bioturbation. Les sédiments d'estuaires sont très mobiles, il est possible de rencontrer des zones particulières.

Les analyses de fer dissous dans les eaux interstitielles nous donnent des informations pour savoir si les pics de P-Fe sont réels (fig. 12). En mai 2003, le pic de P-Fe à environ 8 cm de profondeur semble réel car un pic de fer a été détecté plus en profondeur. Les particules sédimentaires à 13 cm de profondeur libèrent du fer dissous dans les eaux interstitielles qui diffuse vers la surface et précipite sous forme de P-Fe vers 8 cm car les conditions y sont favorables.

En juin, nous n'observons pas de pic de fer dissous au dessous de celui du P-Fe. Il est possible que nous ayons seulement mesuré une forte concentration de vivianite si la zone est très réduite. Nous avons en effet constaté une odeur caractéristique du soufre lors de l'échantillonnage donc la zone était fortement anoxique.

Il est aussi possible que ce pic corresponde à une erreur de manipulation. D'après nos observations, le sédiment de juin à 11 cm était noir et sentait le soufre (H_2S). Ce sédiment devait donc contenir du FeS , composé instable en présence d'oxygène. Il est possible qu'au moment de la découpe de la carotte, il y ait eu une oxydation du sédiment. Du Fe^{3+} aurait pu être libéré et il aurait précipité avec les phosphates des eaux interstitielles provoquant alors un excès de P-Fe. Pour vérifier si cette hypothèse est la bonne, des analyses de sulfates dans les eaux interstitielles seront effectuées par la suite.

2/ Phosphates de calcium (P-Ca) authigénique

Les phosphates de calcium authigénique précipitent en zone anoxique lorsque les concentrations en PO_4^{3-} deviennent saturantes (Van Cappelen and Berner, 1988). Nous retrouvons en effet des pics de P-Ca authigénique en profondeur (fig. 13). Les concentrations maximales vont de 4 à 6 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ de P. Les zones présentant ces pics sont très anoxiques voire suboxiques car elle contiennent du soufre. Lors de l'analyse, nous avons d'ailleurs constaté que les sédiments correspondant à ces zones étaient de couleur noire avec une forte odeur de soufre (H_2S), caractéristique des zones très réduites.

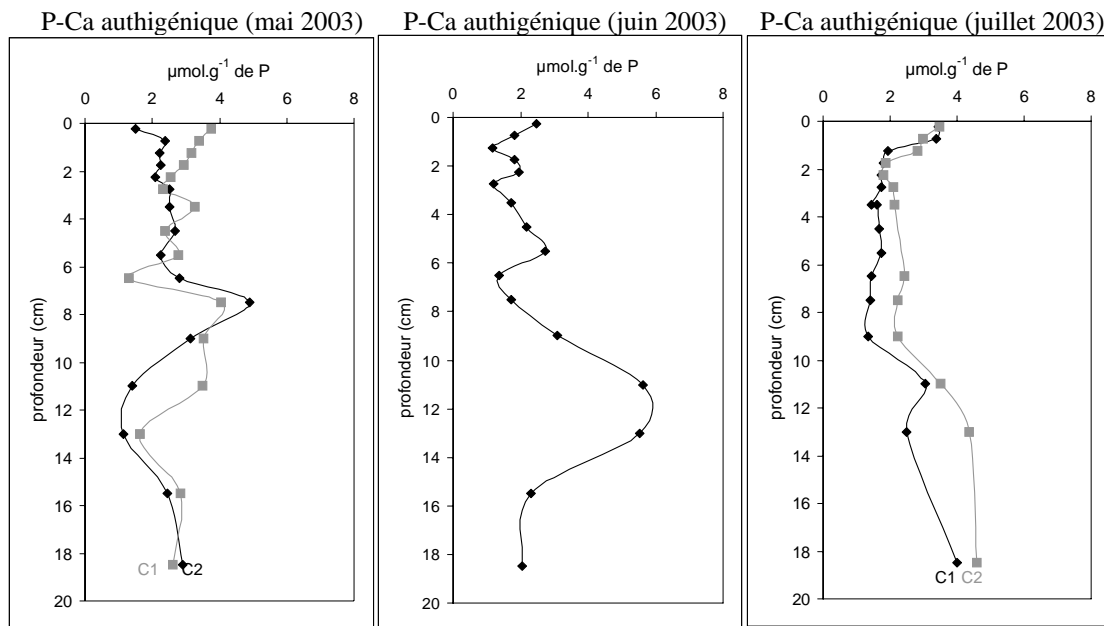


Fig. 13 : Profils des phosphates de calcium authigénique dans les sédiments de l'estuaire de Penzé, 2003

Pour contrôler si l'augmentation de P-Ca authigénique est bien réelle et non liée au flux de CaCO_3 , il faudra toutefois corriger les concentrations en P-Ca authigénique de la teneur en carbonate du sédiment.

En surface, c'est la bioturbation des sédiments qui réduit la possibilité de précipitation du P-Ca authigénique. Les profils obtenus montrent en effet des concentrations plus faibles en surface qu'en profondeur.

En moyenne, le P-Ca authigénique constitue environ 20 % du phosphore total. La formation d'apatite authigénique est importante dans les sédiments marins car elle représente un puits permanent pour le PO_4^{3-} réactif tandis que le phosphore organique et le P-Fe peuvent être remobilisés.

3/ Phosphates de calcium (P-Ca) détritique

Les valeurs de P-Ca détritique sont peu variables (entre 4 et 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ de P) car cette forme de phosphore provient de l'érosion des roches. Sa formation ne dépend pas des conditions physico-chimiques du sédiment (fig. 14).

Le P-Ca détritique représente environ 40 % du phosphore total.

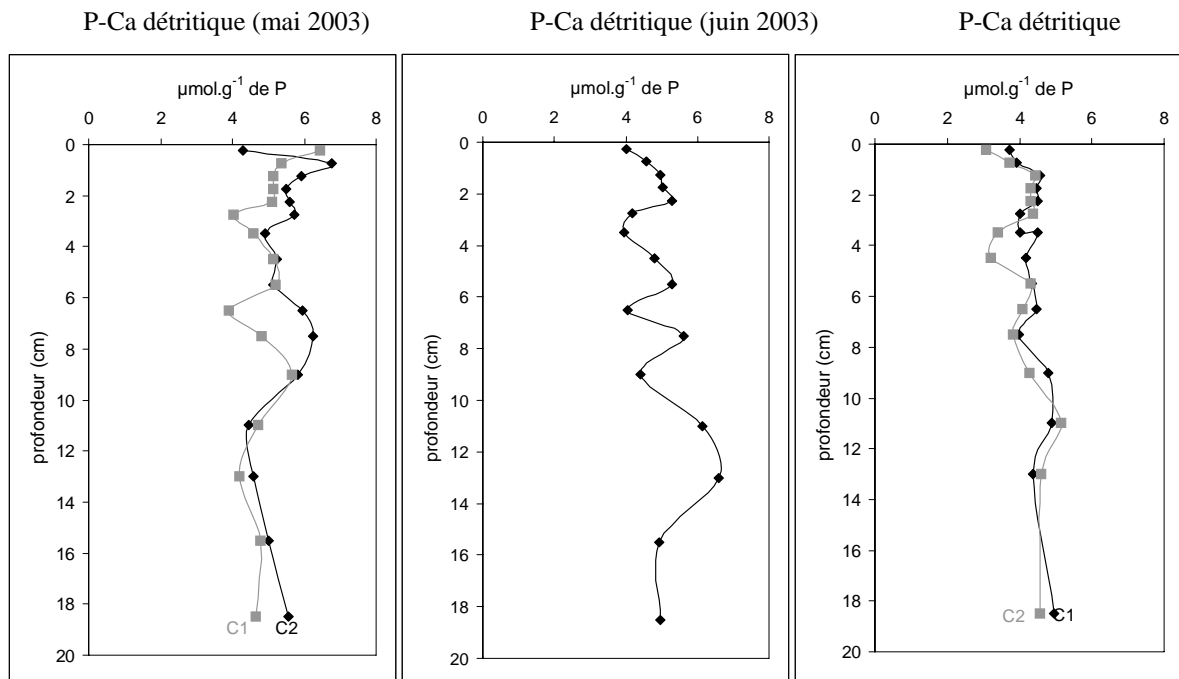


Fig. 14 : Profils des phosphates de calcium détritique dans les sédiments de l'estuaire de Penzé, 2003

3/ Phosphore organique

Les formes extraites précédemment sont essentiellement minérales. Or, le phosphore organique peut également devenir biodisponible par minéralisation progressive par les microorganismes. Le phosphore organique a été mesuré en faisant la différence entre le phosphore total obtenu par calcination et le phosphore minéral (fig. 15 ; annexe V).

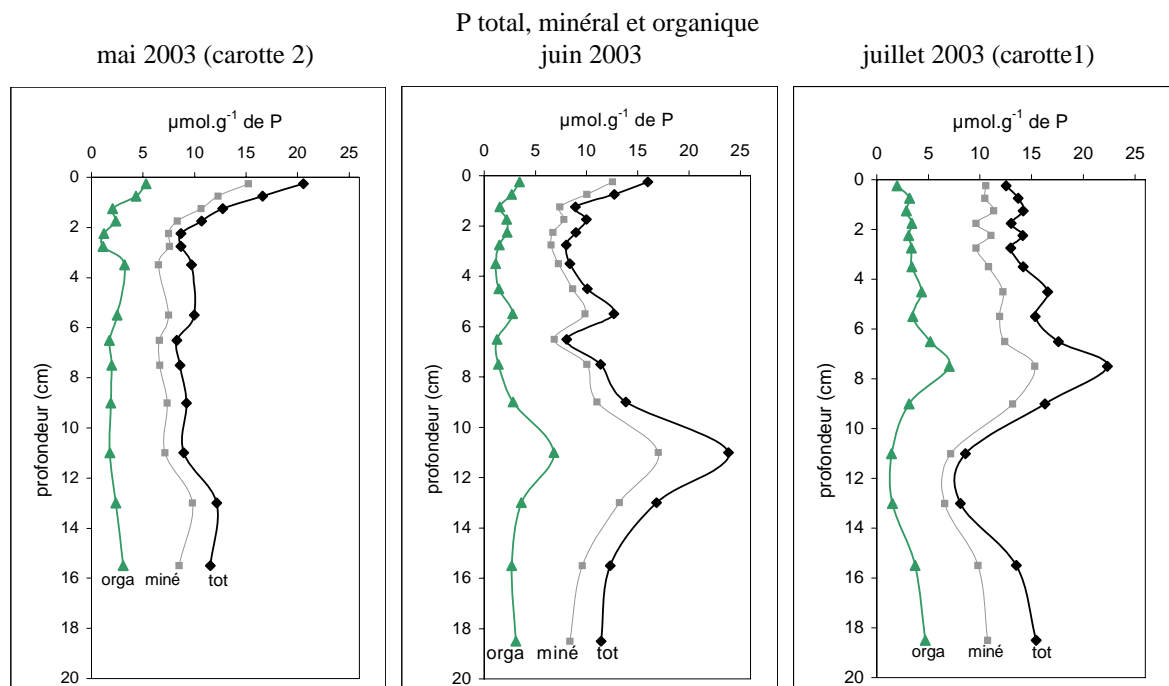


Fig. 15 : Profils du phosphore organique, minéral et total dans les sédiments de l'estuaire de Penzé, 2003

4/ Evaluation de la part des formes de phosphore biodisponibles dans les sédiments

Les formes biodisponibles du phosphore, c'est-à-dire les phosphates de fer et le phosphore organique représentent 40 à 50 % du phosphore total. Cette proportion est loin d'être négligeable. Le phosphore biodisponible est présent en proportion suffisante pour que le sédiment puisse relarguer du phosphore dans la colonne d'eau si les conditions physico-chimiques sont favorables.

V/ Evaluation du stock de phosphore sédimentaire pouvant être remobilisé

Pour calculer le stock pouvant être remobilisé, nous avons considéré dix centimètres de sédiments soumis à la bioturbation. La zone où se développe *Alexandrium minutum* a été évaluée à 3 km². Nous avons alors calculé la concentration moyenne de phosphore biodisponible (P-Fe et P-orga) sur 10 cm de profondeur pour les trois carottes de mai, juin et juillet. Cette concentration a été ramenée en masse de phosphore pour le volume de sédiment considéré. Nous avons estimé le stock de phosphore biodisponible et remobilisable, dans l'hypothèse de conditions physico-chimiques et environnementales favorables, à 90 tonnes de phosphore.

Les apports des rivières à l'estuaire de Penzé ont été estimés à 10 tonnes de phosphore par an (moyenne de 1991 à 2000). Le stock de phosphore pouvant être remobilisé équivaut à 9 années d'apport aux exutoires. Dans l'hypothèse d'une réduction des apports de phosphore par les rivières, nous savons que les sédiments présentent un stock de phosphore important qui pourrait, si les conditions physico-chimiques et environnementales sont favorables, enrichir la colonne d'eau. Les effets d'une baisse des rejets de phosphore ne se feraient certainement pas ressentir tout de suite.

CONCLUSION

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence le potentiel des sédiments de l'estuaire de Penzé à libérer des phosphates dans la colonne d'eau. Les mesures effectuées au mois de juillet 2003, après le bloom d'*Alexandrium minutum*, ont montré que la diffusion des phosphates des sédiments vers la colonne d'eau serait équivalente à 25% des apports aux exutoires de l'estuaire. De plus, le stock de phosphore sédimentaire pouvant être remobilisé (P-Fe et P-orga), si les conditions physico-chimiques sont favorables, a été évalué à 90 tonnes de phosphore pour la zone où se développe *Alexandrium minutum* soit 9 années d'apports aux exutoires.

Il est donc tout à fait envisageable que les sédiments puissent enrichir la colonne d'eau en phosphates par diffusion depuis l'eau interstitielle des sédiments et par libération des phosphates sous forme solide. Mais cette étude préliminaire ne permet pas encore de faire le lien entre les apports de phosphore par les sédiments et le développement d'*Alexandrium minutum*. D'autres analyses devront être effectuées.

En effet, les flux n'ont été évalués qu'au point fixe où se développe *Alexandrium minutum* alors qu'ils peuvent être variables dans tout l'estuaire. En juin 2004 débute une série d'évaluation des flux d'amont en aval. Il faudra aussi comparer les flux diffusifs à ceux obtenus à l'aide de chambres benthiques posées in situ soit à l'aide d'incubation de carottes. Un suivi saisonnier plus fin devra également être réalisé de façon à obtenir une référence hivernale. Le phosphore particulaire en suspension dans la colonne d'eau devra aussi être pris en compte. En effet, la remise en suspension du matériel sédimentaire induit des échanges entre les particules mises en suspension et le nouveau milieu avec lequel elles sont en contact. Selon les conditions du milieu, une libération ou une fixation de phosphates sur les particules peuvent avoir lieu. Des mesures du phosphate échangeable entre la phase particulaire du sédiment et l'eau interstitielle donneraient des informations supplémentaires sur les échanges de phosphore entre les sédiments et la colonne d'eau en estuaire de Penzé.

ANNEXES

I/ Cycle biologique d'*Alexandrium minutum* (fig. 17)

Alexandrium minutum peut proliférer à des concentrations très importantes (plusieurs millions ou même centaines de millions de cellules par litre) par reproduction végétative, formant alors des eaux rouges. Les cellules d'*Alexandrium* peuvent se transformer en kystes, qui sont des formes de résistance leur permettant de passer l'hiver en s'enfouissant dans le sédiment. Au printemps, les kystes retrouvent les conditions adéquates pour redonner des cellules mobiles : c'est le début d'une efflorescence. Les kystes temporaires sont formés en cas de stress des cellules. Leur retour à la forme végétative peut se faire rapidement.

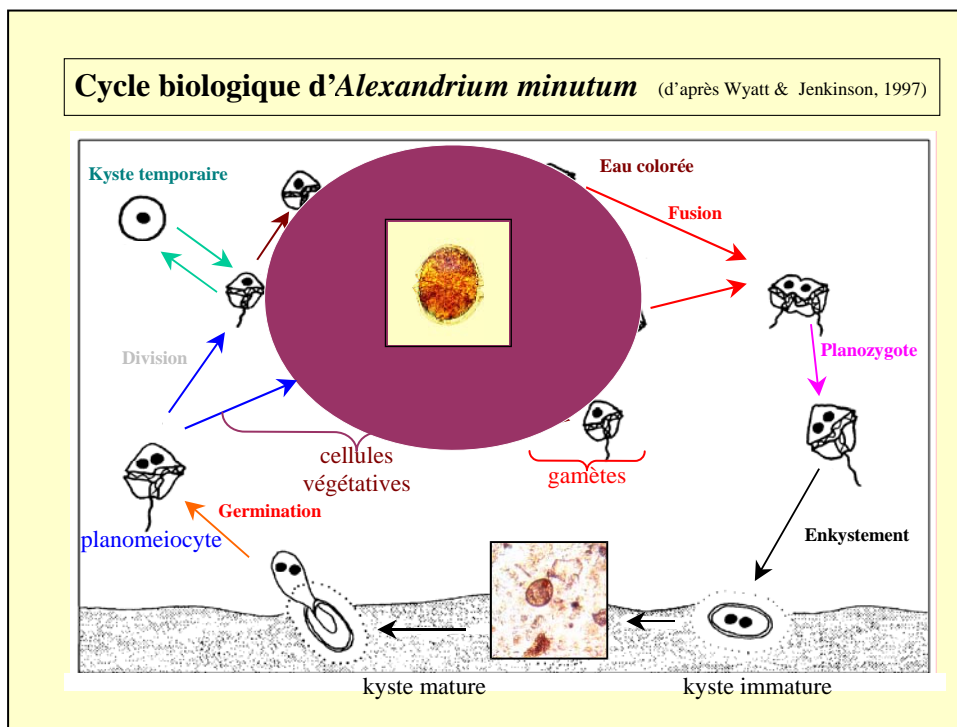


fig. 17 : Cycle biologique d'*Alexandrium minutum*

II/ Echantillonnage après le prélèvement des carottes de sédiment

De l'eau de fond est prélevée en même temps que le sédiment afin de préserver la zone d'interface. La première étape de l'échantillonnage consiste donc à récupérer l'eau surnageante (fig. 18).

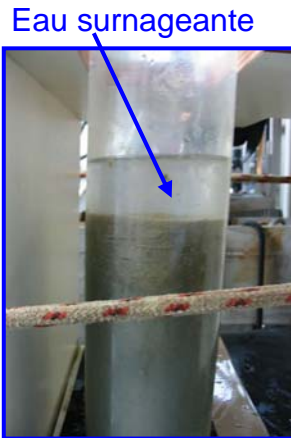


fig. 18 : allure d'une carotte de sédiment juste après le prélèvement

La carotte est ensuite découpée à l'aide d'un système qui fait remonter le sédiment dans le tube de plexiglas (fig. 19). La découpe débute donc par les couches de surface. Au début, des tranches de 0,5 cm d'épaisseur sont découpées puis l'épaisseur des tranches sera plus grande avec la profondeur (fig. 19). Les couches de surface sont découpées finement afin d'observer les modifications rapides dans le sédiment comme par exemple la baisse des nitrates.

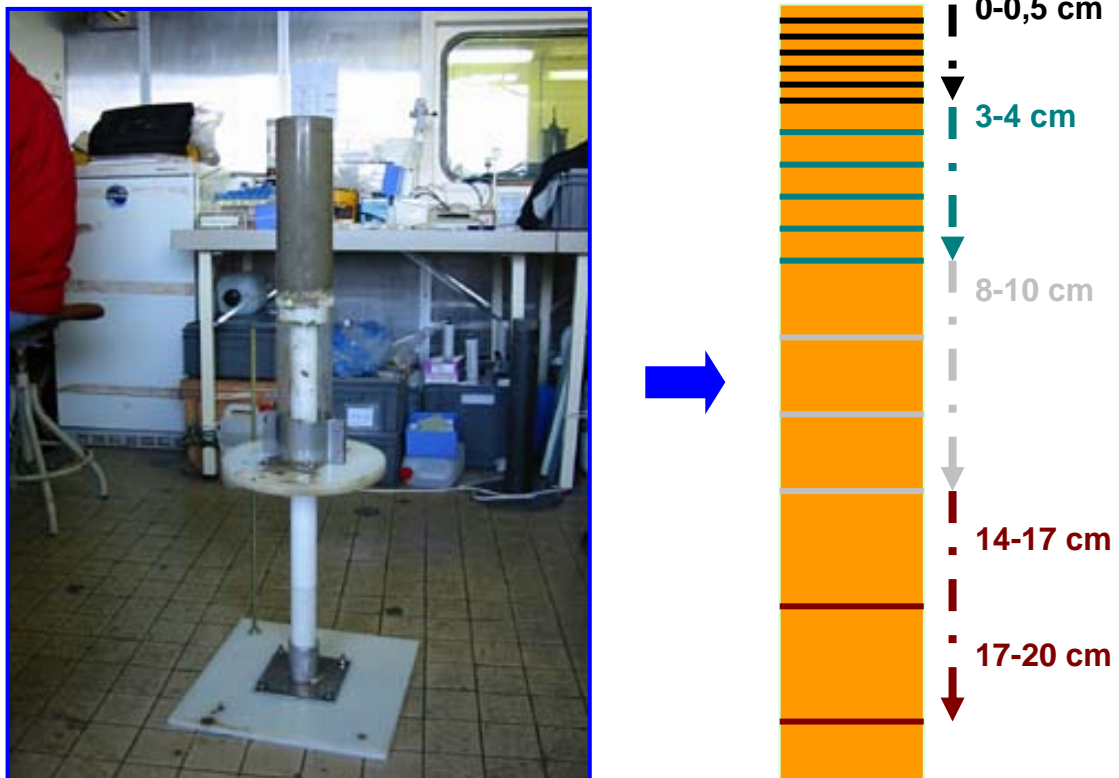


fig. 19 : système pour la découpe de carottes

III/ Présentation des chambres benthiques

Cette structure a été développée par l'IFREMER pour mesurer les échanges d'oxygène et de nutriments à l'interface eau-sédiment.

Le fonctionnement de l'appareil consiste à isoler dans une chambre de mesure un volume d'eau sur le fond sans perturber ni remettre en suspension le sédiment. Durant le cycle de mesure (de 6 à 24 heures), trois prélèvements préprogrammés de 100 ml peuvent être effectués. Une sonde enregistre en continu l'oxygène et le pH dans chacune des deux chambres.



photo 2 : chambre benthique ou SIMEB

Caractéristiques :

- longueur : 1,6 m
- largeur : 1,2 m
- hauteur : 1,5 m
- poids : 470 kg

L'appareil est autonome et est posé sur le fond à l'aide d'un câble ou d'un cordage à partir d'un navire côtier. Le S.I.M.E.B. (Structure Instrumentée pour la Mesure des Echanges Benthiques) est constitué de deux chambres de 31 litres, l'une transparente, l'autre opaque. Chacune de ces chambres est montée sur un cardan et coulisse le long d'une glissière au moyen d'un vérin hydraulique.

Depuis leur conception, les chambres benthiques ont été mises à l'eau plusieurs dizaines de fois. En Baie de St Brieuc puis en Baie de Seine dans le cadre du P.N.O.C. (Programme National d'Océanologie Côtière). En 2001 et 2002, elles ont été posées sur cinq stations distinctes dans le Golfe de Gascogne, au cours des campagnes Nutrigas, Gasprod, Trophal.

Il existe maintenant des structures de taille plus réduite qui seraient utilisables en estuaire de Penzé.

IV/ Méthode de quantification des formes de phosphore dans les sédiments

1/ Principe

Une extraction séquentielle permet de quantifier les différentes formes de phosphates particulaires inorganiques. Les phosphates liés au fer et à l'aluminium sont extraits en premier dans un mélange bicarbonate-dithionite. Les phosphates liés au calcium authigénique sont extraits dans un second temps par une solution d'acétate de sodium. Une extraction à l'acide chlorhydrique permet de quantifier les phosphates liés au calcium détritique.

2/ Préparation des réactifs

Solution de bicarbonate-dithionite (DB) : NaHCO_3 0,1 mol.L⁻¹ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 0,1 mol.L⁻¹

Dissoudre 9,24 g de bicarbonate de soude (NaHCO_3) et 19,15 g de dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dans 1 L d'eau milli-Q (= eau désionisée et sans matière organique).

Remarque : cette solution doit être préparée le jour de l'extraction car elle s'oxyde à l'air.

Solution d'acétate de sodium : 1 mol.L⁻¹

- dissoudre 40 g de soude (NaOH) dans 0,5 L d'eau milli-Q.
- ajouter environ 170 mL d'acide acétique 100 % en ajustant le PH de 11 à 4.
- compléter à 1 L avec de l'eau milli-Q.

Solution de dichlorure de magnésium : MgCl_2 1 mol.L⁻¹

- dissoudre 203,3 g de MgCl_2 dans 1 L d'eau milli-Q.
- ajuster le pH à 4 en ajoutant des pastilles de soude.

Solution de d'acide chlorydrique : HCl 1 mol.L⁻¹

Diluer 80 mL d' HCl 38 % dans la quantité suffisante d'eau milli-Q pour faire 1 L de solution.

3/ Mode opératoire

Préparation des échantillons à analyser

Pour chaque échantillon, deux aliquotes de sédiments sont prélevés : l'un pour définir la teneur en eau du sédiment et l'autre pour l'extraction des différentes formes de phosphore. (fig 20).

Teneur en eau : elle nous permettra de rapporter les quantités de phosphore extraites à une masse de sédiment sec.

- tarer un tube de 5 mL
- le remplir avec le sédiment humide et homogénéisé
- peser le tube plein
- sécher le sédiment à l'étuve
- peser les tubes de sédiments secs.

Extraction : mettre environ exactement 200 mg (0,2 mL) de sédiment à analyser dans un tube à centrifuger de 50 mL.

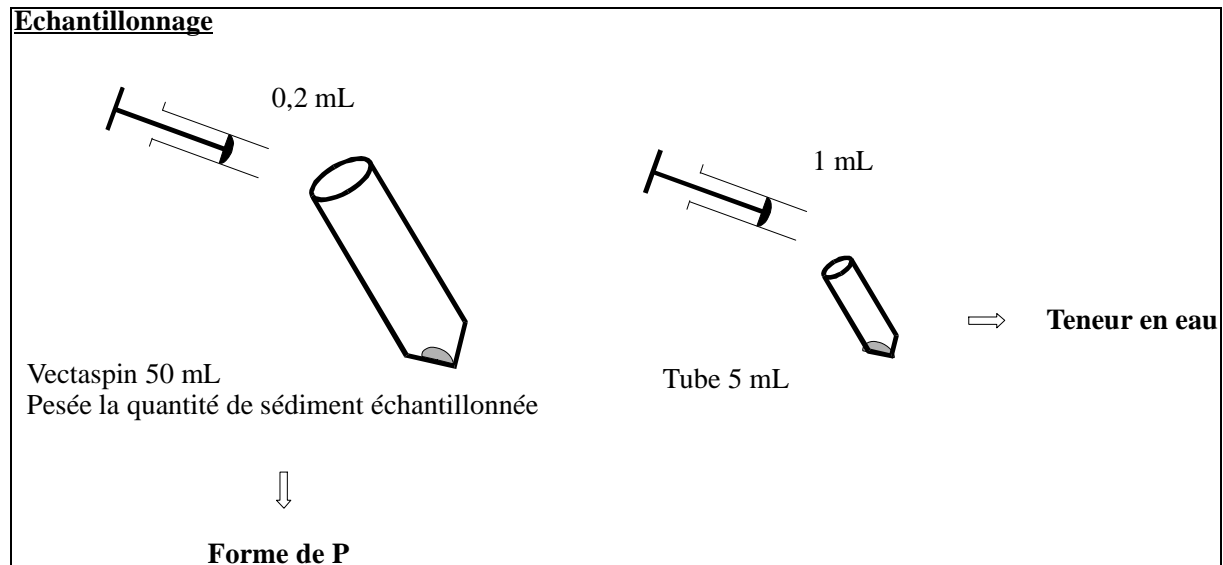


Fig 20 : Schéma de la technique d'échantillonnage

1^{ère} extraction par le mélange DB

Extraction : (fig 21)

- ajouter 25 mL du réactif DB dans le tube d'extraction et agiter (réaliser un blanc).
- agiter à l'aide d'une table agitante pendant 8 heures.
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min^{-1} .
- récupérer 10 mL du surnageant dans un pilu (pot bleu) de 30 mL.

Remarque : Pour les séries, le même cône de prélèvement sert pour toutes les tranches d'une même carotte. Pour éviter d'éventuelles contaminations, le cône est d'abord rincé avec 10 mL du surnageant.

- enlever le plus possible de surnageant en prenant soin de ne pas aspirer du sédiment.

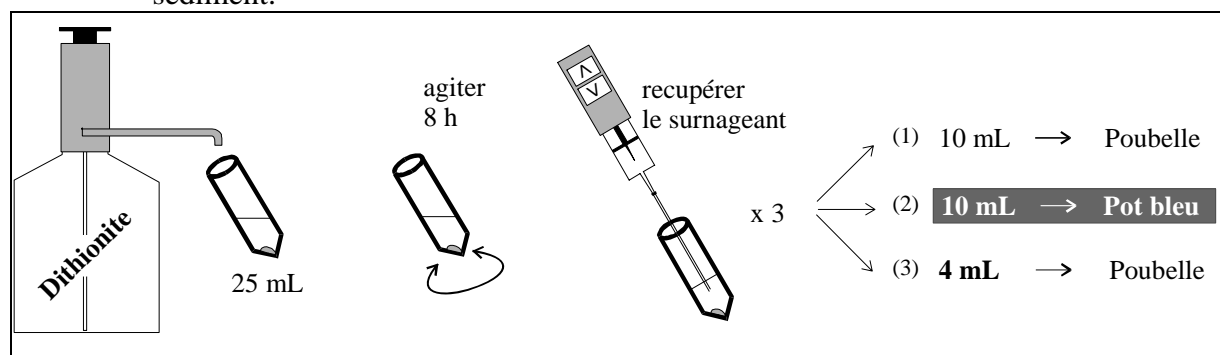


Fig 21 : Schéma de l'extraction par le mélange bicarbonate-dithionite

Rinçage : (fig 22)

- rincer le sédiment avec 25 mL du mélange DB et agiter.
- agiter à l'aide d'une table agitante pendant 30 min.
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min^{-1} .
- récupérer 10 mL du surnageant dans le même pilu que précédemment.
- enlever le plus possible du surnageant en prenant soin de ne pas aspirer du sédiment.

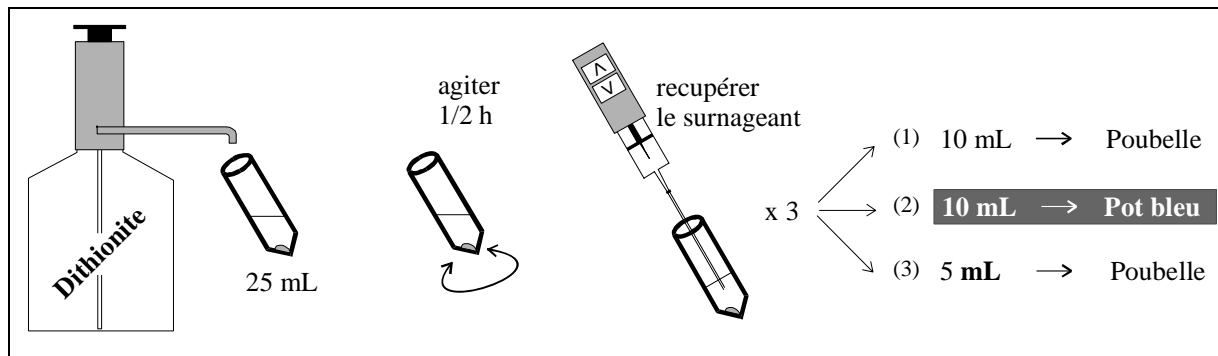


Fig 22 : Schéma du rinçage avec le mélange bicarbonate-dithionite

2^{ème} extraction par la solution d'acétate de sodium

- ajouter 25 mL d'acétate de sodium dans le tube d'extraction et agiter.
- agiter à l'aide d'une table agitante pendant 6 heures.
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min⁻¹.
- récupérer 10 mL du surnageant dans un pilu de 30 mL.
- enlever le plus possible de surnageant en prenant toujours soin de ne pas aspirer du sédiment.
- rincer le sédiment avec 25 mL de MgCl₂ et agiter.
- agiter à l'aide d'une table agitante pendant 2h.
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min⁻¹.
- récupérer 10 mL du surnageant dans le même pilu que précédemment.
- enlever le reste du surnageant.

3^{ème} extraction par l'acide chlorhydrique

- ajouter 25 mL d'HCl dans le tube d'extraction et agiter.
- agiter à l'aide d'une table agitante pendant 16 heures.
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min⁻¹.
- récupérer 10 mL du surnageant dans un pilu de 30 mL.
- enlever le reste du surnageant.
- rincer ici aussi avec 25 mL d'HCl en agitant pendant 1h
- centrifuger 10 min à 3000 tr.min⁻¹.
- récupérer 10 mL du surnageant dans le même pilu que précédemment.

4/ Mesures des concentrations en phosphates dans les extraits.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un automate : le technicon. Les extraits sont dilués avec de l'eau milli-Q pour éviter les interférences des solutions d'extraction. Les solutions d'étalonnage sont réalisées dans de l'eau milli-Q.

V/ Résumé de la technique de quantification du phosphore minéral, organique et total

Title : A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments.

Author : Aspila, KI; Agemian, H; Chau, ASY

Affiliation : Canada Cent.Inland Waters, Water Quality Lab., P.O. Box 5050, 867 Lakeshore Road, Burlington, Ont. L7R 4A6, Canad

Source : Analyst. Vol. 101, no. 1200, pp. 187-197. 1976.

Abstract : A simple, rapid and semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphorus in lake and river sediments is described. Total phosphorus is extracted from sediments with 1 N hydrochloric acid after ignition at a high temp(550{degree}C) or by digestion with sulphuric acid-potassium persulphate at 135{degree}C in a sealed PTFE-lined Parr bomb. Organic phosphorus is determined by the difference in phosphorus content of the 1 N hydrochloric acid extract measured before and after ignition of the dry sediments at 550{degree}C. In all instances the orthophosphate is determined by using standard Technicol AutoAnalyzer II techniques. The interferences caused by silica and variable acid concs on the determination of phosphorus have been studied. Freedom from interferences under the chosen experimental conditions as well as the good results obtained for recovery and precision indicate that the methods are suitable for monitoring inorganic, organic and total phosphorus in sediments.

BIBLIOGRAPHIE

Balech, E., 1985. The genus *Alexandrium* or *Gonyaulax* of the *tamarensis* group. In : “*Toxic Dinoflagellates Blooms*”. Anderson et al. (eds). Elsevier Intercept. New-York, 33-38

Belin, C., Beliaeff, B., raffin, B., Rabia, M. & Ibanez, F., 1989. *Harmful Marine algal Blooms*. Lassus et al. (eds). Lavoisier intercept. Paris, 771-776.

Boström, B. & Petterson , K., 1982. Different patterns of phosphorous release from lake sediments in laboratory experiments. *Hydrobiologia*, 92 : 415-429

Bretagne eau pure 2, octobre 1997. “Bassin versant d’action renforcée : Penzé”
contrat avec le Syndicat Mixte pour l’Aménagement Hydraulique des bassins du haut-Léon.

Callender, E., & Hammond, D. E., 1982. Nutrient exchanges across the sediment-water interface in the Potomac River Estuary. *ESTUAR.-COAST.-SHELF-SCI.*15, 395-415 .

Cannon, J. A., 1989. A toxic bloom in the Port River, Adelaide. *Red Tide Newsletter, Sherkin Isl. Mar. Stat.*, 2, 3.

Carreto, J.I., Carigan, M.O. & Montoya, N. G., 2000. Comparative study on mycosporine amino acids, paralytic shellfish toxins and pigment profiles of the toxic dinoflagellates *Alexandrium tamarense*, *A. catenella* and *A. minutum*. *Proceedings of harmful Algal blooms, ninth Conference Tasmania 2000*, p97.

Chang, F.H., Mackenzie, L., Till, D., Hannah, D. & Rhodes, L., 1995. The first toxic shellfish outbreaks and the associated phytoplankton blooms in early 1993 in New Zealand. In : *Harmful Marine algal Blooms*. Lassus et al. (eds). Lavoisier Intercept. Paris, 145-450.

Donaghay, P.L. & Klos, E., 1985. Physical, chemical and biological responses to simulated wind and tidal mixing experimental marine ecosystems. *Mar. Ecol. Proh. Der.*, 26 : 35-45.

Enell, M. & Löfgren, S., 1988. Phosphorous in interstitial water : methods and dynamics. *Hydrobiologia*, 170 : 103-132.

Erard-Le-Denn, E., 1999. Phytoplankton toxique et sédiments. In : “*Dragage et environnement marin*”, *Etat des connaissances, Ifremer* (eds) : 48-56.

Fraga, S., 1988. Report of red Tide and shellfish toxicity in Spain, 1987. *Red Tide Newsletter, Sherkin Isl. Mar. Stat.*, 1, 5.

Giacobe, M. G. & Maimone, G., 1994. First report of *Alexandrium minutum* Halim in Mediterranean lagoon. *Cryptogamie, Algol.* 15, 47-52

Gross, J., 1988. A red tide break out in Cork Harbour, Fuly 1987. *Red Tide Newsletter, Sherkin Isl. Mar. Stat.*, 1, 4.

Halim, Y., 1960. *Alexandrium minutum* nov. g. nov. sp. Dinoflagellé provoquant des “eaux rouges”. *Vie et milieu*, 11, 102-105

Hallegraeff, G.M., Steffenson, D.A. & Stanley, S.O., 1988. Red tide by *Alexandrium minutum* in south Australia. *Red Tide Newsletter, Sherkin isl. Mar. Stat.*, 1, p3.

Honsell, G., 1993. First report of *Alexandrium minutum* in Northern Adriatic waters (Mediterranean sea). In : *Toxic phytoplankton Bloom in the Sea*. Smayda T. J. & Shimizu Y. (eds). Elsevier Intercept. New-York, 127-132

Hwang, D.F., Lu, Y.H., Tsai, Y.H. & Liao, H.J., 2000. Toxin profile of wild and cultured cells *Alexandrium minutum* in Taiwan. *Proceedings of Harmful Algal Blooms, ninth Conference Tasmania 2000*, p139.

Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. & Jorissen, F.J. 2000. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *International Journal of Marine geology, geochemistry and geophysics*, 177 : 111-128.

Koray, T. & Buyukisik, B., 1988. Toxic dinoflagellate blooms in the harbour region of Izmir bay (Aegean sea). *Rev. Inst. Oceanogr. Méd.*, 32, 5, 1112-1123

Krom, M.D. & Berner, R. A., 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 : 207-266.

Labry, C., étude en cours. Etude écophysiological et paramétrisation du rôle du phosphore sur la croissance d'*Alexandrium minutum*, espèce responsable d'eaux colorées toxiques en estuaire de Penzé, et de son principal compétiteur *Heterocapsa triquetra*. *PNEC – ART3, 2003-2004*.

Larsonneur, C., 1977. La cartographie des dépôts meubles sur le plateau continental français : méthode mise au point et utilisée en Manche. *J. Rech. Océanogr.*, II (2) : 33-39.

Lassus, P., Le Doux, M., Bardouil, M., Bohec, M. & Erard-Le Denn, E., 1994. Kinetics of *Alexandrium minutum* Halim toxin accumulation in mussels and clams. *Natural toxins*, 2, 329-333.

Mackenzie, L. & Rhodes, L., 1993. Toxic shellfish event In New Zealand attributed to *Gymnodinium cf. breve* and *Alexandrium minutum*. *Harmful Algal News*, 7, p2.

Montresor, M., Marino, D., Zingone, A. & Dafnis., 1990. Three *Alexandrium* species from coastal from coastal thyrrenian sea waters (Mediterranean sea). In : *Toxic Marine Phytoplankton*. Graneli et al. (eds). Elsevier Intercept. New-York, 82-87

Morin, P., Erard-Le Denn, Maguer, J.F., Madec, C., Videau, C., Le Grand, J., & Macé, E., 2000. Etude des causes de proliférations de microalgues toxiques en mer : cas d'*Alexandrium*. *Rapport scientifique Agence de l'eau Loire-Bretagne*. 135p.

Nehring, S., 1994. First living *Alexandrium minutum* resting cyts in Western Baltic. *Harmful algal news*, 9, 1-2.

Nézan, E. & Le Doux, M., 1989. Red tide by *Alexandrium minutum* in France. *Red Tide Newsletter, Sherkin Isl. Mar. Stat.*, 2, 2-3.

Petr, T., 1976. Bioturbation and exchange of chemicals in the mud-water interface. Interactions between sediments and freshwater. Proceeding of an international symposium. SIL/UNESCO, 6-10 septembre 1976. Amsterdam Netherlands.

Rao, P. S. C. & Davidson, J. M., 1982. Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil water systems : a critical review. Environ. Research. Lab. Off. Research. Develop. U.S. Environ. Agency. Athens, Georgia 30613. EPA 600/3-82-060. Grant n°R.805529-01. 341 p.

Van Cappellen, P., Berner, R. A., 1988. A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments: apatite precipitation. *American Journal of Science*, 288, 289-333.

Wentworth, C. K., 1922. Grade and class terms for clastic sediments. *Jour. Geol.*, 30, 327-392.

Williams, J.D.H., Jaquet, J.-M. & Thomas, R.L., 1976. Forms of phosphorus in the superficial sediments of lake Erie. *J. Fish Res. Db. Can.*, 33 : 413-429.

Williams, J.D.H., Mayer, T. & Nriagu, J.O., 1980. Extractability of phosphorus from phosphate minerals common in soils and sediments. *Soil Science Society American Journal*, 44 : 462-465.

Wyatt, T. & Jenkinson, I.R., 1997. Notes on *Alexandrium* populations dynamics. *J. Plankt. Res.*, 19, 551-575

RESUME

La présence en France d'*Alexandrium minutum* a été signalée pour la première fois en juin 1988 en rivièrre de Penzé, au Nord Finistère. Depuis, des efflorescences de cette algue toxique réapparaissent régulièrement dans cet estuaire. Ce type d'événements s'avère particulièrement dangereux car cette espèce produit des toxines paralysantes pour l'homme. En cas d'"eaux rouges" induites par ces efflorescences, une interdiction préfectorale de commercialisation et de ramassage des mollusques filtreurs est prise. L'incidence sur les activités économiques de cette zone touristique est loin d'être négligeable.

Cette zone fait donc l'objet de multiples études. Des travaux menés entre 1997 et 1999 ont montré que l'espèce se développe dans un milieu fortement enrichi en azote et en phosphore avec une prédominance très marquée des apports en azote. Il a été constaté que les concentrations en phosphates pouvaient devenir limitantes au moment de l'efflorescence. Depuis, une étude en cours au laboratoire montre l'importance d'un apport de phosphore sous forme de pulse pour qu'*Alexandrium minutum* s'impose par rapport à l'une de ces principales compétitrices.

L'objectif est d'évaluer le rôle du phosphore sédimentaire dans la dynamique d'apparition des blooms d'*Alexandrium minutum* en estuaire de Penzé. En effet, dans les estuaires, les sédiments peuvent jouer un rôle important pour l'enrichissement de la colonne d'eau du fait des faibles profondeurs d'eau et de l'affinité qu'ont les phosphates vis-à-vis des particules. L'étude préliminaire menée ici a été réalisée sur des carottes de sédiment prélevées en mai, juin et juillet 2003 dans la zone où se développe l'algue.

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence le potentiel des sédiments de l'estuaire de Penzé à libérer des phosphates dans la colonne d'eau. Les estimations faites pour la zone où se développe *Alexandrium minutum* sont les suivantes :

- l'**apport** de phosphates à la colonne d'eau **par diffusion** après le bloom d'*Alexandrium minutum* (juillet 2003) serait équivalent à **25% des apports aux exutoires** de l'estuaire,
- le **stock** de phosphore sédimentaire pouvant être remobilisé, si les conditions physico-chimiques sont favorables, a été évalué à **90 tonnes de phosphore soit 9 années d'apports aux exutoires**.

Il est donc tout à fait envisageable que les sédiments puissent enrichir la colonne d'eau en phosphates par diffusion depuis l'eau interstitielle des sédiments et par libération des phosphates sous forme solide. Mais cette étude préliminaire ne permet pas encore de faire le lien entre les apports de phosphore par les sédiments et le développement d'*Alexandrium minutum*. D'autres analyses devront être effectuées :

- faire une série d'évaluation des flux d'amont en aval (juin 2004),
- comparer les flux diffusifs à ceux obtenus à l'aide de chambres benthiques posées in situ soit à l'aide d'incubation de carottes,
- faire un suivi saisonnier plus fin pour obtenir une référence hivernale,
- analyser le phosphore particulaire en suspension dans la colonne d'eau,
- faire des mesures du phosphate échangeable entre la phase particulaire du sédiment et l'eau.