

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole Doctorale Sciences et Environnements

**Par M<sup>r</sup> Jonathan DEBORDE**

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

Spécialité : Biogéochimie et Ecosystèmes

---

**PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DES ZONES  
INTERTIDALES DES SYSTEMES LAGUNAIRES :  
LE BASSIN D'ARCACHON (SW, FRANCE)**

---

Soutenue le : 6 décembre 2007

Après avis de :

M. Rutger de Wit, Directeur de Recherche, Université Montpellier II  
M. Jacques Clavier, Professeur, UBO-IUEM, Brest

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Pierre Anschutz, Professeur, Université Bordeaux I  
M. Jacques Clavier, Professeur, UBO-IUEM, Brest  
M. Bruno Deflandre, Maître de Conférences, LGE-IPGP, Paris VII  
M. Rutger de Wit, Directeur de Recherche, Université Montpellier II  
M. Antoine Grémare, Professeur, Université Bordeaux I

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Examineur  
Rapporteur  
Examineur

Membres invités :

M. Gwenaël Abril, Chargé de recherche, CNRS, Université Bordeaux I







# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Ecole Doctorale Sciences et Environnements

**Par M<sup>r</sup> Jonathan DEBORDE**

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

Spécialité : Biogéochimie et Ecosystèmes

---

**PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DES ZONES  
INTERTIDALES DES SYSTEMES LAGUNAIRES :  
LE BASSIN D'ARCACHON (SW, FRANCE)**

---

Soutenue le : 6 décembre 2007

Après avis de :

M. Rutger de Wit, Directeur de Recherche, Université Montpellier II  
M. Jacques Clavier, Professeur, UBO-IUEM, Brest

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Pierre Anschutz, Professeur, Université Bordeaux I  
M. Jacques Clavier, Professeur, UBO-IUEM, Brest  
M. Bruno Deflandre, Maître de Conférences, LGE-IPGP, Paris VII  
M. Rutger de Wit, Directeur de Recherche, Université Montpellier II  
M. Antoine Grémare, Professeur, Université Bordeaux I

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Examineur  
Rapporteur  
Examineur

Membres invités :

M. Gwenaël Abril, Chargé de recherche, CNRS, Université Bordeaux I



*Enfin, dans la marche lente de l'éternité, le cycle ultime du cosmos parvint à un nouvel achèvement futile et bouillonnant, et l'univers redevint tel qu'il était d'innombrables kalpas auparavant. Matière et lumière naquirent une nouvelle fois telles que l'espace les avait connues ; comètes, soleils et monde s'éveillèrent à la vie, bien que rien n'eût survécu pour révéler qu'ils étaient déjà passés par des morts et des résurrections infinies, sans qu'il y eût jamais de commencement.*

*The dream-quest of unknown Kadath.  
Howard Phillips Lovecraft, 1939.*

Je tiens à remercier tous ceux que j'ai croisés pendant cette thèse qui, par leur soutien, leurs conseils, aides et encouragements ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de ce travail.

Je remercie tout d'abord Philippe Bertrand de m'avoir accueilli au sein de l'UMR 5805 CNRS EPOC.

C'est avec beaucoup d'amitié et de respect que je remercie Pierre Anschutz d'avoir encadré ce travail, pour la confiance, la liberté, le soutien professionnel et amical qu'il m'a accordés. Je remercie pour les mêmes raisons Gwenaël Abril.

Mes remerciements vont également à tous mes proches collaborateurs : Pascal Lecroart, Stéphane Bujan, Marc-Vincent Commarieu, Aurélia Mouret, Dominique Poirier, Frédéric Guérin, Guy Bachelet, Corine Glé, Isabelle Auby. Je remercie vivement tous les étudiants et stagiaires qui m'ont aidé durant les manipulations in situ et en laboratoire. Je remercie l'ensemble des personnes (et leurs laboratoires) impliqués dans les programmes PNEC et ANR PROTIDAL pour leurs aides in situ ou lors de la rédaction, et l'ensemble de l'équipe ECOBIOC. J'exprime toute ma gratitude au personnel de la Municipalité de Lanton-Cassy, Joël Baillet et Bernard Couffinhal.

Mes remerciements vont également aux membres du jury : je vous remercie d'avoir examiné ce travail, de vos remarques constructives et de vos encouragements.

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel de l'UMR EPOC du site de Talence et de la Station Marine d'Arcachon : merci à tous mes collègues enseignants, chercheurs, ingénieurs, marins et techniciens. Je remercie sincèrement et chaleureusement mes collègues thésards ou ex-thésards. Je remercie vivement l'ensemble du secrétariat et de la bibliothèque de l'UMR EPOC.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à ma famille, mes amis, mes parents et ma compagne.

Je termine avec une pensée pour Denis Michel : *Aloha mon ami...*

<b><u>CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE.</u></b>	7
<b>PARTIE I. A. INTRODUCTION GENERALE SUR LA BIOGEOCHIMIE BENTHIQUE, LA PROBLEMATIQUE DES MILIEUX LAGUNAIRES.</b>	11
I. A. 1. Résumé des acquis.	12
I. A. 2. Biogéochimie benthique des systèmes lagunaires.	12
<b>PARTIE I. B. LE BASSIN D'ARCACHON.</b>	16
I. B. 1. Situation géographique et morphologie de la lagune d'Arcachon.	16
I. B. 2. Influences marines et continentales.	18
I. B. 3. Les zones subtidale et intertidale.	19
I. B. 4. Les pressions anthropiques.	20
I. B.5. Les programmes de suivis biogéochimiques.	21
<b>PARTIE I. C. LE PROGRAMME NATIONAL D'ENVIRONNEMENT CÔTIER « MODE DE FONCTIONNEMENT DES SYSTEMES SEMI-FERMES DU LITTORAL ATLANTIQUE ».</b>	22
I. C. 1. Nature des opérations, les équipes.	23
I. C. 2. Le site d'étude.	24
I. C. 3. Les stations d'échantillonnage.	26
I. C. 4. Organisation du mémoire.	28
<b><u>CHAPITRE II. ROLE OF TIDAL PUMPING ON NUTRIENT CYCLING IN A TEMPERATE LAGOON (ARCACHON BAY, FRANCE).</u></b>	31
II. 1. RESUME.	33
II. 2. ABSTRACT.	34
II. 3. INTRODUCTION.	35
II. 4. STUDY SITE, MATERIALS AND METHODS.	36
II. 4. 1. Arcachon Bay.	36
II. 4. 2. Study site.	37
II. 4. 3. Water sampling.	38
II. 4. 4. Sediment sample processing.	39
II. 4. 6. Laboratory analysis.	39
II. 5. RESULTS.	40
II. 5. 1. Nutrient concentrations of high tide water.	40
II. 5. 2. Geochemical composition of tidal creek waters.	41
II. 5. 3. Variations of creek water geochemistry during tide cycles.	42
II. 5. 4. Diagenetic profiles in sediment cores.	46

<b>II. 6. DISCUSSION.</b>	50
<b>II. 6. 1. Sedimentology and consequences on pore-water seeping.</b>	50
<b>II. 6. 2. The tidal pump.</b>	51
<b>II. 6. 3. Estimation of nutrient inputs by the tidal pump.</b>	53
<b>II. 7. CONCLUSION.</b>	54
<b><u>CHAPITRE III. IMPACT DE LA DYNAMIQUE SAISONNIERE DES MACROPHYTES (<i>Zostera noltii</i>) SUR LA BIOGEOCHIMIE DES SEDIMENTS INTERTIDAUX ET LES TRANSFERTS A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT.</u></b>	59
<b>III. 1. INTRODUCTION.</b>	61
<b>III. 2. L'HERBIER DE <i>ZOSTERA NOLTII</i> DU BASSIN D'ARCACHON.</b>	63
<b>PARTIE III. A. IMPACT D'UN HERBIER DE <i>ZOSTERA NOLTII</i> SUR LA GEOCHIMIE DES SEDIMENTS INTERTIDAUX.</b>	66
<b>III. A. 1. Matériels et méthodes.</b>	66
• Les stations intertidales	66
• Echantillonnage et méthodes d'analyses des campagnes PNEC	67
<i>a. Flux biogéochimiques benthiques</i>	68
<i>b. Paramètres géochimiques sédimentaires</i>	69
• Stratégie d'échantillonnage et méthodes du suivi ECOBIOC	70
<b>III. A. 2. Caractéristiques physiques, biologiques et géochimiques des sédiments intertidaux</b>	72
• Paramètres physico-chimiques, teneurs en carbone et soufre particulaire	72
• Bioturbation : <i>Zostera noltii</i> et macrofaune	74
<i>a. L'herbier de <i>Zostera noltii</i></i>	74
<i>b. La macrofaune</i>	76
• Distribution verticale des espèces géochimiques majeures	78
<i>a. Espèces dissoutes soufrées (sulfate, sulfures) et azotées (nitrite, nitrate, ammonium)</i>	78
<i>b. Le carbone inorganique dissous (DIC)</i>	87
<i>c. Rapports C/N</i>	89
<i>d. Les flux d'oxygène et carbone inorganique dissous à l'interface eau-sédiment</i>	90
<i>e. La silice dissoute</i>	91
<i>f. Le manganèse</i>	93
<b>III. A. 3. Conclusion.</b>	96
<b>PARTIE III. B. IMPACTS OF SEASONAL DYNAMICS OF A <i>Zostera noltii</i> MEADOW ON PHOSPHORUS AND IRON CYCLES IN A TIDAL MUDFLAT (ARCACHON BAY, FRANCE).</b>	97

III. B. 1. Résumé.	97
III. B. 2. Abstract.	98
III. B. 3. Introduction.	100
III. B. 4. Materials and methods.	101
• Study area	101
• Sampling procedures	102
• Gel and PVC probes	102
• Benthic chambers	103
• Core laboratory analysis	103
III. B. 5. Results.	104
• <i>Zostera noltii</i> biomass and field observations	104
• Phosphorus and iron profiles	105
<i>a. Spatial heterogeneity</i>	105
<i>b. Unvegetated sediment</i>	106
<i>c. Vegetated sediment</i>	108
• 2D distribution of iron	110
• DIP benthic fluxes	111
III. B. 6. Discussion.	111
• Iron and phosphorus dynamics in the root zone	112
• Available P stock and <i>Zostera noltii</i> dynamics	114
III. B. 7. Conclusion.	117

## **CHAPITRE IV. SOURCES, PUICTS ET FLUX ATMOSPHERIQUES DE METHANE DANS LE BASSIN D'ARCACHON.**

IV. 1. INTRODUCTION.	121
IV. 1. 1. Généralités sur le méthane (CH <sub>4</sub> ).	121
IV. 1. 2. La méthanogenèse et l'oxydation du CH <sub>4</sub> en milieu marin.	122
IV. 1. 3. Les mécanismes de transport du méthane en milieu marin.	123
IV. 1. 4. Les études dans les systèmes tidaux semi-fermés.	125
IV. 2. MATERIELS ET METHODES.	125
IV. 2. 1. Calendrier des campagnes effectuées et en cours.	125
IV. 2. 2. Concentration en méthane dissous des eaux de surface.	127
IV. 2. 3. Profils de méthane dans les sédiments intertidaux.	128
IV. 2. 4. Oxydation et production potentielles de méthane dans les sédiments intertidaux.	128
IV. 2. 5. Mesures de flux de méthane.	129
• Flux sédiment-eau	129
• Flux sédiment-air	129
• Flux eau-air	130
• Estimation des transferts de méthane vers l'atmosphère à partir des concentrations	

---

de l'eau de surface	130
<b>IV. 3. RESULTATS.</b>	131
<b>IV. 3. 1. Concentration en méthane dans les eaux de surface.</b>	131
<b>IV. 3. 2. Profils de méthane dissous dans les sédiments.</b>	133
<b>IV. 3. 3. Oxydation potentielle du méthane.</b>	133
<b>IV. 3. 4. Flux de méthane mesurés.</b>	135
<b>IV. 3. 5. Flux diffusifs eau-atmosphère calculés.</b>	136
• Calculs des $K_{600}$ aux étales de marée haute	136
• Calculs de $K_{600}$ dans les chenaux tidaux pendant la marée descendante	137
<b>IV. 4. DISCUSSION.</b>	138
<b>IV. 4. 1. Les sources et puits de méthane dissous.</b>	138
• Les apports par les cours d'eau	139
• Production et oxydation dans les sédiments	139
• Le pompage tidal	141
<b>IV. 4. 2. Les transferts de <math>CH_4</math> vers l'atmosphère.</b>	142
• Dégazage à l'émersion	142
• Dégazage en immersion	145
<b>IV. 4. 3. Exports de méthane vers l'océan.</b>	145
<b>IV. 4. 4. Bilan des flux de méthane dans le Bassin d'Arcachon.</b>	146
<b><u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u></b>	149
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b>	157
<b><u>ANNEXES</u></b>	183
<b>ANNEXE A. IDENTIFICATION ET ABONDANCE DE LA MACROFAUNE (&gt; 1mm) DANS UN ESTRAN NON-VEGETALISE ET COLONISE PAR UN HERBIER DE <i>Zostera noltii</i>.</b>	185
<b>ANNEXE B. THE DYNAMICS OF PHOSPHORUS IN TURBID ESTUARINE SYSTEMS: EXAMPLE OF THE GIRONDE ESTUARY (FRANCE).</b>	187
<b>ANNEXE C. MISSIONS SCIENTIFIQUES, COMMUNICATIONS, POSTERS, COLLABORATIONS ET PUBLICATIONS.</b>	199

# **CHAPITRE I.**

## **INTRODUCTION GENERALE**

**PARTIE I. A. INTRODUCTION GENERALE SUR LA BIOGEOCHIMIE BENTHIQUE, LA PROBLEMATIQUE DES MILIEUX LAGUNAIRES.**

**PARTIE I. B. LE BASSIN D'ARCACHON.**

**PARTIE I. C. LE PROGRAMME NATIONAL D'ENVIRONNEMENT COTIER « MODE DE FONCTIONNEMENT DES SYSTEMES SEMI-FERMES DU LITTORAL ATLANTIQUE ».**



Les zones côtières, interfaces entre le continent et l'océan, sont sujettes à d'importants apports continentaux qui supportent une forte production biologique. Cette richesse écologique unique en fait les écosystèmes les plus productifs de la planète à l'origine d'une activité économique importante. Une trop forte exploitation de leurs ressources rend ces zones vulnérables notamment par des dommages physiques directs et une détérioration de la qualité de l'eau (Azzoni et al., 2001; Caetano et al., 1997; De Wit et al., 2005; De Wit et al., 2001; Hemminga and Duarte, 2000; Smith et al., 1991; Wollast, 1998). D'un point de vue biogéochimique, cette dégradation environnementale est souvent associée aux récurrences des phénomènes d'eutrophisation qui se traduit par un enrichissement des eaux en éléments nutritifs. Ces enrichissements entraînent une dégradation de l'environnement lumineux par le développement de blooms de micro et macroalgues dans la colonne d'eau au détriment des macrophytes autochtones, premiers maillons d'un important réseau trophique (Duarte, 1995; Hemminga, 1998). L'augmentation de l'eutrophisation résulte alors d'un changement des communautés de producteurs primaires, dominés par les macrophytes à croissance lente, vers un système dominé par un phytoplancton éphémère et à croissance rapide (Welsh et al., 2000). Ces augmentations de production primaire induisent des flux croissants de matière organique vers le sédiment. Les processus de dégradation de la matière organique par les bactéries se trouvent alors fortement stimulés induisant des changements des propriétés redox du sédiment (Azzoni et al., 2001; Blackburn et al., 1994; Cabeçadas et al., 1999; Caumette et al., 1996; De Wit et al., 2001; Sundby et al., 2003), un relargage de nutriments depuis le sédiment vers la colonne d'eau (Auby et al., 1994; Billerbeck et al., 2006a; Mortimer et al., 1999), et une hypoxie/anoxie rapide du sédiment et dans des cas extrêmes de la colonne d'eau (Dedieu, 2005). Ces phénomènes peuvent être particulièrement intensifs et destructifs dans les environnements fermés ou semi-fermés comme les lagunes où ils sont déjà naturels, et se retrouvent amplifiés par les apports anthropiques. Les milieux lagunaires tempérés ont un renouvellement des masses d'eau plus lent, guidé par un forçage semi-diurne, et sans gestion de la pression anthropique, les conséquences peuvent être catastrophiques, comme ça a été le cas sur le littoral méditerranéen (e.i. Sacca di Goro, Etang de Thau) et les côtes bretonnes (De Wit et al., 2001). Le Bassin d'Arcachon représente un site où les herbiers de phanérogames (*Zostera noltii*, *Zostera marina*) et leur faune associée sont très bien représentés, et les proliférations algales restent encore accidentelles et limitées dans l'espace (Auby et al., 1994). Mais l'évolution d'une telle lagune en fonction de son exploitation et de ses aménagements reste encore difficile à prévoir car l'étude la dynamique des sels nutritifs, les cycles des éléments majeurs (carbone, azote, phosphore, oxygène, fer, soufre ...) entre les différents

compartiments et interfaces de la lagune est encore incomplète. Les précédents programmes de recherche, Coastal Lagoon Eutrophication and Anaerobic Processes (CLEAN, 1996 ; Caumette et al., 1996) ou Role of Buffering capacities in Stabilising coastal lagoon ecosystems (ROBUST, 1996-1999 ; De Wit et al., 2001), ont caractérisé les couplages entre les processus biogéochimiques lagunaire et ceux du bassin versant, et évalué la capacité tampon de cette zone face aux perturbations anthropiques et aux changements des paramètres environnementaux. Certains mécanismes microbiens liés aux cycles de l'azote et du soufre ont été mis en évidence, en particulier en relation avec les herbiers de zostères (Azzoni et al., 2001; Bourgues, 1996; Bourgues et al., 1996; De Wit et al., 2001; Riou, 1999; Welsh, 2000; Welsh et al., 2000; Welsh et al., 1997; Welsh et al., 1996). Les processus de minéralisation de la matière organique en conditions anoxique ont été étudiés, montrant que la sulfato-réduction joue le rôle le plus important en biogéochimie benthique. Dans le cadre du Programme National d'Environnement Côtier « chantier littoral atlantique », l'étude de la sensibilité de ce système semi-fermé vis-à-vis des forçages climatiques et anthropiques, impliquant la recherche des seuils de déséquilibre, instabilité ou dysfonctionnement à court et à long termes, constitue la question centrale. Une complémentarité fondée sur la dynamique biogéochimique du système aux différentes interfaces et les relations avec la biodiversité est recherchée. Dans ce travail, un effort particulier est mis sur le rôle des zones intertidales dans le bilan du métabolisme net du système lagunaire, les mécanismes benthiques et les flux, leurs interactions avec les processus pélagiques et le degré de colonisation biologique du substrat, à différentes échelles de temps (marée, saison).

## **PARTIE I. A. INTRODUCTION GENERALE SUR LA BIOGEOCHIMIE BENTHIQUE, LA PROBLEMATIQUE DES MILIEUX LAGUNAIRES.**

### **I. A. 1. Résumé des acquis.**

Parmi le stock de matière organique produit par la production primaire pélagique, une partie est minéralisée dans la colonne d'eau, l'autre partie est exportée vers les sédiments (Dedieu, 2005). Les sédiments deviennent alors des zones d'intenses changements minéralogiques, chimiques et biologiques (Chaillou, 2004). Les particules allochtones ou autochtones qui s'y déposent subissent d'importantes transformations qui altèrent la composition originelle des particules appelées : diagenèse précoce. La labilité de la matière organique diminue au cours de ces transformations dans la colonne sédimentaire (Berner, 1980; Middelburg, 1989; Middelburg et al., 1993). La compréhension de la nature des processus diagénétiques impliqués dans cette minéralisation permet de mieux cerner la dynamique des cycles biogéochimiques globaux, et notamment celui du carbone.

Ces processus sont très largement documentés (Canfield et al., 2005; Sundby, 2006) et sont le fruit de 25 ans de travaux dont les bases ont été posées par des travaux de références sur la séquence verticale des réactions biogéochimiques, sur les processus de transport des constituants réactifs, et sur le rôle de la macrofaune benthique sur le transport et les réactions (Aller, 1980a; Aller, 1980b; Berner, 1980; Froelich, 1979). Les réactions biogéochimiques de diagenèse précoce se traduisent par la dégradation bactérienne de la matière organique par les différents agents oxydants contenus dans le sédiment ou dans les eaux interstitielles. L'oxydation de la matière organique nécessite donc un accepteur d'électron, et l'utilisation préférentielle par les bactéries de l'accepteur d'électron terminal qui produit la plus importante quantité d'énergie libre pour cette dégradation est un modèle bien ancré en biogéochimie. Malgré l'observation de nombreuses variations et les découvertes de nouvelles voies d'oxydo-réduction (Anschutz et al., 2000; Dalsgaard et al., 2005; Hulth et al., 1999; Hyacinthe et al., 2001; Thamdrup and Dalsgaard, 2000), ce modèle conceptualisé dit « de Froelich », établi pour un état stationnaire, est universellement validé. Il se traduit par la réduction de l'oxygène en sub-surface, suivie en profondeur par la réduction des nitrates, des oxydes de manganèse, des oxydes de fer, des sulfates puis du dioxyde de carbone (Van Cappellen and Wang, 1996) (Figure I. 1).

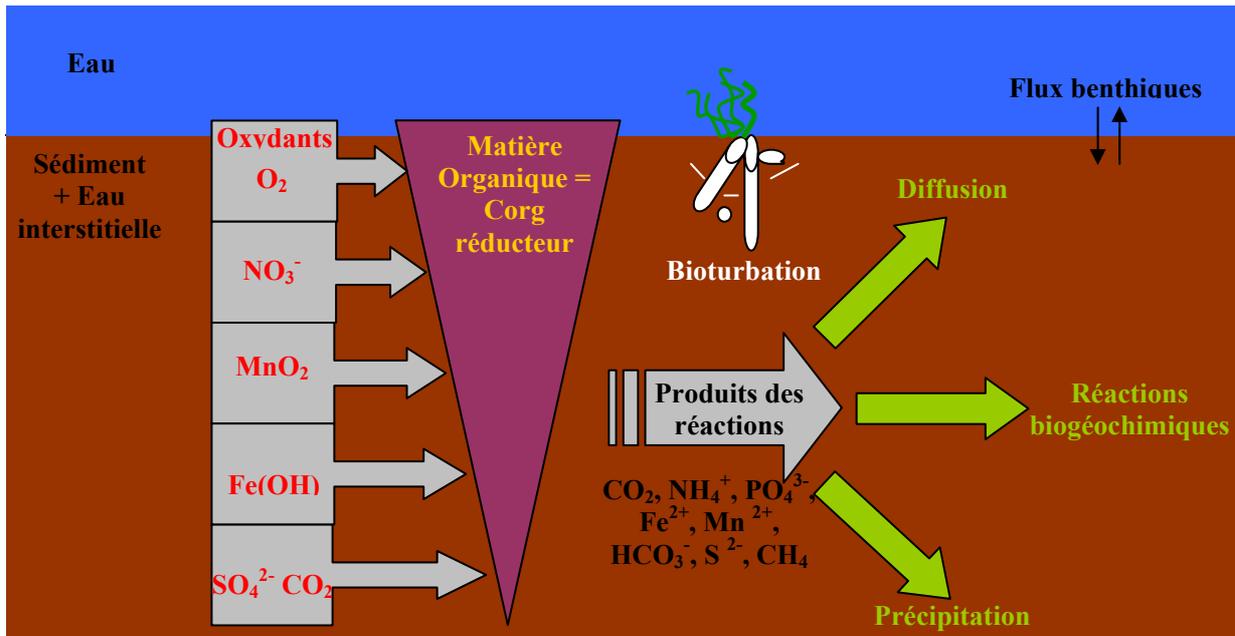


Figure I. 1 : Schéma conceptuel des processus diagénétiques à l'interface eau-sédiment. Les produits des réactions primaires rentrent dans des réactions biogéochimiques secondaires en diffusant vers la surface (zone oxygène), en changeant de spéciation, ou en précipitant.

Les produits de ces réactions sont à leur tour impliqués dans des réactions chimiques secondaires (Tableau I. 1). L'ensemble de ces réactions est responsable des flux benthiques des composés dissous (oxygène, sels nutritifs, métaux,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) entre le sédiment et la colonne d'eau. Cette séquence verticale bien établie des réactions rédox sous l'interface eau-sédiment est essentiellement documentée par les échanges verticaux de la chimie des eaux interstitielles du sédiment dans laquelle les composés oxydés disparaissent rapidement et les composés réduits apparaissent en profondeur (Figure I. 2). Dans ce modèle, l'oxygène est indispensable aux processus de diagenèse en tant que premier oxydant de la matière organique. Il permet également la réoxydation des produits réduits issus de la dégradation anaérobie lors de leur diffusion dans la zone oxygène. Cette zone varie de quelques centimètres à plusieurs dizaines de centimètres selon l'intensité de la minéralisation.

### I. A. 2. Biogéochimie benthique des systèmes lagunaires.

Ce concept de zonation verticale des réactions diagénétiques s'applique dans les sédiments fins peu perméables et non drainés des environnements stationnaires immergés en permanence (Anschutz et al., 2000; Chaillou et al., 2003; Chaillou et al., 2002; Hulth et al., 1999; Hyacinthe et al., 2001; Jahnke et al., 2000). Dans les systèmes côtiers peu profonds et très productifs, comme les lagunes, la faible hauteur d'eau permet à une grande quantité de la matière organique de se déposer à l'interface eau-sédiment.

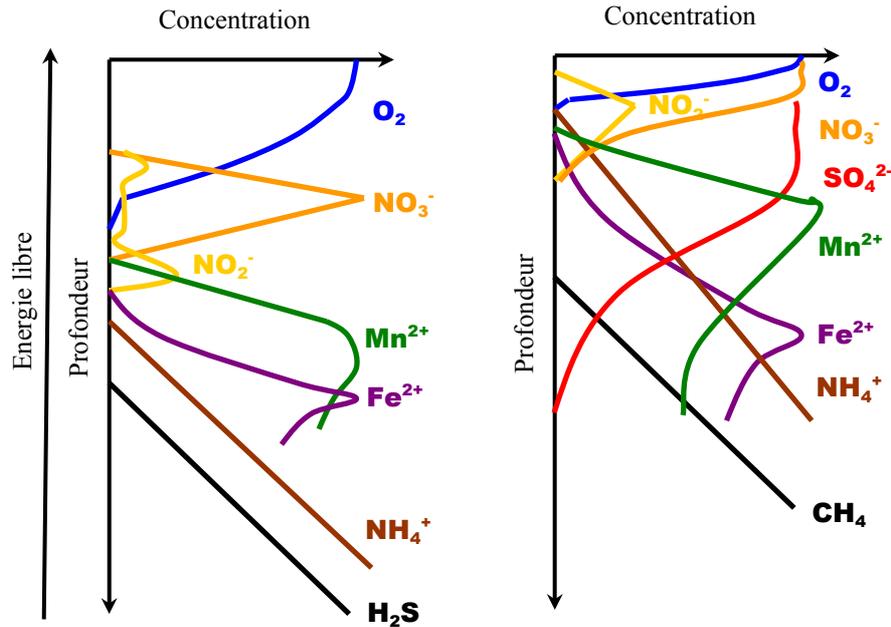


Figure I. 2 : Représentation schématique de la distribution des composés dissous majeurs dans les sédiments marins (à gauche) et lacustres (à droite). La profondeur et les concentrations sont arbitraires (Berner, 1980; Froelich, 1979; Nealson, 1997)

Les taux élevés de minéralisation de la matière organique induisent une forte demande biologique et limitent la pénétration de l'oxygène à quelques millimètres sous l'interface. La consommation d'oxygène excède sa diffusion ou sa production, et les conditions anoxiques s'établissent rapidement. De plus, dans ces milieux où la position relative des différents composés oxydés et réduits est modifiée en raison de la forte bioturbation, de l'hétérogénéité du substrat, de la migration des fronts rédox, ou de perturbations physico-chimiques fréquentes, cette zonation verticale telle qu'elle est généralement admise ne s'applique plus (Asmus et al., 1998; Billerbeck et al., 2006a; Caetano et al., 1995; Falcao and Vale, 1995; Kuwae et al., 2003; Mortimer et al., 1999; Rocha et al., 1995; Rusch and Huettel, 2000; Usui et al., 1998; Werner et al., 2006). Du fait de leur hétérogénéité minéralogique et de leur degré de colonisation, de leur zone intertidale développée, et d'une forte influence du facteur saisonnier et des apports continentaux et souterrains, les systèmes lagunaires ne se trouvent pas sous un régime physico-chimique stationnaire. Ils se caractérisent par des variations permanentes des apports en carbone organique et des successions d'échanges entre les trois compartiments : l'eau, les sédiments, et l'air.

<b>Réactions primaires</b>	
<b>Oxydation Matière Organique (M.O.) par l'oxygène (1)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math> (KJ/mol)</b>
$138O_2 + M.O. + 18HCO_3^- \rightarrow 124CO_2 + 16 NO_3^- + 122 H_2O + H_3PO_4$	-479
<b>Dénitrification (2)</b>	
$94.4NO_3^- + M.O. \rightarrow 52.2N_2 + 13.6CO_2 + 84.8H_2O + HPO_4^{2-} + 92.4HCO_3^-$	-453
<b>Oxydation par les oxydes de manganèse (3)</b>	
$236MnO_2 + M.O. + 104 H_2O + 364CO_2 \rightarrow 236Mn^{2+} + 470HCO_3^- + HPO_4^{2-} + 8N_2$	-349
<b>Oxydation par les oxydes de fer (4)</b>	
$424FeO_3 + M.O. + 104H_2O + 740CO_2 \rightarrow 424Fe^{2+} + 846HCO_3^- + 16NH_3 + HPO_4^{2-}$	-114
<b>Oxydations par les sulfates (5)</b>	
$53SO_4^{2-} + M.O. \rightarrow 53HS^{2-} + 39CO_2 + 16NH_4^+ + 39H_2O + 67HCO_3^- + HPO_4^{2-}$	-77
<b>Production de méthane (6)</b>	
$M.O. \rightarrow 53CH_4 + 53CO_2 + 16NH_4^+ + HPO_4^{2-}$	-30
<b>Réactions secondaires</b>	
<b>Nitrification</b>	<b>Oxydation de Fe<sup>2+</sup></b>
$NH_4^+ + 3/2O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$	$O_2 + 4Fe^{2+} + 10H_2O \rightarrow 8H^+ + 4Fe(OH)_3$
$NO_2^- + 1/2O_2 \rightarrow NO_3^-$	$NO_3^- + 5Fe^{2+} + 12H_2O \rightarrow 9H^+ + 5Fe(OH)_3 + 1/2N_2$
$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$	$MnOOH + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Mn^{2+} + Fe(OH)_3$
<b>Oxydation de Mn<sup>2+</sup></b>	$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Mn^{2+} + Fe(OH)_3 + 2H^+$
$O_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + 2MnO_2$	<b>Oxydation des sulfures</b>
$O_2 + 4Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow 8H^+ + 4MnOOH$	$H_2S + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$
$2NO_3^- + 5Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow N_2 + 5MnO_2 + 8H^+$	$H_2S + 4CO_2 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe^{2+} + S + 4HCO_3^- + 2H_2O$
$2NO_3^- + 10Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow N_2 + 10MnOOH + 18H^+$	$H_2S + 2CO_2 + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + S + 2HCO_3^-$
<b>Oxydation du méthane</b>	<b>Précipitation du fer et des sulfures</b>
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$
$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$	$Fe^{2+} + 2H_2S \rightarrow FeS_2 + 2H^+$
+ Processus d'adsorption/désorption, de dissolution/précipitation (CaCO <sub>3</sub> , MnCO <sub>3</sub> , FeS)	

Tableau I. 1 : Réactions d'oxydations primaires de la matière organique établie selon Froelich et al. (1979) dans les sédiments marins et valeur de l'énergie libre standard pour une mole de carbone organique (Chaillou, 2004). Les équations sont établies suivant la stœchiométrie pour une mole de matière organique proposée par Redfield : C<sub>106</sub>/N<sub>16</sub>/P (Redfield et al., 1963). Réactions secondaires de réoxydation des espèces réduites produites lors de la dégradation de la matière organique (Van Cappellen and Wang, 1996).

Ces variabilités obligent à aborder la biogéochimie benthique des systèmes lagunaires avec des questions, une stratégie d'échantillonnage, et des méthodes originales développés dans le cadre de cette thèse, qui s'inscrit dans le Programme National d'Environnement Côtier « Chantier littoral atlantique » sur le mode de fonctionnement des environnements tidaux semi-fermés :

- Quelle est l'influence de l'émersion sur les réactions biogéochimiques benthiques, et la conséquence sur les flux de carbone, d'azote, de phosphore, de silice, de soufre et des éléments traces lors du drainage semi-diurne des estrans vers la colonne d'eau, et lors de l'immersion sur les flux vers l'atmosphère (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, ...) ? La marée

provoque des changements de conditions physico-chimiques évidentes à l'échelle de la journée. Il est nécessaire de quantifier les échanges d'éléments réactifs sur la dimension horizontale (apports continentaux et exports vers la colonne d'eau) et sur la dimension verticale (échanges sédiments-eau-air). Dans ce cadre, les échanges gazeux sédiment-air de la zone intertidale à marée basse, les échanges dissous sédiment-eau de la zone subtidale et de la zone intertidale à marée haute ou basse, les échanges eau-air et les apports continentaux par les rivières et les eaux souterraines, et les exports vers l'océan seront à définir de manière satisfaisante.

- Quel est l'effet de la saturation en eau et de l'advection dans les sédiments non-cohésifs perméables sur les réactions, les flux benthiques, et les échanges entre les différents compartiments (eau, atmosphère, sédiment) ? Ce domaine d'investigation est novateur (Billerbeck et al., 2006b; Falter and Sansone, 2000; Huettel et al., 1998; Jahnke et al., 2003; Reimers et al., 2004; Rusch and Huettel, 2000) et l'acquisition de données dans ces écosystèmes sur la distribution des composés réactifs constitue déjà à elle seule une originalité.
- Quel est l'impact de la variabilité saisonnière, et de la dynamique annuelle des herbiers de macrophytes sur les processus benthiques et les échanges aux interfaces ? Les changements saisonniers sont marqués par des variations importantes, sous l'effet des facteurs climatiques (lumière, température, ...) et des apports continentaux, de la bioturbation, de la productivité primaire pélagique et benthique, et donc des flux de carbone organique vers le sédiment. Les impacts sur les distributions des éléments biogènes et les échanges sont à caractériser.
- Quel est le bilan des métabolismes benthiques dans les systèmes lagunaires ? La production primaire, les taux de respiration, de minéralisation et les réactions secondaires conditionnent les cycles du carbone et des éléments associés. Un bilan de tous ces mécanismes servira de base de données pour le développement à terme d'un modèle déterministe couplant la dynamique de la production primaire et celle des cycles biogéochimiques et pour mieux évaluer la capacité tampon de ces écosystèmes littoraux semi-fermés en complément des précédents programmes scientifiques.

## **PARTIE I. B. LE BASSIN D'ARCACHON.**

Les zones côtières sont un point de jonction où les composants continentaux, océaniques et atmosphériques du système biogéochimique planétaire se rencontrent et interagissent (Figure I. 3). En tant que telles, elles constituent un milieu de transition et d'échanges entre ces domaines, et offrent ainsi une richesse écologique unique. Ces écosystèmes deviennent ainsi parmi les plus productifs et diversifiés de la planète mais où le risque d'eutrophisation est permanent. Ces zones représentent 10% de la surface de l'océan global, mais enfouissent plus de 80% de la matière organique marine et accumulent environ 90% des particules apportées par les systèmes fluviaux (Gibbs, 1981; Wollast, 1991; Wollast, 1998). Cependant, à long terme, l'enfouissement de cette matière organique terrestre est assez faible (10 à 30%) en raison de la bioturbation, d'un recyclage intensif, et des oscillations oxicques-anoxiques (Aller, 1994; Aller et al., 1996; Middelburg and Herman, 2006). Du fait d'une concentration de l'activité économique sur ces zones (50% de la population humaine vit à moins de 50 km des côtes, et 75% en 2025 (UNESCO, 2000)), les perturbations directes ou indirectes liées à leur exploitation ne cessent d'augmenter. Les milieux lagunaires, par leur faible profondeur par rapport à leur surface, fournissent une température et un éclaircissement moyens plus élevés que dans les autres zones côtières, stimulant une forte production benthique. De plus, les apports en nutriments se retrouvent rapidement en excès en raison d'un confinement des masses d'eaux et d'une capacité de renouvellement des eaux faible (IFREMER, 2001). Dans ce pool de matière organique autochtone ou allochtone, la faible profondeur et le facteur tidal font que seulement une très faible partie est minéralisée dans la colonne d'eau par la boucle microbienne, et qu'une grande partie est exportée vers le sédiment. Le sédiment devient l'unité centrale des réactions diagénétiques et des cycles biogéochimiques.

### **I. B. 1. Situation géographique et morphologie de la lagune d'Arcachon.**

Le Bassin d'Arcachon se situe sur le rivage de la côte atlantique française (44°40'N, 01°10'W, Figure I. 4). Le bassin est connecté à l'Océan Atlantique par un réseau de chenaux et de barres sableuses de 24 km<sup>2</sup> (2-3 km de large sur environ 12 km de long) : les « passes ». Le bassin interne se présente comme un plan d'eau de forme triangulaire d'une superficie de 156 km<sup>2</sup>. A marée basse, en raison de la faible pente, 115 km<sup>2</sup> de la lagune sont émergés et drainés plusieurs heures par 70 km<sup>2</sup> de chenaux (passes comprises).

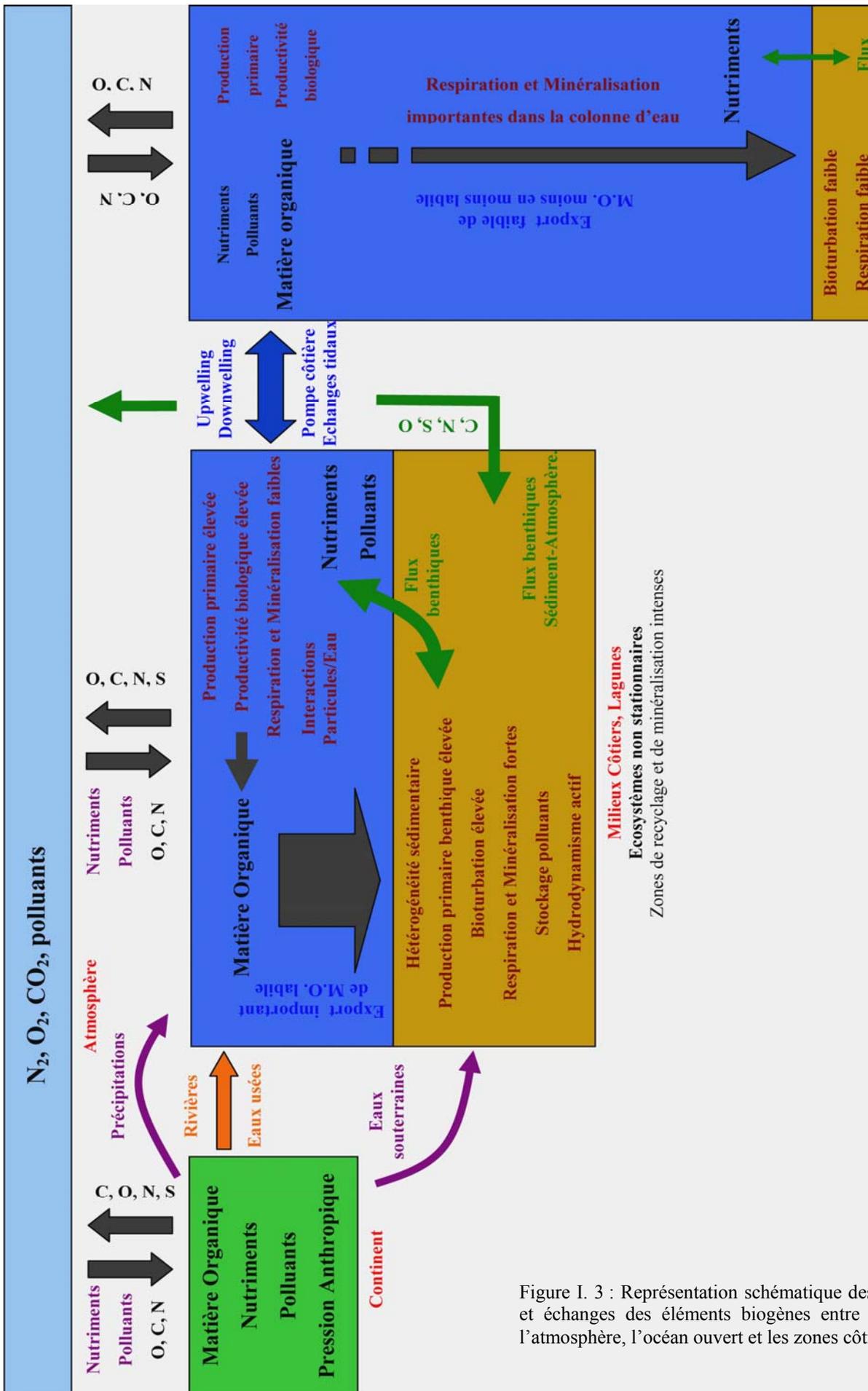


Figure I. 3 : Représentation schématique des interactions et échanges des éléments biogènes entre le continent, l'atmosphère, l'océan ouvert et les zones côtières.

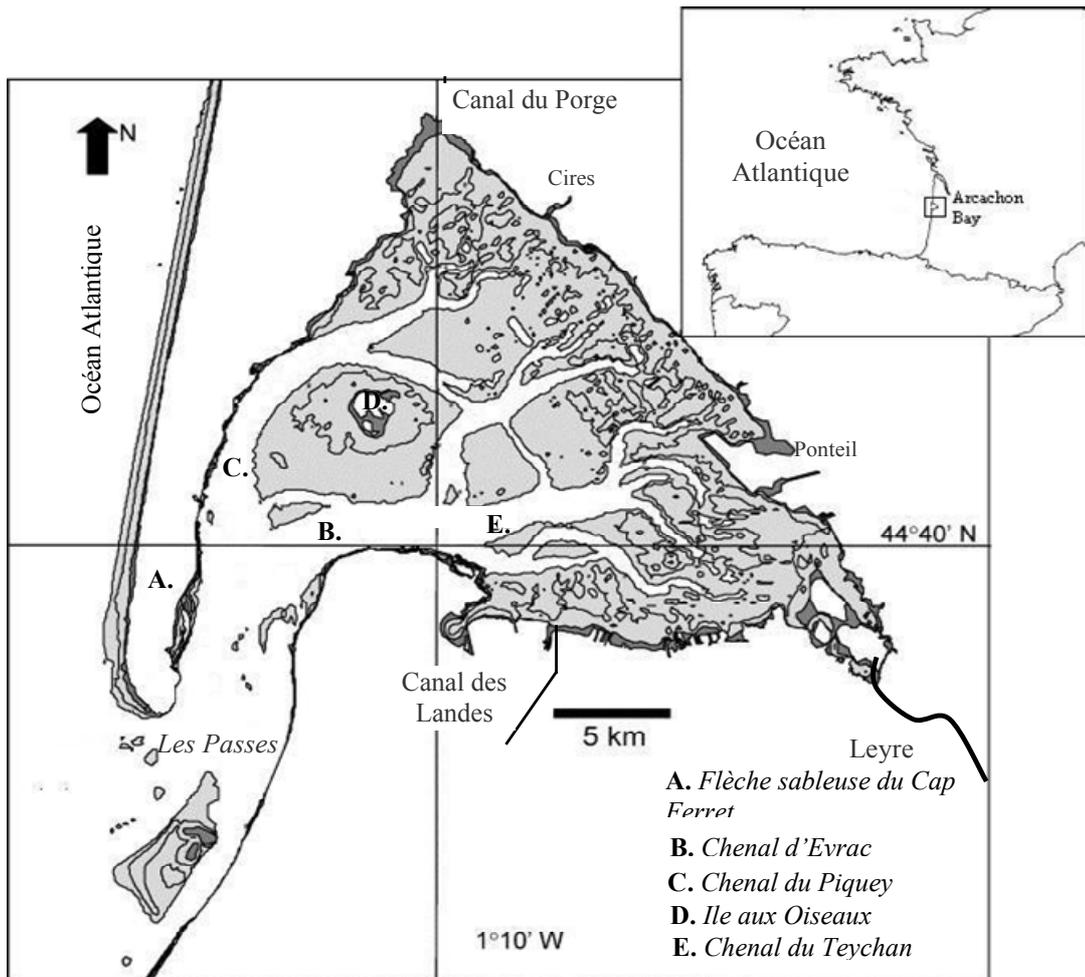


Figure I. 4 : Carte du Bassin d'Arcachon. En grisé, la zone intertidale.

### I. B. 2. Influences marines et continentales.

Le Bassin d'Arcachon est considéré selon les coefficients de marée comme une lagune mésotidale à macrotidale avec un marnage qui oscille entre 0.9 et 4.9 m suivant la morphologie et les conditions météorologiques (Gassiat, 1989). A chaque marée semi-diurne,  $130$  à  $384 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  d'eau (mortes eaux – vives eaux) sont échangés avec l'océan (Plus et al., 2006). Le volume d'eau contenu dans la lagune est estimé à  $270 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  à basse mer (vives eaux) et  $470 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  à haute mer (Auby, 1991). Cette lagune est également affectée par des apports modérés d'eau douce estimés à  $1.25 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$  et qui représentent  $0.6$  à  $0.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  pendant un demi-cycle de marée (IFREMER, 1997). Ils proviennent principalement de la Leyre au SE du bassin (73%), des canaux et autres cours d'eau (18%), des précipitations (8%) et des nappes phréatiques (<1%) (Rimmelin et al., 1998). La faible profondeur des chenaux secondaires et terminaux, la présence d'un seuil au niveau des passes ne laissant pénétrer que la partie superficielle de l'eau océanique, et la circulation interne des eaux entraînent une

stratification horizontale des eaux dans la lagune. Trois masses d'eaux ont ainsi été identifiées en fonction de leur localisation par rapport à l'ouverture océanique, caractérisées chacune par une gamme de variations annuelle de salinité et de température (Boucher, 1968) :

- Les eaux néritiques externes ( $T = 9.5 - 21^{\circ}\text{C}$  ;  $S = 34 - 35$ )
- Les eaux néritiques moyennes ( $T = 6 - 22.5^{\circ}\text{C}$  ;  $S = 26.8 - 33.2$ )
- Les eaux néritiques internes ( $T = 1 - 25^{\circ}\text{C}$  ;  $S = 22 - 32$ )

### **I. B. 3. Les zones subtidale et intertidale.**

La zone subtidale est constituée par les chenaux (47 km<sup>2</sup>) et les passes (24 km<sup>2</sup>). La profondeur maximale est de 20 m et diminue de l'aval vers l'amont. Trois groupes de chenaux peuvent être distingués

- Les chenaux principaux (Eyrac et Piquey, Figure I. 4) : axe hydraulique principal, courant forts ( $>1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- Les chenaux transversaux : perpendiculaires à l'axe principal de circulation des courants de marée, hydrodynamisme complexe à la résultante nulle, sédimentation vaseuse élevée
- Les chenaux secondaires : prolongement des chenaux principaux, profondeur  $< 10\text{m}$ .

Les chenaux principaux sont majoritairement composés de sables, avec ponctuellement des accumulations de coquilles, voire de récifs d'huitres vivantes.

La zone intertidale qui représente les 2/3 de la lagune est largement influencée par les eaux surnageantes à marée haute et par les conditions atmosphériques à marée basse. La température des sédiments de surface fluctue ainsi entre  $-3$  et  $43^{\circ}\text{C}$  sur l'année à marée basse (Blanchet, 2004). La partie amont de l'estran est constituée de sédiments perméables sableux fins qui sont recouverts vers l'aval par une couche de sédiments vaseux à silto-vaseux. Les sédiments perméables affleurent dans le lit de certains chenaux terminaux et secondaires. Cet estran abrite l'un des plus grands herbiers d'Europe ( $\sim 70 \text{ km}^2$ ), constitué par la zostère naine (*Zostera noltii*) (Auby, 1991; Marieu, 2004). Sur certains talus de chenaux, des populations de grandes zostères (*Zostera marina*,  $0.4 \text{ km}^2$ ) assurent la continuité en milieu infralittoral de  $+ 0.1 \text{ m}$  à  $- 4 \text{ m}$ . La partie supérieure de l'estran est bordée d'un schorre d'environ  $7.7 \text{ km}^2$  (Soriano-Sierra, 1992).

#### I. B. 4. Les pressions anthropiques.

Le défi actuel du Bassin d'Arcachon consiste à concilier le maintien d'une activité traditionnelle en plein remaniement, l'ostréiculture, avec la diversité des environnements naturels et de leur richesse spécifique associée, et enfin le développement de la population et du tourisme. Les concessions ostréicoles occupent 10 km<sup>2</sup> du domaine médiolittoral inférieur, mais seulement 60% sont exploités, le reste étant à l'abandon et souvent envahi de récifs massifs d'huîtres. Après diverses crises (épizootie des années 20 de l'*Ostrea edulis* et des années 70, pollution au tributylétain par les peintures antifouling dans les années 80) et différentes introductions volontaires d'espèces (*Crassostrea angulata*, *Crassostrea gigas*), la production actuelle d'huîtres est d'environ 12 000 t an<sup>-1</sup> sur 6 km<sup>2</sup> de parcs et produits 50 à 70% du naissain français (IFREMER, 1997). La palourde japonaise (*Ruditapes philippinarum*) fait aussi l'objet d'une pêche dans la zone intertidale par des particuliers et quelques professionnels sur un stock qui représente environ 8 000 t (Caill-Milly et al., 2003). Ces activités ont aussi contribué à l'introduction involontaire de diverses espèces allochtones comme des macroalgues (*Sargassum muticum*), des phanérogames (*Spartina anglica*), des mollusques (*Crepidula fornicata*, *Cyclope neritea*) ou autres (Blanchet, 2004). Néanmoins, ces espèces n'atteignent pas le caractère invasif observé sur d'autres baies du littoral atlantique, excepté pour les spartines qui provoquent un envasement des zones amont et colonisent le substrat au détriment des zostères naines (Cottet et al., 2007).

La population des communes riveraines a dépassé les 100 000 habitants (+ 60% d'augmentation sur les 40 dernières années), et voit son chiffre quintuplé en période estivale. La capacité portuaire de 4500 places est loin de satisfaire les 14 000 bateaux basés sur le bassin (dont 73% à moteur et 13% mixtes). Cependant, la mise en place précoce (début 70) d'un réseau performant de traitement des eaux usées, rejetées par le Wharf de la Salie, a permis de minimiser les apports d'origine urbaine d'azote et de phosphore, et de maintenir une bonne qualité de l'environnement. Le bassin versant de la lagune s'étend sur environ 4140 km<sup>2</sup> où les pratiques agricoles augmentent considérablement depuis une trentaine d'années, notamment la maïsiculture. L'agriculture est ainsi devenue responsable de 66% des apports annuels d'azote vers le Bassin d'Arcachon dont la majorité est apportée par la Leyre (De Wit et al., 2005). Ces apports ne cessent d'augmenter (facteur 2 entre 1980 et 1993) pouvant à terme être responsables d'épisodes d'eutrophisation (Auby et al., 1994; Blanchet, 2004). Cependant, excepté les épisodes de développement massif d'*Enteromorpha clathrata*

ou de *Monostroma obscurum* dans le début des années 90, la prolifération d'algues vertes liée à l'eutrophisation sont actuellement très limités mais restent un phénomène chronique.

Le Bassin d'Arcachon bénéficie également d'un grand nombre de mesures de classement et de recensement au plan national comme zone naturelle d'intérêt écologique, faunistique ou floristique (ZNIEFF I et II), comme zone d'importance pour la conservation des oiseaux (ZICO), ou comme zone protégée pour sa zone intertidale (ZPS). Différentes directions gouvernementales et européennes ou actions locales et régionales sont appliquées pour conserver au mieux une qualité du milieu conciliée avec les activités économiques du bassin (S.M.V.M., 2004). Une partie de son littoral est ainsi protégée par des réserves naturelles (Banc d'Arguin, et Lège-Arès), des propriétés du Conservatoire du Littoral et des Rivages Lacustres (domaines de Certes, de Graveyron), des sites inscrits et classés.

#### **I. B.5. Les programmes de suivis biogéochimiques.**

Le Bassin d'Arcachon fait depuis plusieurs années l'objet d'un suivi des apports continentaux en composés azotés et phosphatés par l'IFREMER, le Service Intercommunal du Bassin d'Arcachon (SIBA), la Direction Régionale de l'Environnement-Service de la Gironde (DIREN), ou dans le cadre de travaux de recherche (De Wit et al., 2005; Rimmelin, 1998; Rimmelin et al., 1999; Rimmelin et al., 1998). Plus récemment, une estimation des flux de nutriments, de leurs spéciation et des mécanismes géochimiques sur le bassin versant et dans la zone de gradient salin est menée (thèse de M. Canton, bourse Région Aquitaine). Les paramètres biogéniques et leurs interactions avec le phytoplancton sont également régulièrement suivis sur la colonne d'eau depuis plusieurs années dans le bassin par le réseau IFREMER (RNO, REMI, REPHY), l'Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers (INSU-SOMLIT) ou le Laboratoire d'Océanographie d'Arcachon (PRIMEVERE, thèse de C. Glé). Les précédents programmes européens (CLEAN en 1996, Caumette et al., 1996 ; ROBUST, 1996-1999, De Wit et al., 2001) et nationaux de l'IFREMER (Auby et al., 1994; IFREMER, 1997; IFREMER, 2001; Plus et al., 2006), ont permis de caractériser les causes et effets de l'eutrophisation, la capacité tampon de la lagune et la compétition entre les macroalgues et les herbiers de macrophytes.

## **PARTIE I. C. LE PROGRAMME NATIONAL D'ENVIRONNEMENT CÔTIER « MODE DE FONCTIONNEMENT DES SYSTEMES SEMI-FERMES DU LITTORAL ATLANTIQUE ».**

Ce programme a pour objectif de mettre en place une approche pluridisciplinaire unifiée des zones côtières du littoral atlantique, conduite selon une démarche de comparaison inter-sites. Les questions générales étant :

- Quels sont les processus physiques, biogéochimiques et biologiques qui régulent le fonctionnement des systèmes littoraux ?
- Quelles sont les interactions de ces systèmes avec le bassin versant et l'océan côtier ?

Les opérations de recherche sont structurées autour de deux thèmes majeurs : (1) Forçages hydrodynamiques et dynamique sédimentaire, (2) Cycles biogéochimiques et fonctions écologiques. Compte tenu de l'importance des surfaces intertidales des littoraux atlantiques, l'accent est mis en particulier sur ces zones.

Dans un premier temps, le projet reposait sur une approche comparative de deux systèmes semi-fermés soumis à un marnage conséquent : le Bassin d'Arcachon, la baie de Marennes-Oléron, avec *in fine* une intégration aux autres chantiers du PNEC (Baie du Mont St Michel, Etang de Thau). En raison de leurs caractéristiques géomorphologiques et hydrodynamiques, ces systèmes assument des fonctions garantissant l'équilibre du milieu (rôle de filtre, de tampon, productivité biologique). Ils sont sensibles aux influences climatiques et anthropiques qui peuvent entraîner des déséquilibres. Leur capacité à assurer différents usages va dépendre des réponses de fonctionnement de ces écosystèmes à ces déséquilibres. L'étude de leur sensibilité vis-à-vis des forçages climatiques et anthropiques constitue la question centrale du projet. De plus, ces deux sites font l'objet de programmes de recherche depuis de nombreuses années et bénéficient d'un réseau d'observations permanentes et d'observations locales. Ainsi, toutes les données acquises sont comparables et complémentaires avec les bases de données existantes pour une compréhension des mécanismes à plus grande échelle spatiale et temporelle.

Les objectifs abordés dans le thème 2 de ce programme cherchent à caractériser les sources, puits, réservoirs et la dynamique (réactions et flux) des éléments biogènes (C, N, P, Si ; cf. paragraphe I. A. 2), des contaminants et éléments traces dans ces écosystèmes. Pour ce travail de thèse, l'étude s'est limitée aux processus biogéochimiques de la zone intertidale et subtidale du Bassin d'Arcachon en combinant une partie des objectifs du thème 2 du PNEC

avec ceux des Actions Transversales BENTIDAL, axée sur les processus biogéochimiques dans les sédiments intertidaux perméables, et MESO, axée sur les facteurs contrôlant les échanges eau-sédiment.

### I. C. 1. Nature des opérations, les équipes.

Différentes opérations et techniques ont du être entreprises, impliquant une collaboration avec des équipes issues de plusieurs laboratoires pour appréhender la biogéochimie benthique de ces sédiments, les échanges entre les différents compartiments, et l'impact de la bioturbation sur les processus (Figure I. 5).

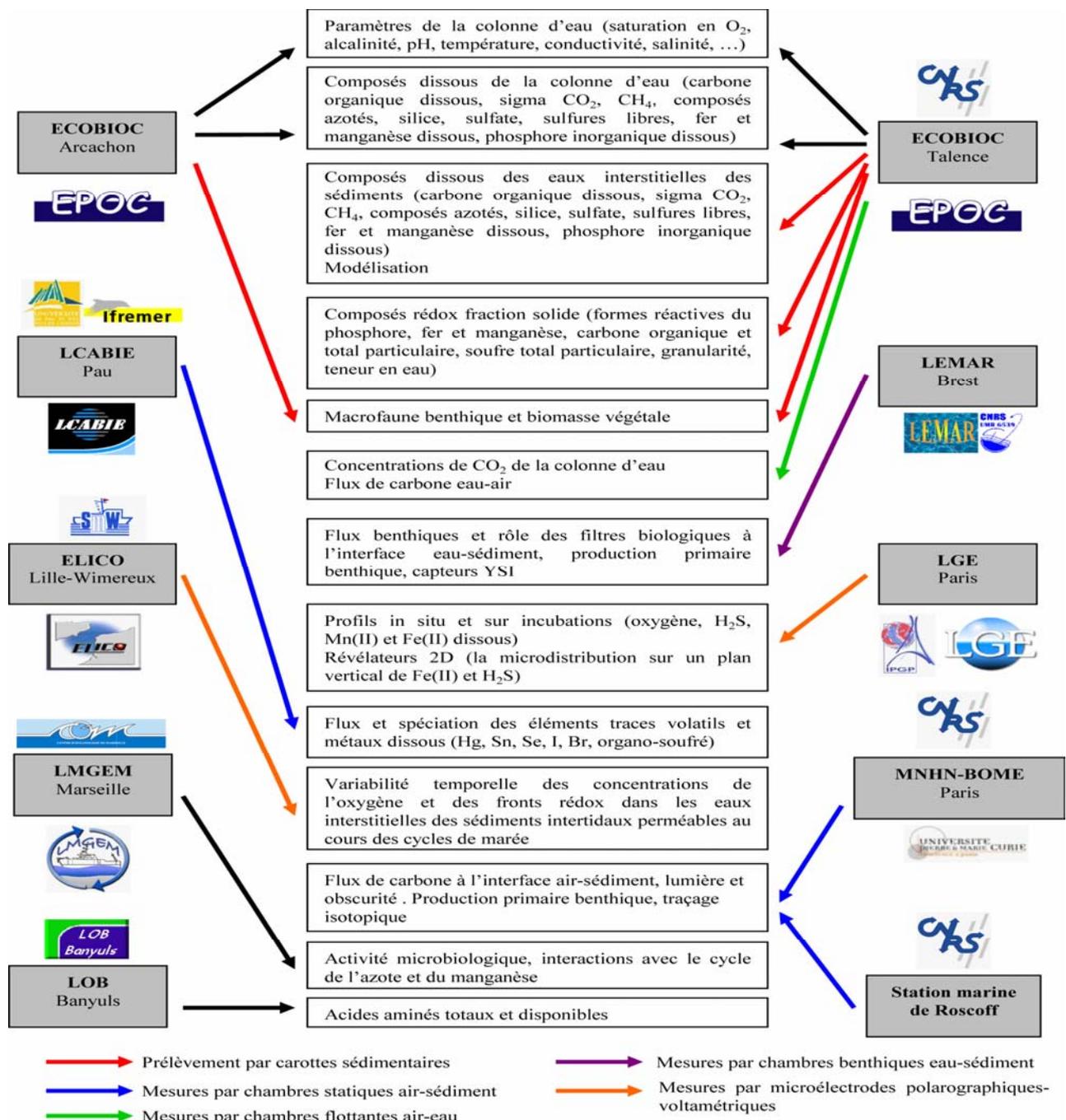


Figure I. 5 : Interactions et collaborations entre les participants de la partie biogéochimique du thème 2 du PNEC « chantier littoral atlantique », et Actions Transversales BENTIDAL et MESO

Ces approches ont ainsi regroupées plus de 30 chercheurs et 9 laboratoires universitaires et CNRS unissant leurs compétences.

### I. C. 2. Le site d'étude.

Dans le cadre du PNEC, un estran du Bassin d'Arcachon a été sélectionné en raison de ses contraintes environnementales et de ses caractères morphologiques répondant au mieux vis-à-vis des problématiques scientifiques. C'est sur ce site que toutes les campagnes de terrain ont été réalisées. Ce platier intertidal, situé sur la bordure Est du bassin, présente une facilité d'accès (proximité du port de Cassy) pour la logistique (Figure I. 6). De plus, la mairie de Lanton-Cassy a mis à notre disposition gratuitement deux salles pour le matériel de terrain et de laboratoire (Capitainerie du port de Cassy), ainsi que des moyens nautiques supplémentaires afin de disposer d'une liberté totale sur les heures et les moyens lors des campagnes.

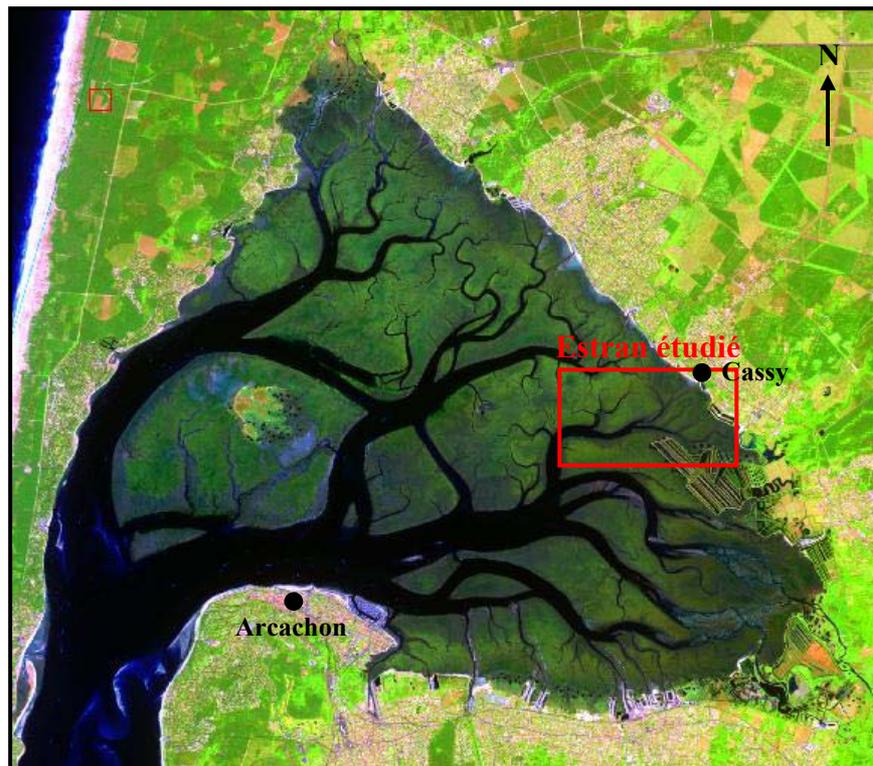


Figure I. 6 : Localisation de l'estran étudié (Image SPOT, Août 2003).

À basse mer, le site correspond à un platier intertidal vaseux dont environ 20% de la surface est recouvert par des herbiers, de *Zostera noltii* et de *Spartina anglica* (Figure I. 7). En haut de plage, le sédiment est perméable (sable : 350-240  $\mu\text{m}$ ). Ces sables sont progressivement recouvert vers l'aval par une couche de sédiments cohésifs imperméables

(taille des grains : 15-50  $\mu\text{m}$ ). Le platier est coupé par un chenal principal au fond sableux de 0.8-1 m de profondeur à marée basse. Ce chenal de navigation est connecté au-delà du port de plaisance de Cassy avec une rivière (Le Renet). Un gradient salin est donc observable longitudinalement depuis des salinités de 0 dans la rivière à des salinités de 15 à 27 selon la saison dans le chenal. Ce dernier correspond donc à un estuaire à petite échelle. Le reste du platier est drainé à marée basse par des chenaux tidaux peu profonds (en moyenne 20 cm) appelés régionalement « esteys ». Ces esteys, longs d'environ 400 m sur 0.5 à 4 m de large, ne sont connectés à aucun réseau d'eau douce de surface et résultent du drainage et du lessivage des sédiments intertidaux lors de l'émersion. Les sédiments perméables sableux affleurent également par endroits dans le lit de ces chenaux tidaux. Sur les parties hautes du platier vaseux, des flaques d'eau se forment lors de l'émersion. Ces plans d'eau de 1 à 10 m de large et 10 cm de profondeur, montrent une accumulation importante de macroalgues (*Monostroma obscurum*, *Enteromorpha sp.*) du printemps à la fin de l'automne. Les premières investigations sur le site ont montré des gradients de salinité significatifs dans les sédiments superficiels (40 premiers centimètres sous l'interface) des chenaux tidaux. Ces observations montrent que la couche perméable est affectée par des décharges d'eaux continentales souterraines issues de la nappe phréatique de la région générant une zone de mélange sous la couche vaseuse. Ces esteys, encadrés par les sédiments vaseux, constituent ainsi des connexions entre l'aquifère et le milieu lagunaire.

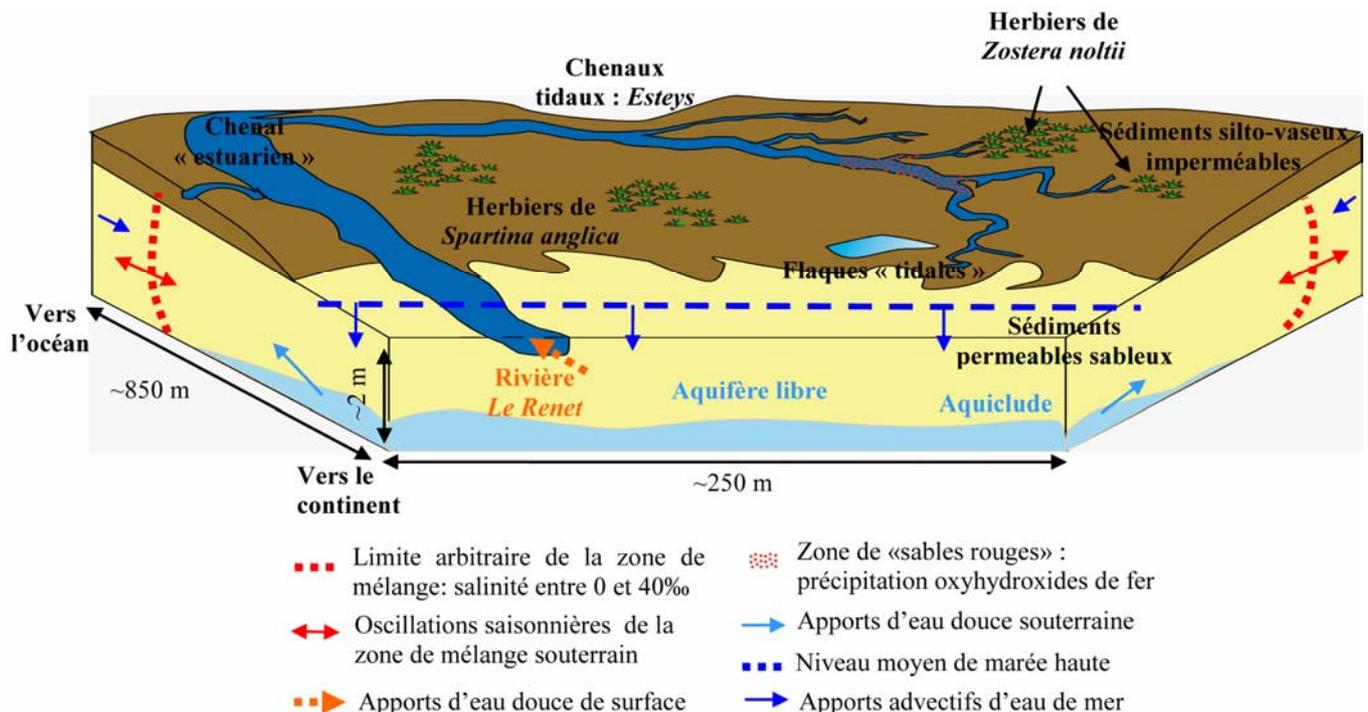


Figure I. 7 : Représentation schématique à marée basse de la partie haute de l'estran étudié, vu depuis le continent vers la lagune. Le port de plaisance de Cassy n'est pas figuré

### I. C. 3. Les stations d'échantillonnage.

Les approches scientifiques de cet estran s'appuient sur 3 missions de 8-10 jours avec tous les participants du PNEC en mars 2005 (**Cassy I** : fin de période hivernale), en mai 2006 (**Cassy II** : période productive) et en septembre-octobre 2007 (**Cassy III** : fin de période très productive, données pas encore acquises). Quatre stations ont été ainsi étudiées à marée haute et à marée basse, avec des mesures à la lumière et à l'obscurité (Figure I. 8) :

- 1 station intertidale de haut de plage (St. 1) : sédiments perméables sableux insaturés en eau à marée basse, et seulement recouverts 1-2 heures à pleine mer
- 2 stations intertidales situées au sommet du platier intertidal vaseux, à proximité d'un chenal : sédiments silto-vaseux saturés en eau, même à marée basse. Ces 2 stations se distinguent par un site colonisé par un herbier de zostères naines (St. 3), et un autre non végétalisé (St. 2). Elles ne sont recouvertes par l'eau qu'à marée haute pendant environ 3-4h par marée haute,
- 1 station subtidale (St. 4) : située dans un chenal tidal à l'exutoire de tout cet ensemble, avec une hauteur d'eau d'environ 2.5 m à marée basse.

**Estran étudié**



Figure I. 8 : Délimitation de la zone étudiée et localisation des stations intertidales étudiées lors des campagnes de terrain PNEC (●), des stations d'herbiers suivi par ECOBIOC durant l'année 2006 (●), et du réseau d'esteys suivi par ECOBIOC de mars 2005 à septembre 2006 (---). La localisation des stations des cycles de 24h n'est pas indiquée (Image SPOT, Août 2003).

En parallèle, au cours de l'année 2005 et 2006, de nombreuses sorties d'observations et de prélèvements ont été réalisées par ECOBIOC (Tableau I. 2). Ces campagnes, qualifiées de « légères », ont consisté dans un premier temps à échantillonner la colonne d'eau à marée basse dans le réseau d'esteys affectant le site. Ces sorties de 1 journée ont été ponctuées de

prélèvements de carottes sédimentaires collectées en avril 2005, juillet 2005 et janvier 2006 dans le lit et sur le bord de d'un des esteyes pour le suivi des paramètres biogéochimiques du sédiment. Des prélèvements complémentaires ont été réalisés en mai 2006 sur la colonne d'eau et les particules en suspension pendant des cycles de marée complets (cf. Chap. II). Dans un deuxième temps, pendant l'année 2006, 5 sorties de 3 jours ont été réalisées en mars, mai, juillet, septembre et décembre au niveau d'une station intertidale d'un estran vaseux plus proche de la côte que les stations 2 et 3 du PNEC. Ce choix a été motivé pour un accès plus simple afin d'alléger la logistique et de permettre un échantillonnage régulier des sédiments intertidaux vaseux. Cet estran est colonisé en partie par un herbier de *Zostera noltii*, parfaitement développé en période estivale, l'autre partie étant une vase totalement dépourvue de macrophytes toute l'année, permettant une étude à plus haute fréquence de l'impact de la macrofaune sur une partie des processus biogéochimiques benthiques (cf. Fig. I. 8. et Chap. III). Enfin, d'autres données ou échantillons supplémentaires sur la colonne d'eau du bassin et les différents cours d'eau viennent compléter cette étude grâce à la collaboration de l'IFREMER d'Arcachon (I. Auby et D. Maurer, cf. Chap. II), de C. Glé (thèse ECOBIOC, cf. Chap. II) et de M. Canton (thèse ECOBIOC, cf. Chap. IV).

Date	Campagnes	Objectifs
Mars 2005 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Mars 2005 (8jours)	PNEC-MESO BENTIDAL	Caractérisation des sources, puits, réservoirs, dynamique (réactions et flux) des éléments biogènes (C, N, P, Si), des contaminants et éléments traces en zone intertidale Approche pluridisciplinaire. <b>Cassy I</b>
Avril 2005 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse Carottages sédimentaires dans sédiments cohésifs et perméables
Juillet 2005 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse Carottages sédimentaires dans sédiments cohésifs et perméables
Nov. 2005 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Janv. 2006 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse Carottages sédimentaires dans sédiments cohésifs et perméables
Mars 2006 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Mars 2006 (3 jours)	ECOBIOC	Carottages sédimentaires dans estran colonisé par herbier de <i>Z. noltii</i> / comparaison avec estran non végétalisé Estimation biomasse de macrophytes - Identification Macrofaune
Mai 2006 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Mai 2006 (3 jours)	ECOBIOC	Carottages sédimentaires dans estran colonisé par herbier de <i>Z. noltii</i> / comparaison avec estran non végétalisé Estimation biomasse de macrophytes - Identification Macrofaune
Mai 2006 (8jours)	PNEC-MESO BENTIDAL	Caractérisation des sources, puits, réservoirs, dynamique (réactions et flux) des éléments biogènes (C, N, P, Si), des contaminants et éléments traces en zone intertidale Approche pluridisciplinaire. <b>Cassy II</b>

Mai 2006 (1 jour)	PNEC-MESO BENTIDAL	Suivi des paramètres et composés dissous-particules en suspension de la colonne d'eau par cycles de 24h en station subtidale
Juillet 2006 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Juillet 2006 (3 jours)	ECOBIOC	Carottages sédimentaires dans estran colonisé par herbier de <i>Z. noltii</i> / comparaison avec estran non végétalisé Estimation biomasse de macrophytes - Identification Macrofaune
Sept. 2006 (1 jour)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous des chenaux tidaux à marée basse
Sept. 2006 (3 jours)	ECOBIOC	Carottages sédimentaires dans estran colonisé par herbier de <i>Z. noltii</i> / comparaison avec estran non végétalisé Estimation biomasse de macrophytes - Identification Macrofaune
Déc. 2006 (3 jours)	ECOBIOC	Carottages sédimentaires dans estran colonisé par herbier de <i>Z. noltii</i> / comparaison avec estran non végétalisé Estimation biomasse de macrophytes - Identification Macrofaune
Juin 2007 (3 jours)	ECOBIOC	Suivi des paramètres et composés dissous-particules en suspension de la colonne d'eau par cycles de 24h en station subtidale
Sept. 2007 (9 jours)	PNEC-MESO BENTIDAL	Caractérisation des sources, puits, réservoirs, dynamique (réactions et flux) des éléments biogènes (C, N, P, Si), des contaminants et éléments traces en zone intertidale Approche pluridisciplinaire. <b>Cassy III</b>
Sept. 2007 (1 jour)	PNEC-MESO BENTIDAL	Suivi des paramètres et composés dissous-particules en suspension de la colonne d'eau par cycles de 24h en station subtidale

Tableau I. 2 : Liste des campagnes de terrain menées pendant cette thèse entre Mars 2005 et Septembre 2007 sur le Bassin d'Arcachon. Le code couleurs correspond à celui des stations indiquées en Figure I. 8.

#### I. C. 4. Organisation du mémoire.

Dans ce **premier chapitre introductif**, après une brève synthèse des acquis en biogéochimie benthique, la problématique générale de cette discipline sur les milieux lagunaires, et notamment sur leurs zones intertidales, a été précisée. Les études de ces écosystèmes nécessitent une approche pluridisciplinaire et des suivis multiparamétriques à haute fréquence pour pouvoir tenir compte de l'hétérogénéité de l'environnement et de la complexité des forçages externes et internes. Le Bassin d'Arcachon a déjà été associé à de nombreux programmes de recherche. Il représente en effet un milieu idéal pour l'étude des cycles biogéochimiques des écosystèmes lagunaires. L'objectif de ce travail est de caractériser une partie des processus biogéochimiques benthiques et des échanges des espèces biogènes entre les différents compartiments du Bassin d'Arcachon, et plus particulièrement le rôle de la zone intertidale dans ces dynamiques. Une partie des données acquises au cours de ces 3 années seront présentées dans les 3 chapitres suivants.

Un premier volet (**Chapitre II**) a été consacré à caractériser l'influence des cycles tidaux sur les flux vers la colonne d'eau de sels nutritifs et d'espèces rédox dissoutes lors du drainage semi-diurne des estrans. Un premier essai de bilan, démontrant l'importance du

compartiment benthique dans les cycles des nutriments au sein des lagunes mésotidales tempérées, a été établi. Ce chapitre se présente sous la forme d'un article accepté en décembre 2007 à *Marine Chemistry* qui vise à définir les mécanismes des échanges sédiments-eau pendant les cycles tidaux et plus particulièrement à marée basse (Collaboration avec l'IFREMER, I. Auby), et à quantifier à l'échelle de la lagune, les apports par ce pompage tidal en sels nutritifs recyclés.

Le **Chapitre III** se concentre sur l'impact de la dynamique saisonnière des macrophytes (*Zostera noltii*) sur la biogéochimie benthique et sur les transferts à l'interface sédimentaire. Une première partie fait la synthèse des résultats acquis pendant ces 3 années sur les stations colonisées par un herbier de zostères naines en comparaison avec celles non végétalisées, afin de caractériser la biogéochimie sédimentaire. Une deuxième partie, sous la forme d'un article accepté en septembre 2007 dans *Marine Ecology Progress Series*, développe en détail la dynamique annuelle du phosphore et du fer en interaction avec l'évolution saisonnière de l'herbier.

Enfin, le dernier chapitre (**Chapitre IV**) propose un bilan sur le cycle du méthane dans ce système lagunaire : sources, puits et flux. Cette partie intègre un jeu de données conséquent acquis in situ par des suivis sur les sédiments lagunaires, la colonne d'eau, les différents cours d'eau du bassin et par des mesures de flux entre les trois compartiments, ainsi que sur des manipulations en laboratoire. Cette partie fait l'objet d'un article en préparation en attente des résultats obtenus lors de la campagne estivale du PNEC en septembre 2007 et d'autres échantillonnages ponctuels durant le deuxième semestre 2007.

Ce manuscrit se conclura sur une synthèse globale des résultats, en vue d'estimation des stocks des éléments majeurs, et du rôle de la zone intertidale sur les échanges globaux de ces espèces biogènes dans le Bassin d'Arcachon. Dans ce mémoire, la partie « Matériels et Méthodes », qui regroupe et détaille toutes les procédures d'échantillonnage et analytiques développés pendant cette étude, a volontairement été omise, bien que dans chaque chapitre, une version synthétisée est présentée. Cependant, en collaboration avec M-V Commarieu, A. Mouret et M. Canton (Thèses ECOBIOC), un manuel rassemblant toutes les procédures d'échantillonnage, de dosages et de calculs développées au laboratoire ECOBIOC est en cours de réalisation et sera achevée à la fin du premier semestre 2008.



**CHAPITRE II.**

**ROLE DU FORCAGE TIDAL SUR LES CYCLES DES**

**SELS NUTRITIFS A MAREE BASSE DANS UNE**

**LAGUNE MESOTIDALE TEMPEREE.**



## II. ROLE OF TIDAL PUMPING ON NUTRIENT CYCLING IN A TEMPERATE LAGOON (ARCACHON BAY, FRANCE)<sup>1</sup>.

### II. 1. RESUME.

L'hypothèse d'un flux à marée basse d'eau interstitielle enrichie en nutriment depuis les sédiments vers les chenaux tidaux, qui drainent les platiers intertidaux pendant le jusant, a été testée dans le Bassin d'Arcachon. La partie interne de la lagune est affectée par des apports d'eaux douces et d'eaux souterraines. Les parties amont des platiers intertidaux sont constituées de sédiments sableux, qui sont progressivement recouverts par une couche de sédiments vaseux vers l'aval. Les sédiments perméables sableux affleurent dans le lit des chenaux tidaux. La chimie des eaux de surface et les processus de diagenèse précoce dans les sédiments ont été étudiés par le prélèvement régulier des eaux des chenaux, et de carottes sédimentaires dans un platier et dans le lit d'un chenal à différentes saisons. Les eaux des chenaux tidaux étaient toujours sous-saturées en oxygène, et enrichies en produits réduits. Les sédiments vaseux se caractérisent par une forte minéralisation de la matière organique et bioturbation. Les sédiments perméables sous-jacents révélaient également un enrichissement en nutriments inorganiques, et une dilution des eaux interstitielles avec de l'eau douce souterraine.

Pendant le jusant, l'eau des chenaux tidaux provient de la lente percolation de l'eau à la surface du substrat, de la percolation des eaux interstitielles anoxiques depuis les sédiments vaseux, et de l'advection d'eau souterraine réduite depuis les sédiments perméables. Une estimation préliminaire montre que la contribution annuelle de cette pompe tidale dans les apports de phosphore inorganique dissous (DIP) et d'ammonium est du même ordre de grandeur que les ceux de la rivière affectant le site d'étude. En extrapolant à l'ensemble du Bassin d'Arcachon, la pompe tidale fournit à marée descendante à la colonne d'eau au moins  $556 \text{ kmol an}^{-1}$  de DIP et  $18300 \text{ kmol an}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$ . Ces apports représentent alors une contribution minimale en nutriments recyclés de 55% pour le DIP et 15% pour l'azote inorganique dissous par rapport aux apports totaux de nutriments dans la lagune.

---

<sup>1</sup>Ce chapitre fait l'objet d'une publication: Role of the tidal pumping on nutrient cycling in a temperate lagoon (Arcachon Bay, France). *Jonathan Deborde, Pierre Anschutz, Isabelle Auby, Corine Glé, Marc-Vincent Commarieu, Daniele Maurer, Pascal Lecroart, Gwenaël Abril*, article accepté en Décembre 2007 à **Marine Chemistry**.

## II. 2. ABSTRACT.

The hypothesis of nutrient-rich pore-waters seeping at low tide through sediments to channel waters, which drain tidal flats during ebb, was evaluated in the Arcachon lagoon. The back of the bay is affected by freshwater inputs and underground freshwater discharges. The upper part of tidal flat consists of permeable sandy sediments, which are covered by a muddy sediment layer on the lower part. Permeable sediments outcrop in the bed of channel web. Surface water chemistry and early diagenesis processes in sediment were estimated by collecting channel web waters and cores on a tidal flat and in channels at different seasons and time scales. Waters from tidal creeks are under-oxygenated, and enriched in reduced solutes. Muddy sediments showed evidences of strong organic matter mineralization and bioturbation. Underlying permeable sandy sediments revealed as well evidences of an enrichment of inorganic nutrients, and dilution with fresh continental groundwater.

Our results show that during ebb, creek waters originate seeping of anoxic mudflat pore-waters, and from permeable sediments by advection of reduced waters. A rough estimation shows that the yearly contribution of this tidal pump of pore-waters for dissolved inorganic phosphorus (DIP) and ammonia inputs is of the same order of magnitude than river inputs for the studied part of the bay. Extrapolated to the whole Arcachon lagoon, pore-water discharge at low tide supplies to water column at least  $556 \text{ kmol yr}^{-1}$  and  $18300 \text{ kmol yr}^{-1}$  of DIP and  $\text{NH}_4^+$ , respectively. Tidal drainage at low tide represents therefore a minimal contribution of recycled nutrient of 55% for DIP and 15% for dissolved inorganic nitrogen to the lagoon.

*Keywords: Tidal pump; tidal creek water; organic matter mineralization; phosphorus, nitrogen; pore-waters seeping*

## II. 3. INTRODUCTION.

Lagoon environments are highly dynamic systems controlled by physical processes and subjected to marine and continental influences. They play a key role as spawning grounds for fish and shellfish, and have been extensively exploited for aquaculture, fishing, tourism ... Eutrophication is a naturally occurring process in most lagoons because of their function as a sink for nutrient inputs from land and sea (De Wit et al., 2001). Thus, processes controlling nutrient levels and distributions in lagoon environments must be understood to assess the impact of human activities and global natural change on the chemical cycling and ecology of these coastal ecosystems.

In lagoon ecosystems, where depth is low and intertidal zone is extended, the sediment becomes the central unit of biogeochemical nutrient cycles and intense biological productivity. During immersion, numerous studies demonstrated complex interactions and high exchanges between sediment and overlying water occurring in tidal environments (Falcao and Vale, 1995; Rocha et al., 1995; Rocha, 1998; Morin and Morse, 1999; Mortimer et al., 1999; Welsh et al., 2000; Sakamaki et al., 2006). The coupling between benthic processes and exchanges with water is linked to benthic production and deposition of organic matter, subsequent remineralization of organic matter with release of inorganic nutrients to pore-waters, and transport of dissolved nutrients back into overlying water column (Jahnke et al., 2003; Sakamaki et al., 2006). Thus, sediments are either sinks or sources of nutrients derived from external inputs and internal recycling processes. Early diagenesis products are transported to the water column through several processes. In addition to spontaneous molecular diffusion at the sediment water interface, transport of solute by bioturbation (irrigation from burrows and biodiffusion) and discharge of advective groundwater or seawater from bottom permeable sediment layers take place (Simmons, 1992; Huettel et al., 1998; Moore, 1999; Koretsky et al., 2002; Charette et al., 2005; Grigg et al., 2005; Meysman et al., 2006). During ebb, a large channel web drains intertidal flats. Sediment-channel water exchanges can be an important pathway for nutrient cycles and budget for lagoons (Agosta, 1985).

The present study focuses on the chemical composition of tidal creek waters that drain intertidal mudflats during ebb in a mesotidal coastal lagoon. We observed first that most of these creeks were not connected to surface flowing continental waters. Second, at low tide, and before flood tide reached the creeks, the runoff of flowing waters could not be explained by surface water eluviation. These observations suggested that waters flowing in tidal creeks

originated partly from nutrient-rich pore-waters. Our objective was to verify this hypothesis, and to estimate the impact of these waters on the global nutrient cycle of the lagoon. Tidal creek waters were compared to samples collected in a channel connected to a river and to waters collected at high tide and during tide cycles. The connection between tidal creek waters and pore-water was evaluated by studying early diagenesis products in sediment cores collected on the tidal flat and in permeable channel sediment.

## II. 4. STUDY SITE, MATERIALS AND METHODS.

### II. 4. 1. Arcachon Bay.

Arcachon Bay is a mesotidal shallow lagoon of 180 km<sup>2</sup> located on the French Atlantic coast (44°40' N, 1°10' W; Fig. 1).

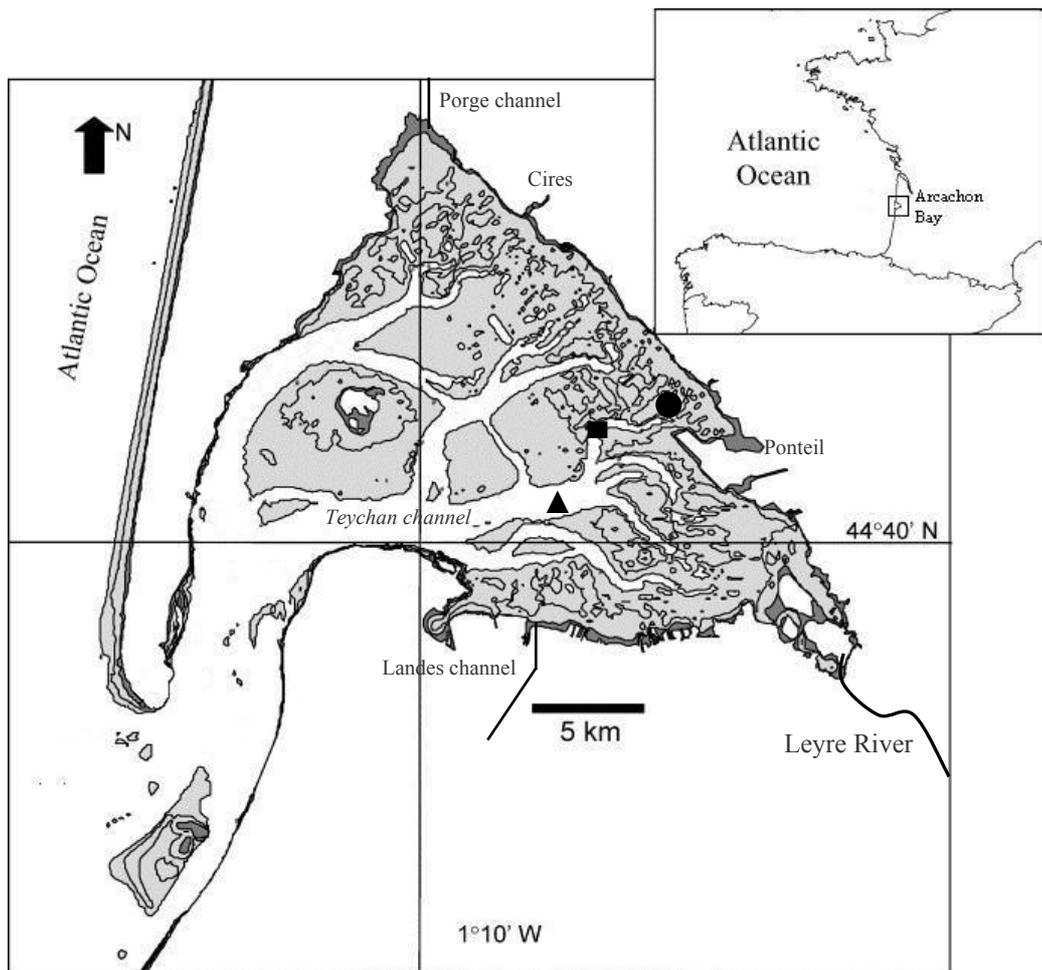


Figure 1: Map of Arcachon Bay (France). Location of the study site (black circle), biweekly monitoring (black triangle), and tidal cycle sampling (black square). Grey areas indicate intertidal flats.

It is a major centre for oyster farming, and recreational activities. It is connected to the Atlantic Ocean by a 2-3 km wide and about 12 km long channel, that enables important seawater exchanges, estimated at up to  $384 \times 10^6 \text{ m}^3$  for each tidal cycle (Plus et al., 2006). The tide is semi-diurnal and the tidal amplitude ranges from 1.1 m to 4.9 m (Gassiat, 1989). At low tide, in the inner lagoon ( $156 \text{ km}^2$ ), tidal channels drain large tidal flats ( $115 \text{ km}^2$ ). The maximum water depth of main channels is 20 m. About  $70 \text{ km}^2$  of tidal flats are covered by *Zostera noltii* meadows (Auby and Labourg, 1996; Blanchet et al., 2005). At high tide, surface water temperature fluctuates annually between 1 and  $30^\circ\text{C}$ , and surface water salinity between 22 and 32. The intertidal area is exposed to atmosphere for several hours, over each semi-diurnal tidal period. The back of the bay is affected by moderate river inputs and underground freshwater discharges, with a major part coming from the Leyre River, the remaining is provided by secondary streams (Rimmelin et al., 1998). The lower part of the intertidal zone consists of muddy sediments (grain size: 15 -  $40 \mu\text{m}$ ), and some upper parts are constituted with permeable sandy sediments (grain size:  $\sim 250 \mu\text{m}$ ). Permeable sandy sediments also outcrop in the bed of the largest channels.

#### II. 4. 2. Study site.

The studied site consists of a mud flat exposed to the atmosphere 12h per day at minimum. About 20% of the surface area is covered by macrophyte meadows (*Zostera noltii* and *Spartina anglica*). The upper part of the tidal flat is covered by more permeable sandy sediments. The study site is cut at southern side by a main channel connected to a small river, which annual mean discharge ranges from 0.120 to  $0.160 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 2). The channel represents a small-scale estuary with a salinity gradient from 0 (in the small river) to 15 – 27, depending on season. Subsequently, we named this channel the estuarine channel. This channel is also the effluent of a web of tidal creeks (called regionally “*estey*”), which are not connected to surface continental water flows (Fig. 2). These creeks drain the mud flat at low tide. In the studied area, the main tidal creek was at low tide 400 m in length, between 0.5 and 3 m large, with a mean depth of 20 cm. Permeable sandy sediments outcrop in the bed of main branches of creeks and constitute a potential exchange area with underground water. Some portions of the sandy bed were red coloured, suggesting that sand grains were coated with iron oxides. The tidal creek water discharge was measured using a current-meter at several low tide periods, and was between 100 and  $120 \text{ l s}^{-1}$  depending on phreatic level (wet-dry season) and tide (neap-spring). At low tide, upper parts of muddy intertidal flat present 1

to 10 m large and about 10 cm deep tidal pools, where macro algae accumulate (*Monostroma obscurum*, *Enteromorpha* sp.).

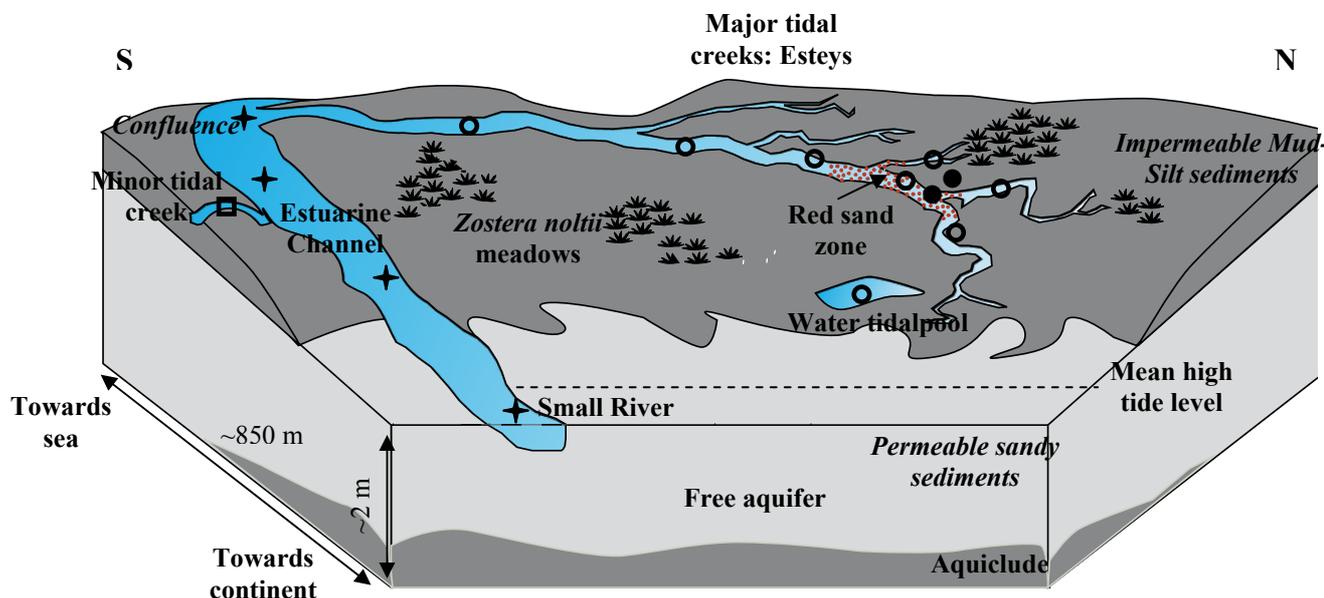


Figure 2: Schematic representation of the studied site viewed from the continent toward the lagoon. Locations of the different water samples collected in the estuarine channel (black crosses), in the major tidal creek web, and tidal pool (open dots), in the minor tidal creek (open square), and sediment core samples (black dots). The aquiclude influences the free aquifer by fresh underground water inputs, which generate a mixing zone. It forms a decreasing salinity gradient in sandy sediments. In the bed of creeks (called regionally “Estey”), a red sand zone (dotted area) is observed at the level of underground water seeping.

#### II. 4. 3. Water sampling.

Table 1 summarises the sampling strategy. Monthly averaged nutrient concentrations at high tide (HT) were measured biweekly in a main channel of the lagoon (Teychan channel, Fig. 1) located close to the study site, from December 2002 to January 2004. From March 2005 to September 2006, water samples were collected bimonthly in the estuarine channel along the salinity gradient and in the major tidal creek web (Fig. 2). The tidal creek web located at north of the estuarine channel was sampled at several points. A minor tidal creek, at south of the estuarine channel, was also sampled at its mouth (Fig. 2). Sampling was performed 1h after slack tide, during ebb tide. Days of sampling were chosen when the low tide (LT) was about at twelve noon. Water samples were also collected in a tidal creek downstream the study site during whole tide cycles at the occasion of a previous investigation in year 1992-1993 (Fig. 1). Sampling was performed at spring tide, when low tide drainage was maximal. Water were collected every 15-30 min, from HT + 3h to LT + 1h in winter,

spring, summer and fall periods (Auby et al., 1994). During spring collection, the sampling was extended to the nocturnal low tide. Water samples were collected using a 50 ml syringe and were immediately filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  cellulose acetate syringe-filter, and kept at 4°C for nutrient analysis. Nutrient analyses (N, P and Si dissolved species) were performed back to the laboratory, the same day. An aliquot was acidified ( $\text{HNO}_3$ ) for dissolved metal analysis. Salinity, pH,  $\text{O}_2$  saturation, and water temperature were measured during the different sample collections by multi-parametric probe.

#### **II. 4. 4. Sediment sample processing.**

In May 2005, July 2005 and February 2006, we collected at low tide two 20 cm long cores at the level of red sand zone: one in sandy bed of the creek, the other on the mud flat, on edge of the creek (Fig. 2 & Table 1). Sub-samples were taken with 1 cm resolution from surface to 10 cm, and with 2 cm resolution for the rest of the core. For each level, another sub-sample was immediately sealed in a preweighed vial and frozen under inert atmosphere for further analyses of solid fraction and water content determination. Pore-waters were extracted by centrifuge at 4000 rpm for 20 min under inert  $\text{N}_2$ -atmosphere. For impermeable sediments, the supernatant was immediately filtered (0.2  $\mu\text{m}$  cellulose acetate syringe-filter). For sandy sediments, we used centrifuge 0.2  $\mu\text{m}$  filter-vials. An aliquot of filtered interstitial waters was acidified with  $\text{HNO}_3$  for dissolved Fe and Mn analysis. A second aliquot was frozen at -25°C for nutrient analysis. The possibility that traces of oxygen have affected concentrations of reduced elements during slicing and filtration can not be excluded.

#### **II. 4. 6. Laboratory analysis.**

Dissolved nitrate ( $\Sigma\text{NO}_3^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ), ammonia and  $\Sigma\text{CO}_2$  were analysed by Flow Injection Analysis (FIA) according to standard methods (Anderson, 1979; Hall and Aller, 1992). Precisions are  $\pm 10\%$  for  $\Sigma\text{NO}_3^-$  and  $\pm 5\%$  for  $\text{NH}_4^+$  and  $\Sigma\text{CO}_2$ . Dissolved silicate, phosphate (DIP), and iron were measured by colorimetric procedures (Mullin and Riley, 1955; Murphy and Riley, 1962; Stookey, 1970; Strickland and Parsons, 1972). The precision for these methods are  $\pm 5\%$ . Dissolved silicate concentrations of sediment pore-waters, but not surface waters, may have been affected by the conditioning of samples by deep-freezing before analyses. Sulphate was analysed according to a nephelometric method adapted from Rodier (1976) with a precision of about 5%. Dissolved manganese was measured by flame

atomic adsorption spectrometry (Perkin Elmer AA 300) with  $\pm 5\%$  precision. Additional data of water flow for the major river of Arcachon Bay watershed were provided by the Direction Régionale de l'Environnement-Service de la Gironde (DIREN).

Sediment was freeze-dried and the weight loss was used to calculate water content. The dried solid was homogenized for solid-phase analysis. An ascorbate reagent was used to remove from the sediment the most reactive Fe (III) phases ( $Fe_{asc}$ ), all Mn (III,IV) oxides and oxihydroxides ( $Mn_{asc}$ ), and associated phosphorus ( $P_{asc}$ ) (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Deborde et al., 2007). A separate extraction was carried out with 1M HCl to determine acid-soluble Mn and Fe ( $Fe_{HCl}$ ,  $Mn_{HCl}$ ). This reagent was used to dissolve amorphous and crystalline Fe and Mn oxides, carbonates, hydrous aluminium silicates, and associated phosphorus ( $P_{HCl}$ ) (Kostka and Luther, 1994). The precision estimated from replicates was  $\pm 5\%$  for Mn and P, and  $\pm 7\%$  for Fe. Particulate organic carbon ( $C_{org}$ ), total carbon ( $C_{tot}$ ), and total sulphur ( $S_{tot}$ ) were measured on freeze-dried samples by infrared spectroscopy using a LECO C-S 125. Particulate organic carbon was measured after removal of carbonates with 2M HCl during 24 h from 50 mg of powdered sample. Inorganic carbon is the difference between total carbon and particulate organic carbon. The precision of these analyses was  $\pm 0.02$  wt%.

## **II. 5. RESULTS.**

### **II. 5. 1. Nutrient concentrations of high tide water.**

Averaged nutrient concentrations, measured at high tide in an adjacent main channel (Teychan), ranged from 0.2 to 26  $\mu\text{M}$  (mean: 7  $\mu\text{M}$ ) for  $\text{NO}_3^-$ , from 0.5 to 3.5  $\mu\text{M}$  (mean: 1.8  $\mu\text{M}$ ) for  $\text{NH}_4^+$ , and from 0.2 to 0.4  $\mu\text{M}$  (mean: 0.2  $\mu\text{M}$ ) for DIP (Fig. 3). Maximum concentrations of nitrogen species were measured in winter and decreased during productive period, while DIP concentrations did not show significant seasonal trends.

### **II. 5. 2. Geochemical composition of tidal creek waters.**

Oxygen saturation, pH and concentrations of studied dissolved species, measured during ebb tide in estuarine and tidal creek waters, are represented versus salinity in Figure 4. For each sampling, creek waters were usually warmer and saltier probably because of shallower depth than estuarine channel, no connection with a river, and higher influence of

evaporation processes (Table 2). These characteristics were naturally more pronounced in summer. In summer, the temperature of creek waters reached 32°C, whereas river water was at about 17°C. Concentrations of dissolved oxygen were lower in creek waters. Nitrate and sulphate concentrations were aligned on a dilution line in estuarine waters, whereas waters from tidal creeks were generally depleted in sulphate and nitrate relative to a mixing line. The mean  $\Sigma\text{NO}_3^-$  concentration of tidal creek was 1.8  $\mu\text{M}$ , and the concentration never exceeded 6  $\mu\text{M}$ . At each season, creek waters which drain the tidal flat, also were characterized by a high enrichment in reduced solutes and  $\Sigma\text{CO}_2$ . Average  $\Sigma\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_4^+$  concentrations were respectively up to eight and four times higher than in the estuarine channel. Maximum  $\text{NH}_4^+$  concentrations were observed in March 2005, reaching 300  $\mu\text{M}$  and 50  $\mu\text{M}$  in the tidal creeks and estuarine channel, respectively. The mean  $\text{NH}_4^+$  concentration was about 100  $\mu\text{M}$  in tidal creeks. Same tendencies were noted for dissolved iron, manganese and DIP, with average concentrations twice, three times, and four times higher in creek waters, respectively. The averaged DIP concentration was 1.6  $\mu\text{M}$ , and the highest concentrations reached 7  $\mu\text{M}$ . Dissolved siliceous concentrations did not show clear differences between both creek systems. Waters from tidal pools sampled in upper parts of the tidal flat were characterized by a very high  $\text{O}_2$  saturation (ranges: 180 and 305%), associated with a pH values higher than 8 (Table 1). They were generally depleted in nutrients and reduced dissolved compounds during the daytime period.

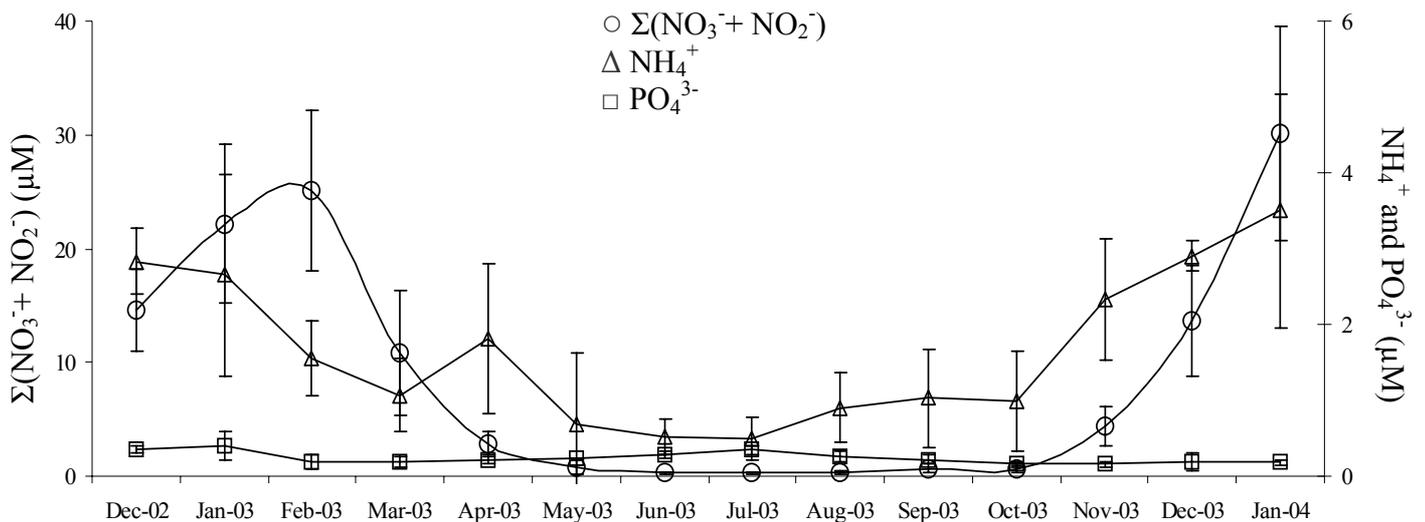


Figure 3: Monthly averaged nutrient concentrations ( $\mu\text{M}$ ) of high tide water in Teychan channel from December 2002 to January 2004:  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  ( $\circ$ );  $\text{NH}_4^+$  ( $\Delta$ );  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\square$ ). Error bars represent Deviation Standard (n=4 to 8).

### II. 5. 3. Variations of creek water geochemistry during tide cycles.

In Arcachon bay,  $\Sigma\text{NO}_3^-$  are principally supplied by rivers, and concentrations increase with freshwater discharge (Rimmelin et al. 1998; De Wit et al., 2005). Thus,  $\Sigma\text{NO}_3^-$  concentrations were maximal in tidal creek during wet periods (fall and winter, Fig. 5). On a tide cycle scale, increase of  $\Sigma\text{NO}_3^-$  in fall corresponded to decrease of salinity, i.e. dilution with river waters during ebb.  $\text{NH}_4^+$  and DIP concentrations always gradually increased in creek water during end of ebb to reach a maximum at low tide. Values were higher during nocturnal ebb (Fig. 6). This increase of concentration was independent of salinity. Measurements of dissolved iron and manganese concentrations were below detection limit (data not shown).

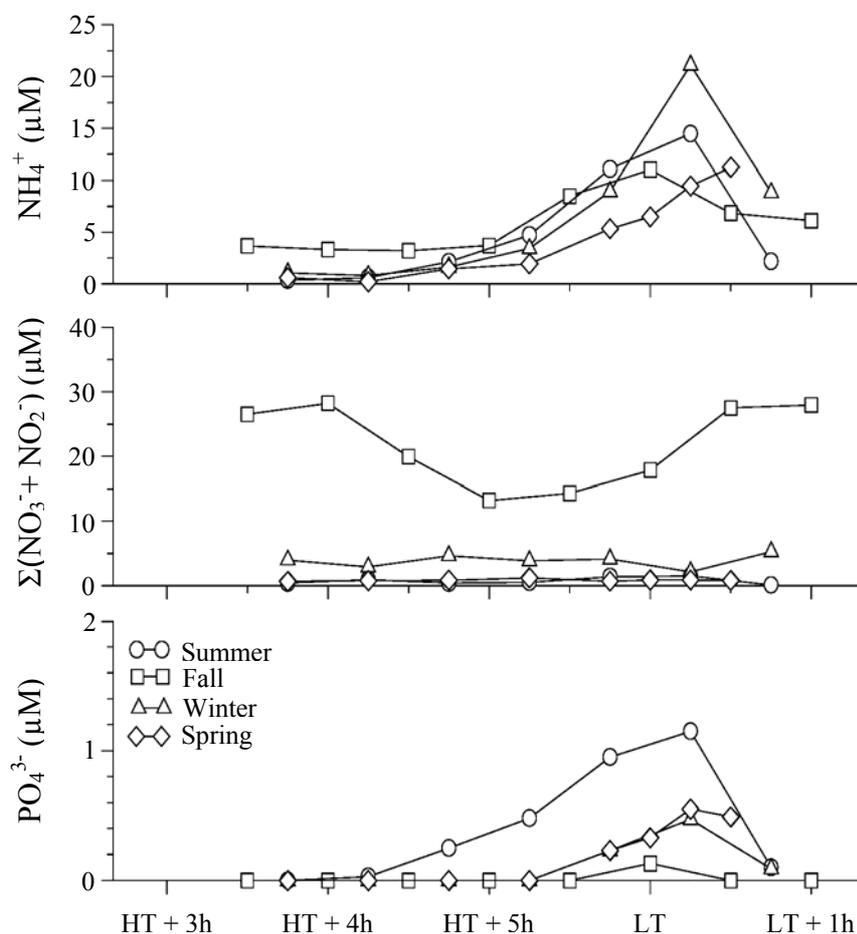


Figure 5: Evolution of nutrient concentrations in the tidal creek during ebb at the four seasons; HT: High Tide; LT: Low Tide.

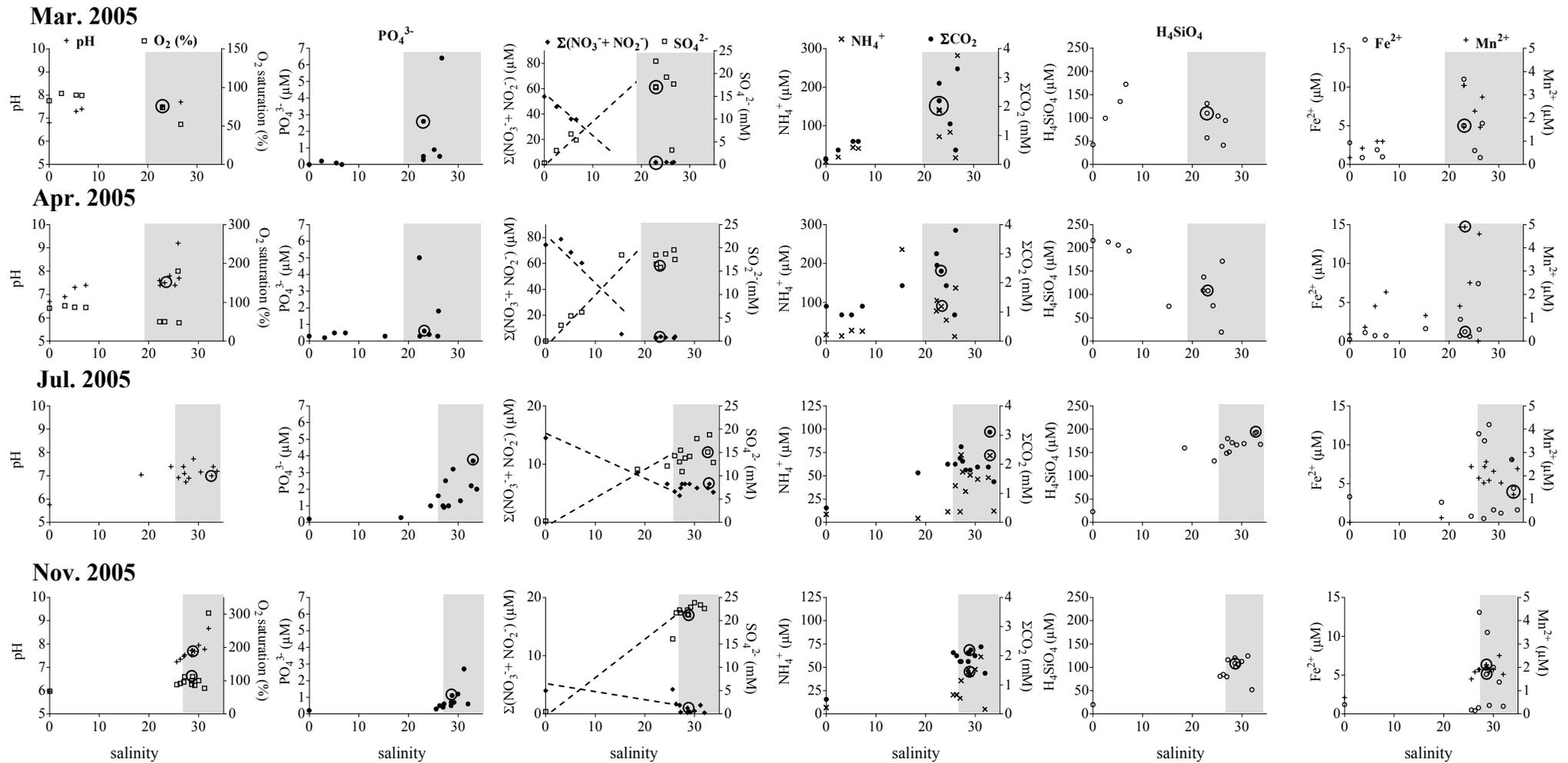
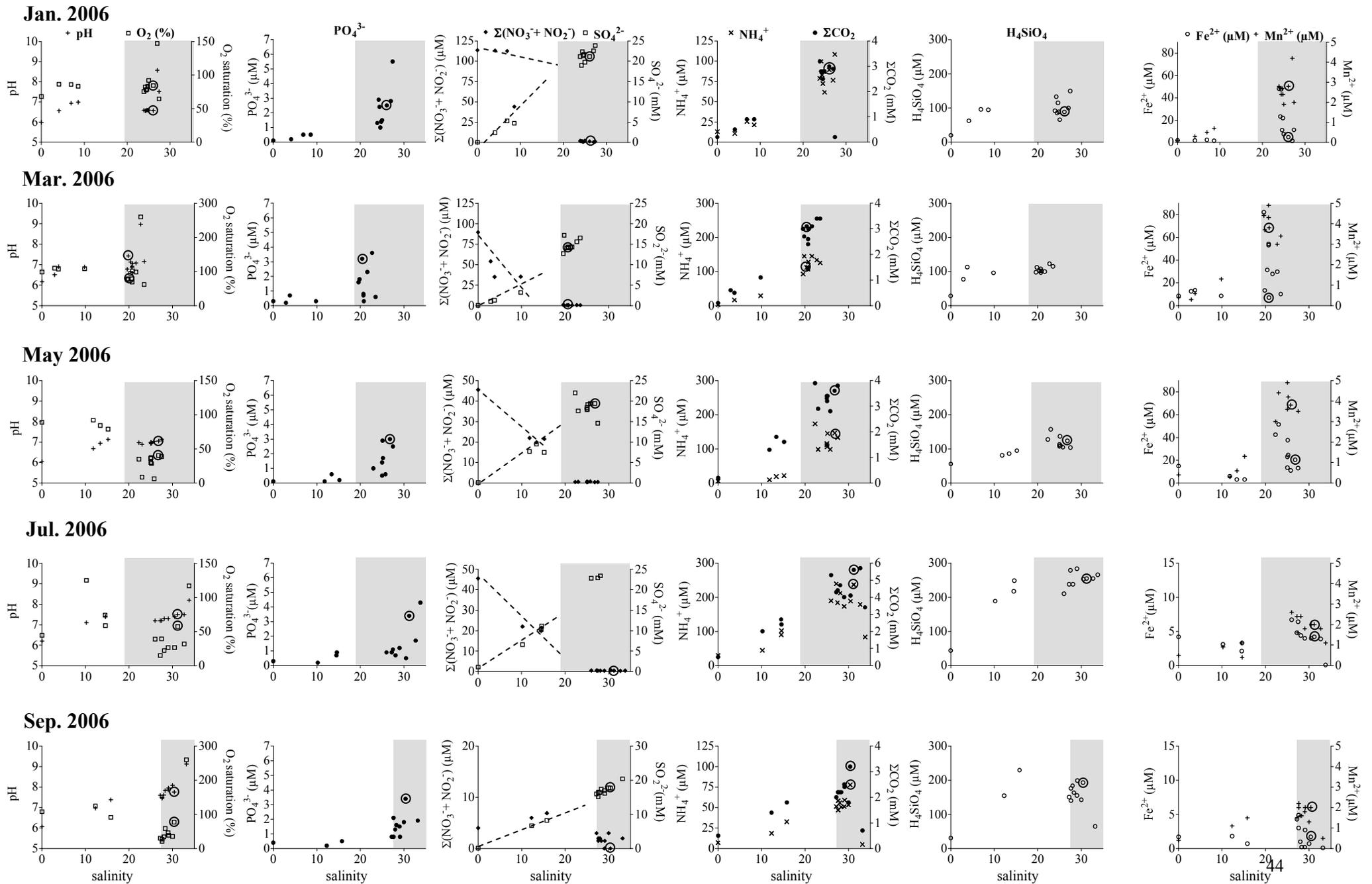


Figure 4: Solute concentrations of the water samples collected at low tide from March 2005 to September 2006 vs. salinity: pH, Fe<sup>2+</sup> (+); O<sub>2</sub> saturation, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (□); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (×); Σ(NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) (◆); ΣCO<sub>2</sub> (●); H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Mn<sup>2+</sup> (○). The grey areas represent the tidal creek water samples. The other points refer to estuarine channel water samples. The encircled point represents the minor tidal creek sample. The dotted lines represent the dilution line for nitrate or sulfate.



Site and Date	T(°C)	O <sub>2</sub> (%)	pH	Salinity
<i>Mar. 2005</i>				
River	13.0	82.4	6.8	0.0
Estuarine channel	18.4	85.0	7.4	< 6.6
Major tidal creek	24.1	75.0	7.5	25.0
Minor tidal creek	23.1	74.0	7.5	23.0
Tidalpool	–	–	–	–
<i>Apr. 2005</i>				
River	15.1	84.8	6.7	0.0
Estuarine channel	20.0	87.0	7.3	< 7.3
Major tidal creek	25.0	50.0	7.5	22.2
Minor tidal creek	25.8	47.2	7.7	24.2
Tidalpool	25.2	180.0	9.2	25.9
<i>Jul. 2005</i>				
River	17.3	–	5.8	0.0
Estuarine channel	27.5	–	7.4	< 27
Major tidal creek	31.1	–	6.9	29.9
Minor tidal creek	30.0	–	7.4	33.0
Tidalpool	30.2	–	7.2	33.8
<i>Nov. 2005</i>				
River	14.6	68.0	6.0	0.0
Estuarine channel	16.8	91.8	7.3	< 26.5
Major tidal creek	20.0	100.1	7.8	29.2
Minor tidal creek	18.4	86.1	7.7	28.6
Tidalpool	20.2	302.6	8.7	32.0
<i>Jan. 2006</i>				
River	9.2	68.0	6.0	0.0
Estuarine channel	8.3	86.2	6.9	< 8.6
Major tidal creek	7.5	80.1	6.6	25.0
Minor tidal creek	7.8	64.4	7.5	27.4
Tidalpool	7.5	147.0	8.6	27.0
<i>Mar. 2006</i>				
River	13.6	107.0	6.9	0.0
Estuarine channel	17.0	100.0	7.1	< 23.5
Major tidal creek	24.5	85.0	7.4	19.8
Minor tidal creek	24.3	78.5	6.9	20.5
Tidalpool	25.0	260.0	8.9	22.7
<i>May 2006</i>				
River	12.0	89.0	6.0	0.0
Estuarine channel	20.0	86.0	7.0	< 15.2
Major tidal creek	28.7	32.0	7.1	28.5
Minor tidal creek	26.6	38.5	6.9	27.5
Tidalpool	31.1	–	–	22.3
<i>Jul. 2006</i>				
River	16.4	44.5	6.2	0.0
Estuarine channel	29.1	100.0	7.2	< 14.6
Major tidal creek	31.8	57.4	7.5	29.0
Minor tidal creek	32.4	32.0	7.3	31.2
Tidalpool	33.2	117.0	8.2	33.8
<i>Sep. 2006</i>				
River	22.3	108.0	6.1	0.0
Estuarine channel	23.7	97.0	7.5	< 28.3
Major tidal creek	25.5	32.0	7.8	28.5
Minor tidal creek	24.9	46.1	7.9	30.4
Tidalpool	27.3	260.0	9.1	33.2

Table 2. Water sample characteristics: temperature, O<sub>2</sub> saturation, pH and salinity. For estuarine and major tidal creek samples, an average value is indicated (n = 5 to 8).

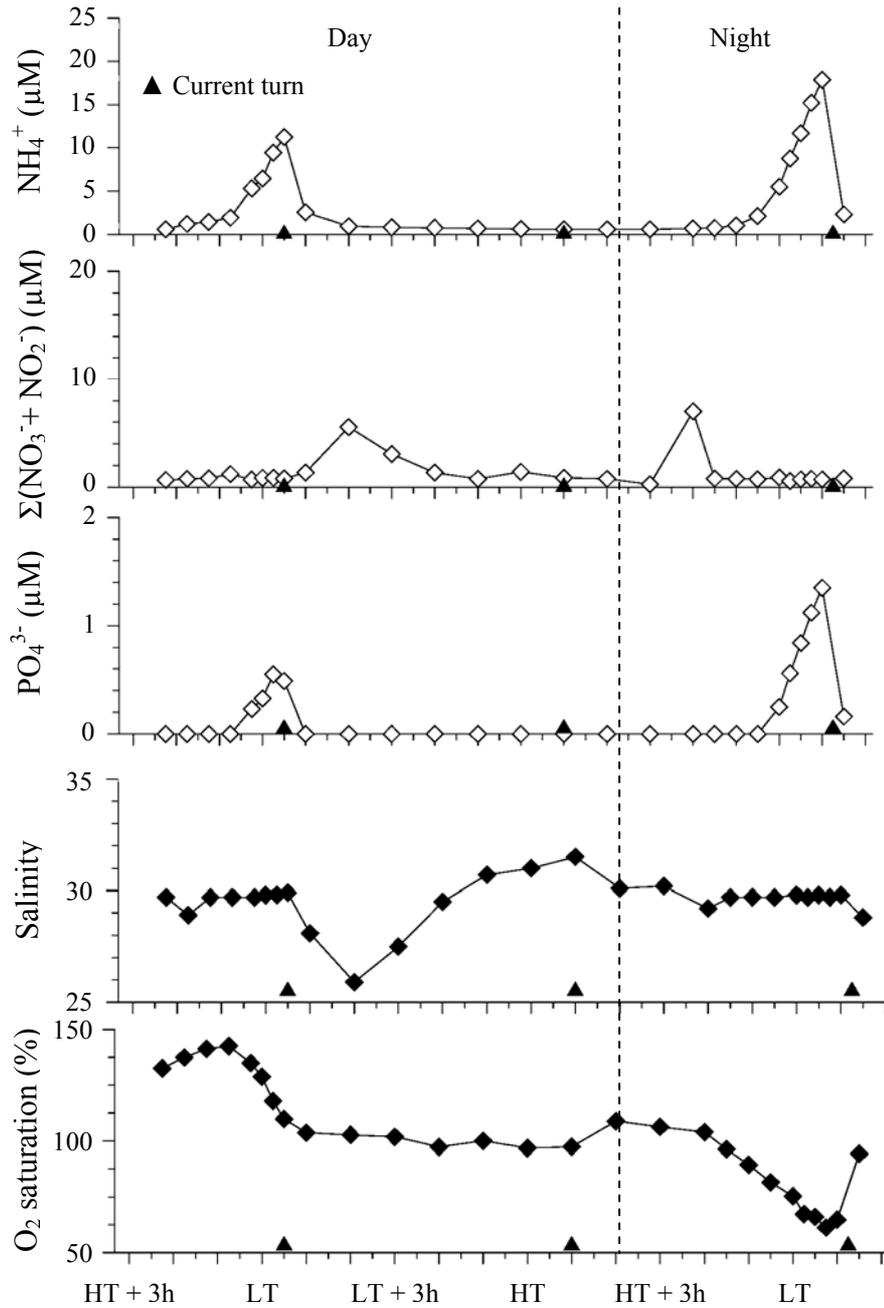


Figure 6: Evolution of nutrient concentrations in the tidal creek at spring during a complete tidal cycle (day-night).

#### II. 5. 4. Diagenetic profiles in sediment cores.

Dissolved and particulate species profiles measured on sediment cores collected on muddy edge of the creek and in the red sand zone of the creek bed are shown in Fig. 7a and 7b, respectively. The creek edge cores were characterized by a decimetre thick mud layer (mean grain size: 15 to 40  $\mu\text{m}$ ), which covered a permeable sandy sediment layer (mean grain size: 270  $\mu\text{m}$ ) (Fig.7a). The mud layer was black. We noted a strong smell of sulphide during sampling and core processing. Previous studies (De Wit et al., 2001), and our own

unpublished data showed that the oxic layer was limited to the upper 1 or 2 mm on the Arcachon Bay mud flat. Salinity and sulphate concentrations in muddy and sandy layers showed a decreasing gradient from the surface to the bottom core for the sampling times. Salinity decrease was less marked in summer. In muddy sediments, early diagenesis recycled products, such as  $\Sigma\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ , DIP, dissolved iron and manganese increase directly below the surface.  $\Sigma\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_4^+$  concentrations exceeded 3 mM and 200  $\mu\text{M}$  below 2 cm depth, respectively, and gradually increased below. DIP, dissolved iron and manganese showed high concentrations in muddy layer, in comparison to underlying sands, where concentrations never exceeded 3  $\mu\text{M}$ , 5  $\mu\text{M}$  and 1  $\mu\text{M}$ , respectively. Nitrate concentrations were lower than 5  $\mu\text{M}$  in the muddy anoxic sediment. Profiles of  $\text{P}_{\text{asc}}$ ,  $\text{P}_{\text{HCl}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{asc}}$ , and  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  showed the same pattern, with maxima in muddy layer of about 12, 22, 240 and 500  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectively. In sands, they decreased to reach values close to 0.5, 2, 10, 20  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectively. The mud layer generally presented high contents of particulate sulphur (>1.5%) and organic carbon (>3%), which represented the major part of total particulate carbon. The core collected in January 2006 showed lower values of particulate phosphorus, iron, manganese, carbon and sulphur in the muddy layer. This change may be explained by a modification of the studied sediment. In January 2006, the mud was enriched in sandy particles, and the mean grain size was 50  $\mu\text{m}$ . This observation reveals the high heterogeneity and the seasonal evolution of the surface sedimentation on tidal flat. Cores collected on the bed of the creek consisted of permeable sandy sediments with a 4 cm surface layer of red sands (Fig. 7b). This layer corresponded to the high values of  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  and  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  profiles (about 25 and 50  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectively). Concentrations decreased rapidly below 4 cm depth to reach about 10 and 15  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectively. Comparable vertical distributions were observed for  $\text{P}_{\text{asc}}$  and  $\text{P}_{\text{HCl}}$ . For the three sampling times, DIP concentrations were low and nearly constant with depth, close to 1.0  $\mu\text{M}$ . Dissolved iron also was constant with depth, around 6.0  $\mu\text{M}$ , and higher than measured in surface waters (3.2  $\mu\text{M}$ ). In January 2006, dissolved iron concentration drastically increased from 33  $\mu\text{M}$  in surface water to about 670  $\mu\text{M}$  two cm below sediment-water interface. Profiles of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ASC}}$  and  $\text{Mn}_{\text{HCl}}$  remained constant at values close to zero, except for the July 2005 core, where dissolved manganese increased with depth below the red sand layer. Sandy sediments  $\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\text{C}_{\text{tot}}$ , and  $\text{S}_{\text{tot}}$  contents were in the range of 0.1-0.2%. Concentrations of nitrate were generally higher just below sediment water interface than in overlying creek water. At depth, nitrate concentrations decreased. Ammonia increased rapidly in the red sand layer, and then it remained constant close to 160  $\mu\text{M}$ , which was higher than surface water concentrations. We also measured a decreasing gradient of salinity and sulphate in winter and spring.

Chapitre II : Rôle du forçage tidal sur les cycles des nutriments

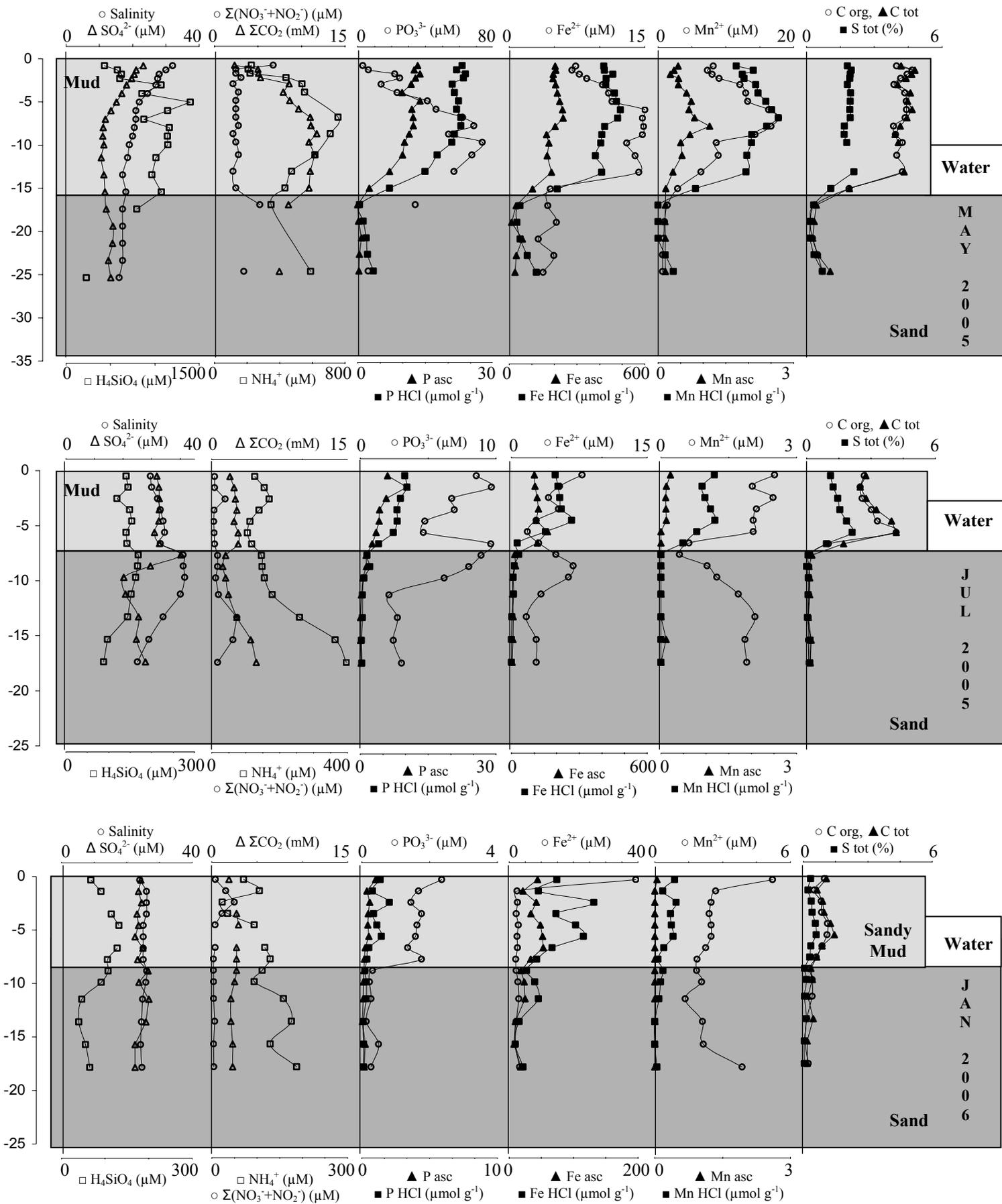


Figure 7a: Vertical profiles of dissolved and particulate species of cores collected on the creek edge in May 2005, July 2005 and January 2006. The core collected in January 2006 showed a porosity and particulate carbon content different to the other cores, which was due to a higher mean grain size.

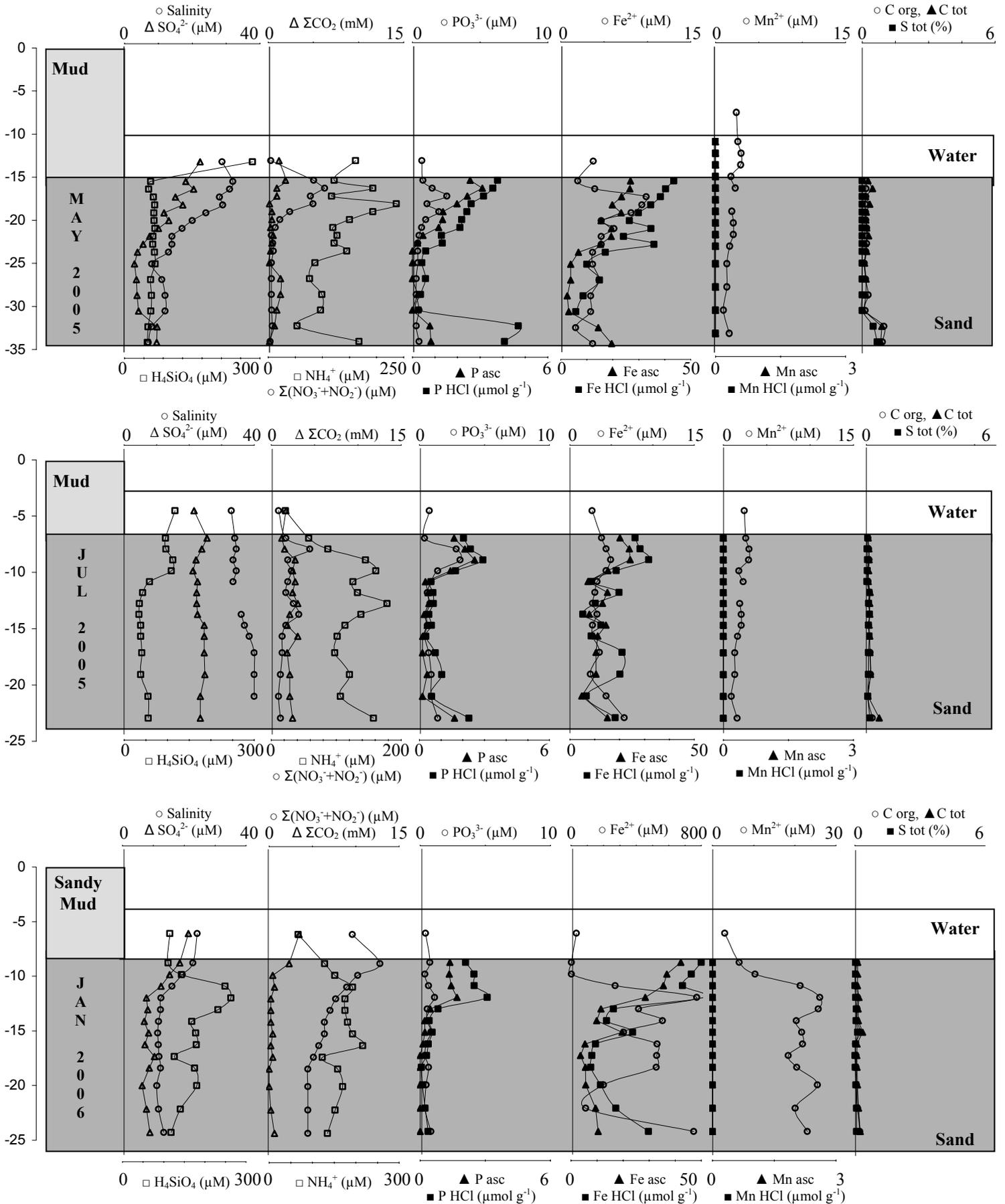


Figure 7b: Vertical profiles of dissolved and particulate species of cores collected in the bed of creek in May 2005, July 2005 and January 2006. From the surface to 4 cm depth, permeable sediments were characterized by a red color corresponding to maxima of particulate iron concentrations.

## **II. 6. DISCUSSION.**

### **II. 6. 1. Sedimentology and consequences on pore-water seeping.**

Sedimentology of the study site strongly influences water fluxes across sediment-water interface during low tide. During immersion, permeable sediments of upper parts of the intertidal zone (Fig. 2) become saturated with seawater by infiltration. Permeability of sand makes possible advective pore-water transport. At low tide, when pore-water table in upper sandy beach decreases, sands become unsaturated with water in the upper centimetres below the sediment surface. We observed in sands of studied cores that dilution of pore-waters with desalted waters increased during wet seasons. Therefore, underlying sands were probably affected by underground freshwater discharges, suggesting existence of a subterranean estuary more or less efficient, depending both on tide situation and season, as observed on other tidal beaches (Huettel et al., 1998; Huettel and Rusch, 2000; Charette et al., 2005). Underlying sands outcrop in the bed of studied channels. During ebb, i.e. during our sampling time, as pore-water table level drops slower than seawater level, a hydraulic gradient occurs (Nielsen, 1990). This pressure gradient causes an advective flux of pore-waters from upper sandy parts to lower parts of the flat below muddy layer. The intensity of this flux depends on hypsometric gradient. Finally, pore-waters can feed the tidal creek web at resurgence zones. Future studies on this site with geochemical tracers would enable us to estimate by modelling mean water residence time during this underground run.

Downstream, where the flat consists of impermeable muddy sediments overlaying permeable sandy sediments, we noticed important bioturbation activity driven by numerous burrows of annelida, bivalves, gasteropodan, and crabs (Blanchet et al., 2004; Blanchet et al., 2005; Cottet et al., 2007). In this area, density of annelids and bivalves burrows exceeds more than 20 000 ind m<sup>-2</sup> (Blanchet et al., 2004). Consequently, profiles of reactive particulate and aqueous species in muddy sediments are controlled by early diagenetic reaction and transport by molecular diffusion, but also by advective bioturbation (Berner and Westrich, 1985; Wang and Van Cappellen, 1996). Due to cohesive nature of sediment and its low permeability, the mud remains saturated with seawater at low tide. During emersion, the tidal flat is exposed to atmosphere for several hours, and we observed that burrows became ideal ducts for pore-water seeping. Our sampling of water at low tide took place always around noon time. Uncovered mud flat was exposed to light before sampling, and it was thus heated. Consequently, most of the year, temperature of exposed mud flat was higher at low tide, in contact with atmosphere, than at high tide in contact with usually cooler flood water (data not

shown). Except in winter, the temperature we measured in sampled creeks was higher than the temperature of water at high tide. Salinity of creek waters also was higher than salinity measured down core, in sandy sediments. The salinity was close to what we measured in the upper part of muddy sediments. Temperature and salinity suggest that evaporation occurs at each low tide and that the slow drainage of remaining standing water on surface mud flat is an important source of water for tidal creeks. Therefore, tidal creek waters are the sum of slow run off of standing water, pore-water seeping from muddy sediments, and to a lesser extent, seeping through permeable sediments.

### **II. 6. 2. The tidal pump.**

Surface water chemistry shows that there are two hydrous systems with distinct physical and chemical properties at low tide. The main channel is fed by a river and consequently acts as a small scale estuary. The river represents a well oxygenated source of nitrate for the system. Nitrate and sulphate concentrations are aligned on a classical mixing line relative to salinity. On the contrary, the creek waters are under-saturated in oxygen, enriched in reduced and recycled solutes, and globally depleted in sulphate and nitrate relative to a mixing line vs. salinity at low tide (Fig. 4). Creek waters are obviously different of waters collected at high tide (Fig. 3).

Sediment cores were collected without replicates ( $n = 1$ , for each season), and thus could not be used to quantitatively estimate properties such as fluxes or stocks of chemical species. Cores are however considered to be representative of pore-water nature and of occurrence of early diagenetic processes because lithology of the studied zone is homogeneous. Muddy sediment core chemistry suggests that sub-oxic and anoxic processes of organic matter mineralization occur (Fig. 7a). Underlying permeable sandy sediments show as well evidences of an enrichment of inorganic nutrients. Dilution of pore waters with fresh continental groundwater (Fig. 7b) cannot explain high nutrient concentrations in sandy sediments, because salinity profiles and nutrient profiles are uncorrelated. Thus, reduced solutes and inorganic nutrients can be transferred from muddy sediments to permeable sandy sediments by molecular diffusion at the sand-mud boundary, or by burrows that cross this boundary. Additionally, organic matter mineralization can occur also within permeable sediments located on the bed of the creek. Indeed, during flood, fresh organic matter can be introduced to the sediment by advective infiltration in upper sands, as observed elsewhere (Huettel and Rusch, 2000; Rusch et al., 2000). Previous studies have also shown that during low tide, intertidal sand flats lead accumulation of metabolic products (Rocha, 1998; Kuwae

et al., 2003; Billerbeck et al., 2006a; Billerbeck et al., 2006b). Thus, tidal creek waters show an enrichment in products of early diagenesis processes, especially in ammonium and phosphate. This enrichment occurs at end of ebb whatsoever the season, due to increased influence of sediment-water exchanges on channel water chemical composition (Fig. 5 and 6). Actually, at low tide, creek water consists of sediment pore-waters originating from slow muddy sediment run off, from molecular diffusion, and from advective seeping of anoxic nutrient-rich pore-waters through numerous burrows and permeable sediments, induced by tidal pumping. The small creek sampled on the south side of the estuarine channel drains only a muddy tidal flat. Sandy permeable sediment does not outcrop on the bottom of this creek. The larger tidal creek sampled on the north side drains both mud flat and sandy sediments. Chemical composition of these two creeks is similar, which suggests that muddy sediment pore-waters contribute dominantly to chemical characteristics of creek waters at low tide. Creek waters enter in estuarine waters and despite dilution, they can supply at each ebb tide the reduced species measured in the estuarine channel and in the rest of the lagoon. Similar observations were recently revealed in another tidal bay, where tidal flushing of bottom water at low tide was evidenced by high concentrations of reduced solutes, such as sulphide,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  (Lewis et al., 2007).

Permeable sediments at the bottom of the creek are enriched in ascorbate extractable iron oxides (Fig. 7b). The enriched layer probably originate from (re-)oxidation of dissolved Fe(II) present in reduced pore-waters in contact with overlying oxic waters, as observed on sandy flats by Huettel et al. (1996). The advective transit of reduced groundwater to more oxygenated environment causes a partial active re-oxidation of dissolved iron, and also manganese, which explains the 4 cm red sand layer noticed at the level of the groundwater resurgence. Phosphorus extracted by the ascorbate solution shows maximum values in this layer. It is well known that iron oxides have a great efficiency for dissolved phosphate adsorption (Krom and Berner, 1980; Sundby et al., 1992; Anschutz et al., 1998). Therefore, formation of iron oxides in sandy sediments represents a trap for dissolved P that is advected from pore-waters. In the studied creek, we observe that some dissolved Fe(II) escape the sediment, which shows that the surface sediment is not a definite barrier for dissolved Fe. Large concentrations of dissolved Fe(II) were measured in pore-water during wet periods, when the discharge of fresh ground water was significant. During these periods the bottom of sandy sediment was more red-coloured than previous periods and inputs of DIP to tidal creek waters were apparently lower than during summer period (Fig. 5). Flushing of reduced pore-waters and possibly precipitation of authigenic Fe-oxides is probably enhanced in winter, inducing a higher adsorption of phosphorus.

During nocturnal tides, nutrient inputs by tidal pumping seem to be higher than during diurnal tides (Fig. 6). This is probably due to a strengthening of anoxic processes and a drop of photosynthetic activity during night. Actually, ammonium and DIP are essential nutrients for benthic primary producers, especially seagrasses. Assimilation of these nutrients under daylight and during productive periods (Touchette and Burkholder, 2000; Welsh et al. 2000) explain the relative lower values of diurnal tides.

### II. 6. 3. Estimation of nutrient inputs by the tidal pump.

Waters that flow at low tide in creeks are advected from sandy and muddy sediment pore-waters. A rough estimation of nutrient fluxes during each low tide triggered by this process can be calculated. During ebb, the mean discharge runoff measured at the outlet of the studied tidal creek web ranges between  $0.100 - 0.120 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . The surface of drained tidal flat is estimated at about  $0.114 \text{ km}^2$  with satellite images. The mean time during which the mudflat is exposed to air, and during which water outflows downstream in the tidal channel corresponds to 4h per tide cycle, i.e. 8h per day. Therefore, a total of  $2880 - 3450 \text{ m}^3$  of water enriched in recycled products is drained by creeks each day through tidal pumping. This tidal creek water showed mean concentrations of DIP,  $\text{NH}_4^+$  and  $\Sigma\text{NO}_3^-$  ranging from 1.4 to 2.3, 46.1 to 200.4 and 0.5 to 6.2  $\mu\text{M}$ , respectively according to season. It represents a contribution of  $1.5 - 2.9 \text{ kmol yr}^{-1}$ ,  $58 - 250 \text{ kmol yr}^{-1}$ , and  $0.6 - 7.8 \text{ kmol yr}^{-1}$ , respectively. The neighbouring river which provides fresh water to the studied small estuary, supplies 0.1 to 0.3, 0.9 to 29.6 and 14.8 to 138.2  $\mu\text{M}$  of DIP,  $\text{NH}_4^+$  and  $\Sigma\text{NO}_3^-$ , respectively. The mean freshwater flow was evaluated at  $0.120$  to  $0.160 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  from a two year monitoring at the river mouth (M. Canton, *pers. comm.*). The river drains a surface area of  $18 \text{ km}^2$ . A maximum yearly flux of nutrients was estimated at  $1.5 \text{ kmol yr}^{-1}$  for DIP,  $149 \text{ kmol yr}^{-1}$  for  $\text{NH}_4^+$ , and  $697 \text{ kmol yr}^{-1}$  for  $\Sigma\text{NO}_3^-$ . River remains a major source of nitrate, due to land use in the catchment area, but the tidal pump on the  $0.114 \text{ km}^2$  studied tidal zone contributes yearly to a DIP and an ammonia source of the same order of magnitude as the river. Therefore, the tidal flat acts as an independent major recycled nutrient source to the ecosystem through pore-water seeping and tidal flat draining. A given surface area of tidal flat supplies as much dissolved N and P as a hundred times larger river catchment area.

Our data set allows us to attempt an upscaling exercise in order to estimate the recycled nutrient flux to water column by tidal pumping mechanism for the whole Arcachon Bay. To extrapolate data from the  $0.114 \text{ km}^2$  studied part of the tidal flat to the whole intertidal zone of the lagoon ( $115 \text{ km}^2$ ) we attempt to estimate minimal values. For that, we

consider a minimal time during which the tidal pumping takes place during emersion phase, and we take into account the range of average concentrations of recycled nutrient. The time during which intertidal zone is exposed to air, and during which water flows downstream in tidal channels is 4h or less per tide cycle, depending on tidal flat location. For the following calculations, we use 1h30min per tide cycle for the whole bay, i.e.  $3 \text{ h d}^{-1}$  (2 tide cycles per day). Thus, the pore-water discharge by the tidal pumping represents about  $398 - 478 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$ . It supplies about  $556 - 1100 \text{ kmol yr}^{-1}$ ,  $18300 - 95800 \text{ kmol yr}^{-1}$ , and  $200 - 2900 \text{ kmol yr}^{-1}$  of DIP,  $\text{NH}_4^+$  and  $\Sigma\text{NO}_3^-$ , respectively. These values are underestimations, because the selected emersion time is a minimal value. We can compare these values with river inputs. For the whole Arcachon lagoon, freshwater inputs are dominated by rainfalls (8%), the Leyre River (73%) and small streams (18%), that represent about  $1044 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$  from a  $4000 \text{ km}^2$  catchment area (Auby and Labourg, 1996; Rimmelin et al., 1998). Freshwater discharges correspond to a contribution of  $460 \text{ kmol yr}^{-1}$ ,  $4\,500 \text{ kmol yr}^{-1}$ , and  $99\,000 \text{ kmol yr}^{-1}$  for DIP,  $\text{NH}_4^+$  and  $\Sigma\text{NO}_3^-$ , respectively (Fig. 8; Rimmelin et al., 1998.). Therefore, according to the above rough estimation, at least 55% of DIP and 80% of  $\text{NH}_4^+$  could originate from tidal drainage at low tide due to the tidal pump process (Fig. 8). This mechanism contributes for 15 – 47% of recycled dissolved inorganic N into Arcachon Bay. The nutrient mass balance of the whole lagoon includes also high sediment-water exchanges during immersion (De Wit, 1999). This part of N and P balance is not examined in this study. Welsh et al. (2000) showed that the sediment of the Arcachon Bay was a net sink for N during immersion, especially because of high seagrass uptake (N and P) during productive period. Nevertheless, the release of recycled nutrients through tidal pumping is a perennial mechanism and almost constant whatsoever the season. Thus, during periods of low nutrient inputs by freshwaters in summer, this process can support a fast primary production of phytoplankton or macroalgae, such as *Enteromorpha* sp. and *Monostroma* sp.

## II. 7. CONCLUSION.

Billerbeck et al. (2006a, b) showed that the underground drainage mechanism through permeable sediments of tidal flat was an important nutrient source to coastal waters during ebb. Actually, they explained that water infiltration supplied solutes and particles to sands during inundation, which enhanced organic matter mineralization into sediment surface layer. The authors demonstrated that the sand flat acted as a buffer system for nutrient according a filtration cycle, due to the long residence time of pore-water. In Arcachon Bay, mineralization

processes are intense, because surface sediment on the intertidal flat consists mostly of muddy and organic matter-rich sediment, thereby yielding pore-water with higher recycled nutrient concentrations than pore-water derived from sands. At low tide, seeping by percolation, diffusion or bioirrigation of these pore-waters feed a large creek web in whole lagoon. The process is extremely important in controlling the nutrient levels of the lagoon, because the flux out of the creek web integrates compounds of organic matter mineralization produced over a wide area of tidal flat. According to rough estimations on one year, nutrient exports to the pelagic system by this tidal pump provide about twice and 5 times more DIP and ammonia inputs, respectively, in comparison with river freshwater fluxes. These findings suggest that tidal flats contribute to enhance the eutrophication phenomena in the lagoon, especially in the studied system, where continental N inputs are controlled by human activities (Rimmelin et al., 1998; De Wit et al., 2005). However, although these estimations seem to be very significant, it is essential to remind that for a nutrient mass balance, differentiation between allochthonous inputs and these recycled inputs is impossible. For that reason, both inputs cannot be added together for the calculation of total available nutrient quantity in the whole lagoon. More detailed studies are necessary to evaluate the residence time of pore-water within the intertidal flat, in order to estimate the delaying time of mineralization product feedback to the ecosystem.

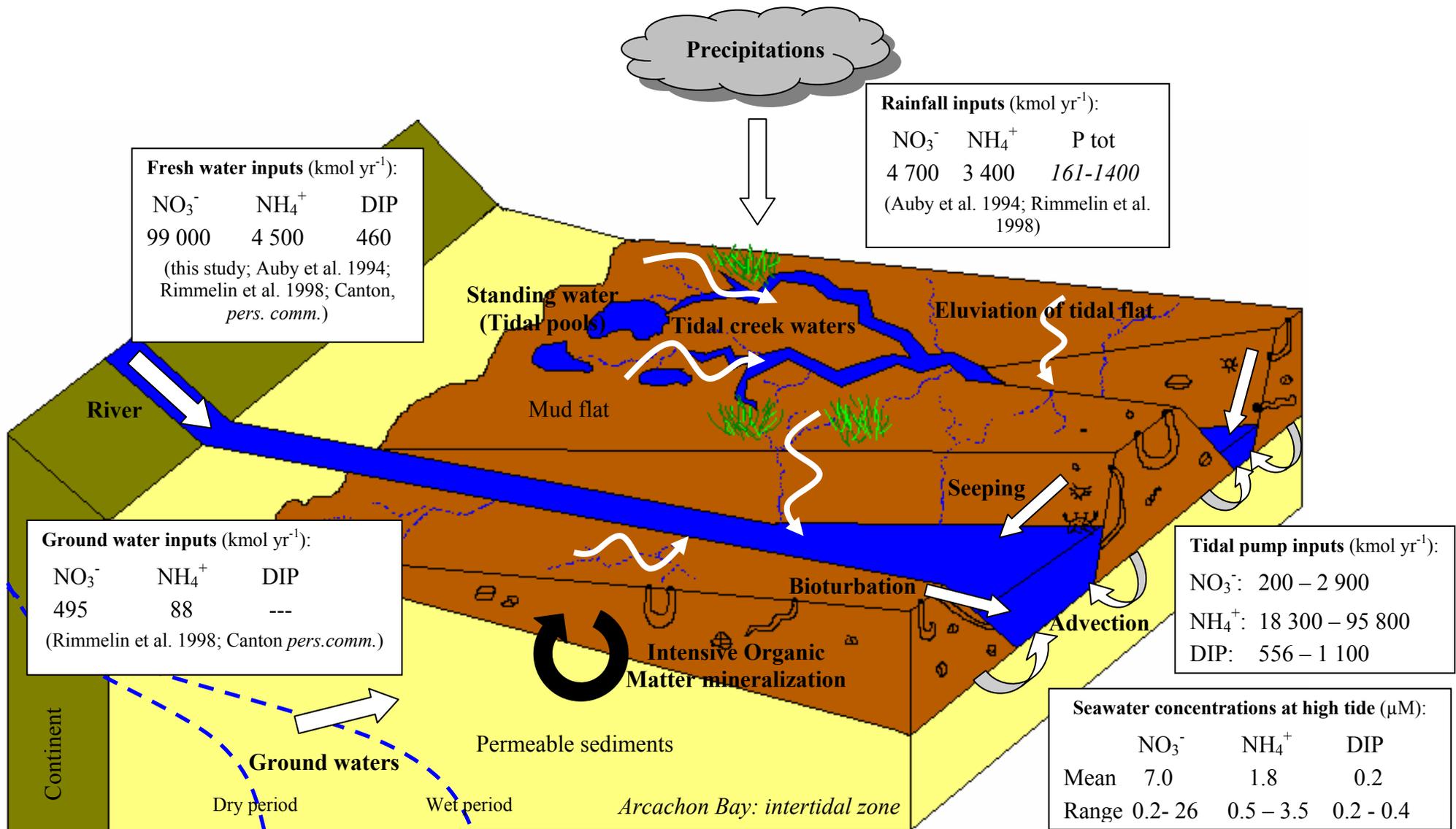


Figure 8: Schematic sediment-water exchange diagram in Arcachon Bay during ebb. Rainfall and groundwater data come from literature and personal communications. These values are given for an arithmetic mean between inputs during dry and wet period, and between those from forest wells and urban wells. Tidal pump inputs are calculated for a mean minimal tidal pumping of 1h30min per tidal cycle. Seawater concentration data come from the biweekly monitoring on surface waters (Fig. 3).

**Acknowledgements:**

The authors gratefully acknowledge Dr H. Etcheber for particulate carbon and sulphur analysis, and S. Bujan for his assistance during sampling. We thank A. Mouret and D. Poirier who help us on the study site or in laboratory. A. Carasco mostly contributed for laboratory analyses. We also acknowledge M. Canton, the DIREN and IFREMER who provided additional data, J. Kerr for help with the English version of this paper and the anonymous reviewers for scientific and critical comments that have improved this paper. We express our gratitude to the municipality of Lanton (Gironde, France). This study was supported by the French National Programme on Coastal Environment (PNEC “Chantier Littoral Atlantique”) and the ANR project PROTIDAL.



**CHAPITRE III.**

**IMPACT DE LA DYNAMIQUE SAISONNIERE DES  
MACROPHYTES (*Zostera noltii*) SUR LA  
BIOGEOCHIMIE DES SEDIMENTS INTERTID AUX  
ET LES TRANSFERTS A L'INTERFACE EAU-  
SEDIMENT.**

**PARTIE III. A. IMPACT D'UN HERBIER DE *ZOSTERA NOLTII* SUR LA  
GEOCHIMIE DES SEDIMENTS INTERTID AUX.**

**PARTIE III. B. IMPACTS OF SEASONAL DYNAMICS OF A *Zostera  
noltii* MEADOW ON PHOSPHORUS AND IRON CYCLES IN A TIDAL  
MUDFLAT (ARCACHON BAY, FRANCE).**



**III. 1. INTRODUCTION.**

Les herbiers de phanérogames marins (*Zostères*, *Posidonies*, *Thalassia* sp., ...), couvrant environ 0.1-0.2% de l'océan global, constituent les écosystèmes parmi les plus productifs du milieu marin, représentant 1.1 % de la production primaire marine totale, avec des fonctions essentielles dans les zones littorales (Duarte and Cebrian, 1996; Duarte and Chiscano, 1999; Hemminga and Duarte, 2000; Duarte, 2002). Ils constituent un habitat, une nurserie et une source de nourriture pour tout un ensemble d'espèces marines (Short, 1987; Phillips and Menez, 1988; Blanchet et al., 2004; Polte and Asmus, 2006).

	Surface ( $10^{12}$ m <sup>2</sup> )	PN (gC m <sup>-2</sup> an <sup>-1</sup> )	PN global (GtC an <sup>-1</sup> )	Références
Herbiers	~ 0.3	1211	0.6	(Duarte et al., 2005a, b)
Océan ouvert	~ 340	73	24	(Wollast, 1998)

Tableau III. 1 : Comparaison de la production nette (PN) des herbiers totaux et de l'océan global.

Ces angiospermes se développent dans les zones euphotiques côtières peu agitées, et sont sensibles aux apports en sels nutritifs (Touchette and Burkholder, 2000; Duarte, 2002). La lumière et, en moindre mesure, la température ont été longtemps considérées comme les paramètres primaires de contrôle du développement des macrophytes marins, mais d'autres facteurs limitant apparaissent. En effet, l'azote et le phosphore sont dorénavant considérés comme les nutriments les plus limitants en raison de leur fonction comme composant structural et métabolique majoritaires des tissus (Duarte, 1990; Touchette and Burkholder, 2000; Walker et al., 2004). Les macrophytes sont capables d'absorber ces nutriments depuis la colonne d'eau au niveau foliaire et depuis le sédiment au niveau racinaire (Auby, 1991). Le pompage par les racines domine généralement celui par les feuilles, notamment dans des environnements où les concentrations en nutriments sont plus élevées dans l'eau interstitielle que dans l'eau sus-jacente (McRoy et al., 1972; Holmer et al., 2006). Cependant, l'assimilation par les racines peut être limitée par la diffusion et leur manque de capacité pour stocker les nutriments requis (Stapel et al., 1996; Lee and Dunton, 1999). Occasionnellement, dans des eaux enrichies en nutriments associés à des sédiments carbonatés ou sableux plus pauvres en N et P, l'absorption par les feuilles peut excéder celle par les racines (McRoy and Barsdate, 1970; Perez-Llorens and Niell, 1995; Gras et al., 2003; Holmer et al., 2006).

Récemment, un déclin des herbiers de macrophytes a été constaté à l'échelle mondiale dû principalement aux perturbations anthropiques comme les dommages physiques directs et

surtout une détérioration de la qualité de l'eau (Goodman et al., 1995; Hemminga, 1998; Hemminga and Duarte, 2000; Azzoni et al., 2001). Ce déclin est souvent associé à l'augmentation du phénomène d'eutrophisation et de dégradation de l'environnement lumineux des macrophytes par le développement de blooms de micro et macroalgues dans la colonne d'eau (Duarte, 1995; Hemminga, 1998). L'augmentation de l'eutrophisation résulte, en général, en changement des communautés de producteurs primaires, dominés par les macrophytes à croissance lente, vers un système dominé par ce phytoplancton éphémère et à croissance rapide (Welsh et al., 2000). En addition à la compétition pour la lumière, l'augmentation de la production primaire induit également des flux croissants de matière organique vers le sédiment. Ces flux s'ajoutent aux exports de carbone organique vers le sédiment via le système racines-rhizome lors de la croissance des macrophytes (Kaldy, 2006; Kaldy et al., 2006). Ceci stimule les processus de dégradation de la matière organique par les bactéries notamment la sulfatoréduction, induisant des changements des propriétés redox du sédiment et une hypoxie/anoxie rapide de la rhizosphère (Isaksen and Finster, 1996; Azzoni et al., 2001; Sundby et al., 2003; Holmer et al., 2006). Ce phénomène, qui est le processus dominant d'oxydation du carbone en milieu marin (Canfield and Thamdrup, 1996; Nealson, 1997; Canfield et al., 2005), produit des sulfures libres qui sont préjudiciables en forte concentration au développement des plantes aquatiques (Goodman et al., 1995; Lee and Dunton, 2000; Hebert and Morse, 2003). Ces interactions entre l'eutrophisation, la production primaire dans la colonne d'eau ou à l'interface eau-sédiment, et le métabolisme bactérien dans le sédiment sont responsables des disparitions des communautés de macrophytes observés dans de nombreuses zones côtières du monde (Azzoni et al., 2001; Plus et al., 2001).

Pour supporter leur respiration, les phanérogames marines transportent de l'oxygène vers les rhizomes et racines. Cette stratégie induit la diffusion d'une partie de cet oxygène dans la rhizosphère, où il va alimenter à proximité des racines une réoxydation biotique et abiotique des composés réduits comme l'ammonium, les métaux dissous et les sulfures (Hemminga, 1998; Eldridge and Morse, 2000; Jensen et al., 2005) et de détoxifier ainsi la zone racinaire. Les taux de réoxydation, comme la nitrification, peuvent être alors vingt fois supérieurs dans la zone racinaire à ceux observés dans un sédiment non végétalisé (Sand-Jensen et al., 1982). Ces changements d'état redox, liés à la dynamique annuelle des macrophytes, vont profondément influencer les cycles du fer, du manganèse, du soufre et indirectement du phosphore (Jensen et al., 1995; Viaroli et al., 1996; Sundby et al., 1998; Hebert and Morse, 2003; Sundby et al., 2003).

L'activité saisonnière des macrophytes modifie directement la distribution des espèces rédox et des espèces associées dans le sédiment à travers différents processus liés à l'assimilation de certains composés des eaux interstitielles par la plante, ou liés aux apports par la plante elle-même dans le sédiment (exsudats organiques, oxygène). Il se crée un jeu complexe d'interactions entre le métabolisme de la plante, les processus d'oxydoréduction et l'activité des microorganismes du sédiment.

### **III. 2. L'HERBIER DE *ZOSTERA NOLTII* DU BASSIN D'ARCACHON.**

*Zostera noltii* ou zostère naine est une angiosperme marine de petite taille (quelques mm pour moins de 30 cm de long pour les feuilles) observable dans les zones intertidales de la Norvège à la Mauritanie (Auby, 1991). Son appareil végétatif est constitué d'un fin rhizome rampant et noueux à croissance horizontale qui se développe de façon pérenne sous l'interface eau-sédiment. Les racines (5 cm max) et les feuilles aplaties prolifèrent en période de croissance (de mars à septembre) depuis les nœuds (Auby and Labourg, 1996; Brun et al., 2006). A la différence de certains autres macrophytes, les zostères sont capables de constituer un herbier dense au réseau de racines et rhizomes très développé et d'assimiler les réserves de nutriments à partir de l'eau sus-jacente et de l'eau interstitielle (McRoy et al., 1972; Perez-Llorens and Niell, 1993, 1995; Welsh et al., 2000; Wasserman and Wasserman, 2002; Lillebo et al., 2006; Papadimitriou et al., 2006).

Dans le Bassin d'Arcachon, les herbiers de *Zostera noltii* sont particulièrement bien développés (Figure III. 1), et colonisent la majeure partie de la zone intertidale entre -1.9 m et + 0.8 m (Auby and Labourg, 1996). Des photos aériennes et images satellites estiment un herbier total d'environ 70.1 km<sup>2</sup>, soit approximativement 45 % de la surface total de la lagune (Auby, 1991). Les herbiers sembleraient morphologiquement mieux développés dans les substrats silto-argileux et dans les zones intertidales basses que dans les zones hautes ou les substrats sableux (van Lent et al., 1991; Auby and Labourg, 1996). Dans les sédiments sableux, la pauvreté en nutriments et l'hydrodynamisme plus fort induisent un développement plus étendu du système racinaire et donc une biomasse plus élevée pour accroître l'approvisionnement en nutriments et leur résistance aux agents dynamiques (Thayer and Tubbs, 1984; Auby and Labourg, 1996). La période de croissance démarre en fin d'hiver pour le réseau racinaire, atteignant un maximum de densité de biomasse au printemps, les feuilles se développent plus tardivement à partir du printemps avec un maximum de biomasse à la fin de l'été. Les travaux d'Auby (1991) et Auby et al. (1996) estiment une production annuelle

d'environ 510 g poids sec (PS) m<sup>-2</sup>, soit une production annuelle totale de *Zostera noltii* de 35.6 10<sup>9</sup> kg PS an<sup>-1</sup> pour l'ensemble du bassin, ce qui constitue le plus grand herbier de zostères d'Europe. Sur certains talus de chenaux, des populations de grandes zostères (*Zostera marina*, 0.4 km<sup>2</sup>) assurent la continuité en milieu infralittoral de + 0.1 m à - 4 m.

Les fonctions écologiques de ces herbiers sont nombreuses : zones de reproduction pour certaines espèces (seiches, aplysie, athérines, ...), zone de nurricerie pour d'autres (bars, daurades, soles, crevettes roses, ...) (Blanchet et al., 2004). Ce milieu est aussi l'habitat permanent de nombreuses espèces totalement inféodées, tels les hippocampes, les syngnathes, les crénilabres, ... De novembre à mars, l'herbier nourrit également la plus vaste colonie hivernante d'Europe de Bernache Cravant (~50000). Sur certaines parties de l'estran, l'herbier est en régression, remplacé par des spartines (*Spartina anglica*), un écosystème transitoire pouvant évoluer vers la constitution de prés salés (Cottet et al., 2007).

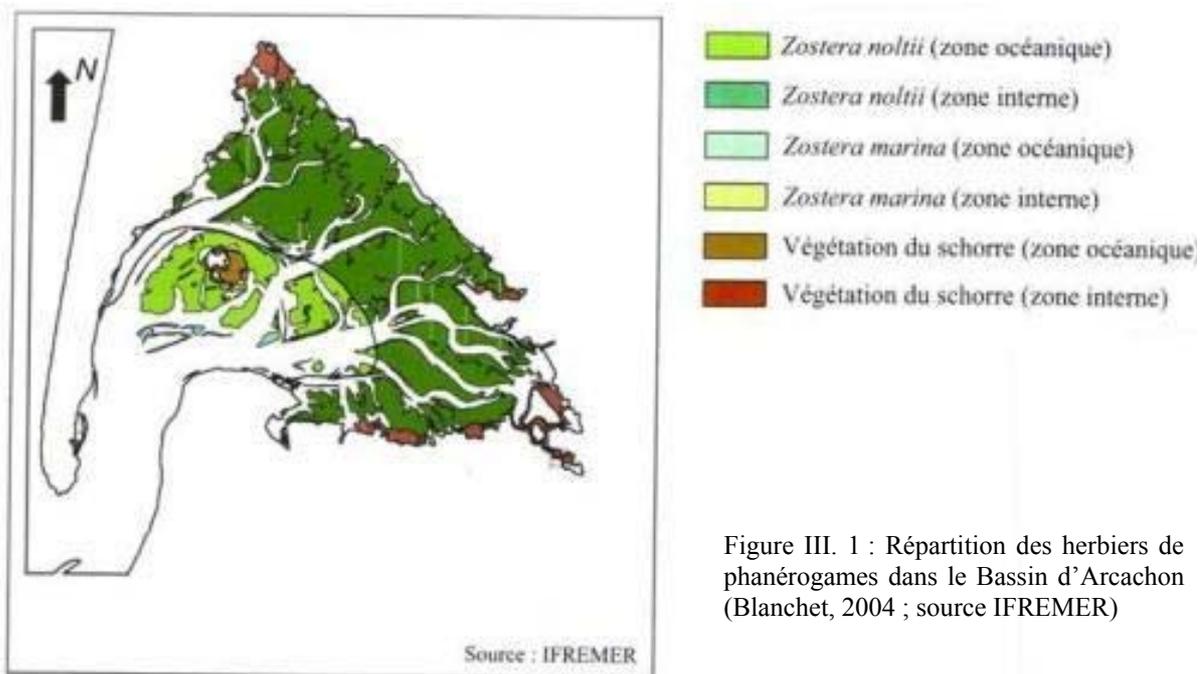


Figure III. 1 : Répartition des herbiers de phanérogames dans le Bassin d'Arcachon (Blanchet, 2004 ; source IFREMER)

L'activité saisonnière d'un tel herbier joue un rôle important dans le cycle des éléments et le bilan de l'azote, du phosphore, du fer et du soufre dans le Bassin d'Arcachon. Les impacts sur les cycles de l'azote et du soufre ont été largement étudiés dans les années 90 (programmes européens CLEAN et ROBUST). En revanche, l'influence sur la distribution des espèces dissoutes, la chimie rédox de la silice, du fer, et des éléments associés comme celle du phosphore était encore peu documentée. Ces principales questions scientifiques n'ont pu trouver leurs réponses que dans le cadre de campagnes de mesures in situ impliquant

d'autres équipes scientifiques afin de coupler différentes techniques. Ainsi, des données obtenues sur des carottes sédimentaires prélevées en différentes stations, et à des échelles de temps variées (marée, saison) ont pu être confrontées à des mesures par chambres benthiques, de colonne d'eau, de révélateurs 2D ou de microélectrodes polarographiques, afin de caractériser les mécanismes chimiques intertidaux induit par la dynamique de ces herbiers.

## **PARTIE III. A. IMPACT D'UN HERBIER DE *ZOSTERA NOLTII* SUR LA GEOCHIMIE DES SEDIMENTS INTERTIDAUX.**

### **III. A. 1. Matériels et méthodes.**

Au cours de ce travail de thèse, différentes approches ont été menées in situ pour appréhender l'impact de la dynamique saisonnière des macrophytes sur la géochimie de la zone intertidale. Ces approches, complémentaires les unes des autres, se sont organisées en fonction des programmes d'investigations du « Chantier littoral-Atlantique » PNEC, de la disponibilité des autres équipes et de leurs compétences techniques, et d'échantillonnages parallèles, plus « légers », réalisés par notre équipe au cours de l'année 2006. Les données présentées dans cette partie sont donc issues des différentes campagnes de mesures réalisées entre mars 2005 et décembre 2006 dans la zone intertidale de Cassy, situé dans la partie interne Est du Bassin d'Arcachon.

- **Les stations intertidales.**

Le programme PNEC (Programme National d'Environnement Côtier « Chantier littoral-Atlantique ») s'appuie sur les 3 missions réalisées sur une station intertidale de haut de plage (sédiments perméables, St. 1), deux stations intertidales (sédiments silto-vaseux, St. 2 et St. 3) et une station subtidale (St. 4) en mars 2005 (Cassy I, fin de période hivernale), en mai 2006 (Cassy II, période productive) et en septembre 2007 (Cassy III, détails en Chapitre I). Seules les données acquises lors des deux premières missions sur les deux stations intertidales de platier vaseux seront présentées dans ce chapitre, les échantillons de septembre 2007 n'étant pas encore dosés. Ces deux stations se distinguent par un site colonisé par un herbier de zostères naines (St. 3), et un autre non végétalisé (St. 2). Ces 2 sites se situent en haut d'un platier intertidal vaseux, à proximité d'un chenal (Figure III. 2).

En parallèle, au cours de l'année 2006, cinq sorties sur le site d'étude ont été réalisées en mars, mai, juillet, septembre et décembre au niveau d'un estran vaseux plus proche de la côte que les stations étudiées dans le cadre du PNEC. Les paramètres géochimiques de la fraction dissoute et particulaire, et la macrofaune (> 1mm) ont pu être suivis plus régulièrement (Figure III. 2). Cet estran est colonisé en partie par un herbier de *Zostera noltii* (St. Z) parfaitement développé en période estivale, l'autre partie étant une vase totalement dépourvue de macrophytes (St. N).

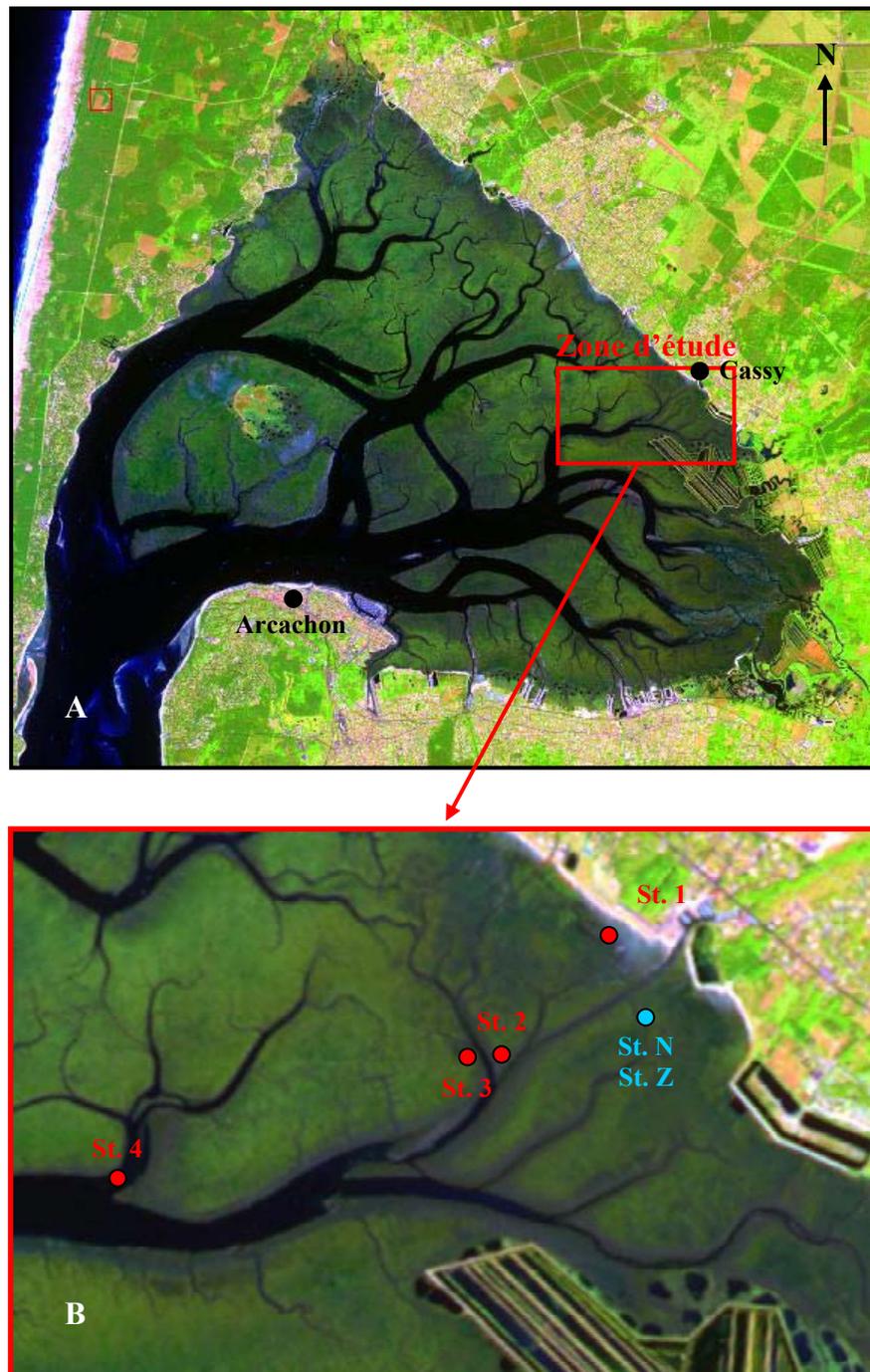


Figure III. 2 : A. Délimitation de la zone étudiée. B. Localisation des stations intertidales St. 1 à St. 4 étudiées lors des campagnes de terrain du programme PNEC (●), et de l'estran suivi durant l'année 2006 (●) (Image SPOT, Août 2003).

- **Echantillonnage et méthodes d'analyses des campagnes PNEC.**

- a. Flux biogéochimiques benthiques :*

Les stations (St. 2 et St. 3) de cette partie de l'estran ne sont recouvertes par l'eau qu'à marée haute pendant environ 7h/jour, et sont constituées de sédiments cohésifs saturés en eau, même à marée basse. Des mesures de flux biogéochimiques de dioxygène, de carbone inorganique dissous (DIC), d'ammonium et de phosphore inorganique dissous (DIP) à

l'interface eau-sédiment ont été réalisés par l'équipe du LEMAR, au moyen de chambres benthiques mises en place aux deux stations à marée montante et enlevées avant l'émersion. Ces chambres de 0.196 m<sup>2</sup> ont été placées avec précaution par des plongeurs en triplicata, espacées les une des autres de 2 m, et enfermant un volume d'eau d'interface connu d'environ 36 à 50 L selon l'insertion de la chambre dans le substrat (Thouzeau et al., 2007). Des chambres transparentes ont été employées pour estimer la production nette à la lumière du jour (6 incubations en mars et mai) et des chambres opaques (9 incubations en mars et mai) pour évaluer la respiration. Les incubations ont duré entre 1h20 et 5h, le volume d'eau a été en permanence homogénéisé par des pompes. Entre chaque incubation, les chambres ont été ouvertes pour restaurer les conditions du milieu. Les concentrations en O<sub>2</sub>, la salinité et la température ont été enregistrées en continu dans les chambres avec une sonde YSI. Au début et à la fin de chaque incubation, des échantillons d'eau ont été collectés avec des seringues de 500 mL pour l'analyse des nutriments, comme développé dans l'étang de Thau (Thouzeau et al., 2007). ΣNO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et DIP ont été dosés avec un autoanalyseur Technicon II (Tréguer and Le Corre, 1975), l'ammonium par colorimétrie (Koroleff, 1976) au LEMAR. Les concentrations en DIC de l'eau d'interface ont été calculées à partir des données de pH, d'alcalinité totale, de salinité et de température (Lewis and Wallace, 1998). La production primaire nette et la respiration ont été calculées au LEMAR par la différence entre les concentrations finales et initiales dans les chambres selon les équations suivantes :

$$P_{\text{nette}} (\text{O}_2) = \Delta(\text{O}_2) \times v / s \times \Delta t$$

$$P_{\text{nette}} (\text{CO}_2) = \Delta(\text{DIC}) \times v / s \times \Delta t$$

où  $P_{\text{nette}}$  = production primaire nette (mmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>),  $\Delta(\text{O}_2)$  = variation de la concentration en O<sub>2</sub> pendant l'incubation (mmol L<sup>-1</sup>),  $v$  = volume de la chambre benthique (L),  $s$  = surface de la chambre (m<sup>2</sup>),  $\Delta t$  = temps d'incubation (h), et  $\Delta(\text{DIC})$  = variation de concentration en DIC (mol L<sup>-1</sup> L<sup>-1</sup>).

L'analyse des flux benthiques pendant une période de dormance végétale et une période productive comparée à un site dépourvu de macrophytes fournira ainsi une base complémentaire aux études précédentes et à nos données pour décrire les variations spatiales et temporelles de la dynamique des échanges sédiment-eau et l'influence des filtres biologiques sur ces transferts dans le Bassin d'Arcachon.

*b. Paramètres géochimiques sédimentaires :*

Les principaux paramètres géochimiques de ces sédiments ont été acquis au sein de l'équipe ECOBIOC sur des carottes sédimentaires (1 par station, tubes PVC, 10 cm de diamètre, 18 cm de long) prélevées à la fin des incubations par les plongeurs, et manuellement à marée basse. Les carottes ont été découpées sur site et conditionnées pour les différentes méthodes d'analyses sur l'eau interstitielle et la fraction solide selon les procédures résumées en Figure III. 3. Sur la fraction dissoute, le nitrate et le nitrite ( $\Sigma\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ), l'ammonium et  $\Sigma\text{CO}_2$  ont été analysés par injection dans un flux (FIA) selon des méthodes standards (Anderson, 1979; Hall and Aller, 1992). Le DIP, le fer dissous (Fe(II)), les sulfures libres et la silice dissoute ont été mesurés par des procédures colorimétriques modifiées (Murphy and Riley, 1962; Cline, 1969; Stookey, 1970; Strickland and Parsons, 1972). Les sulfates ont été dosés par une méthode de néphélométrie adaptée de (Rodier, 1976). Le manganèse dissous a été analysé par spectrométrie d'adsorption atomique à flamme (Chaillou, 2003) (Tableau III. 2).

Elément dosé	Méthodes d'analyse	Références	Limites de détection	Pourcentages d'erreur
Fe <sup>2+</sup>	colorimétrie	Stookey (1970)	0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$	< 5%
Mn <sup>2+</sup>	AAF	(Haswell, 1991; Chaillou, 2003)	0.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	15%
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	colorimétrie	Murphy et Riley (1962)	0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$	< 5%
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	colorimétrie	Strickland et Parsons (1972)	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	< 15%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	néphélométrie	Rodier (1976)	0.1 $\text{mmol L}^{-1}$	8%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	colorimétrie / FIA	Strickland et Parsons (1972); Wood et al. (1967); Anderson (1979)	0.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	< 10%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	FIA	Hall et Aller (1992)	4 $\mu\text{mol L}^{-1}$	8%
$\Sigma\text{CO}_2$	FIA	Hall et Aller (1992)	0.05 $\text{mmol L}^{-1}$	10%
H <sub>2</sub> S, HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	colorimétrie	Adaptée de Cline (1969)	1 $\mu\text{mol L}^{-1}$	< 10%

Tableau III. 2 : Limites de détection et pourcentages d'erreurs des différentes méthodes d'analyses employées pour le dosage de la fraction dissoute. La valeur indiquée est l'erreur maximale calculée sur la mesure de l'élément.

Pour la fraction solide, des techniques d'extractions sélectives ont été appliquées. Une extraction ascorbate a été employée pour extraire du sédiment la fraction la plus réactive (celle qui a thermodynamiquement le pouvoir oxydant le plus fort) des oxydes et oxyhydroxydes de fer (Fe<sub>asc</sub>) et de manganèse (Mn<sub>asc</sub>), ainsi que le phosphore associé (P<sub>asc</sub>) (Kostka and Luther, 1994; Anschutz et al., 1998; Deborde et al., 2007). Séparément, une autre

extraction a été menée avec du HCl 1M pour dissoudre les oxydes amorphes et cristallins de Fer ( $Fe_{HCl}$ ) et de manganèse ( $Mn_{HCl}$ ) ou associés aux carbonates, aux monosulfures et aux silicates d'aluminium, ainsi que le phosphore associé ( $P_{HCl}$ ) (Kostka and Luther, 1994). La précision est d'environ  $\pm 5\%$  pour Mn et P, et de  $\pm 7\%$  pour Fe. Le carbone organique particulaire ( $C_{org}$ ), le carbone total ( $C_{tot}$ ), et soufre total ( $S_{tot}$ ) ont été mesurés par spectroscopie infrarouge avec un LECO C-S 125 (Etcheber, 1986; Chaillou, 2003). Le  $C_{org}$  a été mesuré après dissolution des carbonates avec du HCl 2M. La précision de ces mesures est de  $\pm 1\text{ g kg}^{-1}$ .

- **Stratégie d'échantillonnage et méthodes du suivi ECOBIOC.**

Des carottes sédimentaires ont été collectées manuellement en triplicata en St. Z et St. N avec des tubes en PVC (10 cm de diamètre et 20 cm de long) à marée basse aux alentours de midi. Comme précédemment, les carottes ont été découpées sur site et conditionnées pour les différentes méthodes d'analyses sur l'eau interstitielle et la fraction solide selon les procédures résumées en Figure III. 3. Au cours de ces prélèvements, trois autres carottes sédimentaires ont été collectées aux mêmes sites végétalisé et non-végétalisé, destinées aux analyses de méthane dissous des eaux interstitielles (détails en Chap. IV).

En supplément, pour estimer la biomasse de macrophytes et identifier la macrofaune associée à chaque site, des échantillons ont été prélevés avec des tubes en PVC (5 répliques, 9.1 cm de diamètre, 15 cm de long) positionnés aléatoirement en St. Z. et en St. N. Les prélèvements ont été immédiatement rincés pour enlever le sédiment, tamisés (à 1 mm) et triés sur site. Les zostères ont été séparées de la macrofaune. Au laboratoire, les zostères nettoyées à l'eau milliQ pour éliminer le sel et les particules, puis séchées à 70°C pendant 48h pour estimer la biomasse sèche totale (système racinaire et foliaire). La macrofaune, après fixation in situ au formaldéhyde à 4 % et coloration au Rose Bengale, a été identifiée au LOB d'Arcachon par G. Bachelet et N. Lavesque. Les résultats détaillés sont présentés en annexes (Annexe A).

Egalement, en février et août 2007, une carotte de 20 cm a été prélevée dans l'herbier de zostères. Ces 2 carottes ont été photographiées et radiographiées aux RX (collaboration avec J. Saint-Paul, G. Chabaud, E. Gonthier et M. Crémer) pour visualiser l'impact physique de la bioturbation végétale en période de dormance et en période productive sur l'organisation interne des sédiments.

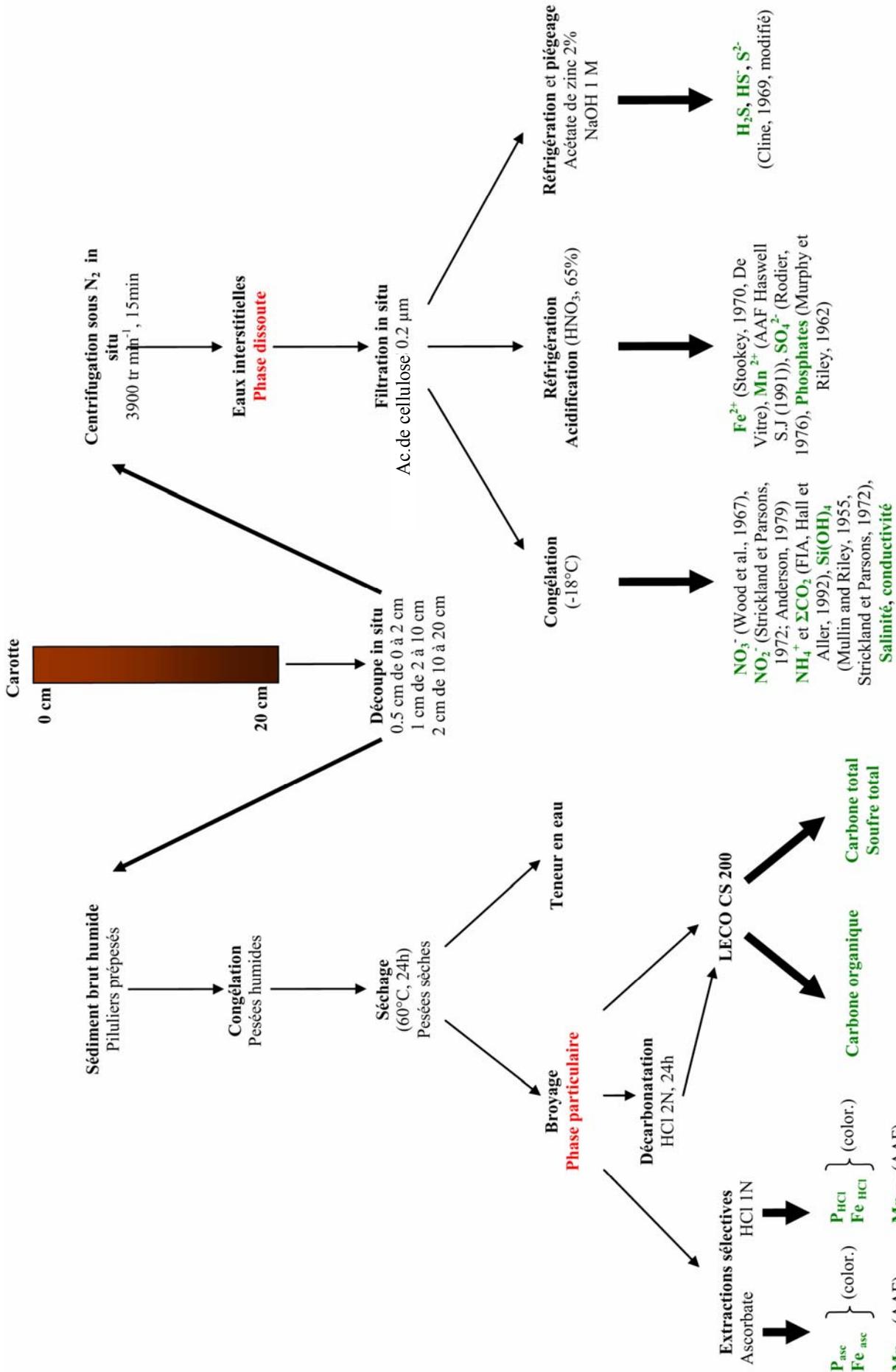


Figure III. 3 : Procédures d'échantillonnage et méthodes d'analyses des carottes sédimentaires.

*N<sub>2</sub>* est employé pour éviter les phénomènes de réoxydation des composés réduits pendant la centrifugation et la suite du conditionnement. L'acidification d'une partie de la fraction dissoute empêche la précipitation des métaux dissous.

**III. A. 2. Caractéristiques physiques, biologiques et géochimiques des sédiments intertidaux.**

- **Paramètres physico-chimiques, teneurs en carbone et soufre particulaire.**

Les sédiments de haut de plage (St. 1) sont perméables, caractérisés par une fraction sableuse importante (~250  $\mu\text{m}$ ), et une fraction argileuse très faible (< 5%) (Carruesco, 1989). Ces sédiments perméables sont rapidement insaturés en eau après leur émergence à marée basse puisqu'ils présentent une teneur en eau de 14 - 18% juste après le retrait de l'eau (porosité : ~0.4). Ils deviennent alors oxiques sur plusieurs cm suite à une aération du sédiment et une forte production microphytobenthique lors de l'émergence, avant de retrouver des conditions anoxiques dès 2 mm de profondeur à marée haute (L. Denis, com. pers.). La colonisation de ce substrat par les herbiers de zostères naines est inexistante dans cette zone, seuls les herbiers de spartines se développent sous forme de touffes très concentrées, provoquant un engorgement conséquent du sédiment colonisé. Les concentrations en  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{tot}}$  et  $S_{\text{tot}}$  sont constantes sur les 20 premiers cm. Du fait de leur faible contenu organique (Blanchet, 2004) et de leur nature minéralogique, elles n'excèdent pas, 0.15, 0.2 et 0.05 % du poids sec (PS), respectivement (Tableau III. 3).

Stations PNEC		Teneur en eau (%)	$C_{\text{org}}$ (% PS)	$C_{\text{tot}}$ (% PS)	$S_{\text{tot}}$ (% PS)
<b>St. 1</b>	Mar. 2006	--	--	--	--
	Mai. 2007	14 - 18	0.05 - 0.15	0.07 - 0.2	0.02 - 0.05
<b>St. 2</b>	Mar. 2006	50 - 73	1.8 - 3.5	1.8 - 5.2	1.0 - 3.0
	Mai. 2007	61 - 72	2.6 - 3.6	1.8 - 4.9	1.2 - 3.0
<b>St. 3</b>	Mar. 2006	50 - 75	1.7 - 4.8	1.6 - 5.9	1.2 - 2.6
	Mai. 2007	52 - 78	1.8 - 3.6	1.6 - 4.9	1.1 - 2.4
<b>St. 4</b>	Mar. 2006	--	--	--	--
	Mai. 2007	50 - 66	1.8 - 2.9	1.6 - 3.8	0.9 - 2.1

Tableau III. 3 : Teneurs en eau (%), en  $C_{\text{org}}$ ,  $C_{\text{tot}}$  et  $S_{\text{tot}}$  (% de Poids Sec) des 20 premiers cm de sédiments collectés aux stations investiguées dans le cadre du programme PNEC. Les valeurs indiquées sont les minimum et maximum.

Quelque dizaines de mètres vers l'aval, ces sédiments sont recouverts progressivement par une couche de sédiments cohésifs silto-vaseux (15-50  $\mu\text{m}$ , porosité ~0.8) qui constituent les platiers intertidaux vaseux. En stations 2, 3, Z et N, l'épaisseur de cette couche dépasse 2 m (cf. Fig. I. 7). Les sédiments des platiers vaseux sont saturés en eau même à marée basse (50 - 75%) (Tableaux III. 3 et 4) et sont rapidement anoxiques. La zone oxique se limite aux 2-3 premiers mm et ne varie pas avec la marée (B. Deflandre, com. pers.). Dans les sédiments perméables de haut de plage, les phénomènes advectifs dominent et le facteur tidal influence directement les profils géochimiques

(Falter and Sansone, 2000; Rusch and Huettel, 2000; Rusch et al., 2000; Jahnke et al., 2003; Kuwae et al., 2003).

Paramètres	Mar. 2006		Mai 2006		Juil. 2006		Sep. 2006		Déc. 2006	
<b>St. Z</b>										
Teneur en eau (wt %)	62 ± 5									
	Zone racinaire (0-4 cm)	Sédiment sous-jacent (4-20 cm)	Zone racinaire (0-6 cm)	Sédiment sous-jacent (6-20 cm)	Zone racinaire (0-6 cm)	Sédiment sous-jacent (6-20 cm)	Zone racinaire (0-6 cm)	Sédiment sous-jacent (6-20 cm)	Zone racinaire (0-2 cm)	Sédiment sous-jacent (2-20 cm)
C <sub>org</sub> (% p.s.)	3.83 (±0.30)	3.44 (±0.23)	3.51 (±0.28)	3.42 (±0.33)	3.28 (±0.74)	3.43 (±0.24)	3.09 (±0.30)	3.30 (±0.23)	3.22 (±0.37)	3.42 (±0.27)
C <sub>tot</sub> (% p.s.)	4.28 (±0.22)	3.64 (±0.23)	3.91 (±0.33)	3.72 (±0.26)	3.64 (±0.46)	3.64 (±0.30)	3.35 (±0.29)	3.45 (±0.29)	3.33 (±0.21)	3.72 (±0.34)
S <sub>tot</sub> (% p.s.)	1.81 (±0.29)	2.58 (±0.39)	1.80 (±0.32)	2.49 (±0.42)	2.33 (±0.61)	2.67 (±0.34)	2.19 (±0.45)	3.06 (±0.42)	2.62 (±0.73)	3.43 (±0.85)
<b>St. N</b>										
Teneur en eau (wt %)	62 ± 5									
	Carotte entière		Carotte entière		Carotte entière		Carotte entière		Carotte entière	
C <sub>org</sub> (% p.s.)	3.09 (± 0.61)		3.45 (± 0.32)		3.15 (± 0.37)		3.18 (± 0.35)		3.23 (± 0.34)	
C <sub>tot</sub> (% p.s.)	3.21 (± 0.16)		3.63 (± 0.36)		3.35 (± 0.38)		3.27 (± 0.14)		3.33 (± 0.13)	
S <sub>tot</sub> (% p.s.)	2.37 (± 0.60)		2.34 (± 0.38)		2.71 (± 0.39)		2.96 (± 0.47)		2.50 (± 0.48)	

Tableau III. 4 : Teneurs en eau (%), en C<sub>org</sub>, C<sub>tot</sub> et S<sub>tot</sub> (% de poids sec) des sédiments collectés dans le cadre du suivi ECOBIOC aux stations Z (herbier) et N (non-végétalisée). Les valeurs indiquées sont les moyennes arithmétiques calculées sur les triplicatas. La déviation standard est indiquée entre parenthèses (n= 24 à 45).

Dans les platiers intertidaux vaseux, l'imperméabilité relative du sédiment induit une influence tidale plus faible sur les profils, la diffusion moléculaire et la bioturbation demeurent les principaux processus de transport des éléments biogènes. Ces sédiments vaseux sont riches en carbone organique (> 1.7%) et soufre particulaire (> 1.0%) dans les stations du PNEC. L'enrichissement est encore plus marqué dans la station plus interne d'herbiers de zostères naines (St. Z) et non-végétalisée (St. N) suivie au cours de l'année 2006, où les teneurs en C<sub>org</sub> et de S<sub>tot</sub> dépassent toute l'année 3% et 1.8%, respectivement. L'essentiel du carbone particulaire est sous forme organique et sa concentration est quasi-constante sur les 20 cm de sédiments. Paradoxalement, la colonisation du substrat par les macrophytes ne semble pas influencer la teneur en C<sub>org</sub>, car aucune différence significative n'est observée entre les stations non-végétalisée (St 2 et N) et celles végétalisées (St. 3 et Z). De même, en période productive (mars-octobre), les teneurs moyennes en C<sub>org</sub> n'augmentent pas dans la rhizosphère et restent proches de celles mesurées en hiver (Fig. III. 5) ou dans le sédiment non-végétalisé (Tableau III. 4). Ces observations sont similaires à celles rapportées par Holmer et al. (2006) dans le fjord Lillebælt (Danemark). Les auteurs démontrent que la faible profondeur dans les environnements tidaux peut provoquer des événements de resuspension intenses qui repositionnent les particules, minimisant les différences de teneur en C<sub>org</sub> entre les sites non-végétalisés et ceux colonisés par un herbier de *Z. marina*. Les stations échantillonnées ont en effet une profondeur inférieure à 2 m à marée haute et sont sujettes à un fort hydrodynamisme à chaque marée. De fortes resuspensions au niveau de l'interface ont ainsi

été observées à marée haute par les plongeurs pendant les manipulations. Egalement, les sédiments intertidaux sont connus pour être très hétérogènes spatialement d'un point de vue biogéochimique en raison de leur fort degré de bioturbation et du nombre de facteurs dynamiques (Hemminga et al., 1994; Rocha et al., 1995; Leuschner et al., 1998; Alongi et al., 1999; Koretsky et al., 2005; Lillebo et al., 2006). Ainsi, dans le cas où les mesures se limitent à un réplica et où les concentrations de  $C_{org}$  entre les sédiments végétalisés et ceux non-végétalisés ne montrent pas de tendances nettes, les différences peuvent être expliquées autant par l'hétérogénéité spatiale que par « l'effet zostère ». En revanche, les mesures de soufre total montrent le développement d'un gradient positif très net avec la profondeur dans les sédiments végétalisés (Tableau III. 4). Ce gradient est encore plus marqué en période productive tandis que dans les stations non-végétalisées, la teneur en soufre total est plus faible et constante sur les 20 cm toute l'année (cf. partie III. B). Les sédiments de platiers vaseux sont alors très noirs et dégagent une forte odeur de sulfures.

- **Bioturbation : *Zostera noltii* et macrofaune.**

*a. L'herbier de Zostera noltii :*

Les zostères sont des plantes pérennes et leurs biomasses suivent classiquement les variations annuelles de lumière et de température, avec un développement net en période productive, et un déclin net en période de dormance végétale (Perez-Llorens and Niell, 1993; Auby and Labourg, 1996; Azzoni et al., 2001). L'herbier étudié en St. Z montre un courbe de croissance classique de mars à octobre (dans ce suivi :  $1.7 - 2.3 \text{ g PS m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ ), atteignant une biomasse maximale à la fin de l'été (Fig. III. 4).

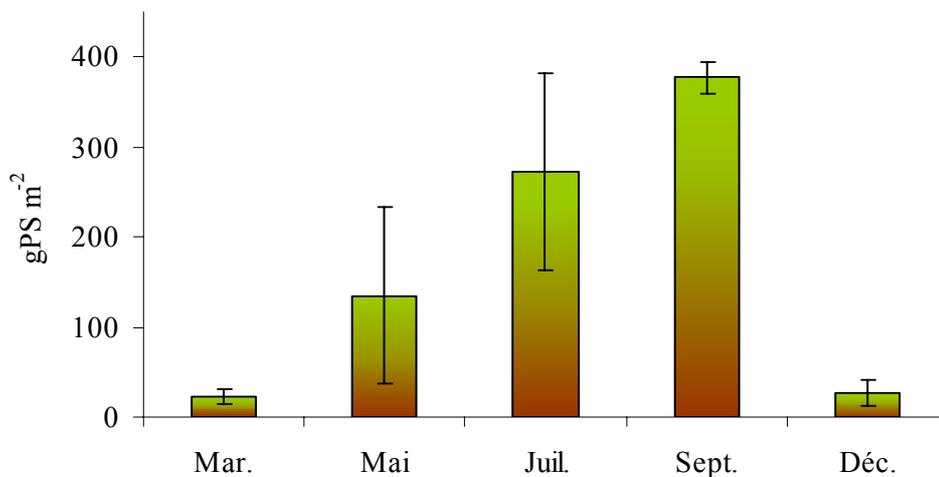
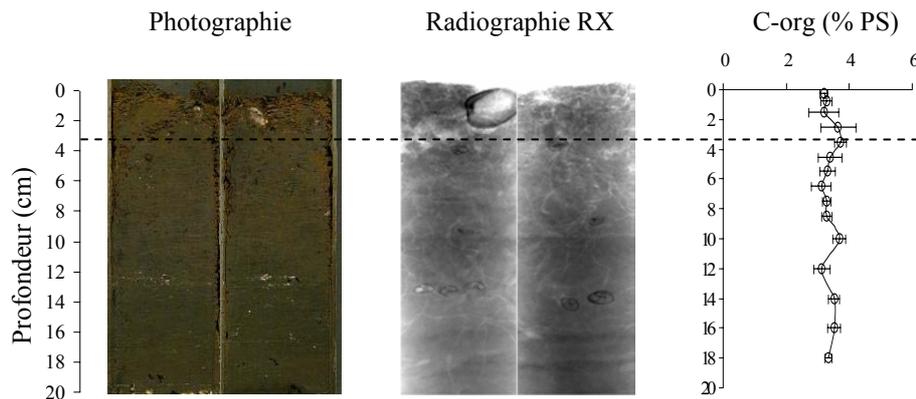


Figure III. 4 : Biomasse sèche totale de l'herbier de *Zostera noltii* étudié en St. Z. Les barres d'erreur représentent la déviation standard (n= 5)

La biomasse totale moyenne sèche en St. Z augmente rapidement de  $23 \text{ g PS m}^{-2}$  en mars à  $135 \text{ g}$

PS m<sup>-2</sup> en mai, avec un développement important des feuilles et moins marqué du système rhizome-racines. En effet, le système racinaire des zostères connaît un renouvellement plus ou moins constant au cours de la période productive, de nouveaux internoeuds sont formés et les parties anciennes des rhizomes dégénèrent (Auby, 1991). Le développement des rhizomes, comme celui des feuilles, est très ralenti en hiver. En plein hiver, la quasi-totalité des feuilles a disparu, et seul se maintient un réseau rhizome-racine, affectant le sédiment jusqu'à 2-4 cm de profondeur (Fig. III. 5a) La reprise de croissance s'observe dès la fin de l'hiver. Au printemps, alors que les densités foliaires augmentent fortement, les biomasses racinaires s'accroissent plus faiblement. Ainsi de mai à la fin de l'été, l'herbier se développe régulièrement pour atteindre 373.3 g PS m<sup>-2</sup> en septembre. Le système racinaire bioturbe alors le sédiment jusqu'à 5-6 cm de profondeur (Fig. III. 5b). En raison d'un automne 2006 particulièrement doux et ensoleillé, l'herbier s'est maintenu jusqu'en novembre, avant de décliner rapidement en décembre atteignant 26.9 g PS m<sup>-2</sup> suite à une perte importante de la biomasse foliaire et partielle de la biomasse racinaire.

**a. Période de dormance végétale**



**b. Période productive**

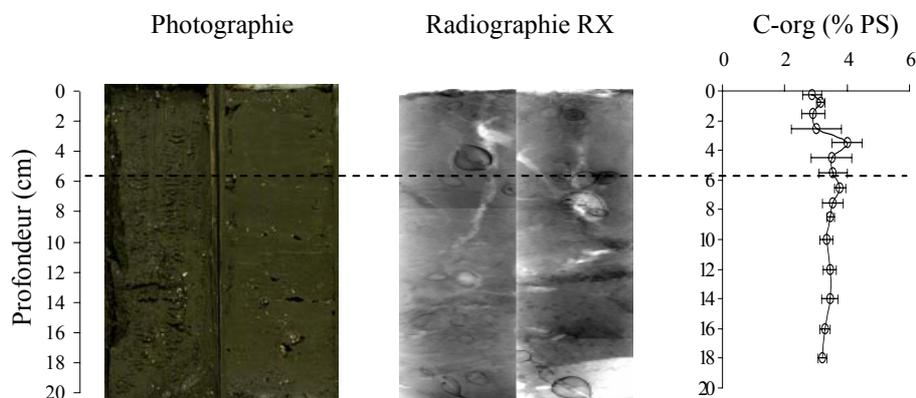


Figure III. 5 : Photographies, radiographies Rayons-X et teneurs en C<sub>org</sub> (DS= barres d'erreur, n= 3) des demi-carottes collectées en période de dormance végétale (Fév. 2007) et en période productive (Août 2007) dans le platier silto-vaseux végétalisé de la station Z. En pointillés, la profondeur maximale de pénétration des racines. Les traces de bioturbation (racines/rhizome, terriers, déplacements des organismes, bivalves, ...) et thanatocénoses sont très nettement visibles avec les RX.

Sous la zone racinaire (~3 cm en hiver, ~6 cm en été), le sédiment retrouve les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celles d'un sédiment non végétalisé.

*b. La macrofaune :*

Au total, 34 taxons ont été échantillonnés (Annexe A, Tableau 1), dont seulement 16 communs aux deux stations. 15 taxons ont été récoltés uniquement dans la station colonisée par l'herbier de zostères naines (St. Z), contre 3 seulement en St. N. La richesse spécifique totale (nombre total d'espèces par station) varie de 13 à 20 espèces dans l'herbier, contre seulement 1 à 12 espèces dans le sédiment non-végétalisé et elle est toujours supérieure dans l'herbier (Fig. III. 6).

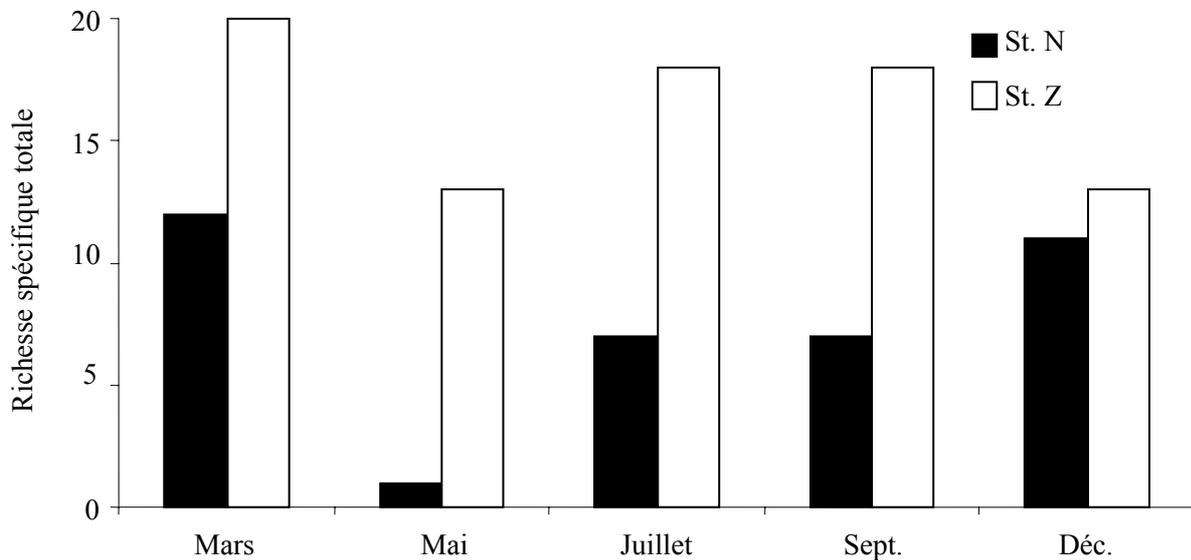


Figure III. 6 : Variation de la richesse spécifique totale (nombre total d'espèces par date et par station)

L'herbier se caractérise également par des densités d'individus toujours très supérieures à celles calculées dans le sédiment non-végétalisé (Fig. III. 7). L'abondance est minimale dans les deux stations en mai, en particulier dans le sédiment nu où seuls subsistent quelques *Hydrobia ulvae*. Elle atteint son maximum en été : en juillet dans l'herbier (54171 ind.m<sup>-2</sup>), en septembre dans le sédiment nu (14400 ind.m<sup>-2</sup>). Dans le sédiment non-végétalisé, les dépositores de surface dominent (à plus de 94%), en raison de la dominance du mollusque gastéropode *Hydrobia ulvae* (Annexe A, Tableau 2). Dans l'herbier, ce groupe domine également (56 à 95%), mais viennent ensuite, en proportion assez importante, les dépositores de subsurface (à l'exception du mois de mai, entre 15 et 42%), représentés majoritairement par des annélides oligochètes.

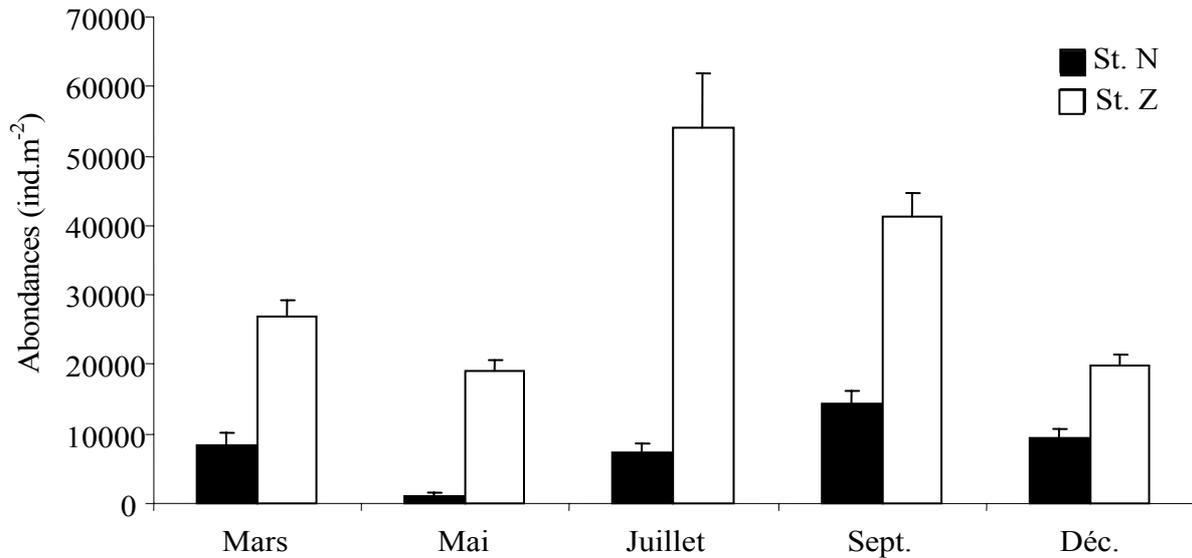


Figure III. 7 : Variation de l'abondance de macrofaune par date et par station. Barres d'erreur : ½ erreur standard.

Egalement, la biomasse est très supérieure dans l'herbier de *Zostera noltii*, variant de 17,3 g PS.m<sup>-2</sup> en hiver à 35,1 g PS.m<sup>-2</sup> en période productive contre 1,1 g PS.m<sup>-2</sup> (mai) à 6,2 g PS.m<sup>-2</sup> (septembre) dans le sédiment non-végétalisé (Fig. III. 8).

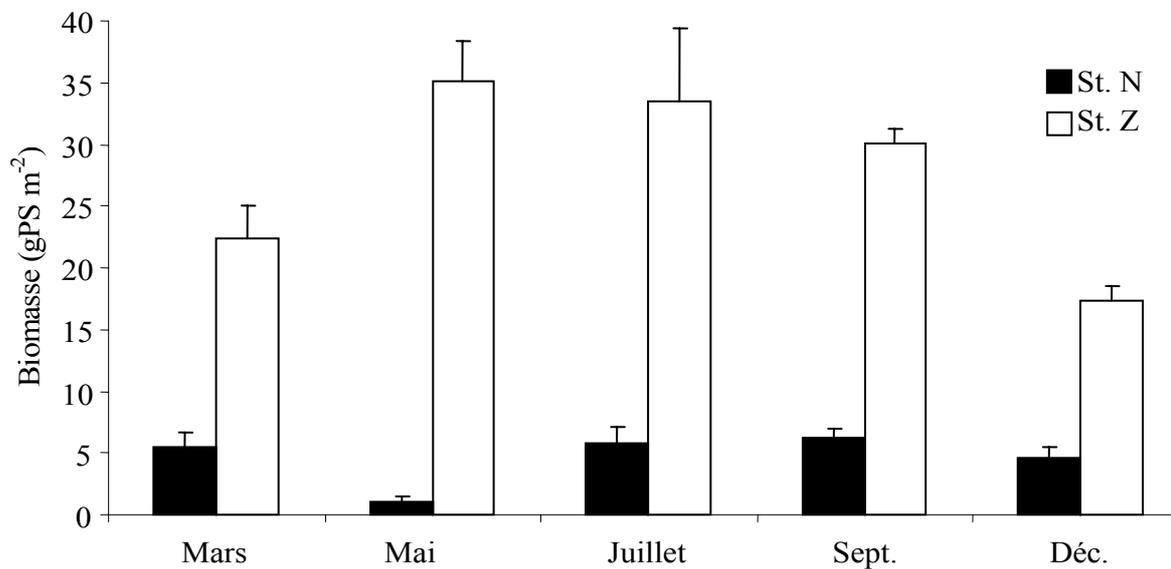


Figure III. 8 Variation de la biomasse (poids sec décalcifié) de macrofaune par date et par station. Barres d'erreur : ½ déviation standard.

Ces résultats témoignent d'une très forte affinité de la macrofaune avec les macrophytes, notamment en période productive (Bachelet et al., 1996; Blanchet, 2004; Blanchet et al., 2004;

Blanchet et al., 2005). L'activité biologique est donc une composante essentielle en milieu lagunaire en raison de ses impacts majeurs sur la biogéochimie du sédiment. Elle engendre dans ces sites d'importantes modifications physiques, minéralogiques et chimiques des sédiments. Cette bioturbation affecte la géochimie du sédiment par différents mécanismes comme :

- la remise en suspension de particules organiques et inorganiques par les organismes,
- la pénétration de l'eau d'interface ou expulsion d'eau interstitielle par les terriers (bioirrigation, certains terriers peuvent faire plus de 30 cm de long et 1 cm de diamètre),
- le mélange des particules par les organismes à travers la colonne sédimentaire par ingestion ou leur déplacement,
- le transport de l'eau interstitielle et des éléments associés par les organismes,
- le pompage ou le relargage de certaines espèces dissoutes induits par la dynamique biologique,

généralisant une forte hétérogénéité spatiale de la distribution des éléments biogènes (Mortimer et al., 1999) qui s'ajoute à celle induite par les macrophytes.

- **Distribution verticale des espèces géochimiques majeures.**

De très nombreux travaux se sont focalisés par le rôle des herbiers de phanérogames sur le bilan chimique et les processus des éléments biogènes. Au cours de ce paragraphe, nous présenterons nos données et nous les discuterons sur la base des travaux antérieurs. Cependant, les mesures de phosphore et de fer, dissous et particulaire, obtenues dans les sédiments collectés dans le Bassin d'Arcachon, ne seront pas présentés dans cette partie, car nous avons obtenus des informations nouvelles. Les résultats des stations Z et N mettent en évidence une influence très forte de la dynamique annuelle de l'herbier sur les cycles du phosphore et du fer. C'est pour cela que ces observations ont été développées dans une partie à part (cf. Partie III. B), qui correspond à un manuscrit soumis pour publication.

*a. Espèces dissoutes soufrées (sulfate, sulfures) et azotées (nitrite, nitrate, ammonium) :*

Les herbiers étant un écosystème marin parmi les plus productifs, le besoin en nutriments pour soutenir ce niveau de productivité est très élevé. Seulement, les concentrations en azote dissous dans les eaux interstitielles sont souvent insuffisantes pour soutenir la demande végétale totale (Dennison et al., 1987; Caffrey and Kemp, 1992) ; d'autres études ont alors démontré que le recyclage de l'azote organique est intense dans la rhizosphère et peut fournir la majeure partie de l'azote requis pour le développement de la plante (Touchette and Burkholder, 2000; Welsh, 2000).

Au niveau mondial, les herbiers couvrant moins de 0.2% de la surface totale contribueraient donc à plus de 10% des apports en azote dans les sédiments marins par sa fixation (Capone, 1983) avec un taux moyen d'assimilation équivalent à  $\sim 7 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{j}^{-1}$  (Gobert, 2002). Ainsi, bien que les zones marines végétalisées par les angiospermes soient insignifiantes, la contribution de ces écosystèmes sur cette fixation de l'azote en milieu marin et leur rôle dans son cycle biogéochimique sont très significatifs.

Dans le Bassin d'Arcachon, de forts taux de fixation d'azote ont été mesurés dans les sédiments colonisés par les zostères naines entre  $140 - 340 \mu\text{mol N m}^{-2} \text{j}^{-1}$  (Welsh et al., 1996; Welsh et al., 1997; Welsh, 2000; Welsh et al., 2000). Cette fixation qui représenterait 6.3%-12% de la demande totale d'azote des *Zostera noltii* (Welsh et al., 1996), est assurée par tout un cortège de bactéries et notamment les bactéries sulfatoréductrices (*Desulfovibrio sp.*) (Bourgues, 1996). En effet, la pénétration de l'oxygène se limite à 1-2 mm, limitant la minéralisation de la matière organique par voie aérobie et favorisant les métabolismes anaérobies. De fortes concentrations en sulfate dans l'eau interstitielle sont mesurées dans les sédiments intertidaux vaseux entre 30 et 20  $\text{mmol L}^{-1}$  sur les premiers cm et diminuent faiblement avec la profondeur en période productive pour atteindre 15 – 20  $\text{mmol L}^{-1}$  à 20 cm (Fig. III. 9 a et b), alors que la salinité est constante avec la profondeur sur l'ensemble des carottes (27 - 30‰, données non présentées).

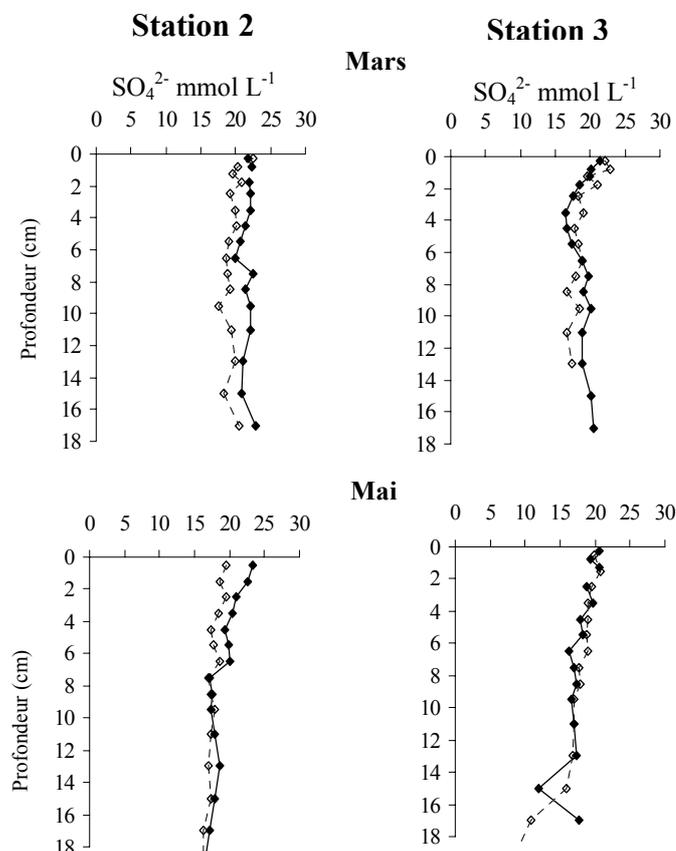


Figure III. 9. a : Concentrations en sulfate dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC) ; ◆ à marée basse ; ◇ à marée haute.

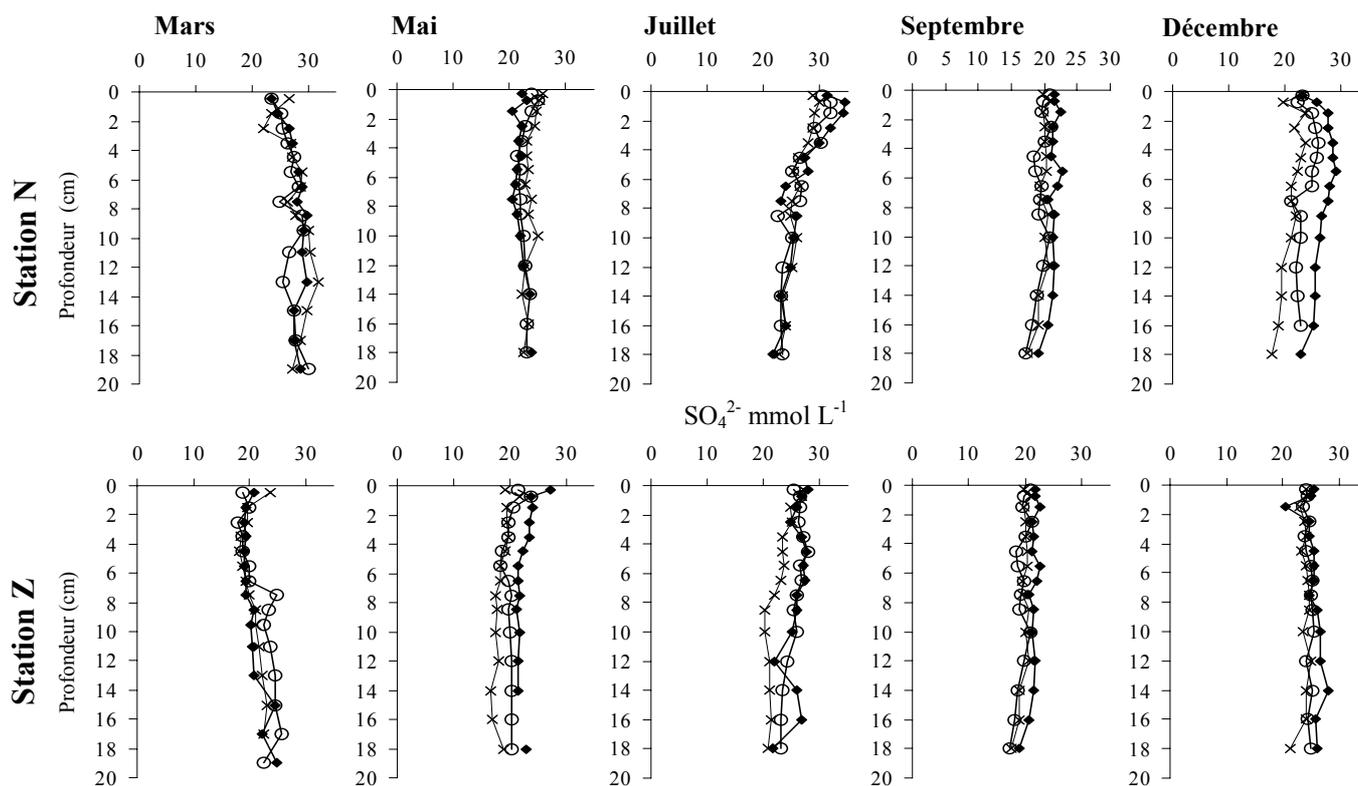


Figure III. 9. b : Concentrations en sulfate dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC), ♦ réplica 1 ; × réplica 2 ; ○ réplica 3.

De plus, ces sédiments sont très riches en matière organique (Tableaux III. 3 et III. 4), et les études précédentes ont enregistré des taux très hauts de réduction de sulfate corrélés avec la densité de biomasse végétale et la distribution verticale du système racines-rhizome (Blackburn et al., 1994; Isaksen and Finster, 1996; Holmer and Nielsen, 1997; Blaabjerg and Finster, 1998; Blaabjerg et al., 1998; De Wit, 1999). La réduction du sulfate devient en effet le processus dominant de minéralisation et représentera plus de 50% de l'oxydation du carbone organique en milieu marin (Jorgensen, 1982). Ce processus de minéralisation entraîne de très fortes concentrations en sulfures libres avec la profondeur (Tableau I. 1, équation 5), notamment dans les sédiments végétalisés (Fig. III. 10), où les valeurs excèdent rapidement  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  sous la zone racinaire. Dans les premiers mm, le sulfure libéré est rapidement réoxydé par l'oxygène constituant le mécanisme principal de détoxification de la rhizosphère, tandis qu'il s'accumule en profondeur et dans les sédiments non végétalisés, et précipite en partie avec le fer dissous (cf. Partie III. B et Tableau I. 1). Cependant, tandis que les sulfures libres sont produits avec des taux élevés, la réoxydation de ces composés est relativement lente (sauf à l'interface), conduisant à leur forte accumulation (Koretsky et al., 2005). Cette accumulation de sulfures libres semble maximale en fin d'été après le maximum de biomasse

végétale, causant selon Azzoni et al. (2001) la mortalité de l'herbier quand la libération d'oxygène n'est plus suffisante pour la réoxydation de ces composés.

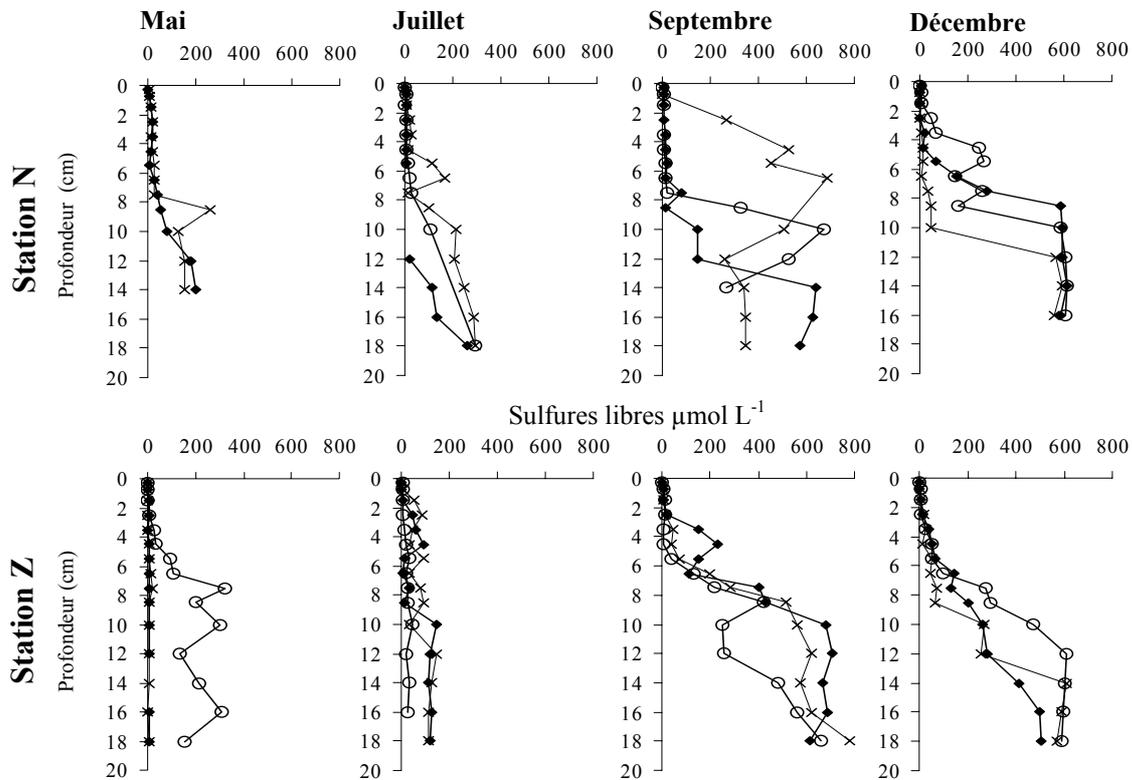


Figure III. 10 : Concentrations en sulfures libres dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC), ♦ réplica 1 ; × réplica 2 ; ○ réplica 3. Dosage non réalisé en mars 2006, ni sur les sédiments collectés en St. 2 et 3 du PNEC.

Les taux de sulfatoréduction et les populations de bactéries sulfatoréductrices sont d'environ 20 fois supérieurs à ceux mesurés dans des sédiments non végétalisés, et il existe une affinité très forte de ces populations bactériennes pour les surfaces des racines et les rhizomes des zostères (Welsh, 2000 pour revue). Selon Jørgensen and Bak (1991), ces populations doubleraient dans la zone racinaire par rapport aux sédiments non-végétalisés. Plus de 60% de ces bactéries sulfatoréductrices sont capables de fixer l'azote, constituant la plus forte population de diazotrophes hétérotrophes dans les sédiments marins côtiers (Bourgues, 1996; Welsh et al., 1996), et le composant principal de la microflore fixatrice d'azote dans les herbiers (Welsh, 2000). Entre 25% et 95% de la fixation d'azote est attribuée à ces bactéries dans les herbiers de zostères (Capone, 1982; Welsh et al., 1996; McGlathery et al., 1998). L'activité bactérienne de ces populations étant stimulée dans les sédiments végétalisés par l'activité photosynthétique des herbiers (Caffrey and Kemp, 1992; Isaksen and Finster, 1996; Holmer and Nielsen, 1997; Blaabjerg et al., 1998), la fixation d'azote sera plus élevée que dans les sédiments non- végétalisés (Welsh et al., 1996; Welsh, 2000). De précédentes études ont démontré que cet azote nouvellement fixé était

rapidement assimilé par la plante pour sa croissance, provoquant un transfert quasi-direct d'azote des bactéries sulfatoréductrices vers la plante plus important que la lente libération d'azote lors de la mort des bactéries et de leur minéralisation (O'Donohue et al., 1991; Nielsen et al., 2001). L'hypothèse de cette relation mutualiste ou symbiotique entre ces communautés de bactéries diazotrophiques et les angiospermes marines (e.g. *Zostera noltii*) est maintenant largement reconnue, et serait responsable d'une fixation d'azote par le système rhizome-racines de 134 à 155% des besoins de zostères naines (Nielsen et al., 2001).

Le pompage par les racines domine généralement celui par les feuilles, notamment dans des environnements comme le Bassin d'Arcachon, où nos données montrent que les concentrations en azote inorganique dissous sont plus élevées dans l'eau interstitielle que dans l'eau sus-jacente (McRoy et al., 1972; Holmer et al., 2006), et où l'activité photosynthétique est limitée en immersion par les phénomènes de resuspension. La forme la plus rapidement et facilement assimilable d'azote inorganique dissous est l'ammonium (Short, 1987; Hemminga et al., 1994; Touchette and Burkholder, 2000). Le sédiment peut alors constituer la source majeure d'azote et notamment d'ammonium (Flindt et al., 1999). En effet, à marée haute, l'eau du bassin présente une concentration en  $\text{NH}_4^+$  annuelle comprise entre 0.0 et 5.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (C. Glé, com. pers, cf. Chap. II), alors que les sédiments vaseux montrent des concentrations 10 fois plus élevées (Fig. III. 11a et b). En période de maximum de productivité (juillet à septembre), Hemminga et al. (1994) trouvaient des taux d'assimilation de  $\text{NH}_4^+$  par les racines de zostères (*Z. marina*, 0.91-3.88  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{PS h}^{-1}$ ) largement supérieurs à ceux des feuilles (0.5-2.81  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{PS h}^{-1}$ ). La dynamique des zostères a donc une influence directe sur la distribution verticale de l'ammonium.

Classiquement, les concentrations en ammonium, produit de la minéralisation (Tableau I. 1), augmentent régulièrement avec la profondeur. Ici, sans interactions avec les macrophytes, elles atteignent alors rapidement des valeurs supérieures à 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$  à 6 cm de profondeur puis supérieures à 400  $\mu\text{mol L}^{-1}$  à 8-10 cm. Ceci est particulièrement le cas en St. N (Fig. III. 11b). La distribution verticale est peu variable entre l'émersion et l'immersion ou sur une année. En revanche, dans un sédiment végétalisé, durant la période productive, les 6 premiers cm apparaissent appauvris en ammonium, avec un gradient plus faible que dans le sédiment non-végétalisé. Sous la zone racinaire, l'augmentation se fait plus régulièrement, mais les valeurs n'excèdent jamais 400  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . En période de dormance (décembre), le besoin en azote étant plus faible, la distribution verticale retrouve des profils similaires à ceux observés en station N.

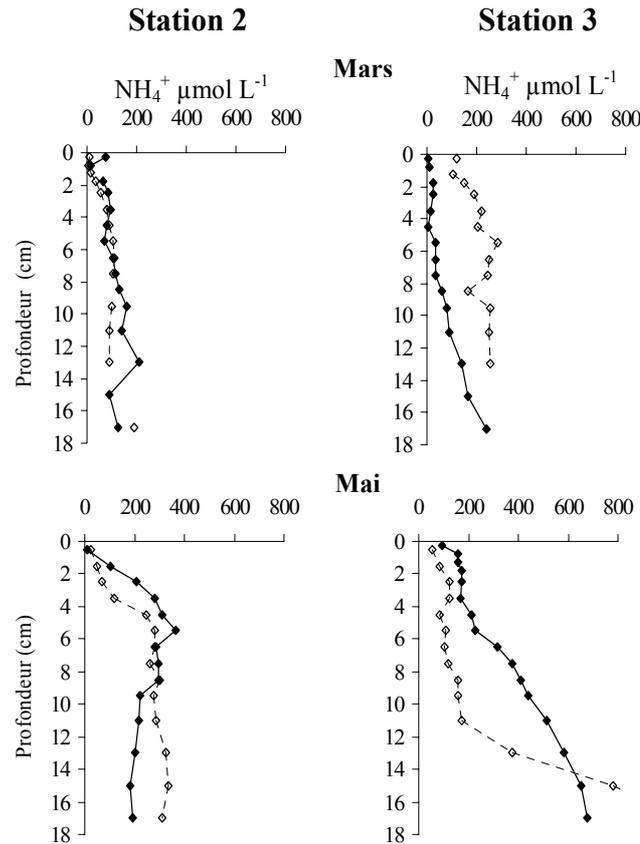


Figure III. 11a : Concentrations  $\text{NH}_4^+$  en dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC) ; ◆ à marée basse ; ◇ à marée haute.

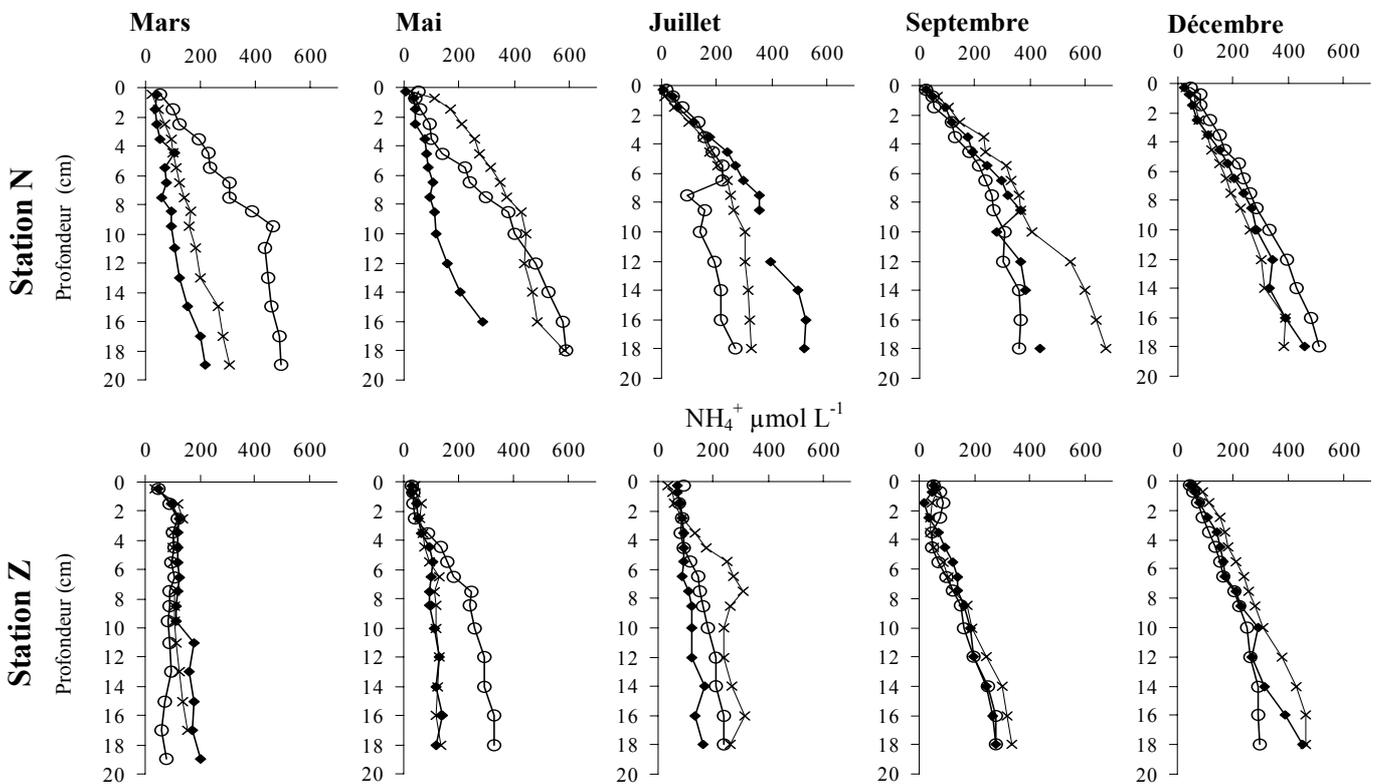


Figure III. 11b : Concentrations en  $\text{NH}_4^+$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC), ◆ réplique 1 ; × réplique 2 ; ○ réplique 3.

Il est cependant difficile d'interpréter directement les profils de  $\text{NH}_4^+$  dans les sédiments végétalisés car l'échantillonnage et la découpe peuvent provoquer, entre autres, la perte d'ammonium depuis les tissus racinaires (Hansen and Lomstein, 1999). Egalement, l'assimilation par les racines induit une hétérogénéité considérable, notamment entre l'eau porale à proximité des racines et l'eau interstitielle environnante (Welsh et al., 1997). La mesure représentant une moyenne de la composition de l'eau interstitielle d'une tranche de 0.5 ou 1 cm et 10 cm de diamètre, ces variations à micro-échelles sont atténuées. De plus, Blackburn et al. (1994) observaient des variations importantes dans le taux de pompage racinaire durant un cycle diurne. Ainsi, la mesure de la concentration en ammonium ne peut fournir qu'une information limitée sur l'influence directe des zostères sur ce composé, et qui ne pourra être complète qu'avec des mesures de taux de dénitrification, de fixation, et de flux à l'interface eau-sédiment à différentes situations comme il a déjà été fait par Welsh et al. (1996, 1997, 2000). Les flux d'ammonium à l'interface n'ont pu être analysés par le LEMAR que pour la mission PNEC de mai 2006. Les flux mesurés dans le site végétalisé et non-végétalisé sont toujours positifs (Tableau III. 5), traduisant un relargage d'ammonium par le sédiment supérieur à l'assimilation par les feuilles ou le microphytobenthos. Ces flux sont donc dominés par des processus de (re-)minéralisation de la matière organique et/ou d'excrétion des organismes benthiques, avec des valeurs moyennes nettes calculées comprises entre 130 et 640  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Welsh et al. (2000) mesuraient au contraire dans les herbiers, des flux d'ammonium toujours dirigés vers le sédiment quelque soit la période de l'année (février, mai ou octobre ; maximum en mai), à la lumière et à obscurité compris entre -100 et -700  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Dans leur cas, les flux étaient dominés par l'activité d'assimilation d'azote par l'herbier (feuilles) certainement mieux développé que celui étudié en St. 3.

Flux $\mu\text{mol/m}^2/\text{h}^{-1}$	Mars				Mai			
	Vase nue (St. 2)		Herbier (St. 3)		Vase nue (St. 2)		Herbier (St. 3)	
	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.
$\text{NH}_4^+$	--	--	--	--	510.5 (334.5)	--	281.6 (49.1)	130.49 (76.58)
$\text{NO}_3^-$	- 243.9 (222.1)	86.1 (70.4)	118.5 (354.2)	- 305.3 (185.2)	- 42.2 (43.9)	--	- 117.3 (158.5)	93.9 (72.9)
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	400 (220)	-30 (180)	200 (800)	-150 (250)	750 (600)	--	300 (250)	- 50 (250)

Tableau III. 5 : Flux nets moyens d'ammonium ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), de nitrate ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) et de silice dissoute ( $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) mesurés à l'interface eau-sédiment en mars 2005 et mai 2006 aux stations 2 et 3 du PNEC. Lu. = incubations à la lumière ; Obs. = incubations à l'obscurité. Les flux négatifs sont orientés vers le sédiment, les flux positifs vers la colonne d'eau. L'écart-type entre parenthèse témoigne de la très forte hétérogénéité spatiale intra-site. Pas de mesures en St. 2 Lumière en raison la très forte turbidité près de l'interface. Mesures réalisées par le LEMAR

Contrairement à celle de l'ammonium, la distribution verticale du  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  ne présente pas de tendances significatives entre un site végétalisé et non-végétalisé, entre l'émersion et l'immersion (Fig. III. 12a et b). Les concentrations sont très faibles dans l'eau interstitielle.

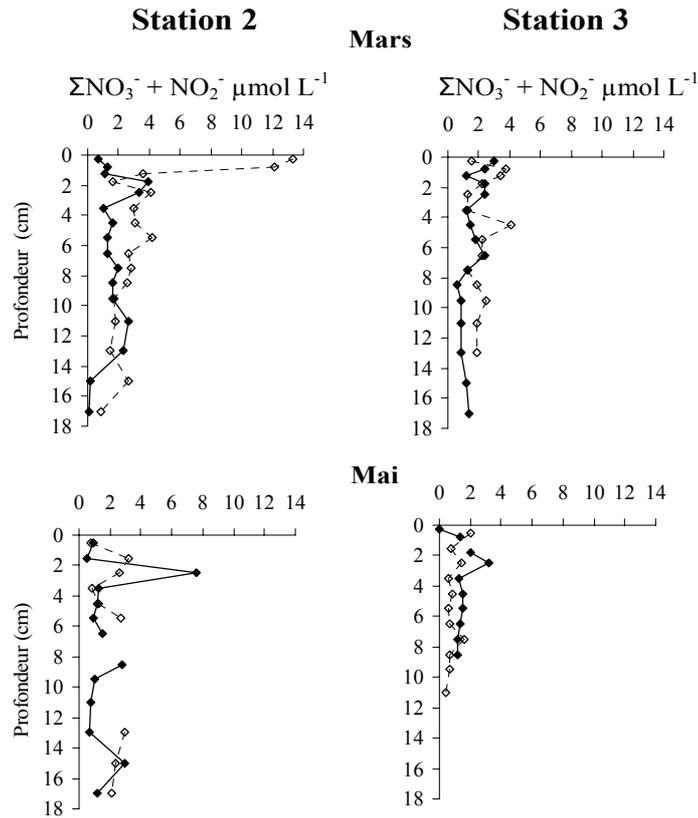


Figure III. 12a : Concentrations en  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC) ; ◆ à marée basse ; ◇ à marée haute.

Les variations saisonnières ne montrent pas de tendances nettes et de différences significatives entre les sites. Flindt et al. (1999) démontraient pourtant que la colonisation du substrat par les zostères (*Z. marina*) induisaient de fortes concentrations en nitrate dans la rhizosphère. Dans les herbiers de *Z. noltii*, les concentrations en  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  sont quasi-constantes avec la profondeur et relativement faibles sur tous les sites (entre 0.5 et 5.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , excepté en juillet et septembre au niveau de la station N). L'ammonium est donc l'espèce inorganique azotée la plus abondante, et représente ainsi le pool nutritif d'azote principal des zostères. Seulement, de mars à juillet, un faible enrichissement en  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  est mesuré dans les 2 premiers cm du site végétalisé (St. Z), peut être dû à un processus de nitrification bactérienne (Tableau I. 1). Ces processus nitrifiants, considérés comme aérobies, dépendent de la température, de la disponibilité en  $\text{O}_2$ , de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  qui diffuse et du nombre de bactéries nitrifiantes (Chaillou, 2003). Ainsi, dans les sédiments nus de St. N, la nitrification est très faible car l'oxygénation du sédiment est uniquement assurée par l'activité photosynthétique du microphytobenthos et la diffusion moléculaire. Le flux de nitrate vers la colonne d'eau est alors faible en journée ( $\sim 85 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , Tableau III. 5). A l'obscurité, l'intensification de la minéralisation (e. g. dénitrification) crée un flux négatif (de -40 à  $-250 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). En revanche, dans la rhizosphère, le relargage d'oxygène depuis le système racinaire peut permettre une oxydation de l'azote organique ou de l'ammonium, supérieure à la

quantité de nitrate assimilée par la plante, provoquant un flux de nitrate vers la colonne d'eau ( $\sim 94 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) en période productive.

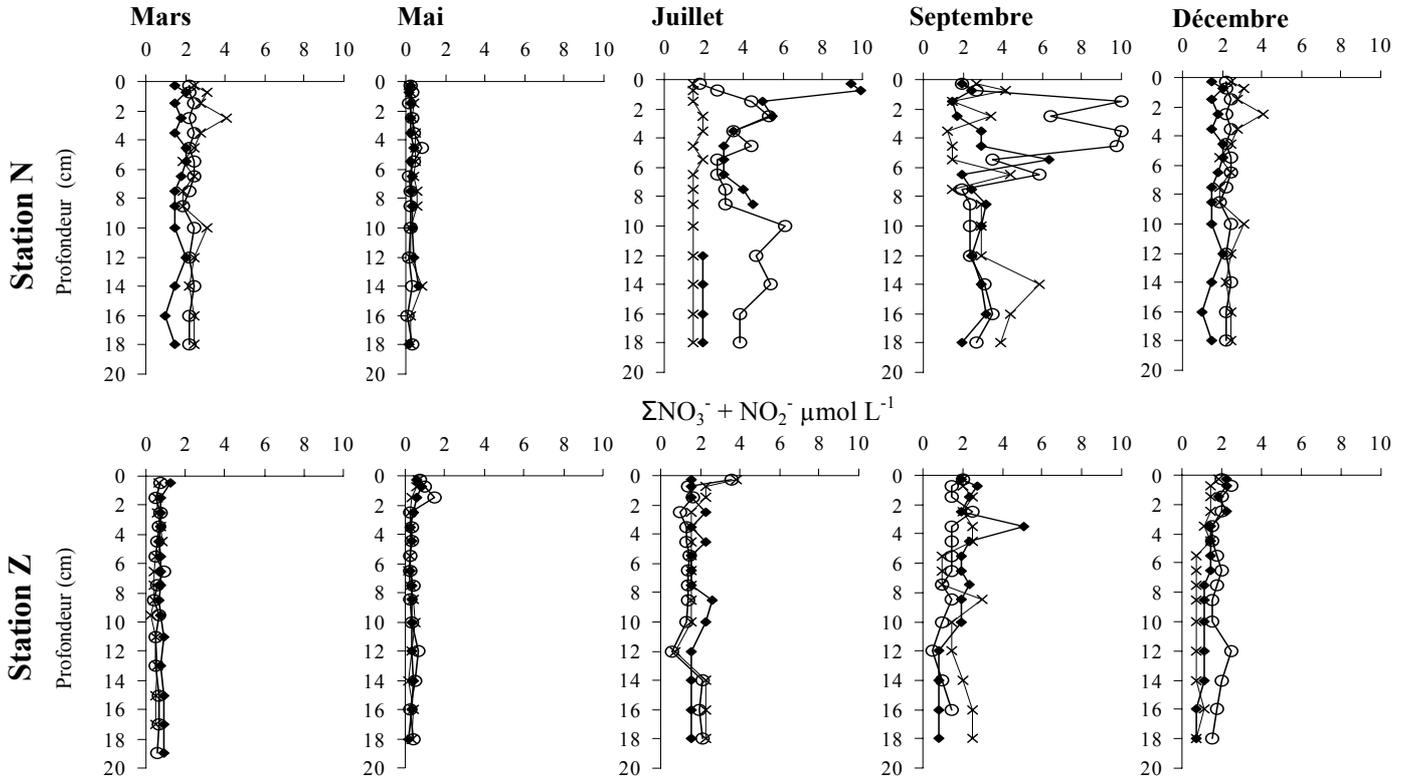


Figure III. 12b : Concentrations en  $\Sigma(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC),  $\blacklozenge$  réplique 1 ;  $\times$  réplique 2 ;  $\circ$  réplique 3.

Ce processus reste néanmoins mineur, sûrement à cause des faibles concentrations en  $\text{NH}_4^+$  dans la zone racinaire (Fig. III. 12a et b), en raison de l'assimilation rapide d'ammonium par la plante, de l'utilisation de l'oxygène pour d'autres réactions d'oxydation, mais également d'un relargage relativement faible d'oxygène dans le substrat par les zostères naines que les zostères marines (Jensen et al., 2005). A l'obscurité, comme dans les sites non-végétalisés, les processus de dénitrification sont intensifiés, provoquant un flux de nitrate vers le sédiment ( $-100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). Une fois encore, les mesures de flux montrent une très forte hétérogénéité spatiale intra-site (écart-type élevé). Cependant, ces résultats diffèrent des flux mesurés par Riou (1999) et Welsh et al. (1997, 2000). Ces auteurs démontraient des flux toujours négatifs dans les herbiers à chaque saison, dus à l'assimilation par les zostères, et compris entre  $-100$  et  $-2200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Egalement, des flux similaires de nitrate étaient observés à l'obscurité. Cette assimilation nocturne témoigne, selon les auteurs d'une adaptation des *Z. noltii* à la situation intertidale, où le pool de nutriments de la colonne d'eau ne coïncidant pas toujours avec la période photosynthétique. A nouveau, leurs flux mesurés prouvent une domination de l'activité d'assimilation d'azote par l'herbier sur les processus de minéralisation, suggérant que l'herbier en St. 3 est moins dense que celui étudié par les auteurs.

Nous notons que les concentrations ne sont pas nulles, hormis en profondeur au mois de mai. Le bruit de fond est entre 1 et 2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  et des valeurs de 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  sont présentes à la station N, et tout ceci dans des sédiments anoxiques, où les nitrates sont parfaitement instables en raison de nombreux composés réduits présents. La présence de nitrate dans les sédiments anoxiques a été notée par plusieurs auteurs (Aller et al., 1998 ; Hulth et al., 1999 ; Anschutz et al., 2000; Deflandre et al., 2002 ; Mortimer et al., 2005; Chaillou et al., 2007). La présence de nitrate est imputée à l'oxydation de  $\text{NH}_4^+$  par les oxydes de manganèse en zone anoxique, soit par la bioturbation, soit par des évènements sédimentaires. Dans notre cas, la bioturbation paraît être responsable de ce processus.

*b. Le carbone inorganique dissous (DIC) :*

Le carbone inorganique dissous, correspondant à la somme du  $\text{CO}_2$  dissous, du  $\text{HCO}_3^-$  et du  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\approx \Sigma\text{CO}_2$ ), est la somme de la fraction issue de l'eau de mer à l'équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique de celle produite dans l'eau interstitielle lors de la dégradation de la matière organique (Tableau I. 1), moins la fraction consommée lors de la photosynthèse. Cette matière organique minéralisée provient de la faune ou flore autochtone en décomposition (bactéries, micro-organismes, macrofaune, débris de zostères, ...); et de la libération d'exsudats, sous forme de carbone organique dissous, via les racines des macrophytes (Kaldy et al., 2006).

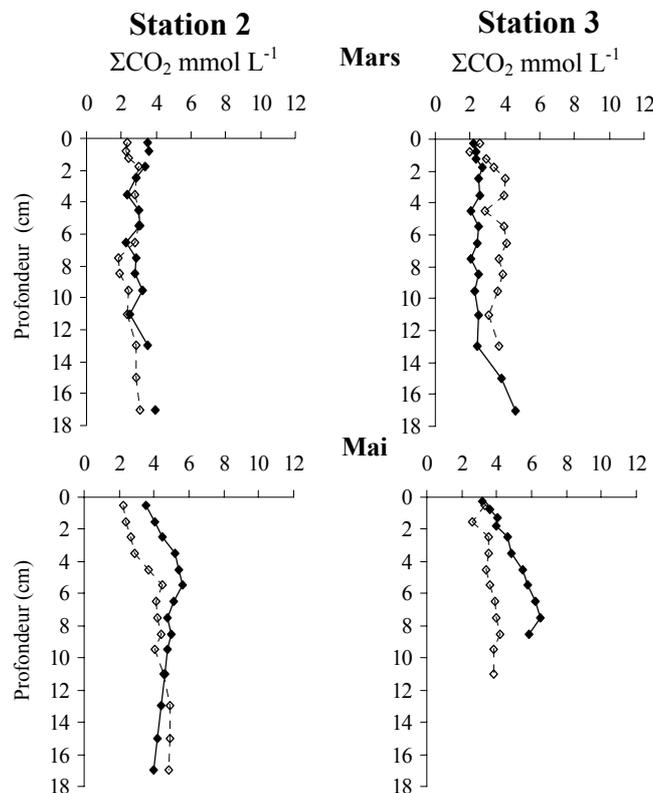


Figure III. 14a : Concentrations en  $\Sigma\text{CO}_2$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC) ; ♦ à marée basse ; ◇ à marée haute.

8 à 18% du carbone fixé par les zostères lors de la photosynthèse seraient ainsi relargués par le système racinaire dans le sédiment (De Wit, 1999). Selon Kaldy et al. (2006), cet export par le réseau racines-rhizome qui représenterait 15 à 30 % de la production primaire dans une espèce voisine (*Thalassia testudinum*), alimenterait ainsi en carbone organique, 38 à 61 % des processus bactériens dans les sédiments végétalisés. Les concentrations millimolaires de ce DIC dans la colonne d'eau (Chap. II) ou l'eau interstitielle (Fig. III. 14 a et b) sont alors 10 à 1000 fois plus élevées que les concentrations des autres nutriments limitant pour le développement des zostères (phosphore et azote). Les concentrations sont croissantes avec la profondeur, passant de 2 mmol L<sup>-1</sup> en surface (~ 2 – 4 mmol L<sup>-1</sup> dans la colonne d'eau, Chap. II) à plus de 6 mmol L<sup>-1</sup> à partir de 10 cm de profondeur pour les stations Z et N (Fig. III. 14a).

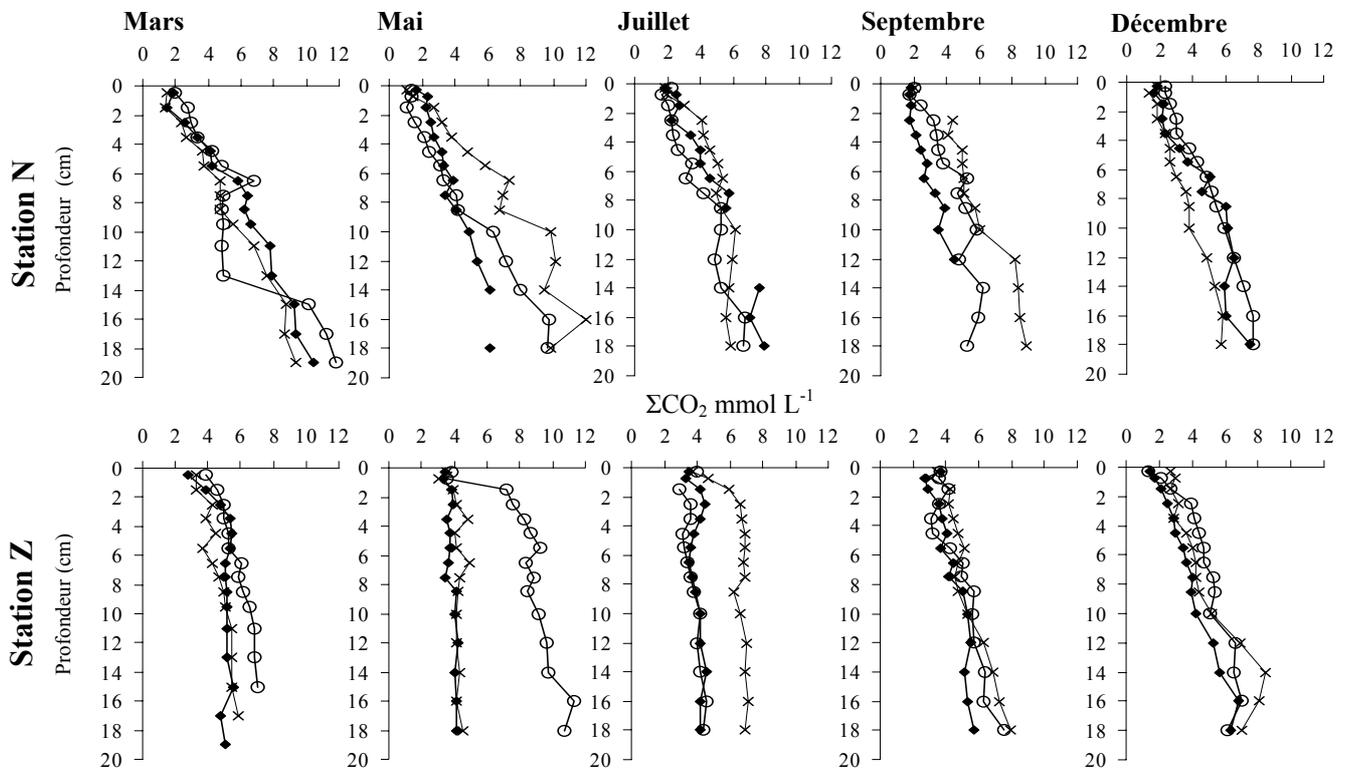


Figure III. 14b : Concentrations en  $\Sigma\text{CO}_2$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC), ♦ réplique 1 ; × réplique 2 ; ○ réplique 3.

L'augmentation est moins marquée au niveau des stations du PNEC (Fig. III 14b). Cependant, dans la gamme de pH mesuré dans la colonne d'eau du Bassin d'Arcachon (8.1 – 8.3, données SOMLIT) ou dans l'eau interstitielle (6.8 – 8.1, données non présentées), la source primaire de carbone (le CO<sub>2</sub> dissous) ne représente à marée haute que 1 à 5% du  $\Sigma\text{CO}_2$ , alors que les ions bicarbonates représentent environ 85 - 90% (Stumm and Morgan, 1981). Le bicarbonate est donc la forme la plus abondante de carbone inorganique et plusieurs études démontrent que la demande en carbone

inorganique pour la photosynthèse des macrophytes marins peut être aussi assurée par l'utilisation du  $\text{HCO}_3^-$  (Beer, 1989; Invers et al., 1997; Invers et al., 1999; Invers et al., 2001; Mercado et al., 2003). En effet, des études antérieures ont prouvé que les différentes espèces de zostères peuvent utiliser efficacement ce  $\text{HCO}_3^-$  comme source de carbone inorganique, notamment dans ces gammes de pH élevées ( $> 8$ ) (Sand-Jensen and Gordon, 1984; Beer and Rehnberg, 1997; Invers et al., 1997; Mercado et al., 2003). L'affinité pour le  $\text{CO}_2$  dissous est toujours plus forte que  $\text{HCO}_3^-$  mais, en prenant en compte les plus fortes concentrations en  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau interstitielle et de surface, il est légitime de considérer l'utilisation de cet anion comme majeure pour soutenir les taux de photosynthèse des herbiers. Le  $\text{CO}_2$  dissous serait donc utilisé marginalement à marée haute, tandis que  $\text{CO}_3^{2-}$  ne pourrait pas être utilisé directement (Beer and Rehnberg, 1997). Néanmoins, à marée basse, les zostères naines utilisent ces périodes d'émersion pour assimiler rapidement le  $\text{CO}_2$  atmosphérique aussi longtemps que la dessiccation des feuilles leur permet (Leuschner et al., 1993, 1998).

*c. Rapports C/N :*

En période de dormance végétale, l'assimilation d'azote inorganique par le système racinaire étant fortement réduite, les rapports C/N sont homogènes sur l'ensemble de la colonne sédimentaire et similaires à ceux calculés dans les sédiments non-végétalisés ou dans les tissus racinaires (Tableau III. 6 ; Kaldy, 2006).

C/N	Mar. 2006	May 2006	Jul. 2006	Sep. 2006	Dec. 2006
<b>Herbier <i>Z. noltii</i></b>					
Zone racinaire	49 ( $\pm 18$ )	80 ( $\pm 43$ )	49 ( $\pm 23$ )	67 ( $\pm 28$ )	30 ( $\pm 7$ )
Sédiment sous-jacent	47 ( $\pm 14$ )	35 ( $\pm 3$ )	26 ( $\pm 5$ )	28 ( $\pm 6$ )	20 ( $\pm 6$ )
<b><i>Zostera sp.</i></b>			Kaldy, 2006		
racines			20 - 32		
rhizomes	20 - 40		40 - 60		20 - 40
feuilles			15 - 20		
<b>Séd<sup>l</sup>. non-végétalisés</b>	28 ( $\pm 12$ )	26 ( $\pm 14$ )	25 ( $\pm 13$ )	23 ( $\pm 19$ )	23 ( $\pm 9$ )

Tableau III. 6 : Rapports C/N calculés dans les eaux interstitielles des stations Z et N et comparés à ceux mesurés dans les tissus de différentes espèces de zostères (Kaldy, 2006).

Dans les sédiments non-végétalisés ou sous la rhizosphère, le rapport C/N est constant sur l'année et sur la colonne sédimentaire, entre 23 et 35. Au contraire, pendant la période productive, ce rapport augmente fortement dans la zone racinaire, dépassant 50. Les valeurs mesurées dans les

eaux interstitielles de la rhizosphère se rapprochent alors de celles mesurées en période productive dans les rhizomes des zostères (Kaldy, 2006). L'augmentation du rapport C/N, la diminution des concentrations en ammonium dans la zone racinaire est donc directement due à l'assimilation d'azote inorganique depuis l'eau interstitielle par les macrophytes.

*d. Les flux d'oxygène et carbone inorganique dissous à l'interface eau-sédiment (Thouzeau et Clavier, com. pers):*

En mars 2005, la température de l'eau dans les enceintes a varié de 4,8 à 5,8°C à S2 et de 6,1 à 8,6°C à S3 (Tableau III. 6), soit des valeurs typiques de conditions hivernales. Les salinités moyennes mesurées aux deux stations pendant les incubations (25,4-28,2) indiquaient des dessalures marquées, traduisant l'impact des arrivées d'eau douce dans le bassin. En mai 2006, les conditions étaient typiques d'une situation printanière, avec une température de l'eau variant de 17,4°C à 20,7°C. Alors que la température de l'eau a augmenté progressivement en mars 2005 (+3,3°C en moyenne en 3 jours), les principales variations spatio-temporelles observées en mai 2006 ont résulté d'une brusque diminution des températures de l'air (-17°C en 2 jours) et de l'eau (-2,5°C en St. 3 en 24h) consécutive à l'arrivée d'une dépression océanique. En mars 2005, les eaux étaient sursaturées en oxygène (y compris lors des incubations à l'obscurité), alors que des hypoxies marquées ont été observées aux stations 2 et 3 en mai 2006 (Tableau III. 7), quelque soit le type d'incubation (lumière ou obscurité) et leur durée. La mission de mai s'est déroulée dans des conditions de températures et de turbidité des eaux du bassin élevées, les 3 incubations avec chambres claires ayant eu lieu avec très peu, voire sans lumière, et ce, malgré des incubations proches du zénith et la faible profondeur des eaux. Aucune rupture de pente n'a été observée dans la consommation nette d'oxygène pendant les incubations, suggérant que les conditions expérimentales n'aient pas généré de stress supplémentaire majeur pour les organismes benthiques.

En période hivernale (mars 2005), seule la station de vase nue (St. 2) a présenté des conditions d'éclairement suffisantes lors des incubations à la lumière pour enregistrer une production photosynthétique d'oxygène ( $1,81 \pm 1,42 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , Tableau III. 8) et une incorporation de CO<sub>2</sub> ( $-1,94 \pm 1,30 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) par le microphytobenthos.

	Mars 2005		Mai 2006	
	Vase nue (St. 2)	Herbier (St. 3)	Vase nue (St. 2)	Herbier (St. 3)
Température (°C)	4.8 - 5.7	6.2 - 8.6	21	20.2
Salinité	27 - 27.5	26	28.7	27.6
Saturation O2 (%)	107 - 118	108 - 123	87 - 95	74 - 94

Tableau III. 7 : Température de l'eau, salinité, et pourcentage de saturation en oxygène mesurés dans les enceintes benthiques avec les sondes YSI 6920 (mesures toutes les minutes) aux stations 2 et 3 du PNEC.

La quasi-absence de lumière sur l’herbier s’est traduite par une consommation nette d’oxygène ( $-0,66 \pm 0,03 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) et une production de  $\text{CO}_2$  ( $0,53 \pm 0,04 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) égale à 44% de celle mesurée à l’obscurité (respiration). Les valeurs de flux obtenues dans le bassin d’Arcachon en conditions hivernales sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à l’étang de Thau en fin d’hiver dans les zones conchylicoles et dans l’herbier de Zostères (*e.g.*  $-1,7$  à  $-4 \text{ mmol.O}_2 \text{ m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  : Thouzeau et al., 2007). En revanche la respiration des communautés était dominante en mai 2006 avec l’enregistrement d’une consommation nette d’oxygène dans toutes les incubations (à la lumière et à l’obscurité) en raison de l’absence de luminosité à l’interface eau-sédiment (incubations dans le noir quasi-total). Les consommations d’oxygène mesurées en mai 2006 étaient comparables à celles obtenues à l’étang de Thau en mai 2003 ( $-0,7$  à  $-3,87 \text{ mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  à la lumière), à l’exception des chenaux à forte biomasse de macrophytes (Thouzeau et al. 2007).

Flux $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	Mars 2005				Mai 2006			
	Vase nue (St. 2)		Herbier (St. 3)		Vase nue (St. 2)		Herbier (St. 3)	
	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.	Obs.	Lu.
$\Sigma\text{CO}_2$	4	2.1	1.6	0.7	8.5	--	7.6	- 2.2
$\text{O}_2$	- 3.4	1.9	- 1.9	0.9	- 3.1	--	- 3.1	- 1.5

Tableau III. 8 : Flux nets moyens de carbone inorganique dissous ( $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), d’oxygène ( $\text{mmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), mesurés à l’interface eau-sédiment en mars 2005 et mai 2006 aux stations 2 et 3 du PNEC. Lu. = incubations à la lumière ; Obs. = incubations à l’obscurité. Les flux négatifs sont orientés vers le sédiment, les flux positifs vers la colonne d’eau. Pas de mesures en St. 2 (Lu) en raison la très forte turbidité près de l’interface en Mai 2006. Mesures réalisées par le LEMAR

*e. La silice dissoute :*

La silice dissoute, ou acide silicique, se présente dans l’environnement marin sous forme de trois espèces chimiques :  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Les diatomées, un des groupes phytoplanctonique ou phytobenthique les plus productifs du milieu marin, ont un fort besoin en ce nutriment pour la constitution de leur squelette (Whismeyer et al., 2003). Ainsi en période photosynthétique, un flux négatif de silicates est mesuré lors des incubations à la lumière en St. 2 et St. 3 ( $-30$  à  $-150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , Tableau III. 5) induit par l’assimilation par le microphytobenthos siliceux. En revanche, ces espèces chimiques ne sont pas un nutriment pour les zostères. La colonisation du substrat par les herbiers n’aura donc pas d’influence directe sur les concentrations en silice de l’eau interstitielle, excepté si du microphytobenthos siliceux présentait une forte affinité avec ces macrophytes. La distribution verticale de cet élément est donc gouvernée uniquement par les processus de dissolution des débris biosiliceux (Canfield et al., 2005 pour revue), et ne présente pas de différences entre les sites végétalisés ou non végétalisés (Fig. III. 13 a et b). La dissolution a

lieu quand les tests siliceux sont exposés à de l'eau interstitielle sous-saturée. Cette dissolution est contrôlée par la concentration en silice dissoute, la température, le pH et la surface des frustules. Les tests de diatomées vont donc fournir à l'eau porale lors de leur dissolution de fortes concentrations en silice au cours de leur enfouissement. Il en résulte une augmentation rapide des concentrations dans les 2 premiers cm ( $> 300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) puis plus faible ensuite, jusqu'à atteindre un seuil asymptotique en dessous de 10 cm (compris entre 300 et  $850 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

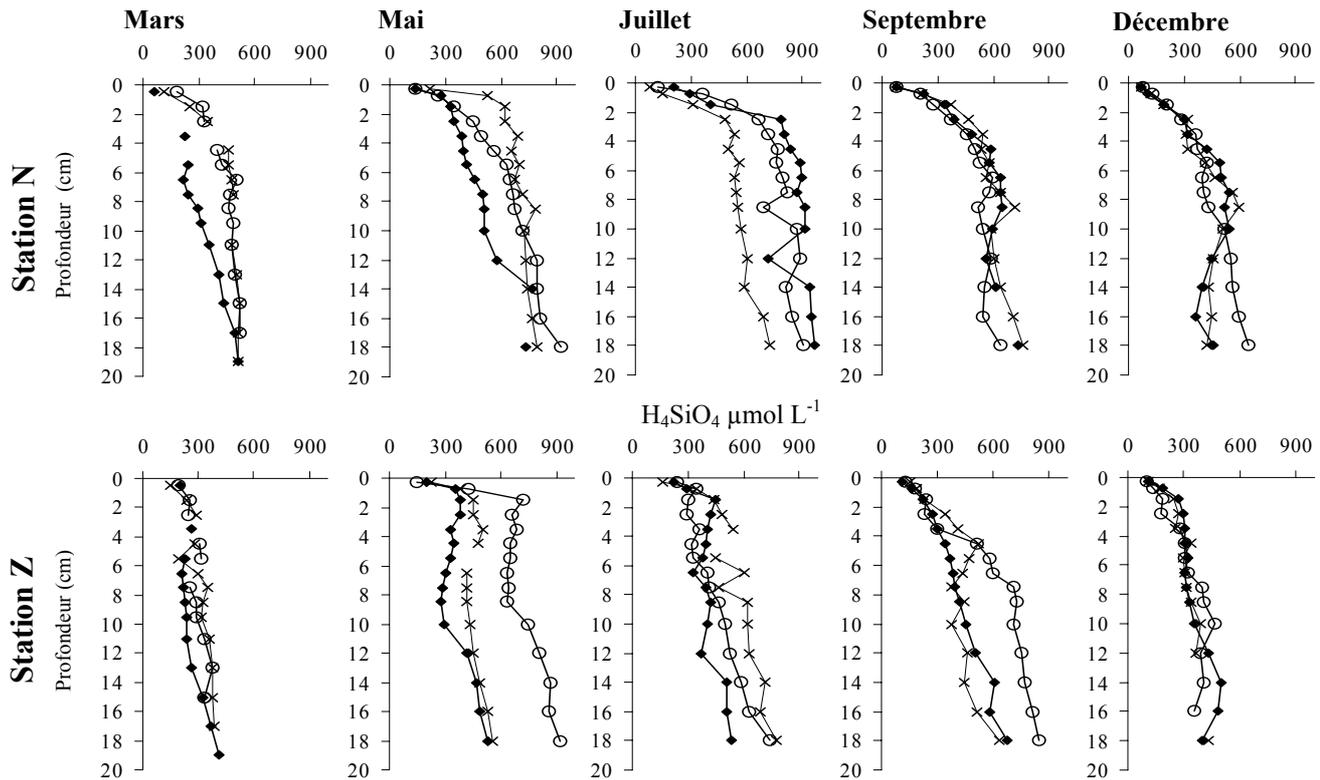


Figure III. 13a : Concentrations en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC), ♦ réplica 1 ; × réplica 2 ; ○ réplica 3.

Ce seuil correspond à la concentration de saturation en silice (Van Cappellen and Qiu, 1997). En dessous de ce seuil, la dissolution et l'accumulation de silice dissoute ne se font plus (Canfield et al., 2005). En période estivale, la température et le pH du sédiment et de l'eau interstitielle augmentent, permettant un taux de dissolution de la silice plus important (Greenwood et al., 2001; Truesdale et al., 2005). Le seuil de saturation est alors plus élevé de mai à septembre (Fig. III. 13a). Le fort gradient de concentration dans les premiers cm entraîne des flux diffusifs de silice dissoute dirigés vers l'interface. Ainsi, à l'obscurité, des flux positifs, plus importants en mai qu'en mars, sont mesurés lors des incubations ( $200$  à  $750 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , Tableau III. 5). Les valeurs

de flux sont comparables à celles obtenues à Thau en avril 2002 et mai 2003 (Thouzeau et al. 2007).

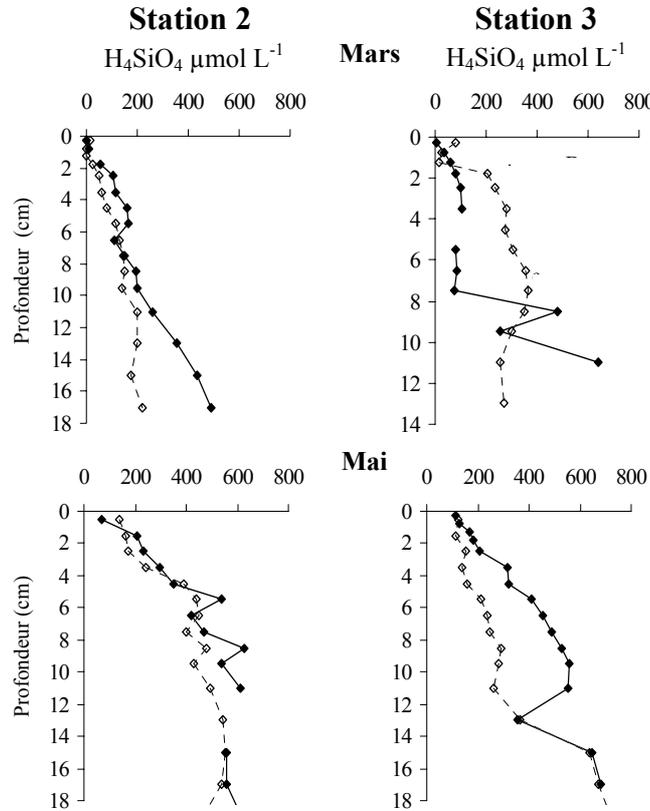


Figure III. 13b : Concentrations en  $H_4SiO_4$  dans les sédiments vaseux des des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC) ; ◆ à marée basse ; ◇ à marée haute.

Il n'est pas impossible que la cyclicité annuelle de la température du sédiment entraîne une cyclicité dans les périodes de dissolution de la silice biogénique, avec un maximum en été, et des périodes hivernales de précipitation de la silice sous formes de phases authigéniques.

*f. Le manganèse :*

Le manganèse se présente essentiellement sous 3 états d'oxydoréduction : +II, +III, +IV. Dans les sédiments marins, le manganèse est présent sous la forme d'oxydes de Mn(IV) et d'oxyhydroxydes de Mn(III) dans les environnements oxygénés et sous forme de carbonates de Mn(II) en solution solide avec  $CaCO_3$  en milieu anoxique (Anschutz et al., 2005 ou Canfield et al., 2005 pour revue). Dans les milieux peu perturbés, la couche oxique est donc généralement enrichie en formes oxydées du Mn très réactives et qui ont une forte capacité d'adsorption pour les métaux traces (Stumm and Morgan, 1996). Dans la zone anoxique, elles participent aux processus de minéralisation de la matière organique comme accepteurs d'électron (cf. Tableau I. 1). Ces oxydes sont alors réduits sous la forme soluble de Mn(II) qui peut diffuser ensuite vers le haut, où elle

précipite à nouveau sous forme de Mn(III, IV), ou vers le bas de la colonne sédimentaire, où elle peut atteindre un équilibre avec la phase carbonate et être enfouie (Chaillou, 2003 pour revue; Middelburg et al., 1987; Sundby and Silverberg, 1985). Cet élément subit donc plusieurs cycles redox dans les sédiments marins superficiels avant d'être enfoui. Les oxydes de manganèse ne sont pas impliqués uniquement dans la minéralisation du carbone organique, mais aussi dans des réactions secondaires. Ainsi, l'ammonium, le nitrite, le fer dissous et les sulfures sont des réducteurs pour les oxydes de Mn, tandis que l'oxygène, le nitrate et l'iodate peuvent être de puissants oxydants pour le Mn(II) (Canfield et al., 2005 pour revue).

Les sédiments intertidaux du Bassin d'Arcachon sont pauvres en Mn particulaire. Pour exemple, dans les sédiments superficiels océaniques dits stationnaires du Golfe de Gascogne, l'enrichissement en oxydes-oxyhydroxydes de Mn ( $Mn_{asc}$ ) et Mn total ( $Mn_{HCl}$ ) dans la zone oxique peut excéder  $60 \mu\text{mol g}^{-1}$ , et disparaître quasi-complètement en zone anoxique. Les concentrations en Mn(II) augmentent alors avec la profondeur, où elles peuvent dépasser les  $60 \mu\text{mol L}^{-1}$  à 15 cm de profondeur (Chaillou, 2003; Chaillou et al., 2002; Hyacinthe et al., 2001). Ici, les concentrations en Mn extrait par Ascorbate sont comprises entre 0.3 et  $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ , et celles en Mn total entre 0.8 et  $2 \mu\text{mol g}^{-1}$  (données non présentées). Le remaniement intense des sédiments induit des concentrations en Mn particulaire constantes sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, qui ne montrent pas de variations saisonnières. Seul, un très faible enrichissement en  $Mn_{asc}$ , ne dépassant jamais  $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ , peut être observé dans la première section (0-0.5 cm) des carottes des sédiments végétalisés et non-végétalisés. Les concentrations en Mn(II) n'augmentent pas avec la profondeur. Dans les sédiments non-végétalisés (St. N), les valeurs sont constantes sur la profondeur entre 0.1 et  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ , excepté à la St. 2, où un pic de  $Mn^{2+}$  est mesuré ( $> 30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) en mars et mai dans les 3 premiers cm (Fig. III. 15 a et b). Dans l'herbier, la zone racinaire présente à toutes les saisons de fortes concentrations en Mn dissous entre 5 et  $28 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Fig. III. 15a-b). Les fortes valeurs de surface peuvent être liées à la réduction des oxydes de Mn au sommet de la couche anoxique, qui est comprise dans le premier échantillon (0 - 0.5 cm). Plus bas, dans la zone racinaire, la présence de Mn(II) peut être le résultat de la réduction d'oxydes de Mn formés autour des racines. Sous 6 cm de profondeur, les concentrations sont constantes est très faibles ( $< 4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Ici, les valeurs sont probablement stabilisées par un équilibre avec une phase solide carbonatée.

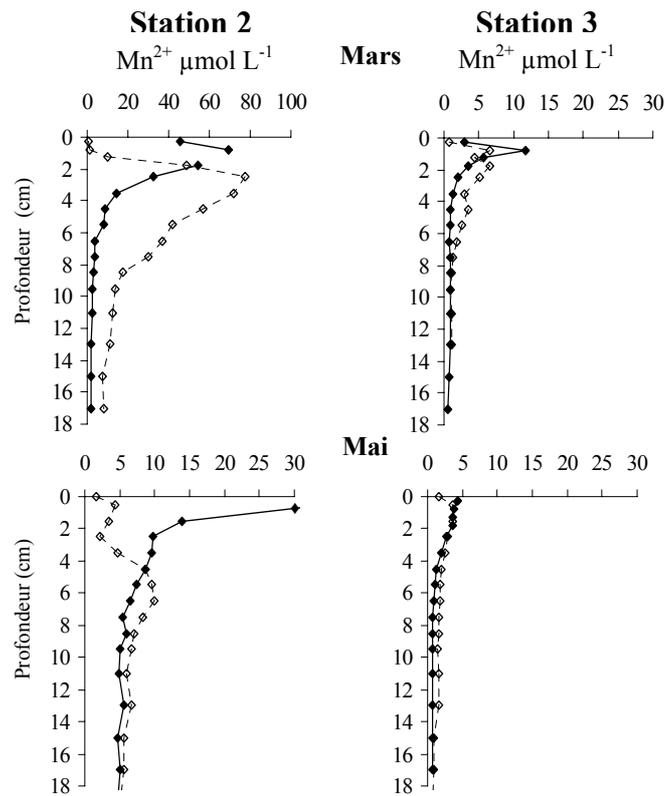


Figure III. 15a : Concentrations en Mn<sup>2+</sup> dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. 2 et 3 (PNEC)  
◆ à marée basse ; ◇ à marée haute.

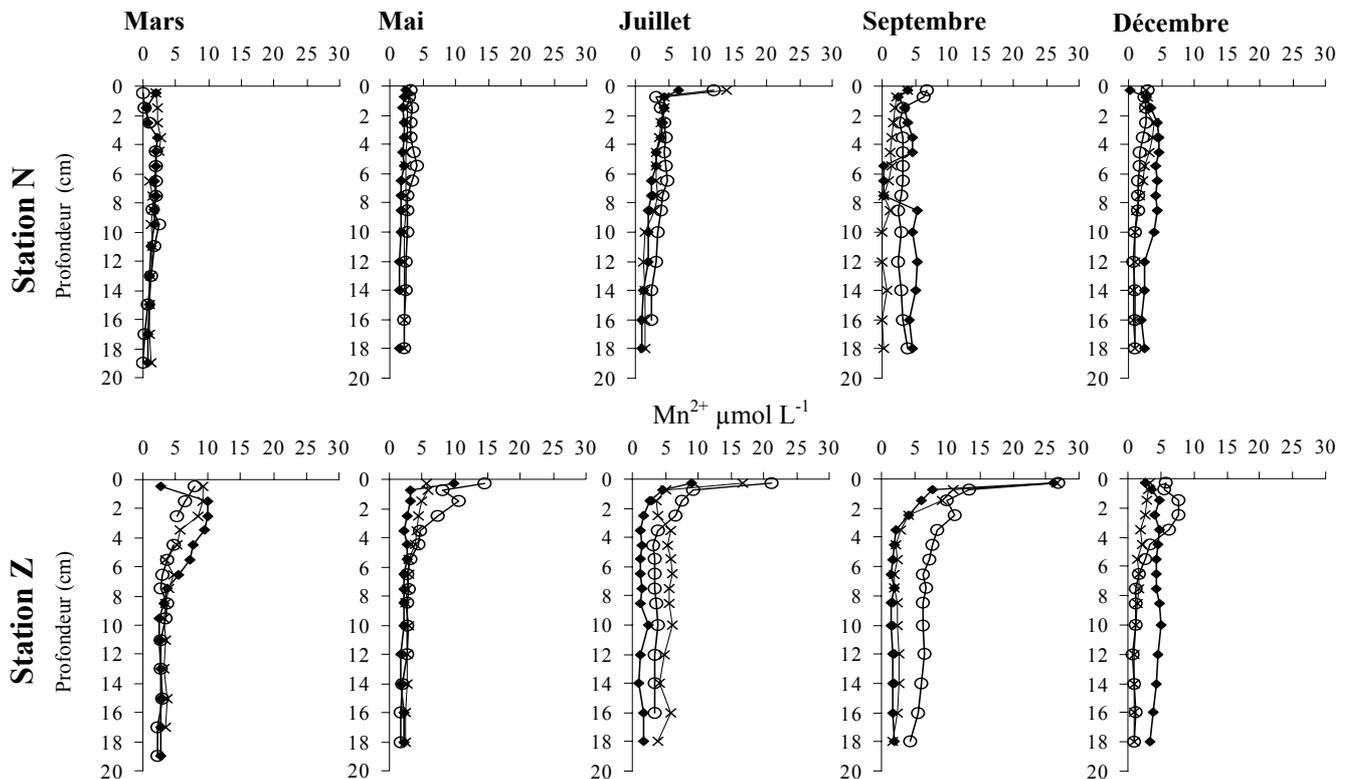


Figure III. 15b : Concentrations en Mn<sup>2+</sup> dans les sédiments vaseux des stations intertidales St. N et Z (ECOBIOC)  
◆ réplique 1 ; × réplique 2 ; ○ réplique 3.

### **III. A. 3. Conclusion.**

Ces résultats permettent de caractériser biogéochimiquement les sédiments intertidaux du Bassin d'Arcachon. La colonisation du substrat par les herbiers de macrophytes apparaît comme un facteur déterminant sur les associations biologiques et les distributions géochimiques de certaines espèces. Une stratification de l'eau interstitielle est observée sur certains profils parce qu'elle reflète non seulement leur production et leur consommation par les processus de minéralisation de la matière organique, mais aussi leur prélèvement par le système racinaire des macrophytes, et des mécanismes de transports biologiques ou physiques. En important de l'oxygène et de la matière organique dans ces sédiments majoritairement anoxiques, le réseau racines-rhizomes et les terriers induisent une multitude de microzones aux caractéristiques géochimiques distinctes. A la différence des sédiments subtidaux et stationnaires, dans lesquels la diffusion moléculaire est le premier mécanisme de transport des solutés, la distribution verticale géochimique dans les sédiments intertidaux est donc dominée par la bioirrigation et les interactions avec les macrophytes, conférant une très forte hétérogénéité spatiale et saisonnière.

Cependant, ces données restent incomplètes pour tirer des conclusions exhaustives de l'influence de la végétalisation des sédiments intertidaux sur les cycles des espèces chimiques majeures. En effet, ces résultats sont uniquement issus du « terrain » et différentes conditions n'ont pas pu être étudiées en laboratoire ou sur le terrain. De nombreux articles et programmes de recherche cités ici ont déjà caractérisé une grande partie des différentes interactions entre les cycles géochimiques et la dynamique des macrophytes. Nos résultats constituent alors une base de données utile et complémentaire aux travaux antérieurs, qui sera essentielle pour une synthèse globale des processus biogéochimiques en milieu marin (Thèse de A. Mouret, ECOBIOC).

## **PARTIE III. B. IMPACTS OF SEASONAL DYNAMICS OF A *Zostera noltii* MEADOW ON PHOSPHORUS AND IRON CYCLES IN A TIDAL MUFLAT (ARCACHON BAY, FRANCE)<sup>1</sup>.**

### **III. B. 1. Résumé.**

Une étude a été menée dans le Bassin d’Arcachon pour déterminer l’impact de la dynamique saisonnière d’un herbier de *Zostera noltii* sur les cycles du phosphore et du fer dans les sédiments superficiels des platiers intertidaux. Des carottes sédimentaires ont été collectées à marée basse sur un platier colonisé par un herbier de zostères naines, en mars, mai, juillet, septembre et décembre 2006. Les concentrations en fer dissous ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et en phosphore inorganique dissous (DIP) ont été mesurées dans les eaux interstitielles. La fraction particulaire a subi une extraction sélective pour extraire deux fractions de fer et de phosphore particulaire : la fraction réactive de Fe(III) et de phosphore associé (fraction sensible aux variations redox) et la fraction cristalline d’oxydes de fer ou associée aux carbonate ainsi que le phosphore lié. Les résultats ont été comparés à ceux mesurés pour les mêmes périodes dans une zone de l’estran non-végétalisée. Des sondes PVC et de gel, et des chambres benthiques ont été déployées pour caractériser la distribution 2D des composés dissous du fer et de S(-II), et pour mesurer les flux de DIP à l’interface sédiment-eau à marée haute.

Le cycle annuel des zostères affectait fortement la fraction réactive de Fe et de P. En comparaison, les sédiments non-végétalisés ne montraient pas de changements significatifs selon la saison. La fraction réactive de Fe et le phosphore associé montrait dans la zone racinaire une variation saisonnière qui suit la croissance et le déclin de la biomasse de zostères naines, avec un maximum de concentrations pendant la période de croissance. Un flux de DIP a été mesuré depuis la colonne d’eau vers le sédiment dans l’herbier, alors qu’un efflux net de DIP a été observé dans les sédiments non-végétalisés. Pendant la période de croissance, il se forme une zone riche en oxyhydroxydes de fer, qui agit comme un puits de phosphore dissous, constituant une réserve de phosphore disponible pour le développement des macrophytes. Aux environs de la rhizosphère, une forte réduction du sédiment a lieu pendant

---

<sup>1</sup>Cette partie fait l’objet d’une publication: Impacts of seasonal dynamics of a *Zostera noltii* meadow on phosphorus and iron cycles in a tidal mudflat (Arcachon Bay, France) Jonathan Deborde, Gwenaël Abril, Aurélie Mouret, Didier Jézéquel, Gérard Thouzeau, Jacques Clavier, Guy Bachelet, Pierre Anschutz, article accepté en septembre 2007 à **Marine Ecology Progress Series**.

la période de croissance, en raison des apports croissants de matière organique via les racines. La dissolution des oxyhydroxydes de fer libère dans l'eau interstitielle du Fe(II) et le phosphore récemment précipité, qui est alors disponible pour une assimilation par les racines de zostères pour le métabolisme de croissance. Dans la zone racinaire, le Fe(II) est ré-oxydé en formes particulaires de Fe(III), ou re-précipite sous forme de sulfures dans les zones anoxiques. D'après les calculs, il apparaît que le prélèvement de P par les zostères est majoritaire par ce processus, et ces variations saisonnières dans la fraction réactive sont suffisantes pour supporter la demande annuelle en P des *Z. noltii*. Pendant la période de déclin, comme la demande en P par les plantes et l'épaisseur de la zone oxiqne diminuent, le DIP libéré non-utilisé fournit d'importants apports en DIP depuis le sédiment végétalisé vers la colonne d'eau.

### III. B. 2. Abstract.

A study was conducted in Arcachon Bay to determine the effect of a *Zostera noltii* meadow dynamics on P and Fe cycles in the superficial sediments of a tidal mudflat. Cores were collected at low tide on a mudflat colonized by a *Z. noltii* meadow, in March, May, July, September, and December. Dissolved iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and phosphorus (DIP) concentrations were measured in pore waters. The particulate fraction was selectively leached to extract two fractions of iron and phosphorus: redox-sensitive pool (reactive Fe-bound P and reactive Fe(III) phases) and crystalline Fe oxide and carbonate-bound P pool. The results were compared to those obtained for the same periods in a nearby unvegetated tidal mudflat. Gel and PVC probes and benthic chambers were deployed to improve the 2D distributions of iron and S(-II) dissolved species in sediment and the DIP flux across sediment-water interface at high tide.

The annual eelgrass cycle strongly affected the redox-sensitive P and Fe pool. In comparison, the bare sediments did not show significant changes. The redox-sensitive Fe pool and associated P in the root zone showed a seasonal variation following the growth and decay of *Z. noltii* biomass, with a maximum during the growth period. A DIP uptake was measured from the water column to the sediment in vegetated sediments, whereas a net DIP efflux was observed in the unvegetated sediments. During the growth period, the formation of an iron oxihydroxide-rich zone occurred and acted as a trap for dissolved phosphorus, constituting a reserve of available P for eelgrass growth. At the periphery of the rhizosphere, a strong reduction of the sediment occurred during the growth phase, probably due to increasing

organic matter inputs via the roots. The iron oxihydroxide dissolution releases Fe(II) and the recently bound phosphorus to the pore water, making it available for the assimilation by the eelgrass roots for growth metabolism. Fe(II) is re-oxidized to solid Fe(III) forms depleted in P into the root zone, or re-precipitated below as sulfur forms. The highest P uptake occurs by this process, and the seasonal variations in redox-sensitive P stock are sufficient to support the annual *Z. noltii* P requirement. During the decline period, as the P plant demand and the oxic layer thickness drop, the unused released DIP pool supplies large amounts of dissolved inorganic phosphorus to the pore water and water column.

*Keywords: nutrient; eelgrass growth; intertidal zone; lagoon; early diagenesis.*

### **III. B. 3. Introduction.**

Eelgrass meadows are considered as valuable components of coastal environment because of their fundamental role in trophic webs, biogeochemical cycles, and sedimentary processes (Phillips & Menez 1988, Hemminga 1998, Touchette & Burkholder 2000, Blanchet et al. 2004). The nutrients considered most limiting in meadow systems are nitrogen and phosphorus, which constitute major metabolic and structural components of eelgrasses (Duarte 1990, Touchette & Burkholder 2000, Walker et al. 2004). Eelgrasses are capable of absorbing nutrients from both the sediment and the water column, but it is assumed that root uptake dominate over leaf uptake in environments where nutrients are higher in pore water than in surface water (McRoy et al. 1972, Hemminga 1998, Touchette & Burkholder 2000, Holmer et al. 2006). Occasionally, in P-rich waters or P-poor sediments, P uptake by leaves may exceed roots uptake (McRoy & Barsdate 1970, Perez-Llorens & Niell 1995, Gras et al. 2003, Holmer et al. 2006). The losses of seagrass habitats are commonly associated with increased eutrophication and degradation of the light environment of meadows (Hemminga 1998, Azzoni et al. 2001, Duarte 2002).

Due to eutrophication, the enhancement of primary production in water increases organic matter fluxes to the sediment (Welsh et al. 2000). Eelgrasses also export via photosynthesis high amounts of organic carbon into the sediments through their root-rhizome system (Kaldy 2006, Kaldy et al. 2006), which fuels bacterial benthic respiration. These mechanisms enhance organic matter mineralization, in particular sulphate reduction, which is the dominant carbon-oxidation pathway in coastal marine sediment (Jørgensen 1982, Canfield & Thamdrup 1996, Nealson 1997). This induces anoxic conditions in the eelgrass rhizosphere and high sulphide production, which is toxic for seagrasses (Goodman et al. 1995, Lee & Dunton 2000, Hebert & Morse 2003). The oxygen diffusion from leaves towards the rhizome and roots enables to counteract the accumulation of free sulphides and to support their respiration. Part of this oxygen diffuse into the rhizosphere, where it strongly influences the diagenetic processes by reoxidation of reduced compounds, such as ammonium, dissolved metals, and sulphides (Isaksen & Finster 1996, Hemminga 1998, Eldridge & Morse 2000, Jensen et al. 2005). The reoxidation rate can be twenty times higher in the rhizosphere of eelgrass meadow than in unvegetated sediment (Sand-Jensen et al. 1982, Frederiksen & Glud 2006). Thus, oxygen diffusion induces the formation of a Fe(III)-rich sediment layer close to the roots (Sundby et al. 1998, Sundby et al. 2003). This Fe-oxides layer influences the phosphate availability in the interstitial water due to its high adsorption degree by reactive

iron oxides, in particular in siliclastic sediments (Jensen et al. 1995). In addition, iron oxides and dissolved iron can react with free sulphides and precipitate as FeS and FeS<sub>2</sub> via a suite of redox reactions and thereby remove them from the pore water (Viaroli et al. 1996, Azzoni et al. 2001, Hebert & Morse 2003), and release the associated phosphorus with iron oxides (Jensen et al. 1995, Anschutz et al. 1998, Anschutz et al. 2007). The dissolved P availability is thus indirectly linked to these sulphur and iron cycling. A fraction of the phosphate released in the sediment can successfully reach the rhizosphere and the water column stimulating pelagic primary productivity and eelgrass growth. To replace the dissolved phosphate that escapes, the sediment can release adsorbed phosphate to pore water (Sundby et al. 1992).

Thus, iron cycling and consequently phosphorus cycling may be correlated with the seasonal dynamics of eelgrasses. In this study, we describe the seasonal variations of phosphorus and iron distributions in sediment of a tidal mudflat in a temperate mesotidal bay, with emphasis on the annual dynamics of a *Zostera noltii* meadow. Biogeochemical parameters, such as mobile pools of P (dissolved inorganic P, Fe-bound P) and iron (dissolved reduced Fe, reactive Fe-oxides), particulate carbon and sulphur were measured in sediment to investigate the effect of seasonal changes in eelgrass biomass on P dynamics. The impact of eelgrasses on these distributions was assessed by comparison with an unvegetated part of the tidal mudflat at each key period of the meadow development: end of winter, spring, summer, end of summer and beginning of winter. To map the iron distribution around rhizosphere and in unvegetated sediment during the growth period, we also used gel probe techniques (Jézéquel et al. 2007). Fluxes of dissolved inorganic phosphorus (DIP) across the sediment-water interface were also studied at high tide during the dormancy and growth periods using benthic chambers (Thouzeau et al. 2007).

#### **III. B. 4. Materials and methods.**

- **Study area.**

Sampling was carried out in Arcachon Bay, a 156 km<sup>2</sup> mesotidal lagoon located on the French Atlantic coast (44°40' N, 1°10' W). The tide is semi-diurnal and the tidal amplitude varies from 1.1 m to 4.9 m. Surface water temperature fluctuates annually between 1 and 25°C, and surface water salinity between 22 and 32. The landward part of the bay is affected by river inputs and underground freshwater discharges (Rimmelin et al. 1998). At low tide, tidal channels drain large tidal flats (115 km<sup>2</sup>). Seventy km<sup>2</sup> of these tidal flats are covered by *Zostera noltii* meadows, while *Z. marina* occupies only 4 km<sup>2</sup> (Auby & Labourg 1996,

Blanchet et al. 2004). Due to the low mudflat slope, the intertidal area is exposed to the atmosphere for several hours during each semi-diurnal tidal period. The investigated site is located in the inner part of the lagoon, on a tidal mudflat ('Cassy') drained at low tide by small tidal channels which are not connected to a river. The tidal flat is characterized by a *Z. noltii*-covered part, which was referred to as Station Z (St. Z,) and an area free of macrophytes called Station N (St. N).

- **Sampling procedures.**

Biogeochemical dynamics of phosphorus and iron were investigated in triplicate sediment cores manually collected at each station using acrylic tubes (10 cm diameter, 20 cm length), in March, May, July, September, and December 2006. Sampling was performed at low tide and at noon. Cores were immediately sliced with 0.5-cm resolution for the top 2 cm, with 1-cm resolution in the interval 2-10 cm layer, and with 2-cm resolution down to the core bottom. During this slicing process, the penetration depth of eelgrass roots was visually determined. For each level, a sub-sample was sealed in a pre-weighted vial under inert N<sub>2</sub> atmosphere and frozen for later chemical analyses of the solid fraction. Another sub-sample was centrifuged to extract pore water at 4000 rpm for 15 min under inert N<sub>2</sub>-atmosphere (to prevent oxidation), and filtered through acetate cellulose membrane (0.2 µm, MINISART). An aliquot of filtered interstitial water was immediately acidified to pH 1.6 with HNO<sub>3</sub> to prevent precipitation of reduced dissolved iron. A second aliquot was refrigerated at 4 °C for DIP analysis. Eelgrass samples (5 replicates) were collected at St. Z with randomly positioned cores (9.1 cm diameter, 15 cm length). The sediment slices were immediately washed on a sieve (1 mm mesh size). *Z. noltii* individuals were well rinsed in the laboratory to remove salt and particles, and dried for 48 h at 70 °C in order to estimate dry biomass (roots and leaves).

- **Gel and PVC probes.**

To improve our knowledge of iron and S(-II) sulphur dissolved species distributions in sediment pore waters, a device composed of a polyacrylamide gel thin-film (18 cm high, 5 cm wide and 0.4 mm thick) and a PVC (polyvinyl chloride) film was used as a sediment probe as described in Jézéquel et al. (2007). Probes were deployed in May 2006 at low tide 4 hours in the superficial sediment of vegetated and unvegetated sites. The polyacrylamide gel layer was used as a DET (Diffusive Equilibration in Thin-films) device for 2D Fe(II) concentration determination, and as the diffusive layer of a DGT-like (Diffusive Gradients in Thin-films) device for sulphur species study. The accumulation layer of the DGT device consisted in a

PVC film layer underneath the polyacrylamide layer. Iron determinations were performed by colorimetric methods with Ferrozine and imaging technique (Jezequel et al. 2007). Image acquisitions were performed with a flatbed scanner on the more representative gel-PVC probes. Fe(II) concentrations were deducted from densitometry analysis of the magenta zones (ImageJ software 1.31, Rasband 2003). The calibration curve was obtained by densitometry analysis of polyacrylamide gel pieces which were equilibrated in known iron (II) concentration solutions. Analysis of grey zones on the PVC layer provided a qualitative distribution of unidentified S(-II) dissolved compounds related to H<sub>2</sub>S zone.

- **Benthic chambers.**

Measurements of DIP fluxes at the sediment-water interface were performed using benthic chambers as described in (Thouzeau et al. 2007). Three replicate acrylic tubes (0.196 m<sup>2</sup>) were gently pushed by SCUBA divers into the sediment in vegetated and unvegetated sites in March 2005 and May 2006 when there was at least 80cm of water on the mudflat. Acrylic hemispheres were secured to each base to trap a known volume of bottom water, varying from 36 to 50 L according to base insertion into the substrate. A series of incubations were carried out for 1 h 20 min to 5 h in daylight (clear chambers: 6 incubations) and in dark conditions (opaque chambers: 9 incubations). Homogenization of water inside the enclosure was provided by adjustable submersible pumps connected to waterproof batteries. As metabloc responses depend on hydrodynamics (Forja & Gomez-Parra 1998), water flow in each enclosure was adjusted to the minimum value (2 l min<sup>-1</sup>) allowing stable measurements to be recorded by the probes. Water samples were collected in the chambers for DIP analysis at the beginning and end of the incubations using 500 mL polyethylene syringes. Outside water was admitted through a tap during sampling to avoid interstitial water release from the sediment. DIP concentrations were measured on a Technicon Autoanalyser II according to (Tréguet & Le Corre 1975).

- **Core laboratory analysis.**

Dissolved inorganic phosphate and iron were measured on interstitial waters by colorimetric procedures 1 or 2 d after sampling with a precision of ± 5% (Murphy & Riley 1962, Stookey 1970, Strickland & Parsons 1972). Sediment was freeze-dried and the weight loss was used to calculate water content after sea salt correction. The dried solid was homogenized and kept for solid-phase analysis. An ascorbate reagent (57 mM ascorbic acid + 85 mM Na<sub>3</sub>-citrate + 298 mM NaHCO<sub>3</sub>, pH= 8) was added to remove the most reactive Fe

(III) phases ( $Fe_{asc}$ ) and the associated phosphorus ( $P_{asc}$ ) from the sediment (Kostka & Luther 1994, Anschutz et al. 1998).  $Fe_{asc}$  can partly result from the oxidation of FeS during sample freeze-drying. A separate extraction was carried out with 1M HCl to determine acid-soluble iron ( $Fe_{HCl}$ ). This reagent was used to dissolve amorphous Fe oxides, FeS, Fe phyllosilicates and carbonates (Kostka & Luther 1994). Phosphorus extracted with HCl ( $P_{HCl}$ ) come from detrital and authigenic phosphate minerals, and from carbonates (Kostka & Luther 1994, Anschutz et al. 2007). For both extractions, about 100 mg of dry sample was leached with 10 ml solution during 24 h while shaking continuously at room temperature. After each extraction, the samples were centrifuged and the Fe and P contents of the supernatant were determined spectrophotometrically using as previously the ferrozine and molybdate methods, in a mixture of reagents adapted for each sample matrix. Blank solutions were made with the leaching solutions and experienced the same treatment as the samples. The precision estimated from replicates was  $\pm 5\%$  for P and  $\pm 7\%$  for Fe. Particulate organic carbon (POC), total carbon, and total sulphur (TS) were measured on freeze-dried samples by infrared spectroscopy using a LECO C-S 125 gas chromatography analyser. Particulate organic carbon was measured after removal of carbonates with 2M HCl from 50 mg of powdered sample. Inorganic carbon (PIC) is the difference between total carbon and particulate organic carbon. The precision of these analyses was  $\pm 0.01\%$  dry weight (DW).

### III. B. 5. Results.

- ***Zostera noltii* biomass and field observations.**

Sediment from St. Z and St. N consisted of silty-mud material with  $62 \pm 5\%$  of water content and was rich in organic matter (Table 1). The sediment surface was colonized by large numbers of mud snails (*Hydrobia ulvae*). Other abundant infauna included oligochaetes (*Tubificoides benedii*), polychaetes (*Aphelochaeta marioni*, *Heteromastus filiformis*, *Melinna palmata*, *Pygospio elegans*, *Streblospio shrubsolii*), and bivalves (*Abra tenuis*, *Tapes philippinarum*), which heavily bioturbated the top layers of sediment. In winter period (December-March), the *Z. noltii* meadow was limited to a root-rhizome web, which colonized only the top 2 cm sediment layer in December and the top 4 cm layer in March. Except for a thin brown layer at the surface, the whole sediment column was grey-black, with numerous microzones reduced (darker), and released a strong odour of hydrogen sulphides. Similar observations were noted in the bare site at the same period. Organic carbon content, which was the main particulate carbon, was not significantly higher at St. Z than at St. N. At the

beginning of the growth period, eelgrass biomass drastically increased, with shoot and leave development, from 22.9 g DW m<sup>-2</sup> in March to 135.2 g DW m<sup>-2</sup> in May (Table 1). During summer, meadow regularly grew up to reach 377.3 g DW m<sup>-2</sup> in September then, it declined rapidly in December (26.9 g DW m<sup>-2</sup>). During the growth season, the root system developed and colonized the sediment down to 6 cm depth and an irregular red-grey layer developed into it (between 1 and 6 cm). The development of eelgrasses did not significantly increase the sediment organic carbon content compared with unvegetated sediments. Particulate organic carbon concentrations were close to 3.1-3.8 % in the root zone of St. Z vs. 3.1- 3.5 % at St. N. However, a strong gradient in TS content appeared at St. Z, between the upper sediments and underlying sediments (Table 1). In deeper section, TS content was always higher at St. Z than at St. N, where it was constant over the whole sediment column (2.37 to 2.96%, maximum in September).

	Mar.		May		Jul.		Sep.		Dec.	
<b>St. Z. <i>Z. noltii</i> biomass</b> (g DW m <sup>-2</sup> )*	22.9 (± 15.2)		135.2 (± 17.6)		272.4 (± 110.1)		377.3 (± 97.5)		26.9 (± 8.4)	
	sediment root zone (0-4 cm)	underlying sediment (4-20 cm)	sediment root zone (0-6 cm)	underlying sediment (6-20 cm)	sediment root zone (0-6 cm)	underlying sediment (6-20 cm)	sediment root zone (0-6 cm)	underlying sediment (6-20 cm)	sediment root zone (0-2 cm)	underlying sediment (2-20 cm)
POC (%)	3.83 (±0.30)	3.44 (±0.23)	3.51 (±0.28)	3.42 (±0.33)	3.28 (±0.74)	3.43 (±0.24)	3.09 (±0.30)	3.30 (±0.23)	3.22 (±0.37)	3.42 (±0.27)
PIC (%)	0.25 (±0.22)	0.20 (±0.23)	0.41 (±0.33)	0.30 (±0.26)	0.36 (±0.46)	0.21 (±0.30)	0.26 (±0.29)	0.15 (±0.29)	0.11 (±0.21)	0.30 (±0.34)
TS (%)	1.81 (±0.29)	2.58 (±0.39)	1.80 (±0.32)	2.49 (±0.42)	2.33 (±0.61)	2.67 (±0.34)	2.19 (±0.45)	3.06 (±0.42)	2.62 (±0.73)	3.43 (±0.85)
<b>St. N</b>	Whole core									
POC (%)	3.09 (± 0.61)		3.45 (± 0.32)		3.15 (± 0.37)		3.18 (± 0.35)		3.23 (± 0.34)	
PIC (%)	0.12 (± 0.16)		0.18 (± 0.36)		0.20 (± 0.38)		0.09 (± 0.14)		0.10 (± 0.13)	
TS (%)	2.37 (± 0.60)		2.34 (± 0.38)		2.71 (± 0.39)		2.96 (± 0.47)		2.50 (± 0.48)	

\* Standard Deviation in parentheses

Table 1. Mean (± SD; n= 5) total biomass of *Zostera noltii* at St. Z and sediment characteristics of the two study sites. For St. Z, the values are arithmetic means of sub-samples taken from the 3 replicate cores for the section integrating the root maximum penetration depth (n= 9 to 21) and for underlying sediments (n= 24 to 36). For St. N, the values are arithmetic means on the whole cores (3 replicates, n= 45). Samples were collected in March, May, July, September and December 2006. *n*: number of core sub-samples; *POC*: Particulate Organic Carbon; *PIC*: Particulate Inorganic Carbon; *TS*: Total Particulate Sulphurs.

- **Phosphorus and iron profiles.**

*a. Spatial heterogeneity:*

Intertidal sediments are known to be very heterogeneous because of their high degree of bioturbation (Hemminga et al. 1994, Rocha et al. 1995, Leuschner et al. 1998, Alongi et al. 1999, Lillebo et al. 2006), which complicates the interpretation of profiles. This spatial heterogeneity in the vegetated and bare sediment was investigated by making three replicate

depth profiles of iron and phosphorus in three cores separated from each other by a distance of ca. 1.5 m (Fig. 1 & 2). Spatial heterogeneity of chemical species is commonly presented as the standard deviation (SD) from the average concentration of the three replicate profiles vs. depth (Hebert & Morse 2003). According to our calculations on SD (data not shown), spatial heterogeneity was more pronounced within the root zone, particularly during the growth period (May-September), when the root-rhizome system was established, especially for the dissolved fraction, whereas the unvegetated cores show a lower degree of vertical variation (Fig. 1). During winter, a decrease in pore water heterogeneity occurred in vegetated sediment below the root zone and SD values were similar to those found in the unvegetated sediment. This high heterogeneity noted at St. Z was probably also due to differences in macrophytes biomass between the sampled cores. Moreover, it has been demonstrated that species richness of macrofauna is higher in meadows than in unvegetated sediment because of a strong affinity of macrofauna for eelgrass (Blanchet et al. 2004). Thus, the bioturbation was more intense in vegetated sediment and adds up to the direct effect of *Zostera noltii* to create a high spatial heterogeneity.

*b. Unvegetated sediment:*

From one sampling period to the next, chemical species profiles were almost similar in the unvegetated sediment (Fig. 1). The DIP concentrations were below  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the top 1 cm and increased regularly downward up to  $10 - 30 \mu\text{mol L}^{-1}$  below ca. 8 cm depth (Fig. 1a-b-c-d-e). The concentrations of dissolved iron were very low ( $3-5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) and constant in the whole cores, except in May and July, when a slight peak of about  $25 \mu\text{mol L}^{-1}$  occurred in the top 2 cm (Fig. 1g-h). The content of ascorbate and HCl extractable P and Fe was stable throughout the entire cores. In March and May, particulate P values were close to  $1$  and  $2 \mu\text{mol g}^{-1}$ , and  $4$  and  $5.5 \mu\text{mol g}^{-1}$  for  $P_{\text{asc}}$  and  $P_{\text{HCl}}$ , respectively. In July, September and December, particulate P concentrations showed a slight enrichment in superficial sediment ( $3$  and  $7 \mu\text{mol g}^{-1}$  for  $P_{\text{asc}}$  and  $P_{\text{HCl}}$ , respectively), but were constant deeper in the core ( $1.5 \mu\text{mol g}^{-1}$  and  $4 \mu\text{mol g}^{-1}$  for  $P_{\text{asc}}$  and  $P_{\text{HCl}}$ , respectively; Fig. 1m-n-o).  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  concentrations range from  $25$  to  $45 \mu\text{mol g}^{-1}$  over time, showing higher content of  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  in March, May and July ( $100 - 150 \mu\text{mol g}^{-1}$ , Fig. 1p-q-r) than in September and December ( $70-100 \mu\text{mol g}^{-1}$ , Fig. 1s-t).

Unvegetated sediments (St. N)

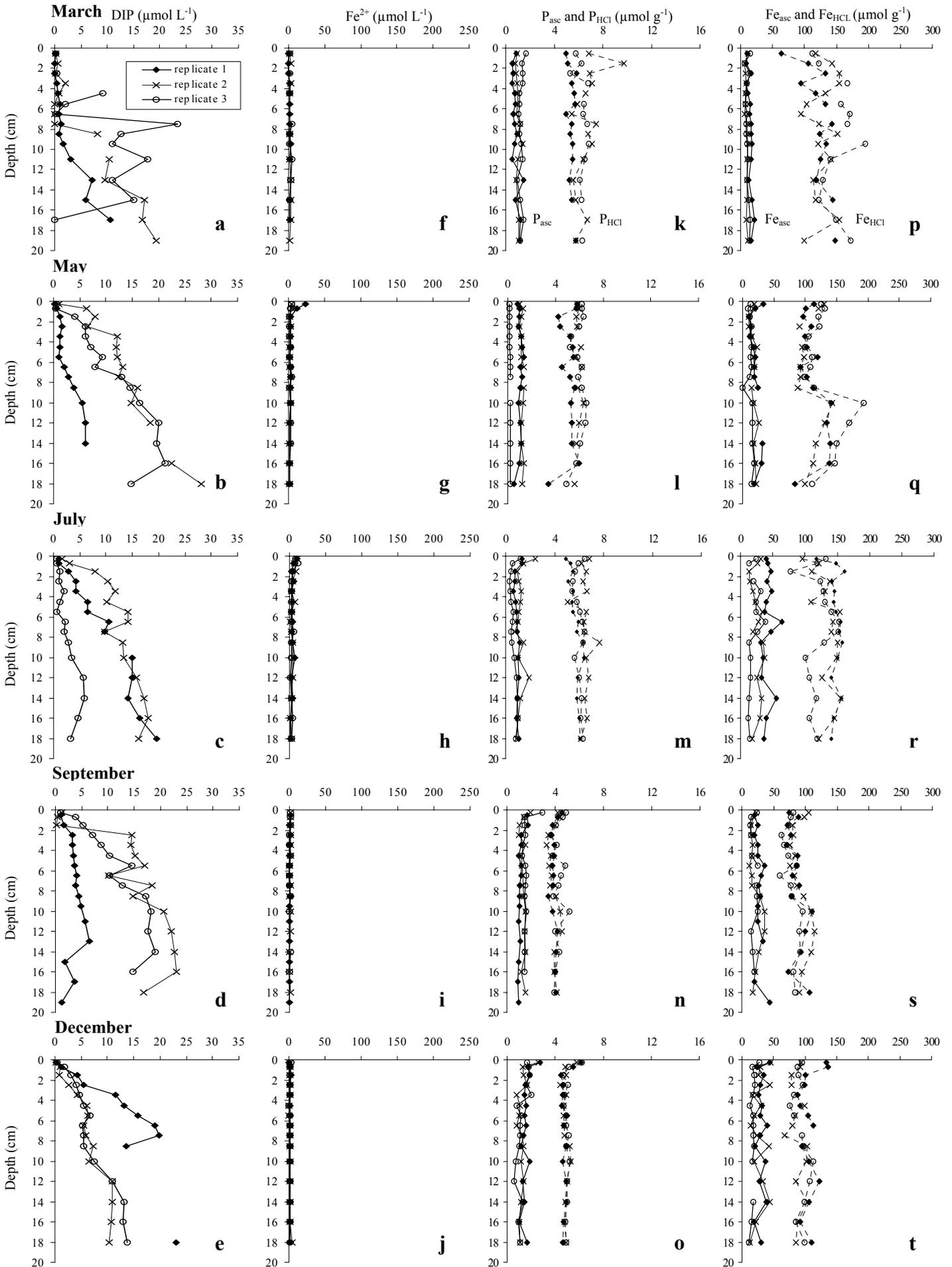


Figure 1. Distributions of DIP,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{P}_{\text{asc}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{asc}}$ ,  $\text{P}_{\text{HCl}}$  and  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  in sediments from the unvegetated part of the tidal mud flat (St. N) collected in March, May, July, September and December 2006.

*c. Vegetated sediment:*

Profiles of the chemical species showed large temporal and spatial variation (Fig. 2). DIP concentrations did not show a spatial and temporal trend below the root zone. A significant decrease in DIP concentrations was observed in the root zone toward the sediment surface. For example, DIP concentrations decreased from 15-20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  at 4 cm depth to 0.2-1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  below the interface in winter (Fig. 2a & 2e). During the growth period, the depletion was more pronounced, with DIP decreasing from 5-32  $\mu\text{mol L}^{-1}$  at 6 cm depth to 1-4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  near the sediment-air interface (Fig. 2b-c). In March,  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations showed a slight decrease from the first centimeters (6-18  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) down to 4 cm (1-3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), and remained constant below that depth (Fig. 2f). In May and July, high values (70-250  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) of dissolved iron were observed in the top 2 cm (Fig. 2g-h). In December, the concentrations were below 2  $\mu\text{mol L}^{-1}$  and constant in the whole cores (Fig. 2j). The three replicate cores studied for particulate analyses exhibited maximum concentrations of ascorbate and HCl extractable P and Fe in the upper root zone (Fig. 2k-t). Particulate P decreased from the sediment surface to the zone of maximum root content depth from 4-8  $\mu\text{mol g}^{-1}$  to 1-2  $\mu\text{mol g}^{-1}$  for  $\text{P}_{\text{asc}}$ , and from 11-16  $\mu\text{mol g}^{-1}$  to 6-9  $\mu\text{mol g}^{-1}$  for  $\text{P}_{\text{HCl}}$ , and were constant below that zone. Phosphorus extracted with HCl comes from the fraction extracted with ascorbate and with an additional contribution of igneous, biogenic or authigenic phosphate minerals (Ruttenberg 1992).  $\text{P}_{\text{HCl}}$  distributions had similar shapes as  $\text{P}_{\text{asc}}$  with highest values, suggesting that  $\text{P}_{\text{HCl}}$  profile came from the  $\text{P}_{\text{asc}}$  fraction, with addition of detrital igneous and biogenic phosphate contents which were constant in the entire cores. The content of ascorbate Fe increased during growth of *Z. noltii* in the 2-4 cm sediment horizon from 75-100  $\mu\text{mol g}^{-1}$  in March to 110-140  $\mu\text{mol g}^{-1}$  in May (Fig. 2p-q). From July to December, the  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  content was lower and decreased from the interface (ca. 100  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) to the root maximum penetration depth (ca. 45  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ; Fig. 2r-t). Below the root zone,  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  contents were always constant and similar to the ones measured in unvegetated sediment (25-45  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ). The distribution of  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  was consistent with the assumption that the ascorbate reagent extracted only poorly crystalline oxides (Kostka & Luther 1994).  $\text{Fe}_{\text{asc}}$  contents were highest near the surface and decreased below the oxic zones.  $\text{Fe}_{\text{HCl}}$  concentrations showed similar profiles with higher values than  $\text{Fe}_{\text{asc}}$ , which suggested that seasonal variations in the particulate fraction were only due to variations in the ascorbate pool.

**Vegetated sediments (St. Z)**

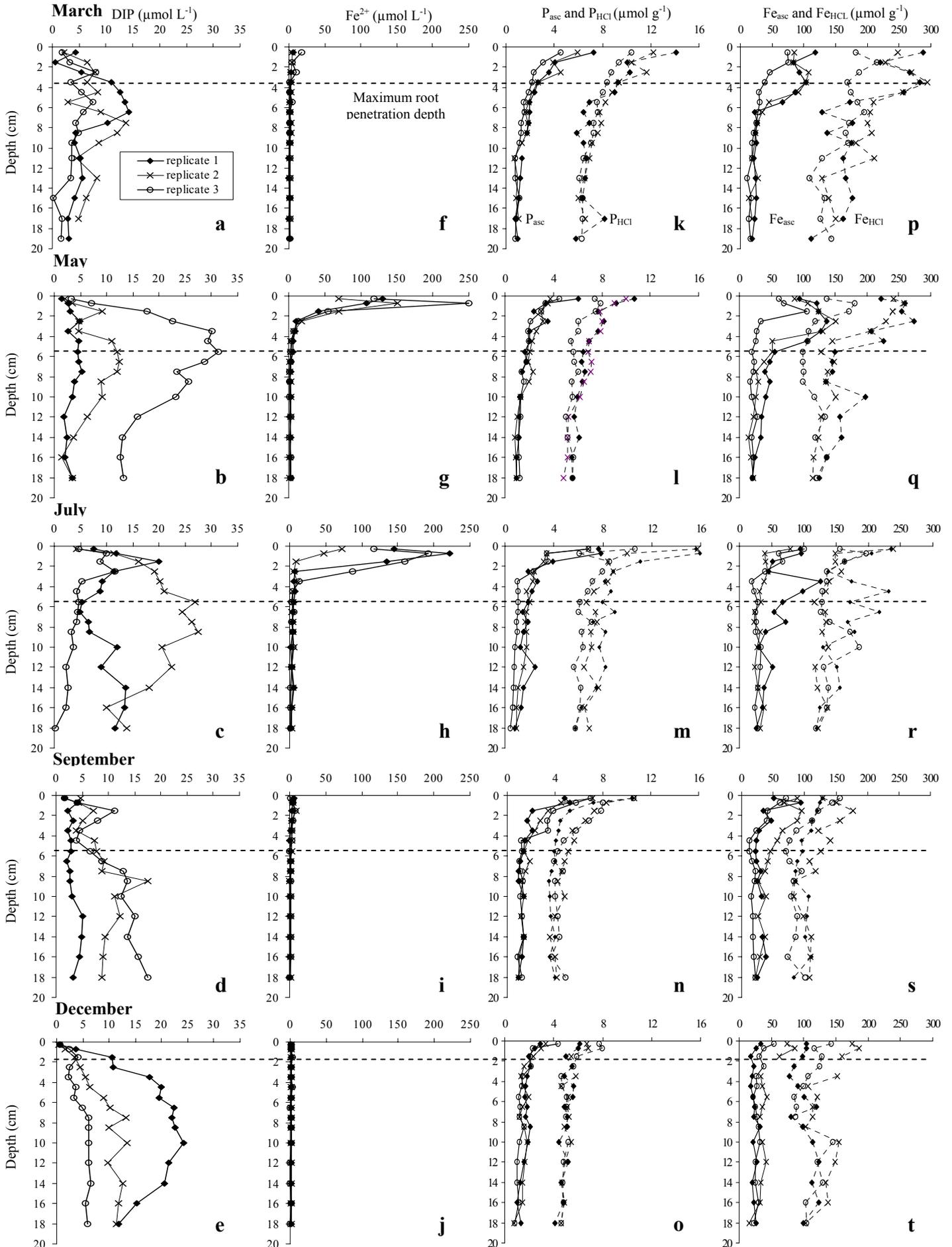


Figure 2. Distributions of DIP,  $Fe^{2+}$ ,  $P_{asc}$ ,  $Fe_{asc}$ ,  $P_{HCl}$  and  $Fe_{HCl}$  in sediments from the *Zostera noltii*-covered part of the tidal mud flat (St. Z) collected in March, May, July, September and December 2006. Dotted lines indicate the maximum penetration depth of eelgrass roots for each sampling period.

• **2D distribution of iron**

Iron and sulphur 2D probes collected during the eelgrass growth period in vegetated sediments (Fig. 3A) and bare sediments (Fig. 3B) were scanned 12 min after reaction with Ferrozine. The magenta zones correspond to rich dissolved Fe(II)-rich zones, while the grey zones indicate rich FeS-rich layers. In unvegetated sediments, high dissolved iron zones were located mainly near the sediment-water interface. They constituted small spots (less than 1 cm<sup>2</sup>) in the top 1 cm. Below, a homogeneous zone of FeS dominated. The vegetated site was characterized by an extended zone of dissolved Fe reaching from the sediment-air interface to 6 cm depth as measured on sediment cores (Fig. 2g). As shown by our SD calculations, this layer was marked by high vertical heterogeneities probably due to the presence of burrows and root-rhizome systems. The FeS zone appeared immediately below the limit of root penetration depth. FeS distribution was also heterogeneous with the development of structures linked to the root-rhizome web, which were probably brought downward during the 2D probe installation.

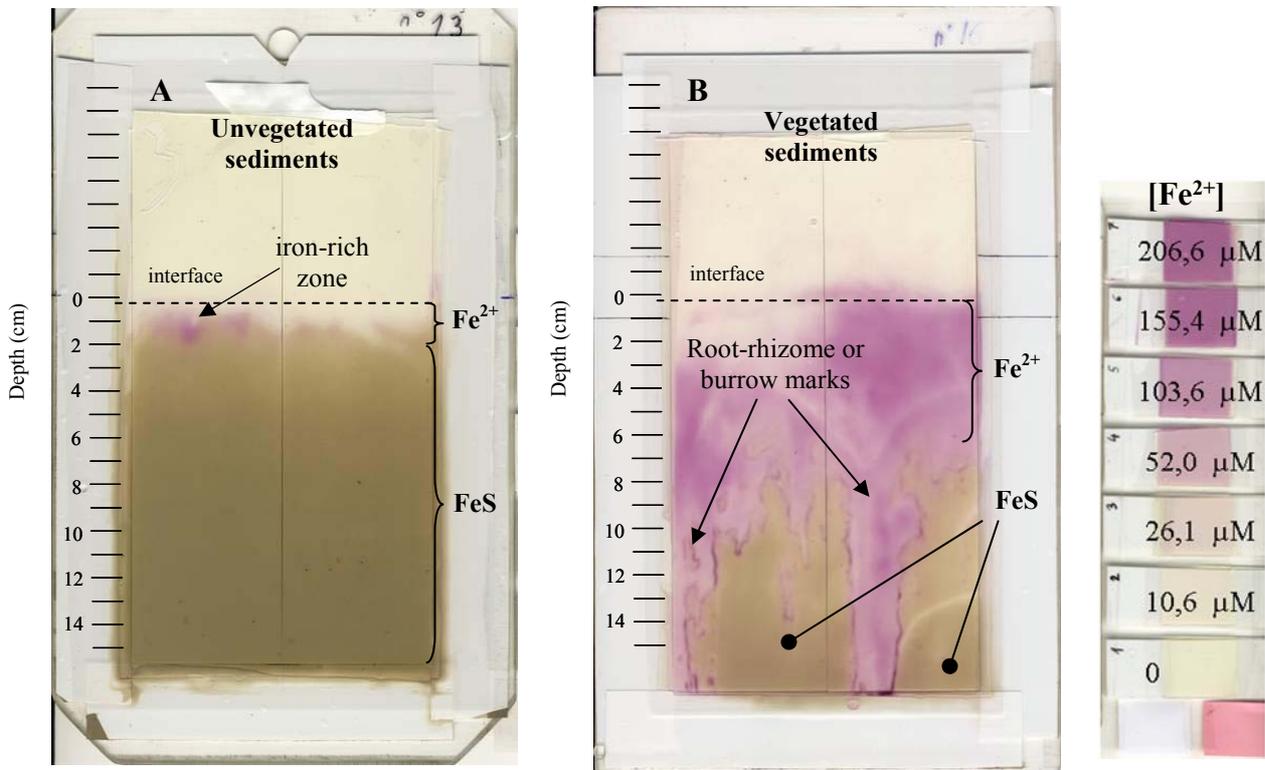


Figure 3. Images of 2D probes realized in unvegetated sediments (A) and in vegetated sediments (B) in May 2006 (growth period). The former correspond to 12-min exposure with the Ferrozine gel layer. In magenta: dissolved iron (II) distributions; in gray: sulphur distributions.

- **DIP benthic fluxes**

At high tide, DIP benthic fluxes showed significant differences between the vegetated and unvegetated sites (Fig. 4) and large seasonal variations.

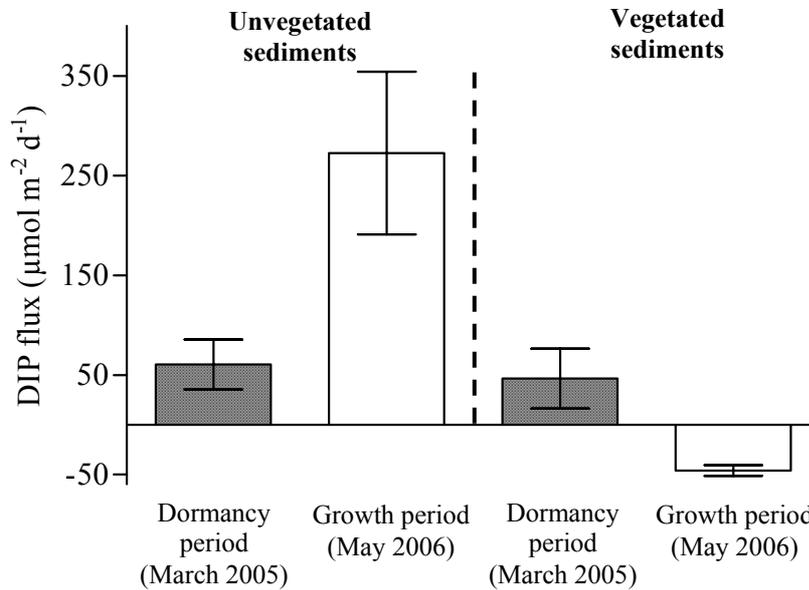


Figure 4. Mean benthic fluxes of DIP in vegetated sediments and in unvegetated sediments in March 2005 (*Z. noltii* dormancy period) and May 2006 (growth period). Positive fluxes are oriented toward the water column, negative fluxes toward the sediment. Error bars indicate the standard deviations calculated from dark (n= 9) and clear (n= 6) chamber experiments. The DIP benthic fluxes were measured around high tide in daylight conditions.

On vegetated sediments, a DIP efflux ( $46.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) was measured in March 2005, but a large uptake in May 2006 ( $-46.0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). On unvegetated sediments, there was a high DIP efflux in March 2005 ( $60.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and May 2006 ( $272.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). The high standard deviations associated with the mean fluxes emphasized small-scale spatial heterogeneity (less than 3 m separated two successive replicate chambers).

### III. B. 6. Discussion.

In Arcachon Bay, eelgrasses are perennial and their biomass typically follows the seasonal variations of temperature and light, with net growth during spring and net loss during winter (Perez-Llorens & Niell 1993, Auby & Labourg 1996, Azzoni et al. 2001). The *Zostera noltii* meadow showed a classical growth curve during spring and summer with a rate of  $1.7 - 2.3 \text{ g DW m}^{-2} \text{d}^{-1}$  and reached a maximal biomass at the end of summer (Table 1). Because of a warm and sunny autumn in 2006, the meadows maintained until November, but declined

rapidly at the beginning of winter. During winter, the root-rhizome web remained in the top 2-4 cm of the sediments. However, the organic carbon content did not exhibit any significant differences between the meadow and bare sediments, which agree with Holmer et al. (2006) results in Lillebælt sound. Stations Z and N are located in the inner bay at shallow depth (0.8 - 1.2 m), and resuspension events may homogenize the detritus pools and minimize the difference between the two study sites. Future studies on particle dynamics in the Arcachon Bay will examine this hypothesis. The results obtained in this study also show that the presence of macrophytes has a major impact on sediment biogeochemistry in the root zone as have also been observed for *Spartina* or *Thalassia* species meadows (Oremland & Taylor 1977, Sundby et al. 1998, Lee & Dunton 2000, Gribsholt & Kristensen 2002, Lillebo et al. 2006, Otero et al. 2006). The impact is mainly pronounced during the growth phase, whereas no significant difference could be noted between bare and vegetated sediments during the rest of the year or below the root zone (Figs 1 & 2).

- **Iron and phosphorus dynamics in the root zone.**

At the end of winter dormancy, *Z. noltii* initiates a new growth cycle and begins to produce new roots. The root zone sediment is then anoxic, as in unvegetated stations, with high concentrations of free sulphides or iron sulphides. During the growth period, the new roots infiltrate the anoxic sediment for nutrient uptake (DIP and dissolved inorganic nitrogen), and more oxygen is available in the root zone than is needed for plant and microbe respiration (Isaksen & Finster 1996, Madureira et al. 1997). Oxygen in excess diffuses across the root tips to the interstitial water, where it seasonally reacts with reduced sediment components (Sundby et al. 1998, Sundby et al. 2003). These latter studies on *Spartina maritima* and *Z. marina* showed that two distinct environments develop on a vertical scale during the root growth: transient oxic microzones at the root vicinity, and a deeper anoxic sediment with redox conditions similar to unvegetated sediments. Previous studies on seagrasses (Smith et al. 1988, Hemminga 1998, Jensen et al. 2005) and the present study suggest that the same phenomena occur at smaller scale in *Z. noltii* meadows. As reduced iron is present in interstitial water, oxygen diffusion into the root zone induces the formation of an important reactive oxide iron-rich layer in the sediment adjacent to the root zone (Fig. 2). Because of a fast consumption of oxygen by the oxidation of Fe(II) to Fe(III) (Sundby et al. 2003), the set-up of this iron oxide horizon is fast and starts when the first new roots penetrate the sediment in March (Fig. 2p-q). These iron hydroxides and oxihydroxides have a strong adsorption capacity for P (Anschutz et al. 1998, Cha et al. 2005). They rapidly store DIP from the pore

waters and also from the water column as revealed by the high  $P_{asc}$  concentrations in the first 6 cm of the rhizosphere (Fig. 2k-l) and the high DIP fluxes towards the vegetated sediments at high tide (Fig. 4). Iron oxides precipitated in the root zone, thus constitute a huge trap of DIP and a potential reservoir of P available for eelgrass growth (Table 2,  $Fe_{asc}:P_{asc} = 21$  in March). Moreover, oxygen release is accompanied by an export of labile organic matter into the sediment via the root-rhizome web and eelgrass detritus (Kaldy et al. 2006, Papadimitriou et al. 2006). Dissolved organic carbon pools in pore water increase with increasing plant density (Smith et al. 1988), which enhances bacterial activity. Thus, during the growth phase and photosynthesis, increasing anoxic respiration processes may occur at the periphery of the rhizosphere. The early diagenesis induces reduction of the iron oxides, which may release high loads of dissolved iron and associated phosphorus. Molar  $Fe_{asc}:P_{asc}$  ratio in the root zone increased up to 32 in May (26 in July, Table 2). These ratios are lower than those found in marine sediments (Anschutz et al. 1998, Cha et al. 2005), which reveals the occurrence of sorption processes and an unsaturation of iron oxides with phosphorus within the root zone. As for dissolved reduced iron, this phosphorus should be found in interstitial water. However, no significant change was observed in DIP concentrations in the rhizosphere, while a peak in reduced iron was found (Fig. 2b, g, c, & h). The Fe:P ratio of pore water increased from 2 in March to 14 in May (7 in July), suggesting a fast assimilation of the released DIP by eelgrass roots for the growth processes, inducing the low DIP concentrations noted in the high root density zone, and a stimulated iron reduction. The dissolved iron re-precipitates to Fe(III) oxides under oxic conditions (Fig. 2r-s) and can re-adsorb DIP. Similar patterns have been found in other studies during the growth period, where the DIP pool in the root zone of eelgrass meadows was lower than in unvegetated sediment, thus reflecting an uptake by the plants (Azzoni et al. 2001, McGlathery et al. 2001, Holmer et al. 2006). Below the rhizosphere, Fe(II) is exposed to a reduced environment, and precipitates as FeS and possibly pyrite. This hypothesis is supported by the gel probes (Fig. 3) while previous studies propose that excretion of organic matter directly from the plants also results in high sulphides concentrations by enhancing sulphate reduction (Blackburn et al. 1994, Isaksen & Finster 1996, Holmer & Nielsen 1997). In unvegetated sediments, iron oxide reduction induces a high DIP efflux (Fig. 4). From the end of summer to winter, the meadow rapidly declines due to light competition at high tide, irradiance decrease, and lethal effects associated with the fast sulphide accumulation (Auby & Labourg 1996, Hemminga 1998, Azzoni et al. 2001). Organic matter inputs to the sediment gradually increase, whereas the oxygen supply by roots and nutrient uptake by plants decrease. An intensification of anaerobic processes should

occur, including iron oxide and sulphate reduction. Indeed, Azzoni et al. (2001) observed in *Ruppia cirrhosa* meadows the presence of highly reducing conditions and high sulphide concentrations in the pore water of the root zone in the period prior to the biomass decay. The iron oxide layer and root zone thickness drop, and dissolved reduced iron rapidly reacts with the reduced sulphur to form an increasing pool of precipitated reduced sulphides (Table 1, (Holmer & Nielsen 1997). This should induce a DIP efflux from vegetated sediments during autumn and winter. Sedimentary P pools and Fe:P ratios in reactive particulate phase and dissolved phase decrease and reach constant values similar to those measured in unvegetated sediments (Table 2).

	Mar.		May		Jul.		Sep.		Dec.	
	<i>particulate pool</i>	<i>dissolved pool</i>								
<b>Vegetated sediment</b>					<b>Fe/P ratios*</b>					
<i>root zone</i>	21 (±4)	2 (±1)	32 (±3)	14 (±4)	26 (±8)	7 (±7)	18 (±7)	1 (±1)	17 (±2)	2 (±1)
<i>underlying sediment</i>	20 (±2)	1 (±1)	21 (±4)	1 (±1)	20 (±10)	1 (±1)	22 (±5)	1 (±1)	20 (±4)	1 (±1)
<b>Unvegetated sediment</b>	12 (±3)	1.5 (±1)	16 (±2)	4 (±4)	24 (±8)	2 (±2)	16 (±6)	1 (±1)	19 (±4)	1 (±1)
<i>(Whole core)</i>										
<b>Marine sediments</b>					10 (±4)					
* range in parentheses										

Table 2. Mean ratios (± SD) of ascorbate extractable Fe vs. ascorbate extractable P in the sediments and dissolved reduced iron vs. DIP in pore water from *Zostera noltii* meadows (St. Z) and unvegetated sediments (St. N) in Arcachon Bay. Mean values are indicated for the root zone, underlying sediments (St. Z), or the whole core (St. N). An additional mean ratio was calculated from the ratios found in Thau lagoon and the continental margin and slope sediments for comparison (Anschutz et al. 1998, Anschutz et al. 1999, Cha et al. 2005).

- **Available P stock and *Zostera noltii* dynamics.**

Perez-Llorens & Niell (1993, 1995) determined phosphorus uptake rates by leaves and roots of about 100  $\mu\text{mol P g DW}^{-1} \text{d}^{-1}$  for *Zostera noltii* during the growth period. The investigated meadow showed an average growth rate of 2.1  $\text{g DW m}^{-2} \text{d}^{-1}$  from March to September. This corresponds to a daily average theoretical P requirement of about 209  $\mu\text{mol P m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , or an annual P demand of about 44  $\text{mmol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  (when extrapolated on the whole growth period). The DIP concentration in Arcachon Bay waters was very low at high tide from March to October (below 0.5  $\mu\text{M}$ , data not shown), while the meadow, located in the inner bay, emerged several hours per day. The highest P uptake may occur by roots, not through leaves (Holmer et al. 2006), and sedimentary redox-sensitive pools represent the most important P stock for growth. Assuming a root zone circumscribed to the first 6 cm of sediment, the annual dynamics of the particulate redox-sensitive P pool ( $P_{\text{asc}}$ ) can be estimated and compared with the unvegetated site (Fig. 5). In meadow sediments, this available P fraction increases from 90  $\text{mmol m}^{-2}$  at the dormancy period (December) to 149  $\text{mmol m}^{-2}$

during the growth period (in July) by binding processes with precipitated iron oxides, as described above. According to these calculations, it represents for this period (7 months) an increase rate of the redox-sensitive P pool of  $281 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , and this pool is formed by a DIP uptake from pore water (Fig. 2 & 6) and from water column at high tide ( $46 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , Fig. 4 & 6). This P reserve is thus sufficient to support the annual P eelgrass demand, without signs of P limitation.

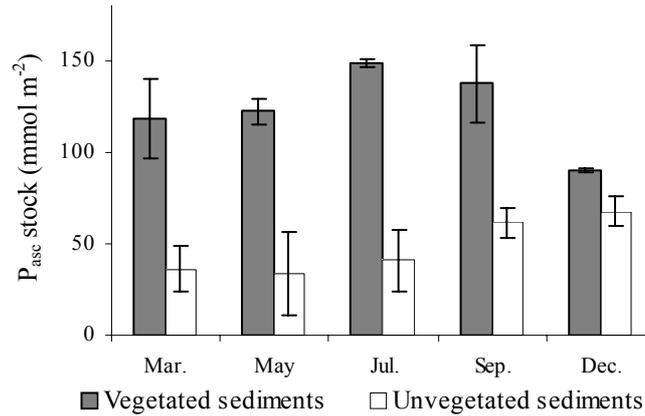
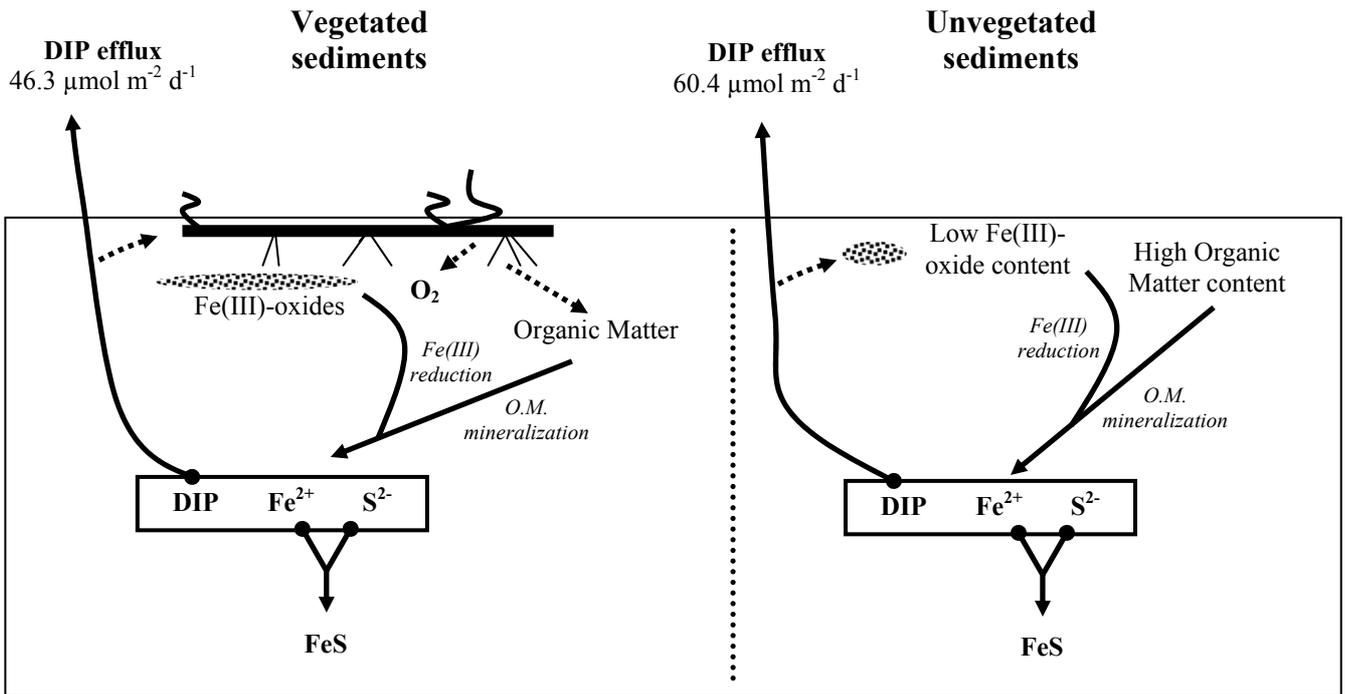


Figure 5. Seasonal dynamics of the available P stocks (redox-sensitive P pool, extracted by ascorbate) in the top 6 cm of sediments at St. Z (vegetated sediments) and St. N (unvegetated sediments). Error bars indicate the standard deviations (n= 21).

However, Holmer et al. (2006) indicated that P limitation could occur if the P release from the particulate reactive pool is too slow to support maximum growth rates. In winter, plant assimilation drops and the redox-sensitive particulate P pool keeps on decreasing indirectly through the autochthonous organic matter degradation processes (e.g. reduction of iron oxides), inducing a DIP efflux from the sediment to the water column at high tide during the dormancy period (Fig. 4 & 6). In unvegetated sediments, the environment stays strongly anoxic along the year, and the DIP efflux is observed all the year. However, the benthic chamber measurements show that the DIP efflux drastically increases during the growth period (Fig. 4), probably by intensification of the mineralization processes and low Fe(III)-oxides precipitation during summer. Our data allow us to estimate that the redox-sensitive P pool decreases from  $67 \text{ mmol m}^{-2}$  in December to  $34 \text{ mmol m}^{-2}$  in May (Fig. 5), which represents a theoretical daily DIP release to pore water of about  $220 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . This value is in agreement with our benthic chamber measurements in May ( $272.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , Fig. 5).

**a. Dormancy Period**



**b. Growth Period**

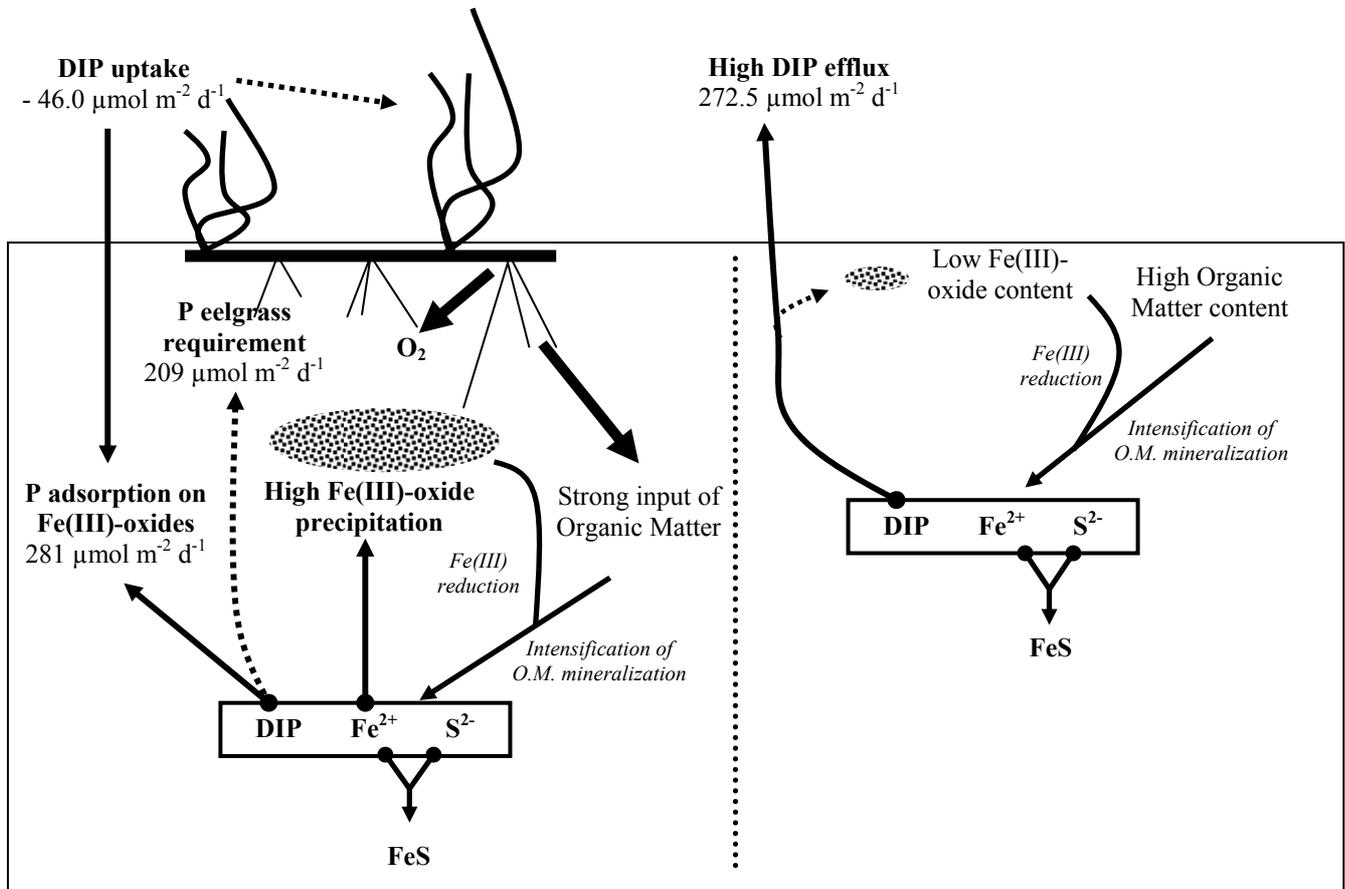


Figure 6. Schematic representation of the P-Fe seasonal dynamics in the *Zostera noltii* meadow. a: dormancy period (e.g. December); b: growth period (from March to September). Fluxes to or from the water column were measured during immersion time (see Fig. 5).

In Arcachon Bay, *Zostera noltii* meadows cover an area of 70 km<sup>2</sup> with a total production estimated to approximately 35.6 10<sup>9</sup> g DW yr<sup>-1</sup> (Auby & Labourg 1996), corresponding to a total P eelgrass requirement of ca. 3600 kmol P yr<sup>-1</sup>. When extrapolating the available particulate P stocks measured in sediment of the meadow to the whole bay meadow, the interaction between the seasonal eelgrass dynamics and adsorption processes on iron oxides could provide at least about 4100 kmol yr<sup>-1</sup> of P available from the redox-sensitive pool. This indicates that the eelgrass root cycle influences sediment redox properties, which act as a huge sink of DIP for the water column during spring. Then, the trapped P is widely sufficient to support the P requirement for *Z. noltii* growth. Thus, during the meadow decay period, the unused P reserve could supply large amounts of DIP from the sediment to the pore water and diffuse to the water column.

### **III. B. 7. Conclusion.**

Eelgrasses annual growth cycle is a dominant control of the redox chemistry of the surface sediment and consequently of phosphorus-iron cycles. The sediment oscillates from an oxic state near eelgrass roots during the growth phase, to a completely reduced state at the periphery of the rhizosphere in the spring-summer or in whole sediment layer during winter. During the growth season, roots provide oxygen to the sediments, and large amounts of water column and pore water DIP precipitate together with Fe(III)-oxide formation. The increasing loads of autochthonous labile organic matter released by roots to the sediment also induce a root zone with heterogeneous redox properties. Through these intense early diagenetic processes close to the roots, P from the redox-sensitive pool is released again, providing a sufficient source of DIP to eelgrasses essential for their growth, while Fe(II) re-precipitates with free sulphides in anoxic zone, or in the form of Fe(III)-oxides depleted in P in the root zone. Thus, while the meadow sediments act as a huge sink of DIP for the water column during the growth period, the opposite trend is observed in unvegetated sediments, where a net efflux of DIP to water column is found due to mineralization processes. Therefore, the ratio between meadows surface and unvegetated surface is a major control parameter for the mass balance of phosphorus in the studied coastal lagoon.

**Acknowledgements:** We gratefully acknowledge M.V. Commarieu, S. Bujan, D. Poirier, A. Carasco and F. Guerin who have contributed in different ways to this work. We also thank Dr H. Etcheber for the particulate carbon and sulphur analysis, and N. Lavesque for his very helpful participation in benthic macrofauna sampling. We thank very much the three anonymous reviewers whose useful scientific comments inspired us to improve our manuscript. We express our gratitude to the municipality of Lanton (Arcachon Bay, France). This study was supported by the French National Programme on Coastal Environment (PNEC “Chantier Littoral Atlantique”) and the ANR project PROTIDAL

**CHAPITRE IV.**

**SOURCES, PUIITS ET FLUX ATMOSPHERIQUES DE**

**METHANE DANS LE BASSIN D'ARCACHON.**



## IV. 1. INTRODUCTION.

Ce chapitre propose un premier bilan de méthane dans le système lagunaire du Bassin d’Arcachon en tentant de différencier les sources, puits, flux et processus aux interfaces. Cette partie intègre un jeu de données conséquent acquis in situ au cours d’études régulières sur les sédiments intertidaux, dans la colonne d’eau, et les chenaux tidaux, et dans les différents cours d’eau alimentant le bassin et en utilisant des mesures de flux entre les trois compartiments (sédiments, eau, atmosphère), ainsi que sur des expérimentations en laboratoire (estimation des cinétiques d’oxydation et de production du méthane). Ce chapitre fait actuellement l’objet d’un article en préparation<sup>1</sup> en attente des résultats obtenus lors de la campagne estivale du PNEC en septembre-octobre 2007, et d’autres échantillonnages des cours d’eau du bassin et de l’estuaire de la Leyre réalisés au cours du 2<sup>ème</sup> semestre 2007.

### IV. 1. 1. Généralités sur le méthane (CH<sub>4</sub>).

Le méthane est un gaz trace, présent dans l’atmosphère terrestre à environ 1.76 ppmv (Dickinson and Cicerone, 1986; Rehder et al., 1999). En 250 ans, sa concentration a plus que doublé avec un taux d’augmentation de 1-2% par an sur le dernier siècle (Bartlett et al., 1987), passant de 0.8 à 1.76 ppm (Steele et al., 2002; Guerin, 2006). Cette augmentation est due aux émissions anthropiques qui sont 2 fois supérieures aux émissions naturelles (IPCC, 2001), et démontre que les sources sont plus importantes que les puits. Du fait de son pouvoir radiatif 21 fois plus élevé que celui du CO<sub>2</sub>, sa contribution à l’effet de serre anthropique dépasse les 15% (Houghton et al., 1990; IPCC, 2001).

Les émissions naturelles de méthane sont situées à 70% au niveau des zones humides (Bange et al., 1994; Rejmankova and Post, 1996). On estime aujourd’hui à partir du peu de données disponibles que le milieu tropical est responsable de 60% de ces émissions pour une surface représentant seulement 35% de la surface globale des zones humides, alors que le milieu boréal (55% de la surface totale des zones humides) est responsable de 35% des émissions des zones humides (Bartlett and Harriss, 1993; Guerin, 2006). Même si les distributions spatiotemporelles du méthane dans l’atmosphère suggèrent que les émissions naturelles du milieu tempéré sont faibles, on ne dispose que de peu de données sur les zones

---

<sup>1</sup> Methane sources, sinks, and atmospheric fluxes in a temperate tidal lagoon, *Jonathan Deborde, Gwenaël Abril, Frédéric Guérin, Dominique Poirier, Guy Boucher, Gérard Thouzeau, Danielle Marty, and Pierre Anschutz*. En préparation, soumission prévue en Avril 2008 à **Journal of Geophysical Research - Biogeosciences**, après l’acquisition complète des résultats.

humides. La dégradation de la biomasse végétale par les termites représente environ 20% des émissions naturelles (IPCC, 2001). Comparativement, les autres sources naturelles, comme le milieu océanique ou les hydrates de gaz, jouent un rôle modeste dans le bilan global de méthane, avec des contributions n'excédant pas les 10% (Cicerone and Shetter, 1981; Bange et al., 1994; Bates et al., 1996), mais pourraient être plus importantes dans le futur dans le contexte du réchauffement climatique (dégel du pergélisol, variations eustatiques, ...). Les émissions anthropiques de méthane sont d'abord liées à l'agriculture (élevage et riziculture) qui représente plus de 40% des émissions totales (Kahlil et al., 2000; IPCC, 2001). La déforestation est généralement pratiquée pour accroître les surfaces cultivables et représente plus de 15% des émissions. L'extraction et l'utilisation de combustibles fossiles représente au minimum 30% des émissions totales (Houghton et al., 1990).

Sur l'ensemble du cycle du méthane, ces émissions globales ne constituent qu'une faible partie du méthane réellement produit au sein de ces écosystèmes. En effet, 80% du méthane produit est oxydé dans les sols, les sédiments, les rivières et les lacs (Reeburgh et al., 1993; Abril and Iversen, 2002; Kelley, 2003) et ne rejoint jamais l'atmosphère. Dans l'atmosphère, le temps de résidence du méthane est d'environ 9 jours, et 90% sera oxydé dans la troposphère et stratosphère par réactions avec les radicaux OH (Kahlil et al., 2000; Canfield et al., 2005).

#### **IV. 1. 2. La méthanogenèse et l'oxydation du CH<sub>4</sub> en milieu marin.**

La production de méthane est réalisée par un cortège complexe de bactéries procaryotes anaérobies strictes, les bactéries méthanogènes, lors de la dégradation de la matière organique (Cicerone and Oremland, 1988) quand tous les autres accepteurs d'électrons, comme l'oxygène, le nitrate et sulfate, sont épuisés ou presque (cf. Tableau I.1). Ces bactéries sont présentes dans les sols, les sédiments et les colonnes d'eau des zones humides, des estuaires, des environnements marins et d'eau douce, et dans le système digestif de certains animaux (Canfield et al. 2005, pour revue). Ces bactéries utilisent le carbone issu de composés simples, comme l'acétate, produits par des processus de fermentation.

Dans les milieux marins, la méthanogenèse a donc lieu dans les environnements anoxiques comme les sédiments, et en majorité sous la zone de sulfatoréduction (Holmes et al., 2000; Middelburg et al., 2002; Kelley, 2003). Généralement, à cette profondeur, peu de matière organique réactive est disponible pour alimenter les réactions de méthanogenèse. En effet, la majorité de la matière organique a déjà été consommée, notamment par les bactéries

sulfatoréductrices présentes en fortes concentrations dans les eaux interstitielles (e.g. Partie III.A). La sulfatoréduction représente environ 50% de la minéralisation totale du carbone en milieu marin (Jørgensen, 1982). Certaines études expérimentales démontrent néanmoins que dans des sédiments riches en matière organique avec des concentrations en sulfate dans l'eau poreuse inférieures à  $60 \text{ mmol L}^{-1}$ , la méthanogenèse peut avoir lieu en même temps que la sulfatoréduction (Oremland et al., 1982; Holmer and Kristensen, 1994; Mountfort et al., 1999). Cependant, du fait de la prédominance de la sulfatoréduction, la méthanogenèse reste un processus mineur dans la majorité des environnements marins, représentant 2 à 5% de la minéralisation totale de la matière organique (Kuivila et al., 1990; Canfield, 1993).

Avant de rejoindre l'atmosphère, le méthane doit quitter la zone anoxique où il a été produit et traverser la zone oxic du sédiment et/ou la colonne d'eau oxic, où il sera partiellement oxydé (cf. Tableau I.1). L'oxydation du  $\text{CH}_4$  est possible en condition aérobie avec l'oxygène (Cicerone and Oremland, 1988; Hanson and Hanson, 1996) ou en condition anaérobie en présence de sulfates par les bactéries sulfatoréductrices (Lidstrom, 1983; Iversen and Jørgensen, 1985; Treude et al., 2005; Leloup et al., 2007), ces 2 voies représentant des puits de  $\text{CH}_4$  très importants dans les sédiments et les colonnes d'eau des milieux océaniques. L'oxydation aérobie n'est réalisée que par une seule classe d'organisme : les bactéries méthanotrophes divisées en 2 types (types I et II), sur la base de caractéristiques de leurs membranes cellulaires et de leur mode d'assimilation du carbone (Cicerone and Oremland, 1988; Canfield et al., 2005 pour revue). Ainsi, le flux de  $\text{CH}_4$  vers l'atmosphère dépend des taux de production et d'oxydation de méthane dans les sédiments et les colonnes d'eau, et de leur capacité à le transmettre vers l'atmosphère (Magenheimer et al., 1996). En comparaison aux sources continentales, l'émission de  $\text{CH}_4$  vers l'atmosphère depuis le milieu marin est potentiellement assez faible mais très mal évaluée ( $\sim 0.4$  à  $18 \text{ Mt an}^{-1}$ ), ce qui représente entre 0.1 et 4% du flux atmosphérique total de  $\text{CH}_4$  (sources naturelles et anthropogéniques) (Crutzen, 1991; Bange et al., 1994; Bates et al., 1996). Cependant, les émissions de  $\text{CH}_4$  depuis les océans ne sont pas géographiquement uniformes, avec des plateaux continentaux et des estuaires qui occupent une faible surface et représentent pourtant 75% de l'émission océanique totale (Middelburg et al., 2002; Abril and Borges, 2004; Bange, 2006).

#### **IV. 1. 3. Les mécanismes de transport du méthane en milieu marin.**

En milieu marin, le  $\text{CH}_4$  est émis depuis la zone de méthanogenèse vers l'atmosphère par diffusion aux interfaces Sédiment-Air (dans les zones intertidales à marée basse) et Eau-

Air. Ces flux diffusifs pour un gaz peu soluble comme le méthane dépendent principalement du gradient de concentration entre les 2 compartiments : pour l'interface sédiment-air, le flux diffusif obéit à la 1<sup>ère</sup> loi de Fick (Berner, 1980), tenant compte du gradient entre l'eau interstitielle et l'air ; pour l'interface eau-air, le flux dépend du gradient entre la colonne d'eau et l'air, et d'un coefficient d'échange aussi appelé vitesse de piston. Le gradient de concentration est la différence entre la concentration dans l'eau et la concentration que devrait avoir l'eau si elle était à l'équilibre. Cette concentration à l'équilibre dépend de la concentration atmosphérique, de la salinité et de la température de l'eau. Le flux se dirige vers l'atmosphère quand la concentration de l'eau excède celle de l'atmosphère. La magnitude du flux dépend alors du gradient, plus il sera élevé, plus le flux sera important. Le coefficient d'échange (K) a été déterminé expérimentalement dans différents écosystèmes aquatiques : océans, rivières, estuaires, lacs ; et peut varier de 2 ordres de grandeur (Wanninkhof, 1992). Ces variations de K sont reliées à la turbulence à l'interface eau-air (Liss and Slater, 1974; Liss and Merlivat, 1986), qui est essentiellement due au vent (Wanninkhof, 1992; Cole and Caraco, 1998; Borges et al., 2004a), aux courants (Zappa et al., 2003; Borges et al., 2004a), aux vagues (Woolf, 2005) et à la pluie (Ho et al., 1997; Guerin et al., 2007). Dans les lacs et océans, l'effet du vent apparaît comme la source principale de turbulence de l'interface eau-atmosphère, et K est généralement paramétré en fonction de la vitesse du vent (Ferron et al., 2007, pour revue). Dans le cas des sites côtiers peu profonds, tels que les estuaires et les lagunes, la friction avec le fond et les courants peuvent devenir des facteurs importants de turbulence. Ainsi, dans les milieux méso à macrotidaux, les courants tidaux, en plus du vent, contribuent significativement aux K et ne peuvent plus être négligés dans les calculs de paramétrisation des coefficients d'échanges (Zappa et al., 2003; Borges et al., 2004a; Borges et al., 2004b). Pour simplifier dans le Bassin d'Arcachon, aux étales de marée haute, les courants tidaux seront considérés comme nuls, et pendant le jusant, des valeurs de vitesses de courants issues de la littérature seront employées pour la paramétrisation des coefficients d'échange (Le Dissez, 2006 ; Plus et al. 2006). Un troisième mécanisme de transport peut émettre du méthane vers l'atmosphère : l'ébullition. Ce processus est le résultat d'une production plus élevée que la diffusion du méthane dans le sédiment dans des conditions où les concentrations en méthane dépassent alors la solubilité. Le méthane s'accumule dans le sédiment formant des bulles qui contiennent 50 à 90% (v/v) de CH<sub>4</sub> et qui pourront lors d'une déstabilisation, quitter le sédiment et traverser la colonne d'eau sans oxydation (Guerin, 2006 pour revue). Ce mode d'émission peut être significatif dans certains écosystèmes comme les plaines d'inondation, mais est inexistant dans un environnement tel que le Bassin d'Arcachon,

en raison des fortes concentrations en sulfates qui empêchent la formation de bulles dans les premiers mètres de sédiments.

#### **IV. 1. 4. Les études dans les systèmes tidaux semi-fermés.**

Quelques études sur la dynamique du méthane, incluant des mesures ou calculs de flux, de cinétiques d'oxydation ou de production ont été menées dans les milieux tidaux comme les rivières tidales (Chanton et al., 1989; Kelley et al., 1990; Kelley et al., 1995), les estuaires et deltas (Reeburgh and Heggie, 1977; Mountfort et al., 1999; Middelburg et al., 2002; Abril and Borges, 2004), ou dans les milieux océaniques (Lidstrom, 1983; Iversen and Jorgensen, 1985; Bange et al., 1994; Bange et al., 1998; Rehder et al., 1999; Holmes et al., 2000; Marty et al., 2001; Abril and Iversen, 2002; Amouroux et al., 2002; Ivanov et al., 2002; Treude et al., 2005; Ferron et al., 2007; Kitidis et al., 2007; Leloup et al., 2007). En revanche, peu d'études incluant tous ces processus ont été réalisées dans les systèmes tidaux semi-fermés ou les platiers intertidaux lagunaires (Bartlett et al., 1985; Bartlett et al., 1987; Butler et al., 1988; Marty et al., 1990; Magenheimer et al., 1996; Sansone et al., 1998; Verma et al., 2002; Hirota et al., 2007). Ces milieux sont caractérisés par une très forte production primaire, et de fortes variations spatiales et temporelles induites par leur topographie et la fluctuation tidale. Ces zones d'interfaces représentent alors des systèmes dynamiques avec une minéralisation intense de la matière organique et potentiellement une production de méthane associée. Leur rôle dans la dynamique du méthane et leur contribution au budget global restent encore mal définis. L'objectif de ce chapitre est donc de proposer un premier bilan de méthane dans un système lagunaire caractérisant les principaux puits, sources, flux et processus aux différentes interfaces.

## **IV. 2. MATERIELS ET METHODES.**

### **IV. 2. 1. Calendrier des campagnes effectuées et en cours.**

Entre février 2005 et novembre 2007, avec la collaboration de plusieurs personnes et laboratoires, différents échantillonnages et manipulations ont pu être réalisés en divers sites du Bassin d'Arcachon (Fig. IV. 1) pour appréhender la variabilité spatiale et temporelle du méthane. Ces différentes investigations effectuées, ou à venir, sont listées et résumées dans le Tableau IV. 1.

Des échantillons d'eau de surface ont ainsi été collectés toutes les trois à six semaines à l'embouchure du bassin (B13) et au niveau de Comprian à marée haute pendant six mois ; tous les mois, dans les 17 cours d'eau et rivières alimentant le système lagunaire ; tous les deux mois, dans plusieurs chenaux tidaux à marée descendante ; et enfin, trimestriellement à marée haute le long du gradient salin de l'estuaire de la Leyre. En mai 2006, deux cycles tidaux de 24h ont été réalisés à Comprian et en St. 4 du PNEC (deux exutoires de réseaux de chenaux tidaux) avec un échantillonnage toutes les heures de l'eau de surface. Egalement, en mars, mai, juillet, septembre, et décembre 2006, les concentrations dans l'eau interstitielle ont été mesurées au niveau d'un platier intertidal vaseux non-végétalisé et un autre colonisé par un herbier de zostères naines (cf. Chap. III). Aux stations 2, 3 et 4 du PNEC (cf. Chap. I), les flux de méthane à travers les 3 interfaces (sédiment-air, sédiment-eau, eau-air) ont été mesurés pendant les trois campagnes PNEC par des techniques de chambres statiques, benthiques ou flottantes. Enfin, les cinétiques d'oxydation aérobie et de production potentielles du méthane dans les sédiments intertidaux vaseux ont été respectivement estimées en mars 2005 (CASSY I) et mai 2006 (CASSY II).

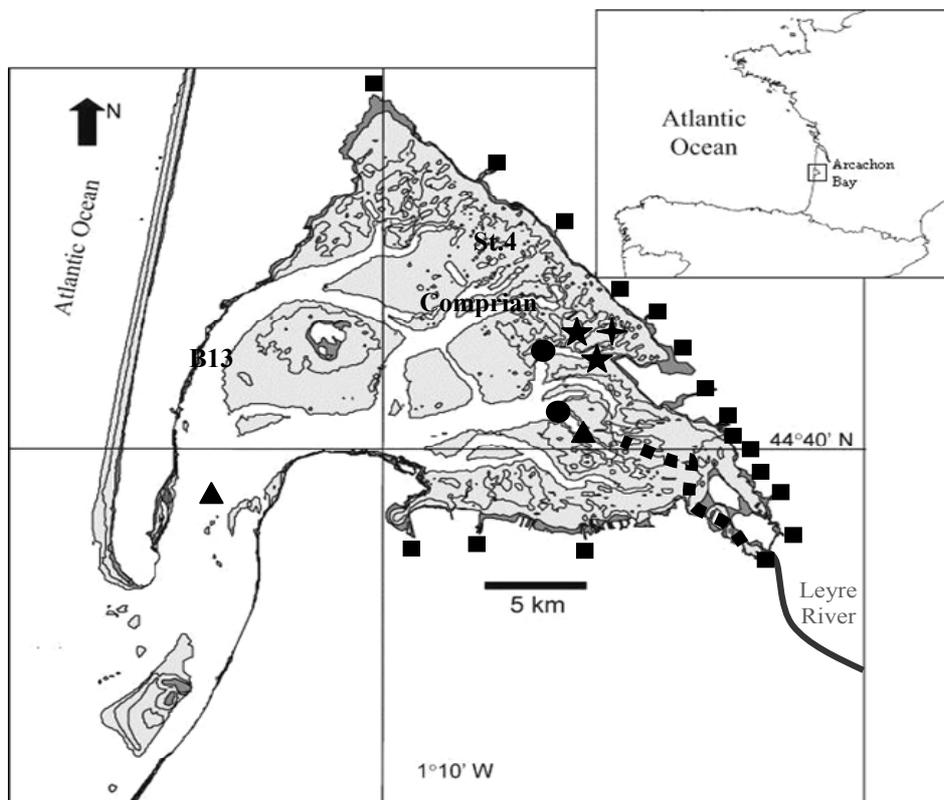


Figure IV. 1. Localisation des sites d'échantillonnage : eau des rivières et canaux (carrés) ; sédiments vaseux intertidaux et mesures de flux (étoiles) ; chenaux tidaux et esteys (croix) ; estuaire de la Leyre (courbe pointillée) ; cycles tidaux 24 h en stations fixe (cercles) ; eau du bassin (triangles).

Sites	Echantillonnage	Fréquence	Période d'étude	Acquisition	Laboratoires	Campagne
Embouchure (B13) HM	eau de surface	15 jours	Fév. 05 à Août 05	complète	ECOBIOC	Primevère
Comprian HM	eau de surface	15 jours	Fév. 05 à Août 05	complète	ECOBIOC	Primevère
Rivières, Canaux	eau de surface	1 mois	Déc. 06 à Oct. 07	incomplète	ECOBIOC	Thèse M. Canton
Chenaux tidaux Esteys BM	eau de surface	2 mois	Mai 05 à Mai 06	complète	ECOBIOC	Cette étude
Estuaire Leyre HM	eau de surface	3 mois	Jan. 07 à Nov. 07	incomplète	ECOBIOC	Thèse M. Canton
Cycles tidaux 24 h (St. 4 et Comprian)	eau de surface	--	Mai 06 et Oct. 07	incomplète	ECOBIOC	PNEC
Platier intertidal vaseux BM	eau interstitielle	2 mois	Mar. 06 à Déc. 06	complète	ECOBIOC	Cette étude
Herbier <i>Z. noltii</i> BM	eau interstitielle	3 mois	Mar. 05, Mai 06, Sep. 07	complète	ECOBIOC	Cette étude
Flux aux interfaces	chambres	--	Mar. 05, Mai 06, Sep. 07	incomplète	ECOBIOC LEMAR MNHN-BOME	PNEC
Cinétique oxydation	sédiment	--	Mars 05	complète	ECOBIOC	PNEC
Cinétique production	sédiment	--	Mai 06	incomplète	LMGEM	PNEC

Tableau IV. 1. Procédures d'échantillonnage développées pour cette étude.  
HM : échantillonnage à marée haute à -1 m sous la surface ; BM : échantillonnage à marée basse

#### IV. 2. 2. Concentration en méthane dissous des eaux de surface.

Les échantillons d'eau de surface ont été collectés à l'aide d'un préleveur spécialement conçu pour limiter le dégazage (Abril et al., 2007) et conditionnés dans des bouteilles-sérum prépesées de 120 mL. Après sertissage, les échantillons ont été immédiatement empoisonnés avec du HgCl<sub>2</sub> pour stopper toute activité bactérienne, puis pesés. Au laboratoire, un « headspace » est créé par injection de N<sub>2</sub>. Après pesée et équilibration quelque heures à température ambiante, 0.5 mL de ce « headspace » sont injectés en dupliqua dans un Chromatographe en phase Gazeuse (GC, Hewlett Packard HP 5890A) équipé d'un Détecteur de Flamme Ionisante (FID) avec de l'hélium comme gaz porteur. Les concentrations en CH<sub>4</sub> sont quantifiées par l'injection de standard connus, puis calculées en tenant compte de la moyenne sur les 2 injections, du coefficient de solubilité du CH<sub>4</sub> fonction de la température et de la salinité pour retrouver la concentration in situ (Yamamoto et al., 1976) avec une erreur de ± 0.2 nmol L<sup>-1</sup>.

#### **IV. 2. 3. Profils de méthane dans les sédiments intertidaux.**

Trois carottes sédimentaires (20 cm de long, diamètre 6 cm) ont été collectées manuellement à marée basse au niveau d'un herbier de zostères naines et dans une zone non-végétalisée d'un platier intertidal vaseux (cf. Chap. III). Le carottier employé consiste en un tube PVC percé de trous sur la longueur tous les cm, et des pistons de 2 mL (seringues décapitées) permettent d'échantillonner au niveau de chaque trou 2 mL de sédiment en limitant le contact avec l'atmosphère. Ce sédiment est rapidement transféré dans un flacon prépesé en verre de 10 mL contenant 1 mL de NaOH 1 M pour stopper l'activité bactérienne. Après sertissage, les flacons sont agités, pesés et laissés à équilibrer plus de 24 heures avant l'analyse au laboratoire. La concentration en CH<sub>4</sub> dans la phase gazeuse équilibrée est déterminée comme précédemment pour les échantillons d'eau. La concentration de l'eau interstitielle est ensuite calculée en fonction de la teneur en eau et de la salinité mesurées aux mêmes intervalles de profondeur (cf. Chap. III), avec une erreur de  $\pm 0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### **IV. 2. 4. Oxydation et production potentielles de méthane dans les sédiments intertidaux.**

L'oxydation potentielle aérobie du méthane dans les sédiments superficiels silto-vaseux du Bassin d'Arcachon a été estimée expérimentalement. Quatorze échantillons de 10 mg de sédiments superficiels de St. 2 ont été mélangés à 10 mL d'eau de mer filtrée à 0.2  $\mu\text{m}$  dans des bouteilles-sérum de 120 mL. Un « headspace » de 100 mL a été créé avec sept compositions différentes de CH<sub>4</sub> et d'air (0.03 à 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CH<sub>4</sub>) afin de recouvrir la gamme de concentrations en CH<sub>4</sub> mesurées dans l'eau interstitielle du bassin. Les bouteilles ont été incubées en dupliqua quatre jours à température ambiante, à l'obscurité, et sous agitation constante. Toutes les 12 h, 10 à 500  $\mu\text{L}$  du « headspace » (selon la concentration en méthane) ont été injectés dans le GC-FID, pour mesurer la variation de la concentration totale en CH<sub>4</sub>. Les cinétiques d'oxydation potentielle aérobie aux différentes concentrations ont ensuite été calculées par la pente de la diminution en méthane en fonction du temps ( $r^2 > 0.90$  ; limite de détection : 0.1  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Toutes les expériences sur la production de méthane ont été réalisées au LMGEM par D. Marty selon la technique adaptée pour cet échantillonnage (Hungate, 1969). Des échantillons de sédiment ont été transférés en dupliqua dans des tubes Hungate, sous une atmosphère dépourvue d'oxygène, avec ajout ou non de substrat méthanogène. La méthanogenèse naturelle a été quantifiée selon l'augmentation de CH<sub>4</sub> dans l'« headspace »

des tubes en fonction du temps sans ajout de substrat. La méthanogenèse potentielle et l'effet des différents processus méthanogéniques (respiration carbonate, réaction acéto-clastique, et processus méthylothrophique) ont été quantifiés par l'augmentation de CH<sub>4</sub> dans l'« headspace » des tubes contenant un ajout de H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, d'acétate, de méthanol ou de méthylamines (Marty et al., 1997; Marty et al., 2001). Les concentrations en méthane ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse (Girdel Série 30, FID), avec de l'argon en gaz porteur. Les résultats de ces expériences ne m'ayant pas encore été communiqués, des valeurs de taux de production issues de la littérature seront utilisées pour la discussion.

#### **IV. 2. 5. Mesures de flux de méthane.**

- **Flux sédiment-eau :**

Les mesures de flux de CH<sub>4</sub> à l'interface sédiment-eau ont été réalisées avec déploiement de chambres benthiques (LEMAR, cf. Chap. I) pendant les périodes d'immersion au niveau des stations 2, 3 et 4 du PNEC, suivant le même protocole décrit en Chap. III (cf. III.A.1). Les séries d'incubation ont duré 2h30 à 5h avec une homogénéisation de l'eau contenue dans les chambres (3 incubations à la lumière, 3 incubations à l'obscurité). Au début et à la fin de chaque incubation, des échantillons de l'eau d'interface ont été prélevés sans turbulence, et les concentrations de méthane dissous déterminées comme décrit précédemment pour les eaux de surface. La variation significative minimale de concentration en CH<sub>4</sub> mesurable dans la chambre est de 10 nmol h<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une limite de détection de flux d'environ 1.7 μmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

- **Flux sédiment-air :**

Les mesures de flux entre la vase et l'atmosphère ont été réalisées avec des chambres statiques déployées pendant les périodes d'émersion au niveau des stations 2 et 3 du PNEC (MNHN-BOME, cf. Chap. I). La chambre est constituée d'un dôme transparent ou opaque (40 cm de diamètre, 16 cm de haut, et 1 mm d'épaisseur). La chambre de 0.5 m<sup>2</sup> est introduite doucement dans le substrat pour assurer une perturbation minimale du sédiment. Le volume d'air piégé est de 24.9 L quand la chambre pénètre de 10 cm dans le sédiment. Une pompe maintient un flux d'air de 2 L min<sup>-1</sup> dans le circuit fermé qui inclut la chambre, la colonne de séchage (CaSO<sub>4</sub> anhydre), le débitmètre, un analyseur infrarouge de gaz (LiCor Li-6251) et un septum en butyl. Quatre échantillons de 50 mL de gaz ont été prélevés à intervalles réguliers (toutes les 10 ou 20 min) depuis la chambre à travers le septum avec une

seringue. Le volume prélevé a été immédiatement injecté dans un flacon de 10 mL pré-rincé au diazote pour un facteur de dilution de 5/6. La concentration en CH<sub>4</sub> a ensuite été mesurée par GC-FID. Les flux ont été calculés par régression linéaire en fonction du temps ( $r^2 > 0.90$ ), avec une limite de détection d'environ 1.6  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

- **Flux eau-air :**

Des chambres flottantes (31 L, 0.154 m<sup>2</sup>) équipées du même circuit fermé que les chambres statiques (avec LiCor-7000) ont été déployées à marée haute en répliques (2 à 4) depuis un bateau à la dérive. Les temps de contact ont duré 45 min, et 2 échantillons de 50 mL de gaz ont été prélevés à intervalles réguliers (toutes les 15 min) par le septum et immédiatement transférés des flacons de 10 mL pré-rincés au diazote. La concentration en CH<sub>4</sub> a ensuite été mesurée par GC-FID après correction du facteur de dilution dans les flacons de 5/6. Les flux ont été calculés par régression linéaire en fonction du temps ( $r^2 > 0.85$ ), avec une limite de détection d'environ 1.6  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

- **Estimation des transferts de méthane vers l'atmosphère à partir des concentrations de l'eau de surface :**

Pour obtenir davantage de données de flux eau-air, les émissions de CH<sub>4</sub> vers l'atmosphère ont été aussi estimées en utilisant les concentrations dans les eaux de surface et une paramétrisation du coefficient d'échange gazeux (Liss and Merlivat, 1986; Cole and Caraco, 1998; Guerin, 2006). Les flux mesurés durant les campagnes PNEC à l'interface eau-air par les chambres flottantes peuvent être formulés comme suit (Bange et al., 1998; Ferron et al., 2007) :

$$F = K_{\text{CH}_4,T,S} \cdot (C_w - \alpha \cdot C_a) \quad (1)$$

où  $K_{\text{CH}_4,T,S}$  est le coefficient d'échange du CH<sub>4</sub> à la température et salinité in situ,  $C_w$  est la concentration de CH<sub>4</sub> dans l'eau de surface,  $C_a$  est la concentration de l'air (78 nmol L<sup>-1</sup>, Dickinson and Cicerone 1986) et  $\alpha$  est le coefficient de solubilité du méthane dans l'eau (Yamamoto et al., 1976). Ainsi, à partir de ces estimations de  $K_{\text{CH}_4,T,S}$ , les  $K_{600}$  (coefficients d'échange normalisés) ont pu être calculés avec le nombre de Schmidt du méthane ( $Sc_{\text{CH}_4,t,s}$ ) et le nombre de Schmidt du CO<sub>2</sub> normalisé à 20°C (= 600) selon l'équation suivante (Jahne et al., 1987):

$$K_{600} = K_{\text{CH}_4,T,S} \cdot (Sc_{600} / Sc_{\text{CH}_4,T,S})^{-n} \quad (2)$$

où  $Sc_{CH_4,T,S}$  est calculé à partir des températures et salinités de surface par les équations polynomiales dérivées de (Wanninkhof, 1992) :

$$Sc_{CH_4,t,0} = 1897.8 - 114.28*T + 3.2902*T^2 - 0.039061*T^3 \text{ à } 0\text{‰} \quad (3)$$

$$Sc_{CH_4,t,35} = 2039.2 - 120.31*T + 3.4209*T^2 - 0.040437*T^3 \text{ à } 35\text{‰} \quad (4)$$

et  $n = 2/3$  pour une vitesse de vent  $< 3.7 \text{ m s}^{-1}$  et  $n = 1/2$  pour les vents  $> 3.7 \text{ m s}^{-1}$  (Liss and Merlivat, 1986; Jahne et al., 1987; Frost and Upstill-Goddard, 1999). La vitesse de vent est mesurée quotidiennement à 10 m au dessus de la surface de l’eau ( $U_{10}$ ) par la station météorologique du Cap Ferret (données issus de la base de données du site *UMR 5805 EPOC* : <http://www.epoc.u-bordeaux.fr>). Les mesures de concentrations et de flux réalisés pendant CASSY I et CASSY II permettent de calculer deux  $K_{600}$ . Ces  $K_{600}$  calculés ont ensuite été comparés aux relations entre  $K_{600}$  et  $U_{10}$  établies dans d’autres environnements côtiers similaires (Marino and Howarth, 1993; Carini et al., 1996; Raymond and Cole, 2001; Borges et al., 2004a). Ces relations sont in fine utilisées pour déduire les  $K_{600}$  et donc les  $K_{CH_4,t,s}$  (en réutilisant l’équation 2) théoriques dans le Bassin d’Arcachon pour chaque date d’échantillonnage en considérant la salinité, la température, la vitesse du vent et la concentration en  $CH_4$  lors du prélèvement. Finalement, les flux eau-air de  $CH_4$  théoriques ont pu être recalculés pour chaque date d’échantillonnage d’eau de surface, en réutilisant l’équation 1.

### IV. 3. RESULTATS.

#### IV. 3. 1. Concentration en méthane dans les eaux de surface.

Les gammes de concentrations de  $CH_4$  et les moyennes des eaux de surface du Bassin d’Arcachon sont présentés en Tableau IV. 2. Les eaux de rivières sont toujours sursaturées en méthane dissous en comparaison aux eaux de la lagune à marée haute et l’atmosphère, avec des concentrations comprises entre 13 et 3107  $\text{nmol L}^{-1}$ , et des valeurs moyennes de 549  $\text{nmol L}^{-1}$  en hiver et 309  $\text{nmol L}^{-1}$  au printemps (mesures en cours pour l’été et l’automne 2007). La concentration théorique à l’équilibre avec l’atmosphère est de 2-3  $\text{nmol L}^{-1}$ . Plus précisément, la Leyre, qui représente environ 86% des apports totaux d’eaux douces dans le bassin, montre des concentrations moyennes de 414  $\text{nmol L}^{-1}$  en hiver et 237  $\text{nmol L}^{-1}$  au printemps. Les concentrations des eaux du bassin à marée haute varient de 35 à 110  $\text{nmol L}^{-1}$  dans la partie interne (St. Comprian), et 16 à 35  $\text{nmol L}^{-1}$  à l’embouchure (B13), et sont relativement constantes sur l’année. En hiver, les concentrations en  $CH_4$  des eaux estuariennes de la Leyre

sont plus faibles en moyenne que celles des rivières (moyenne : 74 nmol L<sup>-1</sup>, rang : 20 - 228). De 0 à 9‰ de salinité, les valeurs n'excèdent pas 45 nmol L<sup>-1</sup>, alors qu'au-dessus de 9‰, une source interne semble être présente, et les concentrations augmentent, oscillant alors entre 70 et 228 nmol L<sup>-1</sup> (Fig. IV. 2).

Système	Saison	Moyenne	Gamme	n	Période de prélèvement
Rivières, Canaux	<i>Hiver</i>	549	13 - 3107	36	Déc. 2006 - Oct. 2007
	<i>Printemps</i>	309	20 - 2018	43	
	<i>Eté</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	--	
	<i>Automne</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	--	
Estuaire de la Leyre ( <b>HM</b> )	<i>Hiver</i>	74	20 - 228	36	Jan. 2007 - Nov. 2007
	<i>Printemps</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	--	
	<i>Eté</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	--	
	<i>Automne</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	--	
Lagune interne ( <b>BM</b> ) = esteys	<i>Hiver</i>	600	227 - 1109	9	Mai 2005 - Mai 2006
	<i>Printemps</i>	847	170 - 1714	15	
	<i>Eté</i>	840	396 - 1735	7	
	<i>Automne</i>	556	274 - 1175	8	
Lagune interne ( <b>HM</b> ) Comprian	<i>Hiver</i>	48	41 - 55	4	Fév. 2005 - Août 2005
	<i>Printemps</i>	45	36 - 60	8	
	<i>Eté</i>	63	35 - 110	8	
	<i>Automne</i>	<i>n.e.</i>	<i>n.e.</i>	--	
Lagune externe ( <b>HM</b> ) B13	<i>Hiver</i>	29	28 - 32	2	Fév. 2005 - Août 2005
	<i>Printemps</i>	23	16 - 30	4	
	<i>Eté</i>	26	20 - 35	10	
	<i>Automne</i>	<i>n.e.</i>	<i>n.e.</i>	--	
Atmosphère		78 (Dickinson and Cicerone, 1986)			

Tableau IV. 2. Concentrations en CH<sub>4</sub> (nmol L<sup>-1</sup>) des eaux de surface mesurées dans le Bassin d'Arcachon. n.a. : non acquis ou en cours d'acquisition ; n.e. : non échantillonné ; BM : Basse Mer ; HM : Haute Mer.

Les futures mesures aux autres saisons dans ce système estuarien permettront de valider ou non cette observation. A marée basse, les eaux des chenaux tidaux drainant les platiers vaseux (= esteys) présentent les plus fortes concentrations, comprises entre 170 et 1735 nmol L<sup>-1</sup> sur l'année, avec des moyennes croissantes pendant les périodes productives, respectivement 600, 847, 840, et 556 nmol L<sup>-1</sup> en hiver, printemps, été et automne. En mai 2006, les deux suivis des concentrations des eaux de surface pendant les cycles tidaux de 24h ont montré de fortes variations en fonction de la marée (Fig. IV. 3). Ces concentrations sont deux à trois fois plus élevées quand le niveau tidal décroît (66 - 93 nmol L<sup>-1</sup>) qu'au début du flot (33 - 51 nmol L<sup>-1</sup>), avec des valeurs maximales à mi-jusant.

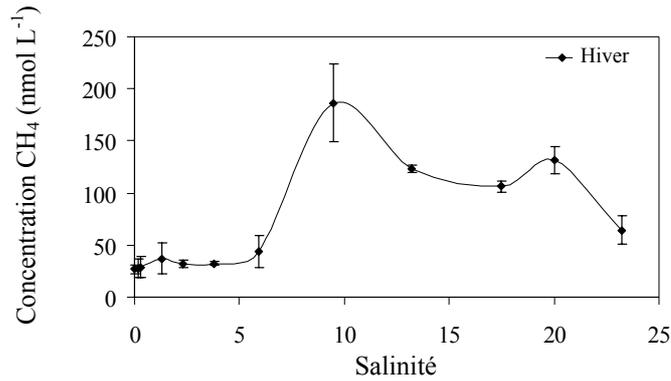


Figure IV. 2. Concentrations en CH<sub>4</sub> (nmol L<sup>-1</sup>) des eaux saumâtres de l'estuaire de la Leyre en fonction de la salinité en hiver (janvier 2007). Les barres d'erreur représentent l'écart-type (n = 6). Les mesures au printemps (juin 2007), été (septembre 2007) et automne (novembre 2007) sont en cours.

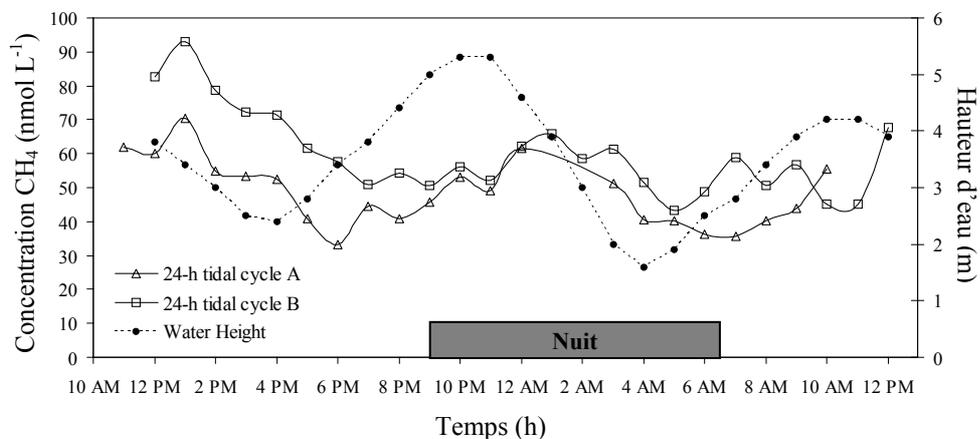


Figure IV. 3. Concentration en CH<sub>4</sub> (nmol L<sup>-1</sup>) de l'eau de surface (-1 m) et hauteur d'eau pendant les cycles tidaux de 24h en mai 2006 à la station 4 du PNEC (A) et Comprian (B).

### IV. 3. 2. Profils de méthane dissous dans les sédiments.

Les concentrations en CH<sub>4</sub> dans les eaux interstitielles montrent de fortes valeurs, de l'ordre de plusieurs micromoles, dans les 2 sites, mais aucune différence significative n'est observée entre les sédiments du platier végétalisé et non-végétalisé (excepté en mai), ni selon la saison (Fig. IV. 4). Les concentrations sont comprises entre 2.5 et 8 μmol L<sup>-1</sup> (9 - 16 μmol L<sup>-1</sup> dans les sédiments non-végétalisés en mai), et montrent une légère augmentation avec la profondeur (et dans les 3 premiers cm en septembre et décembre). Cependant, comme le soulignent les écarts-type calculés, les concentrations en CH<sub>4</sub> des eaux porales sont caractérisées par de fortes hétérogénéités spatiales et verticales (moins de 1.5 m sépare chaque carottage, cf. Chap. III), dues probablement au fort degré de bioturbation et à la présence de microniches autour des débris végétaux (système rhizome-racines et faune).

### IV. 3. 3. Oxydation potentielle du méthane.

La Figure IV. 5 montre les taux d'oxydation potentielle aérobie du méthane dans les sédiments superficiels du Bassin d'Arcachon. L'oxydation aérobie du  $\text{CH}_4$  montre une relation linéaire très nette avec des concentrations croissantes de  $\text{CH}_4$  ; les taux variant alors de  $0.008$  à  $5.8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  soit, en considérant la porosité de ces sédiments ( $1434 \text{ g de sédiment/m}^2$ ),  $11$  à  $8300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , pour des concentrations dans les eaux interstitielles de  $0.1$  à  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Généralement, la relation entre la concentration en  $\text{CH}_4$  et le taux d'oxydation potentielle du sédiment est interprétée comme une cinétique de type Michaelis-Menten, avec un plateau correspondant au taux maximum d'oxydation du sédiment incubé (Abril and Iversen, 2002; Guerin, 2006). Dans cette expérience, ce seuil n'est pas atteint, même dans une gamme de concentration quatre fois plus élevée que celle mesurée in situ dans l'eau interstitielle (Fig. IV. 4). Cependant, la cinétique d'ordre 1 obtenue ici permet de calculer une oxydation potentielle in situ à partir des concentrations dans l'eau interstitielle.

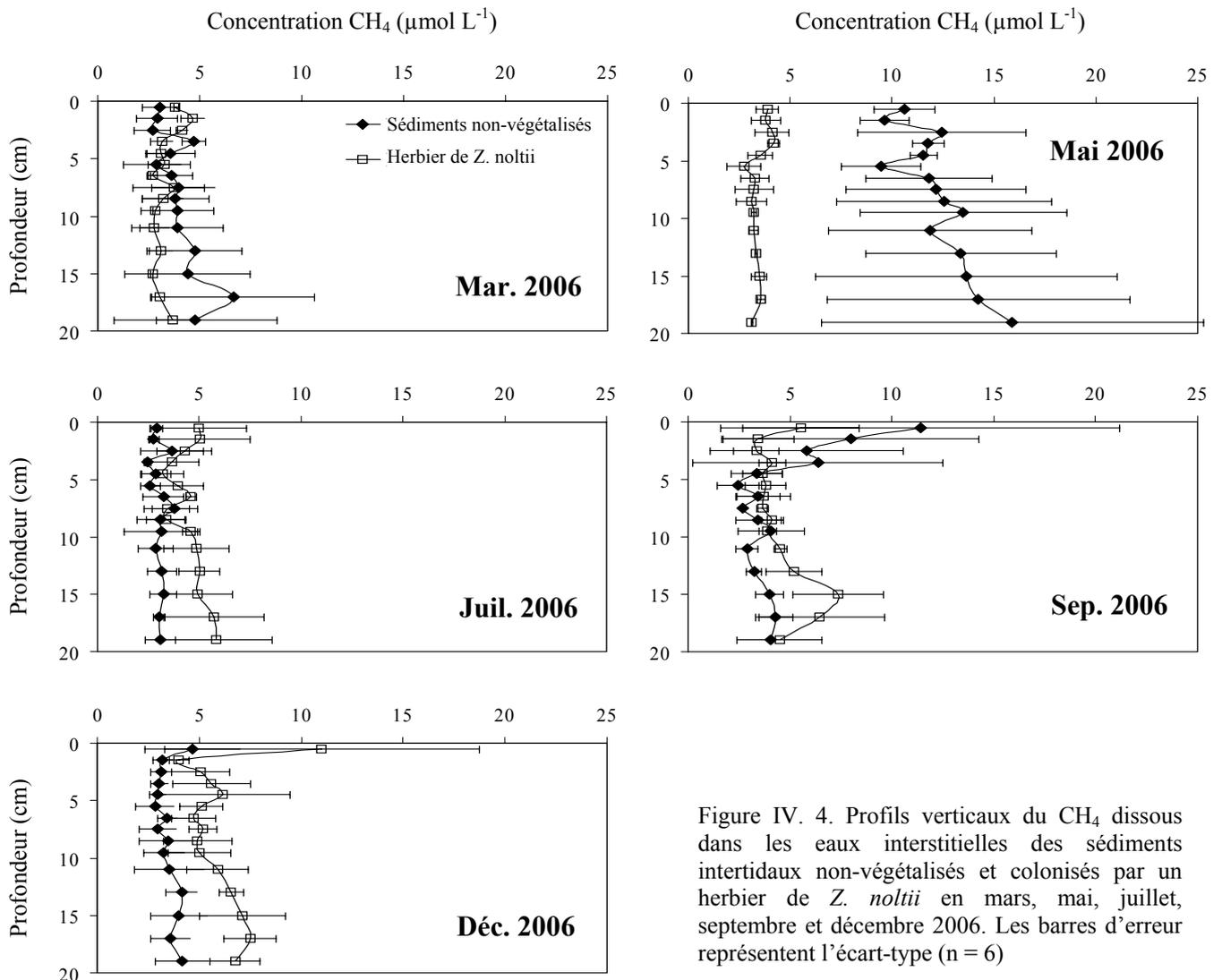


Figure IV. 4. Profils verticaux du  $\text{CH}_4$  dissous dans les eaux interstitielles des sédiments intertidaux non-végétalisés et colonisés par un herbier de *Z. noltii* en mars, mai, juillet, septembre et décembre 2006. Les barres d'erreur représentent l'écart-type ( $n = 6$ )

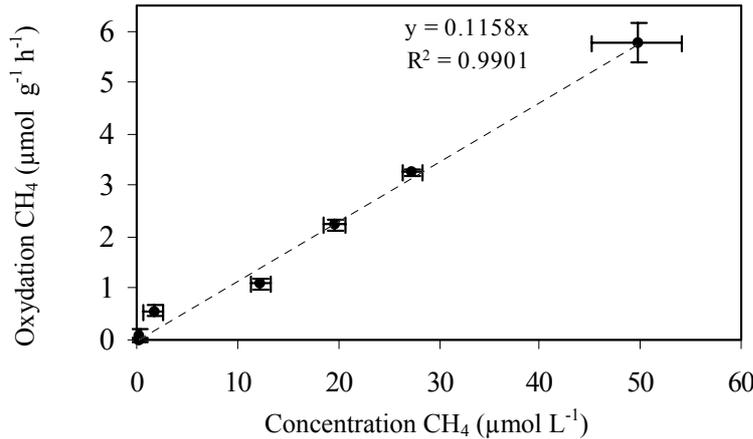


Figure IV. 5. Taux d'oxydation aérobie potentielle du CH<sub>4</sub> en fonction de la concentration initiale en CH<sub>4</sub> dans les incubations de sédiments vaseux superficiels du Bassin d'Arcachon. Les barres d'erreur représentent l'écart-type (n = 4)

#### IV. 3. 4. Flux de méthane mesurés.

Les flux de méthane mesurés avec différentes techniques de chambres sont reportés dans le Tableau IV. 3.

Système	Flux verticaux* (µmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )							
	Hiver (Cassy I)		Printemps (Cassy II)		Eté (Cassy III)			
Eau - Air	5.5 (±2.0)		22.5 (±9.5)		n.a.			
Sédiment - Air	<i>Sédiment non-végétalisé</i>		51.6		n.a.	n.a.		
	<i>Herbier Z. noltii</i>		13.7		n.a.	n.a.		
		<i>lumière</i>	<i>obscurité</i>	<i>lumière</i>	<i>obscurité</i>	<i>lumière</i>	<i>obscurité</i>	
Sédiment - Eau	<i>Sédiment non-végétalisé</i>		< l.d.	< l.d.	n.d.	2 (±1)	n.a.	n.a.
	<i>Herbier Z. noltii</i>		< l.d.	< l.d.	10 (±11)	3 (±3)	n.a.	n.a.
Sédiment - Eau (subtidale)	< l.d.		< l.d.	< l.d.	10 (11)	n.a.	n.a.	

\* ET en parenthèses

Tableau IV. 3. Flux de méthane (µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) mesurés in situ par les différentes techniques de chambres aux interfaces Eau-Air, Sédiment-Air, and Sédiment-Water. L'écart-type des valeurs est indiqué entre parenthèses ; l.d. : limite de détection, 1.6 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> pour les flux Eau-Air et Sédiment -Air, 1.7 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> pour les flux Sédiment-Eau ; n.d.: non déterminé ; n.a. : non acquis ou en cours d'acquisition.

En mars 2005, les flux depuis le sédiment vers l'atmosphère ou vers la colonne d'eau sont en dessous de la limite de détection (< 1.7 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Au printemps, ces flux augmentent faiblement vers la colonne d'eau (entre 2.0 et 10 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) avec un fort écart-type dans les mesures, tandis qu'à marée basse, le flux vers l'atmosphère augmente plus fortement (entre 13 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> dans l'herbier et 52 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> sur le platier non-végétalisé). Les flux les plus importants mesurés dans le bassin semblent être à marée haute entre l'eau et l'atmosphère, avec des valeurs de 5.5 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> en hiver, et de 22.5 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> au

printemps où le vent était plus élevé. Cependant, plusieurs incubations n'ont pas fonctionné au cours de ces campagnes de mesures (Cassy I et II), induisant peu de réplicas dans certains cas. Les calculs des flux eau-atmosphère par la méthode du  $K_{600}$  (cf. IV. 2. 5) et les futures données enregistrées lors de Cassy III permettront alors une meilleure estimation des flux dans ce système.

#### **IV. 3. 5. Flux diffusifs eau-atmosphère calculés.**

Pour l'estimation des flux, les mesures par les chambres flottantes réalisées en mars 2005 (Cassy I) et mai 2006 (Cassy II) aux étales de marée haute ont été utilisées. En tenant compte de la salinité, de la température et de la concentration en  $\text{CH}_4$  de l'eau de surface, du vent au moment des mesures de flux, et en utilisant les équations 1 à 4 (cf. IV. 2. 5), les valeurs du  $K_{600}$  ont été calculées :

$$\text{Cassy I : } K_{600} = 13.6 (\pm 3) \text{ cm h}^{-1} \text{ pour un vent moyen à 10 m de } 4.64 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{Cassy II : } K_{600} = 31.1 (\pm 8) \text{ cm h}^{-1} \text{ pour un vent moyen à 10 m de } 6.44 \text{ m s}^{-1}$$

Sur la Figure IV. 6, ces valeurs de  $K_{600}$  sont représentées en fonction de la vitesse du vent ( $U_{10}$ ) dans le Bassin d'Arcachon, et comparées aux relations établies entre le  $K_{600}$  et la vitesse du vent entre 0 et 11  $\text{m s}^{-1}$  dans d'autres milieux côtiers (Marino and Howarth, 1993; Carini et al., 1996; Raymond and Cole, 2001; Borges et al., 2004a). Il apparaît que les  $K_{600}$  mesurés se situent dans l'aire formée par les relations établies dans la Tamise et le Fjord Randers. Ces deux relations ont donc été utilisées pour calculer les  $K_{600}$  (min-max) aux différentes dates de prélèvements d'eau de surface ; d'autres mesures de flux réalisées pendant Cassy III permettront de valider cette hypothèse ou d'établir notre propre relation  $K_{600}(U_{10})$  dans le Bassin d'Arcachon.

- **Calculs des  $K_{600}$  aux étales de marée haute :**

A l'étales de marée haute, la contribution des courants de marée sur la valeur des coefficients d'échange est considérée comme nulle, le vent devient ainsi le facteur principal,  $K_{600\text{calculé}} = K_{600\text{vent}}$ .

Dans ce cas, pour le  $K_{600}$  minimum, la relation du Fjord Randers sera employée :

$$\diamond K_{600\text{calculé}} = K_{600\text{vent}} = 1.2(\pm 0.7) + 2.30(\pm 0.11)U_{10} \text{ (Borges et al., 2004)} \quad (5)$$

et pour le  $K_{600}$  maximum, la relation de l'Estuaire de la Tamise :

$$\diamond K_{600\text{calculé}} = K_{600\text{vent}} = 9.7(\pm 3.2) + 3.64(\pm 0.45)U_{10} \text{ (Borges et al., 2004)} \quad (6)$$

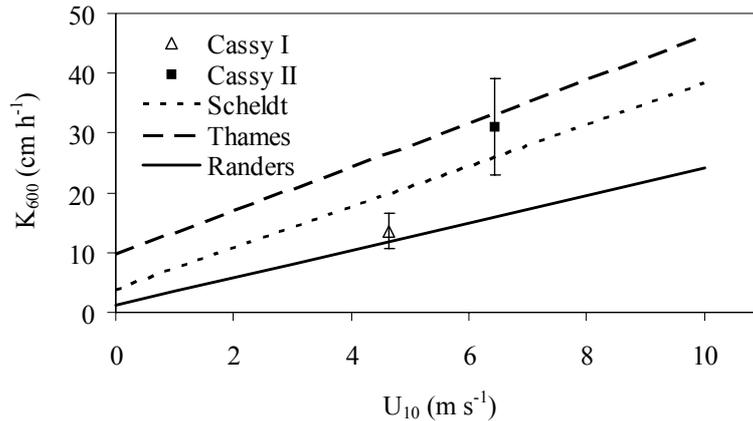


Figure IV.6. Coefficient d'échange ( $K_{600}$ ,  $\text{cm h}^{-1}$ ) en fonction de la vitesse du vent à 10 m au-dessus de la surface ( $U_{10}$ ,  $\text{m s}^{-1}$ ) calculé dans le Bassin d'Arcachon en mars 2005 (Cassy I) et mai 2006 (Cassy II). Les barres d'erreur correspondent à la déviation standard calculée sur la pente des régressions linéaires des pressions partielles en  $\text{CH}_4$  dans les chambres flottantes en fonction du temps (cf. IV. 2. 5 & 3. 4). Les droites correspondent aux relations linéaires établies par la compilation de plusieurs valeurs de  $K_{600}$  mesurées par différentes techniques dans 3 milieux côtiers : Estuaire de Escaut, Estuaire de la Tamise, Fjord Randers (Marino and Howarth, 1993; Carini et al., 1996; Raymond and Cole, 2001; Borges et al., 2004a).

- **Calculs de  $K_{600}$  dans les chenaux tidaux pendant la marée descendante :**

Pendant la marée descendante, dans la partie interne du bassin, des courants d'environ  $0.3 \text{ m s}^{-1}$  en moyenne sont enregistrés (Le Dissez, 2006; Plus et al., 2006). La contribution des courants pendant le jusant dans les chenaux tidaux sur la valeur du  $K_{600}$  ne peut plus être négligée. D'après Borges et al. (2004), cette contribution peut être formulée selon l'équation suivante :

$$\diamond K_{600\text{courant}} = 1.719w^{0.5} * h^{-0.5} \quad (7)$$

Où  $w$  est la vitesse du courant en  $\text{cm s}^{-1}$  et  $h$  est la profondeur du chenal en m. Dans cette situation,  $K_{600\text{calculé}} = K_{600\text{vent}} + K_{600\text{courant}}$ . Ainsi, l'intervalle de  $K_{600}$  sera calculé de la façon suivante :

$$\diamond K_{600\text{calculé minimum}} = 1.2(\pm 0.7) + 2.30(\pm 0.11)U_{10} + 1.719*0.3^{0.5}*h^{-0.5} \quad (8)$$

$$\diamond K_{600\text{calculé maximum}} = 9.7(\pm 3.2) + 3.64(\pm 0.45)U_{10} + 1.719*0.3^{0.5}*h^{-0.5} \quad (9)$$

Le Tableau IV. 4. résume alors les résultats des flux eau-atmosphère dans le bassin estimés à partir de la paramétrisation des coefficients d’échange (éq. 1 à 9).

Systeme	Saison	Flux min ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Flux max ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	n
<b>Jusant :</b> Esteys	<i>Hiver</i>	11.8 ( $\pm 6.7$ )	18.8 ( $\pm 10.5$ )	10
	<i>Printemps</i>	18.9 ( $\pm 12.8$ )	30.2 ( $\pm 20.3$ )	20
	<i>Eté</i>	22.8 ( $\pm 16.1$ )	36.2 ( $\pm 25.5$ )	7
	<i>Automne</i>	19.0 ( $\pm 9.3$ )	30.3 ( $\pm 14.7$ )	8
<b>Marée haute :</b> Lagune interne (Comprian)	<i>Hiver</i>	0.4 ( $\pm 0.1$ )	0.9 ( $\pm 0.2$ )	2
	<i>Printemps</i>	0.5 ( $\pm 0.2$ )	1.0 ( $\pm 0.3$ )	4
	<i>Eté</i>	0.7 ( $\pm 0.2$ )	1.7 ( $\pm 0.5$ )	4
	<i>Automne</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	--
<b>Marée haute :</b> Lagune externe (Embouchure, B13)	<i>Hiver</i>	0.25	0.55	1
	<i>Printemps</i>	0.2 ( $\pm 0.0$ )	0.5 ( $\pm 0.1$ )	2
	<i>Eté</i>	0.3 ( $\pm 0.2$ )	0.7 ( $\pm 0.3$ )	5
	<i>Automne</i>	<i>n.c.</i>	<i>n.c.</i>	--

Tableau IV. 4. Flux eau-atmosphère moyens minimaux et maximaux de CH<sub>4</sub> calculés dans le Bassin d’Arcachon avec les relations linéaires K<sub>600</sub>(U<sub>10</sub>) du Fjord Randers (min) et Estuaire de la Tamise (max), en tenant compte des différents paramètres lors des prélèvements (vent, courant, température, salinité, et concentration des eaux de surface). L’écart-type est indiqué entre parenthèses ; n.c. : non calculé.

A marée haute, les flux moyens de méthane calculés sont compris entre 0.2 et 1.7  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  sur l’ensemble de la lagune, avec des valeurs maximales pendant les périodes productives. Les flux diminuent d’un facteur 2 entre la zone interne de la lagune et l’embouchure, et restent globalement plus faibles que ceux mesurés par les chambres flottantes, certainement en raison d’une turbulence accrue dans les chambres flottantes (Guérin, 2006). Après normalisation avec le même K<sub>600</sub>, il semble que les mesures directes de flux ont alors tendance à surestimer les flux de CH<sub>4</sub>. A marée basse, les flux eau-atmosphère dans les chenaux tidaux sont beaucoup plus élevés, variant sur l’année entre 11.8 à 36.2  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  avec une très nette augmentation pendant les périodes productives (+ 50%).

## IV. 4. DISCUSSION.

### IV. 4. 1. Les sources et puits de méthane dissous.

D’après les résultats obtenus, deux sources de méthane dissous pour la colonne d’eau du Bassin d’Arcachon ont été identifiées : les eaux douces apportées par les rivières et l’eau interstitielle des sédiments intertidaux et subtidaux.

- **Les apports par les cours d'eau :**

Les rivières drainent un bassin versant d'environ 4000 km<sup>2</sup> au sol principalement forestier et agricole. La dégradation anoxique de la matière organique dans les sols, nappes alluviales et sédiments de rivières provoque de fortes concentrations en méthane dissous dans les différents cours d'eau (Jones Jr. and Mulholland, 1998). Une partie de ce méthane s'oxyde et dégaze avant d'atteindre la lagune. Les prélèvements ont été réalisés au niveau de l'embouchure de chacun de ces cours d'eaux, il est possible d'effectuer un premier essai de bilan des apports de méthane par les rivières vers la lagune. Les débits de ces rivières, dominés par la Leyre (~86% du total), représentent environ 1044 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> an<sup>-1</sup> (Auby and Labourg, 1996; Rimmelin, 1998; Rimmelin et al., 1998). En considérant les moyennes des concentrations mesurées dans les rivières du système en hiver et au printemps, le flux annuel d'eau douce correspond à un apport moyen vers la lagune de 7 (±2) t an<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> allochtone. Les prélèvements réalisés au cours du 2<sup>ème</sup> semestre 2007 affineront ce bilan et permettront de dégager des variations saisonnières.

- **Production et oxydation dans les sédiments :**

Les concentrations mesurées dans l'estuaire de la Leyre (45 – 228 nmol L<sup>-1</sup>, Fig. IV. 2), et le comportement non-conservatif du méthane le long du gradient salin révèlent, en plus des apports continentaux, une production in situ analogue à celle qui est observée dans d'autres systèmes estuariens tempérés (Bange et al., 1998; Upstill-Goddard et al., 2000; Abril and Iversen, 2002; Middelburg et al., 2002). Ces observations seront à confirmer par les prélèvements en cours d'analyses réalisés en juin, septembre et novembre 2007.

D'après la littérature, les sédiments marins côtiers présentent généralement des taux de production de méthane compris entre 23 à 62 µmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (Canfield et al., 2005 pour revue ; Ivanov et al., 2002) qui entraînent des concentrations élevées dans les eaux interstitielles de l'ordre de plusieurs micromoles. Dans le Bassin d'Arcachon, les concentrations des eaux interstitielles des sédiments, comprises entre 2.5 et 8 µmol L<sup>-1</sup>, et peu variables sur l'année et selon la végétalisation du substrat (Fig. IV. 4), indiquent aussi un taux élevé de production dans les sédiments lagunaires. En appliquant les taux de production issus de la littérature à l'ensemble des sédiments lagunaires du Bassin d'Arcachon (156 km<sup>2</sup>), la production annuelle théorique de CH<sub>4</sub> représenterait donc entre 500 et 1350 t an<sup>-1</sup>. Cependant, les concentrations en sulfates, supérieures à 20 mmol L<sup>-1</sup> dans les eaux interstitielles (cf. Chap. III), laissent supposer que l'oxydation anaérobie du CH<sub>4</sub> par les sulfates, concurrente de la sulfatoréduction, est majoritaire et élevée. Les concentrations de l'eau interstitielle reflètent

ainsi une balance entre la production et l'oxydation anaérobie par les sulfates. Bartlett et al. (1987) et Rejmankova et al. (1996) démontraient de fortes corrélations entre le rapport  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$  dans les sédiments superficiels des platiers intertidaux et le flux de  $\text{CH}_4$  qui supportaient l'hypothèse que l'activité des bactéries sulfatoréductrices était le facteur primaire de contrôle des flux de  $\text{CH}_4$ . Les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle des sédiments lagunaires sont cependant du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux interstitielles des autres systèmes côtiers (Martens et al., 1999; Abril and Iversen, 2002; Carini et al., 2003; Kitidis et al., 2007) et devraient donc induire, comme dans ces écosystèmes, des flux diffusifs significatifs entre le sédiment et l'eau. D'après la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, il est possible de calculer un flux théorique diffusif de  $\text{CH}_4$  entre ces sédiments et la colonne d'eau :

$$F = D_s \cdot \Phi (\Delta C / \Delta x)$$

Où F correspond au flux diffusif théorique ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $D_s$  est le coefficient de diffusion du milieu ( $= 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$ ),  $\Phi$  est la porosité du sédiment ( $\sim 0.8$ ), et  $(\Delta C / \Delta x)$  est le gradient de concentration entre le premier cm de sédiment et l'eau sus-jacente avec  $\Delta C$  en  $\text{mmol m}^{-3}$  et  $\Delta x$  en m. La concentration en  $\text{CH}_4$  du premier cm des sédiments intertidaux et subtidaux est comprise entre 3 et 11  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Fig. IV. 4), pour une concentration moyenne dans la colonne d'eau de 0.052  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (moyenne mesurée à Compiran à marée haute, Tableau IV. 2). Le flux diffusif théorique sédiment-eau serait donc compris entre 1.1 et 4.2  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Les flux mesurés à l'interface eau-sédiment à marée haute avec les chambres benthiques sont très faibles, en dessous de la limite de détection en hiver, et entre 2 et 10  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  pendant le printemps (Tableau IV.3). Ces calculs sont donc du même ordre de grandeur que ceux mesurés et démontrent que le processus d'oxydation aérobie est peu performant lors de la diffusion du  $\text{CH}_4$ . Les expériences de cinétiques d'oxydation aérobie potentielle montraient cependant que pour ces gammes de concentrations en  $\text{CH}_4$  dans les eaux interstitielles, les taux d'oxydation aérobie potentielle pouvaient aller de 500 à 4500  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  (Fig. IV. 5, soit plus de 11000 t de  $\text{CH}_4$  oxydées chaque année). L'oxydation aérobie est donc potentiellement très supérieure à la production et à la diffusion théorique, mais constitue une voie d'oxydation mineure car la couche oxique est limitée aux 3 premiers mm du sédiment.

Les flux de méthane vers l'eau ou l'atmosphère sont donc une balance entre la production en profondeur, une oxydation anaérobie par les sulfates très importante et une faible oxydation aérobie dans la zone oxique. L'augmentation des concentrations en  $\text{CH}_4$  dans la colonne d'eau au printemps et en été suggère néanmoins que la production et/ou la diffusion augmentent pendant les périodes productives (Tableau IV. 2), en raison de l'augmentation des températures dans les sédiments et d'apports plus importants de matière

organique (Martens and Berner, 1974; Martens, 1982; Crill and Martens, 1983; Bange et al., 1998; Ferron et al., 2007; Kitidis et al., 2007). En considérant que les flux benthiques mesurés en mai 2006 sont valables pour l'ensemble de la période la plus productive (~ 7 mois, 1h/marée au minimum) et que le reste de l'année les flux sont négligeables, la diffusion depuis les sédiments correspond à un flux minimal vers la colonne d'eau de 2 à 10 t an<sup>-1</sup>.

- **Le pompage tidal :**

De fortes concentrations en CH<sub>4</sub> sont mesurées pendant le jusant dans les estuaires, ceci suggère qu'un mécanisme plus rapide que la diffusion moléculaire transfère les eaux interstitielles vers ces chenaux tidaux. Dans le Chapitre II, il a été démontré que les eaux des chenaux tidaux à marée basse étaient le résultat de l'écoulement de l'eau stagnante des platiers intertidaux, et de la percolation, diffusion et advection d'eaux interstitielles anoxiques depuis les sédiments vaseux et sableux. Ces eaux sont enrichies en produits de dégradation de la matière organique, tels que l'ammonium, le phosphate, le ΣCO<sub>2</sub>, ou les métaux dissous, et jouent un rôle significatif dans le bilan global en sels nutritifs de la lagune. Il apparaît, d'après les concentrations en CH<sub>4</sub> mesurées dans les chenaux tidaux à marée basse (Tableau IV. 2), que ce mécanisme est aussi responsable d'un flux de CH<sub>4</sub> depuis le sédiment vers la colonne d'eau au cours de chaque jusant. De plus, les résultats obtenus durant les cycles de 24 h (Fig. IV. 3) montrent une forte augmentation des concentrations en CH<sub>4</sub> pendant la marée descendante. D'après Ferron et al. (2007), ce mécanisme serait fonction de l'amplitude des marées, avec des tendances plus accentuées pendant les marées de forts coefficients. L'augmentation du gradient hypsométrique pendant la marée descendante extrait des sédiments intertidaux par advection et percolation de l'eau porale riche en CH<sub>4</sub>. Cette advection courte et rapide est certainement plus rapide et déplace de plus gros volumes d'eau interstitielle que les cinétiques d'oxydation et la diffusion moléculaire dans le sédiment, fournissant ainsi les fortes concentrations enregistrées dans les chenaux tidaux. Des études antérieures ont également mesuré dans d'autres zones tidales une augmentation des flux sédiment-eau au fur et à mesure que le niveau d'eau décroissait, car le niveau d'eau affecterait directement les potentiels de réduction-oxydation du substrat et donc les métabolismes dans le cycle du carbone (Kelley et al., 1995; Kettunen et al., 1999; Kettunen, 2003; Bange, 2006; Hirota et al., 2007). La fluctuation du niveau d'eau peut aussi stimuler l'émission de CH<sub>4</sub> par ébullition dans les sédiments saumâtres (Middelburg et al., 1996), ce phénomène n'a cependant pas été observé dans le Bassin d'Arcachon. Par ces mécanismes, les chenaux tidaux deviennent ainsi une source non négligeable de méthane dissous pour la colonne d'eau

au cours du jusant qui s'ajoute aux apports continentaux, notamment la journée, où les concentrations dans les chenaux sont plus élevées que la nuit (Fig. IV. 3). L'intensité lumineuse et la température seraient responsables de flux sédiment-eau plus importants en journée (Dunfield et al., 1993; Moore and Dalva, 1993; Magenheimer et al., 1996; Middelburg et al., 1996; Hirota et al., 2007). De plus, l'augmentation de l'intensité des processus de minéralisation et de la température pendant les périodes productives (Bartlett et al., 1987; Vouve et al., 2000) induit des eaux de chenaux enrichies en CH<sub>4</sub> au printemps et en été. D'après nos estimations (cf. Chap. II), ce pompage tidal représente un volume d'eau drainée à chaque marée descendante par les chenaux tidaux de  $398 - 478 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$ . En tenant compte des concentrations mesurées dans les chenaux (Tableau IV. 2), ce mécanisme est responsable d'un transfert de 4.5 à 5.4 t an<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> autochtone depuis les sédiments vers la colonne d'eau, soit 25 à 48% des apports totaux en CH<sub>4</sub> dans la colonne d'eau de la lagune (allochtone + autochtone).

#### **IV. 4. 2. Les transferts de CH<sub>4</sub> vers l'atmosphère.**

Dans cette partie, les flux eau-atmosphère calculés et sédiment-atmosphère servent de base pour une première estimation d'un bilan d'émission annuelle de CH<sub>4</sub> atmosphérique dans cet environnement.

- **Dégazage à l'émersion :**

Pendant la marée descendante ou à marée basse, les résultats montrent que 2 systèmes sont des sources de méthane pour l'atmosphère : les sédiments des platiers découverts et les chenaux enrichis en CH<sub>4</sub> par le processus de pompage tidal. Les flux mesurés à marée basse à l'interface sédiment-atmosphère sur les platiers intertidaux sont peu significatifs en hiver (en-dessous de la limite de détection) mais augmentent fortement au printemps (entre 13 et 52  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , Tableau IV. 3). Ainsi malgré la forte oxydation qui règne dans les sédiments, un flux important de CH<sub>4</sub> autochtone est mesurable à marée basse pendant les périodes productives, certainement dû à une augmentation des processus de minéralisation (e.g. méthanogenèse) qui peut conduire à une production supérieure à l'oxydation. Egalement, à marée basse, la surface des sédiments intertidaux est très bioturbée, parsemée de terriers, de fentes de dessiccation. Toutes ces structures, qui sont des voies directes entre les zones de production de CH<sub>4</sub> et l'air, peuvent jouer le rôle de conduits d'échange très efficaces entre les deux interfaces, que le CH<sub>4</sub> très volatile peut rapidement emprunter en évitant son oxydation

complète dans le substrat. Un autre mode de transport peut avoir lieu dans les zones végétalisées par les aérénchymes des macrophytes. Ces cavités remplies d'air situées dans le système rhizome-racines agissent comme des conduits pour les échanges entre le sédiment et l'atmosphère, par diffusion du CH<sub>4</sub> depuis les parois des racines dans les aérénchymes puis vers les micropores des feuilles (Neue and Roger, 1994). Dans certains systèmes très végétalisés (rizières, marécages), ce mode de transport passif peut être largement dominant et responsable de 90 % des émissions (Cicerone and Shetter, 1981; Schütz et al., 1989; Chanton et al., 1992; Whiting and Chanton, 1992). Dans le Bassin d'Arcachon, en début de période productive pour les herbiers de zostères, ce processus semble plus faible que la diffusion par les terriers dans les sites non-végétalisés (Tableau IV. 4), mais pourrait s'intensifier en période de biomasse végétale maximale, sans compter qu'aucune mesure de flux n'a été réalisée dans les zones de spartines. Les flux sédiment-air mesurés restent du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans d'autres platiers intertidaux tempérés (Bartlett et al., 1985; Magenheimer et al., 1996), mais bien en deçà de ceux mesurés dans les platiers intertidaux subtropicaux (King and Wiebe, 1978; DeLaune et al., 1983; Hirota et al., 2007) (Tableau IV. 5). En considérant que les 115 km<sup>2</sup> de zone intertidale sont découverts au minimum 2 h par jour, et que ces flux mesurés en mai 2006 sont valables pour l'ensemble de la période la plus productive (~ 7 mois), ce dégazage depuis les platiers intertidaux serait alors responsable d'un flux minimum vers l'atmosphère de 9.4 à 38 t an<sup>-1</sup>. Ces estimations impliquent que 1 à 14% du méthane produit dans les sédiments lagunaires chaque année (CH<sub>4</sub> autochtone) serait transféré directement vers l'atmosphère à chaque phase d'émersion à l'interface sédiment-air par les terriers et les macrophytes.

Les chenaux tidaux drainent des eaux enrichies en CH<sub>4</sub> à chaque marée descendante par le processus de pompage tidal, notamment dans la première moitié du jusant (Fig. IV. 3). Il en résulte des flux vers l'atmosphère dans les zones les plus internes du bassin, du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur les platiers à marée basse, mais 10 à 100 fois plus élevés que ceux calculés à marée haute dans la lagune (Tableau IV. 4). Ces flux ont été calculés à partir des concentrations mesurées dans les eaux les plus amonts de ces réseaux d'esteys, c'est-à-dire les parties les plus enrichies en eau porale et les moins diluées. Ils ne sont donc pas représentatifs pour des calculs de flux de l'ensemble de la zone subtidale de la lagune, mais indiquent que les parties drainées les plus amonts des platiers sont les zones les plus émettrices de l'écosystème notamment pendant les périodes productives. Sur la Figure IV. 7, les flux calculés à partir des mesures réalisées pendant les 2 cycles tidaux de 24 h et de la paramétrisation des coefficients d'échanges sont représentés.

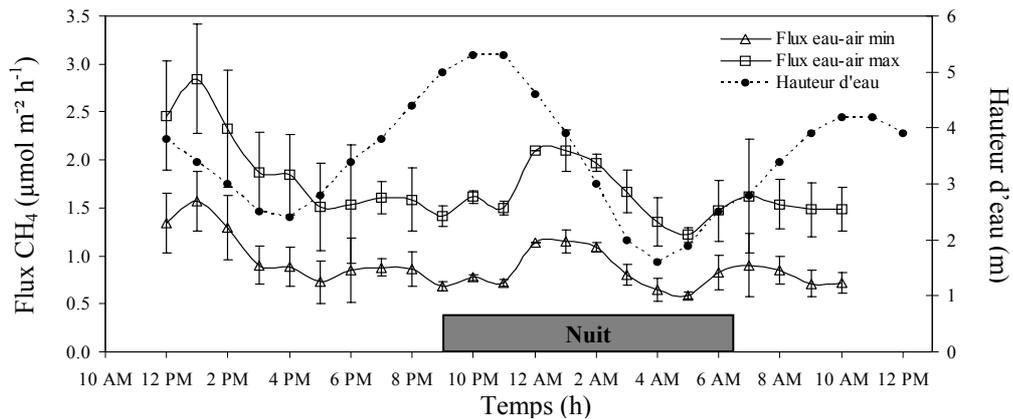


Figure IV. 7. Variations des flux moyens eau-atmosphère de CH<sub>4</sub> calculés au cours d'un cycle tidal complet (24 h) au niveau d'une zone subtidale du Bassin d'Arcachon. Les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les flux calculés au niveau de la station Comprian et de la station 4 du PNEC. Le flux min est calculé à partir de l'équation établie dans le Fjord Randers, le flux max à partir de celle établie dans l'estuaire de la Tamise. Pendant le jusant et le flot, la contribution d'un courant de 30 cm s<sup>-1</sup> a été prise en compte dans les calculs en utilisant l'équation établie par Borges et al. (2004) et (O'Connor and Dobbins, 1958).

Ces 2 stations d'échantillonnage sont situées à l'exutoire de deux de ces vastes réseaux de chenaux tidaux internes. Les flux calculés à ces sites seront donc plus représentatifs pour estimer l'émission de CH<sub>4</sub> à marée basse par l'ensemble de la zone subtidale. A mi-jusant, le pompage tidal induit logiquement une augmentation des flux depuis les chenaux vers l'atmosphère de 100 à 200% par rapport aux flux calculés à marée haute. Les valeurs maximales (entre 1.0 ( $\pm 0.2$ ) et 2.8 ( $\pm 0.6$ )  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) se maintiennent pendant 3 heures du jusant (HT + 1 à HT + 4). En considérant une surface subtidale moyenne d'environ 80 km<sup>2</sup> pendant cette période, les flux représentent sur l'année un transfert vers l'atmosphère compris entre 2.7 et 4.7 t an<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>. A partir de HT + 5, les flux calculés diminuent rapidement et restent minimaux (entre 0.7 ( $\pm 0.2$ ) et 1.5 ( $\pm 0.4$ )  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) pendant l'étale de basse mer, le flot et l'étale de marée haute suivante. En fin de marée descendante et pendant l'étale de marée basse ( $\sim 6$  h/j), les flux représentent alors pour une zone subtidale de 50 km<sup>2</sup>, un transfert annuel vers l'atmosphère de 1.2 à 2.5 t an<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>. En comparant aux estimations des apports par le pompage tidal (cf. IV. 4. 1), la totalité du CH<sub>4</sub> advecté vers les chenaux tidaux au jusant serait directement dégazé vers l'atmosphère pendant ce même jusant, dont 50 à 100% de ce CH<sub>4</sub> autochtone advecté pendant les 3 premières heures du jusant.

- **Dégazage en immersion :**

Les flux eau-atmosphère ont été paramétrés à partir d'équations issues de la littérature en utilisant les mesures in situ de flux et de concentrations. En effet, le manque de répliques et d'un suivi saisonnier complet rendait impossible les calculs de bilan de masse dans le Bassin

d’Arcachon à partir des mesures in situ. La campagne de Cassy III, où il est prévu un grand nombre de ces mesures permettra d’affiner les valeurs de flux pour de meilleures estimations d’émissions. Pour le moment, les flux calculés permettent d’englober l’intervalle le plus large possible des transferts aux différentes saisons depuis la colonne d’eau vers l’atmosphère dans cet écosystème. De précédents travaux ont démontré que les techniques de mesures de flux par chambres flottantes augmentaient la turbulence à la surface de l’eau (Marino and Howarth, 1993; Raymond and Cole, 2001), notamment, quand les parois de la chambre ne pénètrent pas dans l’eau. La perturbation engendrée par l’instabilité de la cloche à la surface de l’eau peut alors créer une turbulence artificielle responsable d’un flux jusqu’à 5 fois plus élevé, surtout dans le cas de faibles vitesses de vent (Matthews et al., 2003). Cependant, nos mesures ont été réalisées depuis une embarcation à la dérive afin de limiter cette turbulence (Frankignoulle et al., 1996). Une deuxième critique peut être formulée sur le fait que la chambre flottante peut isoler l’interface de l’influence du vent (Liss and Merlivat, 1986). Cette influence ne serait néanmoins responsable que d’une variation de 2 à 12% sur la valeur du flux (Kremer et al., 2003), ce qui reste en dessous de l’écart-type des mesures. Des problèmes additionnels concernent l’accumulation de gaz dans la chambre, ce qui peut réduire le gradient de concentration eau-air, et ainsi réduire le flux (Kitidis et al., 2007). Pour minimiser ce problème, les chambres flottantes ont été déployées pendant des périodes courtes (30-45 min).

Les flux, estimés à marée haute à partir des mesures par chambres flottantes et paramétrisation des coefficients d’échange, sont compris entre 0.2 et 0.3  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  pour la partie la plus externe de la lagune (B13) et entre 0.7 et 1.7  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  dans la partie interne (Comprian), avec des valeurs maximales pendant les périodes productives (+ 10 à 30%). En extrapolant à l’ensemble de la lagune pendant les périodes d’immersion, ces flux représentent un transfert vers l’atmosphère équivalent à 3.4 à 7.2  $\text{t an}^{-1}$  au minimum.

#### **IV. 4. 3. Exports de méthane vers l’océan.**

Les concentrations en  $\text{CH}_4$  mesurées à l’embouchure à marée haute (B13, Tableau IV. 2) montrent une valeur moyenne de  $26 \pm 3 \text{ nmol L}^{-1}$ , alors que d’après Bange et al (1994, 1998 et 2006), l’océan côtier Atlantique Nord a une concentration moyenne en  $\text{CH}_4$  comprise entre 20 et 40  $\text{nmol L}^{-1}$ . Ceci indique que les eaux qui transitent vers l’océan à chaque marée descendante ne représentent pas une source de méthane pour l’océan, le méthane produit dans

les sédiments lagunaires ou apporté par les rivières ayant dégazé vers l’atmosphère au cours de la résidence des eaux dans la lagune.

Site	Interface	Flux ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Référence
<i>Chenaux tidaux</i>			
Marais salant, Virginie, USA	eau - air	0.8 - 520	(Bartlett et al., 1987))
<b>Bassin d’Arcachon, zone subtidale, France</b>	eau - air	<b>0.7 - 2.8</b>	<b>Cette étude</b>
<i>Platiers intertidaux</i>			
Marais salant, Nakaumi, Japon	séd. - air	5680 - 15300	(Hirota et al., 2007))
Marais salant, Golfe Mexique, USA	séd. - air	40 - 1500	(DeLaune et al., 1983))
Marais salant, Côte Sud-Est, USA	séd. - air	2.8 - 1141	(King and Wiebe, 1978)
Baie de Fundy, Canada	séd. - air	1.3 - 9.6	(Magenheimer et al., 1996)
Marais salant, Virginie, USA	séd. - air	< 55	(Bartlett et al., 1985)
Bélize, Golfe Mexique, USA	séd. - air	150 - 1570	(Rejmankova and Post, 1996)
<b>Bassin d’Arcachon, France</b>	séd. - air	<b>&lt; 52</b>	<b>Cette étude</b>
<i>Eaux côtières</i>			
Baie de Cadix, Espagne	eau - air	1.4 - 6.3	(Ferron et al., 2007)
Ria de Vigo, Espagne	eau - air	0.3 - 69	(Kitidis et al., 2007)
Lagune Vembanad, Inde	eau - air	158 - 1007	(Verma et al., 2002)
Mer Baltique	eau - air	1.3 - 52.5	(Bange et al., 1998)
Mer d’Arabie	eau - air	5.8 - 105	(Jayakumar et al., 2001)
Mer Noire, eaux côtières	eau - air	1.3 - 2.2	(Amouroux et al., 2002)
Mer Noire, plume du Danube	eau - air	10.8 - 19.6	(Amouroux et al., 2002)
<b>Bassin d’Arcachon, marée haute, France</b>	eau - air	<b>0.2 - 1.7</b>	<b>Cette étude</b>

Tableau IV. 5. Flux mesurés ou calculés dans différents environnements côtiers et comparés à ceux estimés au cours de cette étude dans la lagune d’Arcachon (liste non exhaustive)

#### IV. 4. 4. Bilan des flux de méthane dans le Bassin d’Arcachon.

Cette étude est la première estimation d’un bilan des sources, puits et flux de CH<sub>4</sub> dans le Bassin d’Arcachon (Fig. IV. 8), et dans un environnement lagunaire tempéré. Malgré une couverture saisonnière incomplète, deux types d’apports en CH<sub>4</sub> vers la colonne d’eau ont été identifiés et quantifiés dans la lagune d’Arcachon : les apports par les rivières et les flux depuis les sédiments lagunaires. La première source, qualifiée d’allochtone, représente 30 à 60% des apports totaux en CH<sub>4</sub> vers la colonne d’eau, avec une variabilité saisonnière significative dépendante du débit et de la rivière (nature des sols drainés). La deuxième source correspond à une production élevée dans les sédiments des platiers vaseux qui semble augmenter pendant les périodes productives. Cette source autochtone se traduit par deux types de transferts de CH<sub>4</sub> vers la colonne d’eau : des flux diffusifs à l’interface eau-sédiment (27 à 52% des apports) et des flux advectifs vers les chenaux tidaux pendant le jusant par le pompage tidal (25 à 48%).

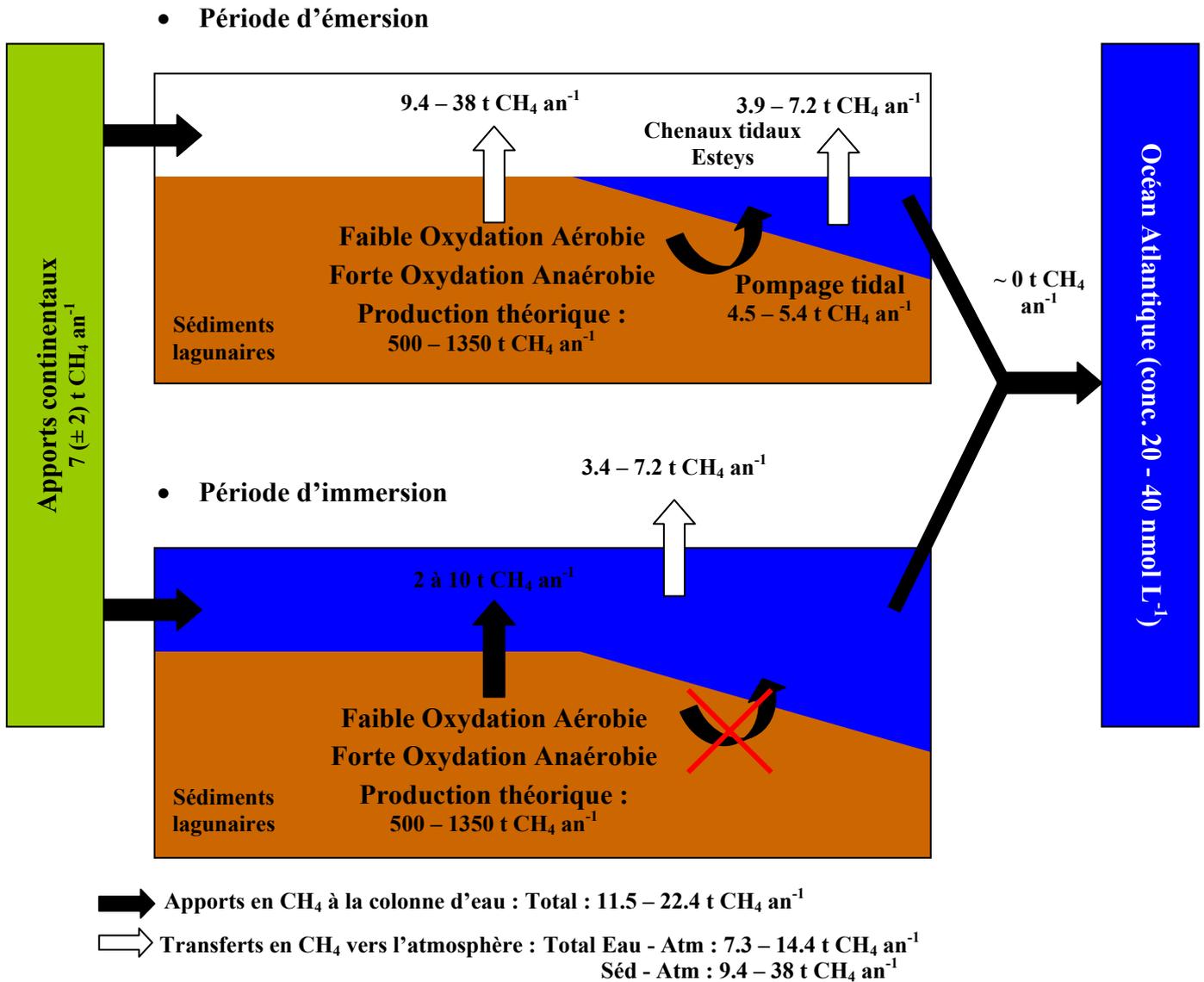


Figure IV. 8. Représentation schématique des flux de méthane minimum annuels dans le Bassin d'Arcachon en périodes d'émersion et d'immersion.

Les flux diffusifs vers la colonne d'eau restent cependant faibles par comparaison avec les taux de production, en raison d'une oxydation anaérobie très élevée et faiblement aérobie dans les sédiments. Ainsi, lors des phases d'émersion, même si la bioturbation permet des flux diffusifs depuis ces sédiments vers l'atmosphère plus élevés que ceux mesurés à marée haute vers la colonne d'eau, ces flux représentent moins de 14% du méthane produit dans les sédiments, le reste étant oxydé dans le sédiment au cours de la diffusion. La variabilité tidale entraîne ainsi une alternance des zones sources pour l'atmosphère selon la marée. Les platiers intertidaux découverts à l'émersion deviennent la plus importante zone émettrice de CH<sub>4</sub> vers l'atmosphère du système, représentant 56 à 73 % des transferts annuels de cet écosystème vers l'atmosphère, alors que les flux à l'interface eau-air à marée haute représentent, sur

l’ensemble de la lagune, seulement 13 à 20% de ces transferts. La zone subtidale est enrichie en CH<sub>4</sub> au jusant et à marée basse par le mécanisme de pompage tidal, notamment dans les estuaires les plus internes. Les chenaux tidaux deviennent alors des zones émettrices vers l’atmosphère non négligeables (13 à 23 % des transferts annuels).

Ces flux atmosphériques depuis les eaux et les sédiments du Bassin d’Arcachon bien que significatifs, restent cependant modestes par comparaison avec ceux estimés dans d’autres systèmes côtiers, notamment ceux calculés dans les environnements subtropicaux (Tableau IV. 5). Ce bilan montre que la totalité du CH<sub>4</sub> apporté par les rivières et diffusé depuis les sédiments vers la colonne d’eau de la lagune, est transférée vers l’atmosphère au cours de la résidence des eaux dans la lagune, et que cet écosystème est une source nulle de méthane pour l’océan côtier ouvert. Les futures campagnes de mesures (e.g. CASSY III) permettront d’affiner ce bilan.

## **CONCLUSIONS, PERSPECTIVES**



Dans le cadre de ce Programme National d'Environnement Côtier, l'étude de la sensibilité des systèmes côtiers semi-fermés vis-à-vis des forçages climatiques et anthropiques, impliquant la recherche des seuils de déséquilibre, d'instabilité ou de dysfonctionnement constitue la question centrale. Une complémentarité est recherchée entre la dynamique biogéochimique de ces environnements aux différentes interfaces et les relations avec la biodiversité. Dans ce travail de thèse, un effort particulier a été mis sur le rôle biogéochimique des zones intertidales dans le bilan du métabolisme net de ces milieux lagunaires, leurs mécanismes benthiques et leurs flux, et leurs interactions avec le degré de colonisation biologique du substrat, à différentes échelles de temps (marée, saison). Dans ce contexte scientifique, le Bassin d'Arcachon a été pris pour site d'étude, car il fait depuis plusieurs années l'objet de nombreux suivi biogéochimiques (IFREMER, SIBA, DIREN), de travaux de recherche, et de programmes européens (CLEAN, ROBUST) et nationaux (IFREMER), et disposait donc déjà d'une base de données importante et exploitable, mais incomplète notamment sur ses zones intertidales. L'hétérogénéité spatiale et temporelle de ses zones intertidales nous a alors obligé à aborder la biogéochimie benthique dans cet écosystème avec des approches, une stratégie d'échantillonnage, et des méthodes originales afin de répondre à de nouvelles problématiques :

- Quelle est l'influence des cycles tidaux sur les réactions biogéochimiques benthiques, et la conséquence sur les flux de sels nutritifs lors du drainage semi-diurne des estrans vers la colonne d'eau, et lors de l'immersion sur les flux vers l'atmosphère ?
- Quel est l'impact de la dynamique annuelle des herbiers de macrophytes sur les processus benthiques et les échanges aux interfaces ?
- Quel est le bilan des métabolismes benthiques dans le Bassin d'Arcachon ?

Les travaux décrits dans le Chapitre II ont permis de caractériser l'influence des cycles tidaux sur les flux de sels nutritifs recyclés et d'espèces rédox dissoutes vers la colonne d'eau lors du drainage semi-diurne des estrans. Il a été démontré que les eaux des chenaux tidaux à marée descendante étaient le résultat de l'écoulement de l'eau stagnante des platiers intertidaux, et de la percolation, diffusion et advection d'eaux interstitielles anoxiques depuis les sédiments vaseux et sableux. Ces eaux sont alors enrichies en produits de dégradation de la matière organique, tels que l'ammonium, les phosphates, le  $\Sigma\text{CO}_2$ , le  $\text{CH}_4$  ou les métaux dissous. Un premier essai de bilan à l'échelle de la lagune démontre l'importance de ce processus de pompage tidal dans le budget global en sels nutritifs de la lagune. Selon ces premières estimations annuelles, la pompe tidale fournit par rapport aux apports continentaux

plus de 50% du phosphore inorganique dissous et plus de 80% de l'ammonium. Ainsi, pendant les périodes de faibles apports en nutriments par les rivières en été, ce mécanisme peut supporter une production primaire estivale rapide de phytoplancton ou de macroalgues comme *Enteromorpha* sp. et *Monostroma* sp. Ces résultats suggèrent que les platiers intertidaux couplés à une dynamique tidale peuvent participer au phénomène d'eutrophisation dans les milieux lagunaires, particulièrement dans ceux, comme le Bassin d'Arcachon, dont les apports continentaux en nutriments sont contrôlés par les activités humaines. Cependant, bien que ces estimations semblent être spectaculaires, il est essentiel de rappeler que dans le calcul du bilan de masse, la distinction entre les apports allochtones et ces apports recyclés est impossible. Pour cette raison, les deux sources d'apports ne peuvent être additionnées pour une estimation de la quantité totale de sels nutritifs disponibles dans l'écosystème ; néanmoins, ce processus de pompage tidal ne doit plus être ignoré pour les études de dynamique des nutriments dans les environnements tidaux. De futures études seront nécessaires pour caractériser l'influence du coefficient des marées sur l'intensité de ce processus et pour évaluer le temps de résidence des eaux interstitielles dans les platiers intertidaux du Bassin d'Arcachon par des traceurs géochimiques (par ex. radio-isotopes) afin d'estimer le temps que mettent les produits de minéralisation avant d'être re-disponibles pour l'écosystème. Un exercice de modélisation mathématique de ce processus permettra finalement une meilleure estimation de son rôle dans le métabolisme net de la lagune (Thèse R. Chassagne, Figure 1). Egalement, bien que cette étude soit complémentaire des précédents travaux sur la dynamique des nutriments en période d'immersion (Thèse C. Glé), il sera important d'améliorer l'estimation des apports par les cours d'eau et de caractériser les processus biogéochimiques dans l'estuaire de la Leyre qui représente 80% de ces apports (Thèse M. Canton, Figure 1). Enfin, les apports par les précipitations et la caractérisation des processus biogéochimiques dans l'estuaire souterrain (constitué par la nappe phréatique dans les sédiments perméables) sont à étudier pour un meilleur bilan de masse des nutriments (Figure 1).

Les résultats présentés dans le Chapitre III ont permis de caractériser biogéochimiquement les sédiments intertidaux du Bassin d'Arcachon et l'impact de la dynamique saisonnière des macrophytes (*Zostera noltii*) sur la biogéochimie benthique et sur les transferts à l'interface sédimentaire. La colonisation du substrat par les herbiers de macrophytes apparaît comme un facteur déterminant sur les associations biologiques et les distributions géochimiques des espèces biogènes. Une stratification de l'eau interstitielle est observée sur certains profils d'éléments biogènes parce qu'elle reflète non seulement leur production et leur consommation par les processus de minéralisation de la matière organique,

mais aussi leur prélèvement par le système racinaire des macrophytes, et des mécanismes de transports biologiques ou physiques. En important de l'oxygène et de la matière organique dans ces sédiments majoritairement anoxiques, le réseau racines-rhizomes et les terriers induisent une multitude de microzones aux caractéristiques géochimiques distinctes. A la différence des sédiments subtidaux et stationnaires, dans lesquels la diffusion moléculaire est le premier mécanisme de transport des solutés, la distribution verticale géochimique dans les sédiments intertidaux est donc dominée par la bioirrigation et les interactions avec les macrophytes, conférant une très forte hétérogénéité spatiale et saisonnière. De nombreux articles et programmes de recherche, cités dans cette partie, avaient déjà caractérisé une grande partie des différentes interactions entre les cycles biogéochimiques du soufre et de l'azote avec la dynamique des macrophytes et une partie de nos résultats constituent une nouvelle base de données qui complète parfaitement ces travaux antérieurs. Cependant, l'interaction très forte entre les cycles du fer et du phosphore avec la dynamique de ces herbiers démontrée dans ce chapitre était inédite et permet de comprendre intégralement le cycle du phosphore dans cet écosystème. Les herbiers représentent un puits important de phosphore dissous pour la colonne d'eau en période productive, alors que l'inverse est observé en période de dormance végétale et dans les platiers intertidaux non végétalisés avec un net flux vers la colonne d'eau à marée haute par les processus de minéralisation et à marée basse par le pompage tidal. Ainsi, le rapport entre la surface couverte par les herbiers et celle non-végétalisée est un paramètre majeur du bilan de masse en phosphore dans le Bassin d'Arcachon jusque là ignoré.

Le Chapitre IV propose un bilan des sources, puits et flux de méthane aux différentes interfaces dans ce système lagunaire. Cette partie qui intègre un jeu de données conséquent acquis in situ et expérimentalement durant ce travail de thèse, constitue la première estimation d'un bilan de CH<sub>4</sub> dans le Bassin d'Arcachon et dans un environnement lagunaire tempéré. Les futures campagnes de mesures au cours du deuxième semestre 2007 viendront compléter et affiner ces estimations préliminaires. D'après ces premiers résultats, deux types d'apports en CH<sub>4</sub> vers la colonne d'eau ont été identifiés et quantifiés dans la lagune d'Arcachon : les apports par les rivières et les flux depuis les sédiments lagunaires. La première source représente 30 à 60% des apports totaux en CH<sub>4</sub> vers la colonne d'eau, avec une variabilité saisonnière significative dépendante du débit et de la rivière. La deuxième source correspond à une production élevée dans les sédiments des platiers vaseux qui semble augmenter pendant les périodes productives. Cette source autochtone se traduit par deux types de transferts de CH<sub>4</sub> vers la colonne d'eau : des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment et des flux advectifs vers les chenaux tidaux pendant le jusant par le pompage tidal. Les flux diffusifs vers la

colonne d'eau restent cependant faibles en comparaison aux taux de production, en raison d'une oxydation anaérobie très élevée et faiblement aérobie dans les sédiments. Ainsi, lors des phases d'émersion, même si la bioturbation permet des flux diffusifs depuis ces sédiments vers l'atmosphère plus élevés que ceux mesurés à marée haute vers la colonne d'eau, plus de 85% du CH<sub>4</sub> est oxydé dans le sédiment au cours de la diffusion. La variabilité tidale entraîne ainsi une alternance des zones sources pour l'atmosphère selon la marée. Les platiers intertidaux découverts à l'émersion deviennent la plus importante zone émettrice de CH<sub>4</sub> vers l'atmosphère du système, alors que les flux à l'interface eau-air à marée haute représentent, sur l'ensemble de la lagune, seulement 13 à 20% de ces transferts. La zone subtidale est enrichie en CH<sub>4</sub> au jusant et à marée basse par le mécanisme de pompage tidal, notamment dans les estes les plus internes. Les chenaux tidaux deviennent alors des zones émettrices de méthane vers l'atmosphère non négligeables. Ces flux atmosphériques depuis les eaux et les sédiments du Bassin d'Arcachon bien que significatifs, restent cependant modestes en comparaison à ceux estimés dans d'autres systèmes côtiers, notamment ceux calculés dans les environnements subtropicaux. Ce bilan montre que la totalité du CH<sub>4</sub> apporté par les rivières et diffusé depuis les sédiments vers la colonne d'eau de la lagune, est transférée vers l'atmosphère au cours de la résidence des eaux dans la lagune, et que cet écosystème est une source nulle de méthane pour l'océan côtier ouvert. Cette première estimation sera complémentaire de la première étude complète à haute fréquence du cycle du carbone à l'échelle de la lagune qui débutera en 2008 (Thèse P. Polsenaere, Figure 1).

Cette étude des processus biogéochimiques dans la zone intertidale du Bassin d'Arcachon a permis de compléter les travaux antérieurs sur la dynamique des sels nutritifs (stocks, transferts, interactions) entre les différents compartiments, et de découvrir l'importance du rôle de cette zone et des interactions avec les macrophytes sur les échanges globaux de ces espèces biogènes dans un environnement lagunaire tempéré. Durant ce travail, une étude a été amorcée sur les sédiments perméables. Ce domaine d'investigation est novateur, et l'acquisition de données dans ces écosystèmes sur la distribution des composés réactifs constitue déjà à elle seule une originalité. De futures études seront donc à envisager sur ces milieux. Enfin, la base de données réunie dans ce mémoire pourra servir pour le développement à terme de modèles déterministes couplant la dynamique de la production primaire et celle des cycles biogéochimiques, pour mieux évaluer la capacité tampon de ces écosystèmes tidaux semi-fermés en complément des précédents programmes scientifiques. Ces modèles biogéochimiques à l'état non-stationnaire et la stratégie de travail de terrain développée au cours de cette étude pourront être généralisés à d'autres systèmes côtiers, et permettront une meilleure estimation des flux des espèces biogènes vers l'océan ouvert et

l'atmosphère pour mieux définir le rôle de ces environnements dans un contexte biogéochimique global. Egalement, cette base de données sera essentielle pour une synthèse générale des processus biogéochimiques en milieu marin et pour comparaison avec les processus de recyclage de la matière organique en océan profond (Thèse de A. Mouret).

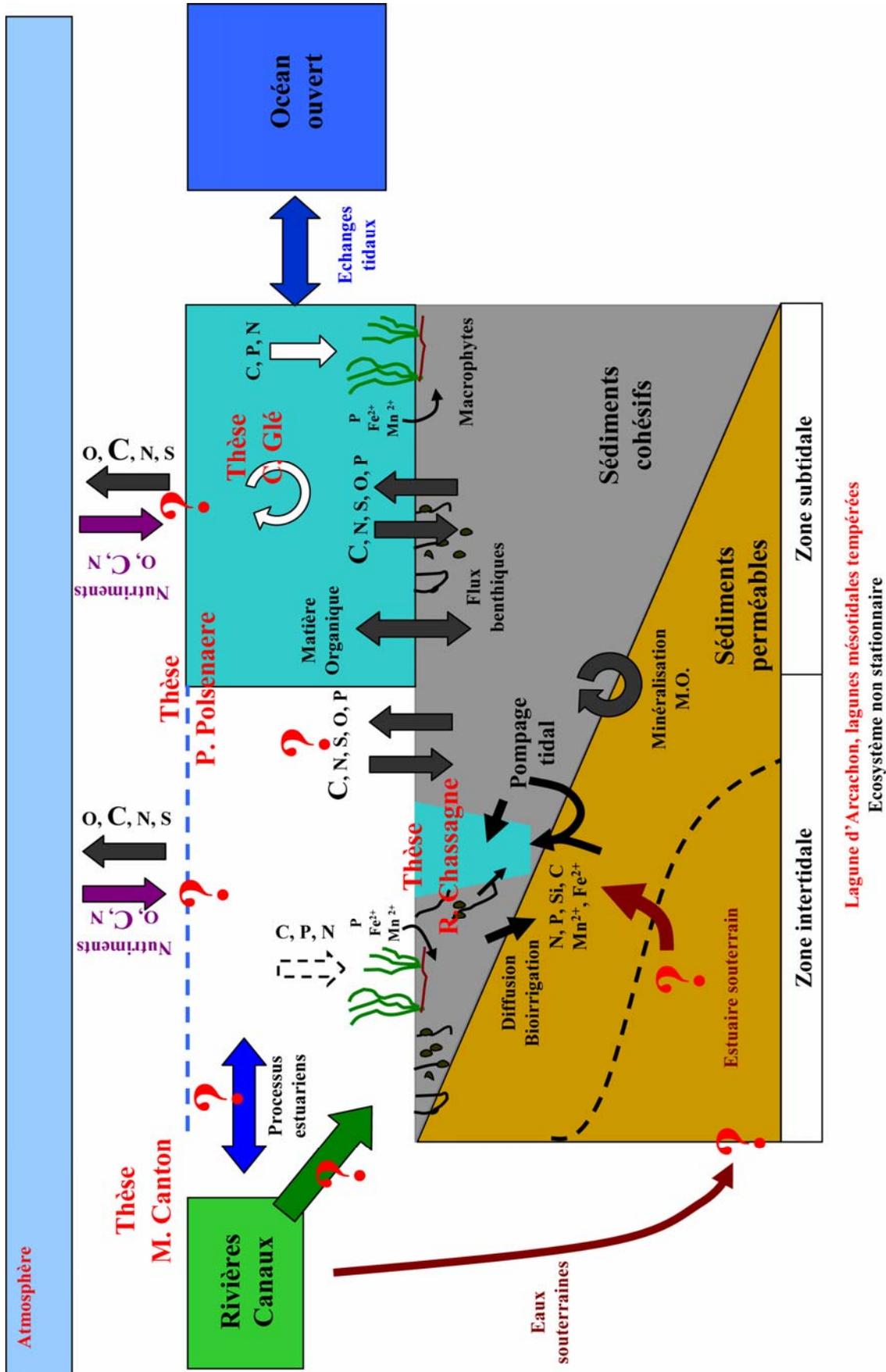


Figure 1. Schéma synthétique des processus biogéochimiques dans la zone intertidale du Bassin d'Arcachon et Intégration de ce travail dans la dynamique scientifique du laboratoire ECOBIOC



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



- Abril, G. , Borges, A.V., 2004. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries, 187-207. C.R.a.M.G.e. A. L. V. In Tremblay [eds],in Greenhouse gas Emissions: Fluxes and Processes, Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments., Environmental Science Series, Springer., 730 pp.
- Abril, G., Commarieu, M.-V. , Guerin, F., 2007. Enhanced methane oxidation in an estuarine turbidity maximum. *Limnology and Oceanography* 52 (1), 470-475.
- Abril, G. , Iversen, N., 2002. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Marine Ecology Progress Series* 230 171-181.
- Agosta, K., 1985. The effect of tidally induced changes in the creekbank water table on pore water chemistry. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 21 (3), 389-400.
- Aller, R.C., 1994. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. *Chemical Geology* 114 331-345.
- Aller, R.C., 1980a. Diagenetic processes near the sediment- water interface of Long Island Sound. II. Fe and Mn. *Estuarine physics and chemistry: studies in Long Island Sound* 351-415.
- Aller, R.C., 1980b. Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (12), 1955-1965.
- Aller, R.C., Blair, N.B., Xia, Q. , Rude, P.D., 1996. Remineralization rates, recycling, and storage of carbon in Amazon shelf sediments. *Continental Shelf Research* 16 753-786.
- Aller, R.C., Hall, P.O.J., Rude, P.D. , Aller, J.Y., 1998. Biogeochemical heterogeneity and suboxic diagenesis in hemipelagic sediments of the Panama Basin. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 45 (1), 133-165.
- Alongi, D.M., Tirendi, F., Dixon, P., Trott, L.A. , Brunskill, G.J., 1999. Mineralization of Organic Matter in Intertidal Sediments of a Tropical Semi-enclosed Delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48 (4), 451-467.
- Amouroux, D., Roberts, G., Rapsomanikis, S. , Andreae, M.O., 2002. Biogenic Gas (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, DMS) Emission to the Atmosphere from Near-shore and Shelf Waters of the North-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54 (3), 575-587.
- Anderson, L., 1979. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow injection analysis. *Analytica Chemica Acta* 110 123-128.
- Anschutz, P., Chaillou, G. , Lecroart, P., 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (3), 447-456.

- Anschutz, P., Dedieu, K., Desmazes, F., Chaillou, G., 2005. Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 218 (3-4), 265-279.
- Anschutz, P., Hyacinthe, C., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M., Jorissen, F., 1999. La distribution du phosphore inorganique dans les sédiments modernes du golfe de Gascogne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 328 (11), 765-771.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther III, G.W., Mucci, A., 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (16), 2751-2763.
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography* 43 (1), 53-64.
- Asmus, R.M., Jensen, M.H., Jensen, K.M., Kristensen, E., Asmus, H., Wille, A., 1998. The Role of Water Movement and Spatial Scaling for Measurement of Dissolved Inorganic Nitrogen Fluxes in Intertidal Sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46 (2), 221-232.
- Auby, I., 1991. Contribution à l'étude des herbiers de *Zostera noltii* dans le Bassin d'Arcachon. Thèse Doctorat d'Etat, Université Bordeaux I, 234 pp.
- Auby, I., Labourg, P.-J., 1996. Seasonal dynamics of *Zostera noltii* Hornem. In the Bay of Arcachon (France). *Journal of Sea Research* 35 (4), 269-277.
- Auby, I., Manaud, F., Maurer, D., Trut, G., 1994. Etude de la prolifération des algues vertes dans le Bassin d'Arcachon. I.i. report. Arcachon. 275 pp.
- Azzoni, R., Giordani, G., Bartoli, M., Welsh, D.T., Viaroli, P., 2001. Iron, sulphur and phosphorus cycling in the rhizosphere sediments of a eutrophic *Ruppia cirrhosa* meadow (Valle Smarlacca, Italy). *Journal of Sea Research* 45 (1), 15-26.
- Bachelet, G., de Montaudouin, X., Dauvin, J.-C., 1996. The Quantitative Distribution of Subtidal Macrozoobenthic Assemblages in Arcachon Bay in Relation to Environmental Factors: a Multivariate Analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (3), 371-391.
- Bange, H.W., 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, Trace gases in the European coastal zone* 70 (3), 361-374.
- Bange, H.W., Bartell, U.H., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O., 1994. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles* 8 (4), 465-480.

- Bange, H.W., Dahlke, S., Ramesh, R., Meyer-Reil, L.-A., Rapsomanikis, S. , Andreae, M.O., 1998. Seasonal Study of Methane and Nitrous Oxide in the Coastal Waters of the Southern Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47 (6), 807-817.
- Bartlett, K.B., Bartlett, R.C., Harriss, R.C. , Sebacher, D.I., 1987. Methane emissions along a salt marsh salinity gradient. *Biogeochemistry* 4 183-202.
- Bartlett, K.B. , Harriss, R.C., 1993. Review and assessment of methane emissions from wetlands. *Chemosphere* 26 (1-4), 261-320.
- Bartlett, K.B., Harriss, R.C. , Sebacher, D.I., 1985. Methane flux from coastal salt marshes. *Journal of Geophysical Research* 90 (D3), 5710-5720.
- Bates, T.S., Kelly, K.C., Johnson, J.E. , Gammon, R.H., 1996. A re-evaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 101 (6953-6961),
- Beer, S., 1989. Photosynthesis and photorespiration in marine angiosperm. *Aquatic Botany* 34 153-166.
- Beer, S. , Rehnberg, J., 1997. The acquisition of inorganic carbon by the seagrass *Zostera marina*. *Aquatic Botany* 56 (3-4), 277-283.
- Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: theoretical approach. P.U. Press. 241 pp.
- Berner, R.A. , Westrich, J.T., 1985. Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *American Journal of Science* 285 (3), 193-206.
- Billerbeck, M., Werner, U., Bosselmann, K., Walpersdorf, E. , Huettel, M., 2006a. Nutrient release from an exposed intertidal sand flat. *Marine Ecology Progress Series* 316 35-51.
- Billerbeck, M., Werner, U., Polerecky, L., Walpersdorf, E., deBeer, D. , Huettel, M., 2006b. Surficial and deep pore water circulation governs spatial and temporal scales of nutrients recycling in intertidal sand flat sediment. *Marine Ecology Progress Series* 326 61-76.
- Blaabjerg, V. , Finster, K., 1998. Sulphate reduction associated with roots and rhizomes of the marine macrophyte *Zostera marina*. *Aquatic Microbial Ecology* 15 311-314.
- Blaabjerg, V., Mouritsen, K.N. , Finster, K., 1998. Diel cycles of sulphate reduction rates in sediments of a *Zostera marina* bed (Denmark). *Aquatic Microbial Ecology* 15 97-102.
- Blackburn, T.H., Nedwell, D.B. , Wiebe, W.J., 1994. Active mineral cycling in a Jamaican seagrass sediment. *Marine Ecology Progress Series* 110 223-239.
- Blanchet, H., 2004. Structure et fonctionnement des peuplements benthiques du Bassin d'Arcachon. Thèse de 3e cycle, Université Bordeaux I, 226 pp.
- Blanchet, H., de Montaudouin, X., Chardy, P. , Bachelet, G., 2005. Structuring factors and recent changes in subtidal macrozoobenthic communities of a coastal lagoon, Arcachon Bay (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64 (4), 561-576.

- Blanchet, H., de Montaudouin, X., Lucas, A., Chardy, P., 2004. Heterogeneity of macrozoobenthic assemblages within a *Zostera noltii* seagrass bed: diversity, abundance, biomass and structuring factors. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61 (1), 111-123.
- Borges, A.V., Delille, B., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Abril, G., Frankignoulle, M., 2004a. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> in three European estuaries (Randers Fjord, Scheldt, and Thames). *Limnology and Oceanography* 49 (5), 1630-1641.
- Borges, A.V., Vanderborght, J.-P., Schiettecatte, L.-S., Gazeau, F., Ferron-Smith, S., Delille, B., Frankignoulle, M., 2004b. Variability of the gas transfer velocity of CO<sub>2</sub> in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries* 27 (4), 593-603.
- Boucher, J.M., 1968. Etude océanographique des chenaux du Bassin d'Arcachon. Thèse d'Etat, Université Bordeaux I, 300 pp.
- Bourgues, S., 1996. Ecologie des bactéries sulfato-réductrices en milieu lagunaire : minéralisation de la matière organique et fixation de l'azote atmosphérique. geochemistry, Université Bordeaux I, 165 pp.
- Bourgues, S., Auby, I., De Wit, R., Labourg, P.J., 1996. Differential anaerobic decomposition of seagrass (*Zostera noltii*) and macroalgal (*Monostroma obscurum*) biomass from Arcachon Bay (France). *Hydrobiologia* 329 121-131.
- Brun, F.G., Perez-Pastor, A., Hernández, I., Vergara, J.J., Perez-Llorens, J.L., 2006. Shoot organization in the seagrass *Zostera noltii*: implications for space occupation and plant architecture. *Helgoland Marine Research* 60 (1), 59-69.
- Butler, J.H., Pequegnat, J.E., Gordon, L.I., Jones, R.D., 1988. Cycling of methane, carbon monoxide, nitrous oxide, and hydroxylamine in a meromictic, coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 27 (2), 181-203.
- Cabeçadas, G., Nogueira, M., Brogueira, M.J., 1999. Nutrient Dynamics and Productivity in Three European Estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 38 (12), 1092-1096.
- Caetano, M., Falcao, M., Vale, C., Bebianno, M.J., 1997. Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore waters. *Marine Chemistry* 58 (1-2), 203-211.
- Caetano, M., Madureira, M.J., Vale, C., Bebianno, M.J., Gonçalves, M.L., 1995. Variations of Mn, Fe and S concentrations in sediment pore waters of Ria Formosa at different time scales. *Aquatic Ecology* 29 (3), 275-281.
- Caffrey, J.M., Kemp, W.M., 1992. Influence of the submersed plant, *Potamogeton perfoliatus*, on nitrogen cycling in estuarine sediments. *Limnology and Oceanography* 37 1483-1495.
- Caill-Milly, N., Casamajor, M.N., Lissardy, M., Sanchez, F., Morandau, G., 2003. Evaluation du stock de palourdes du Bassin d'Arcachon. Campagne IFREMER, pp.

- Canfield, D.E., 1993. Organic matter oxidation in marine sediments. F.T.M. R. Wollast, and L. Chou [eds], in Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change, Berlin, Springer, 333-363.
- Canfield, D.E., Erik Kristensen, Bo Thamdrup, 2005. Aquatic geomicrobiology. v. Advances in Marine Biology Academic Press. 600 pp.
- Canfield, D.E., Erik Kristensen, Bo Thamdrup, 2005. The Iron and Manganese Cycles. [eds], in Advances in Marine Biology Academic Press, 269-312.
- Canfield, D.E., Erik Kristensen, Bo Thamdrup, 2005. The Silicon Cycle. [eds], in Advances in Marine Biology Academic Press, 441-463.
- Canfield, D.E., Erik Kristensen, Bo Thamdrup, 2005. The Sulfur Cycle. [eds], in Advances in Marine Biology Academic Press, 313-381.
- Canfield, D.E. , Thamdrup, B., 1996. Fate of elemental sulfur in an intertidal sediment. FEMS Microbiology Ecology 19 (2), 95-103.
- Capone, D.G., 1983b. Benthic nitrogen fixation. *In nitrogen in the marine environment*. E.J. Carpenter & D.G. Capone (Eds.). Academic press. [eds], in New York, 105-137.
- Capone, D.G., 1982. Nitrogen fixation (acetylene reduction) by rhizosphere sediments of the eelgrass *Zostera marina*. Marine Ecology Progress Series 10 67-75.
- Carini, S., Weston, N., Hopkinson, C., Tucker, J., Giblin, A. , Vallino, J., 1996. Gas exchange rates in the Parker River estuary, Massachusetts. Biological Bulletin 191 333-334.
- Carini, S.A., Orcutt, B.N. , Joye, S.B., 2003. Interactions between methane oxidation and nitrification in coastal sediments. Geomicrobiology Journal 20 (4), 355-374.
- Carruesco, C., 1989. Génèse et évolution de trois lagunes du littoral atlantique depuis l'holocène: Oualidia-Moulay Bou Salham (Maroc) et Arcachon (France)-Tome I. Thèse d'Etat, Université Bordeaux I, 308 pp.
- Caumette, P., Castel, J. , Herbert, R., 1996. Coastal Lagoon Eutrophication and Anaerobic Processes: Nitrogen and sulfur cycles and population dynamics in coastal lagoons. Hydrobiologia 329 253pp.
- Cha, H.J., Lee, C.B., Kim, B.S., Choi, M.S. , Ruttenger, K.C., 2005. Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the southwestern East Sea (Japan Sea). Marine Geology 216 (3), 127-143.
- Chaillou, G., 2004. La dynamique biogéochimique des espèces rédox dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne. thèse de 3e cycle, Université Bordeaux I, 250 pp.
- Chaillou, G., 2003. La dynamique biogéochimique des espèces rédox dans les sédiments modernes du Golfe de Gascogne. Thèse de 3ème cycle, Université Bordeaux I, 249 pp.

- Chaillou, G., Anschutz, P., Dubrulle, C. , Lacroart, P., 2007. Transient States in Diagenesis Following the Deposition of a Gravity Layer: Dynamics of O<sub>2</sub>, Mn, Fe and N-Species in Experimental Units. *Aquatic Geochemistry* 13 157-172.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schafer, J. , Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80 (1), 41-59.
- Chanton, J.P., Martens, C.S. , Kelley, C.A., 1989. Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments. *Limnology and Oceanography* 34 (5), 807-819.
- Chanton, J.P., Martens, C.S., Kelley, C.A., Crill, P.M. , Showers, W.J., 1992. Methane transport mechanisms and isotopic fractionation in emergent macrophytes of an Alaskan tundra lake. *Journal of Geophysical Research* 97 (D15),
- Charette, M.A., Sholkovitz, E.R. , Hansel, C.M., 2005. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (8), 2095-2109.
- Cicerone, R.J. , Oremland, R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles* 2 (299-327),
- Cicerone, R.J. , Shetter, J.D., 1981. Sources of atmospheric methane: Measurements in rice paddies and a discussion. *Journal of Geophysical Research* 86 (8 C), 7203-7209.
- Cline, J.D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulphide in natural waters. *Limnology and Oceanography* 14 454-458.
- Cole, J. , Caraco, N., 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF<sub>6</sub>. *Limnology and Oceanography* 43 647-656.
- Cottet, M., de Montaudouin, X., Blanchet, H. , Lebleu, P., 2007. *Spartina anglica* eradication experiment and in situ monitoring assess structuring strength of habitat complexity on marine macrofauna at high tidal level. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 71 (3-4), 629-640.
- Crill, P.M. , Martens, C.S., 1983. Spatial and temporal fluctuations of methane production in anoxic coastal marine sediments. *Limnology & Oceanography* 28 (6), 1117-1130.
- Crutzen, P.J., 1991. Methane's sinks and sources. *Nature* 350 380-381.
- Dalsgaard, T., Thamdrup, B., Canfield, D.E., 2005. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment. *Research in Microbiology* 156 (4), 457-464.
- De Wit, R., 1999. The Role of Buffering capacities in Stabilising coastal lagoon ecosystems. E.a.C.-. ELOISE, ENV4-CT96-0218, 2 volumes, 560 pp.
- De Wit, R., Leibreich, J., Vernier, F., Delmas, F., Beuffe, H., Maison, P., Chossat, J.-C., Laplace-Treytoure, C., Laplana, R. , Clave, V., 2005. Relationship between land-use in the

- agro-forestry system of les Landes, nitrogen loading to and risk of macro-algal blooming in the Bassin d'Arcachon coastal lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62 (3), 453-465.
- De Wit, R., Stal, L.J., Lomstein, B.A., Herbert, R.A., van Gemerden, H., Viaroli, P., Cecherelli, V.-U., Rodriguez-Valera, F., Bartoli, M. , Giordani, G., 2001. ROBUST: The ROle of BUffering capacities in STabilising coastal lagoon ecosystems. *Continental Shelf Research* 21 (18-19), 2021-2041.
- Deborde, J., Anschutz, P., Chaillou, G., Etcheber, H., Commarieu, M.V., Lecroart, P. , Abril, G., 2007. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example of the Gironde estuary (France). *Limnology and Oceanography* 52 (2), 862-872.
- Dedieu, K., 2005. La dynamique biogéochimique de l'oxygène dans les sédiments littoraux: étude par microélectrodes in situ et modèles biogéochimiques. thèse de 3è cycle, Université Paris 6, 200 pp.
- Deflandre, B., Mucci, A., Gagne, J.P., Guignard, C. , Sundby, B., 2002. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 66 2547-2558.
- DeLaune, R., Smith, C. , Patrick Jr, W.H., 1983. Methane release from Gulf Coast wetland. *Tellus* 35B 8-15.
- Dennison, W.C., Aller, R.C. , Alberte, R.S., 1987. Sediment ammonium availability and eelgrass (*Zostera marina*) growth. *Marine Biology* 94 469-494.
- Dickinson, R.E. , Cicerone, R.J., 1986. Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature* 319 109-115.
- Duarte, C.M., 2002. The future of seagrass meadows. *Environmental Conservation* 29 (2), 192-206.
- Duarte, C.M., 1990. Seagrass nutrient content. *Marine Ecology Progress Series* 67 201-207.
- Duarte, C.M., 1995. Submerged aquatic vegetation in relation to different regimes. *Ophelia* 41 87-112.
- Duarte, C.M. , Cebrian, J., 1996. The fate of marine autotrophic production. *Limnology and Oceanography* 41 (8), 1758-1766.
- Duarte, C.M. , Chiscano, C.L., 1999. Seagrass biomass and production: a reassessment. *Aquatic Botany* 65 (1-4), 159-174.
- Duarte, C.M., Middelburg, J.J. , Caraco, N., 2005. Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle. *Biogeosciences discussions* 2 1-8.

- Dunfield, P., Knowles, R., Dumont, R. , Moore, T.R., 1993. Methane production and consumption in temperate and subarctic peat soils: response to temperature and pH. *Soil Biology & Biochemistry* 25 (3), 321-326.
- Eldridge, P.M. , Morse, J.W., 2000. A diagenetic model for sediment-seagrass interactions. *Marine Chemistry* 70 (1-3), 89-103.
- Etcheber, H., 1986. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: comportement, bilan, propriétés. Cas de la Gironde. M.I.G.B. A. 379 pp.
- Falcao, M. , Vale, C., 1995. Tidal flushing of ammonium from intertidal sediments of Ria Formosa, Portugal. *Aquatic Ecology* 29 (3-4), 239-244.
- Falter, J.L. , Sansone, F.J., 2000. Hydraulic control of pore water geochemistry within the oxic-suboxic zone of permeable sediment. *Limnology and Oceanography* 45 550-557.
- Ferron, S., Ortega, T., Gomez-Parra, A. , Forja, J.M., 2007. Seasonal study of dissolved CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in a shallow tidal system of the bay of Cadiz (SW Spain). *Journal of Marine Systems*, 5th International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces - Selected papers from the 37th International Liege Colloquium on Ocean Dynamics, 37th International Liege Colloquium on Ocean Dynamics 66 (1-4), 244-257.
- Flindt, M.R., Pardal, M.A., Lillebo, A.I., Martins, I. , Marques, J.C., 1999. Nutrient cycling and plant dynamics in estuaries: A brief review. *Acta Oecologica* 20 (4), 237-248.
- Forja, J.M. , Gomez-Parra, A., 1998. Measuring nutrient fluxes across the sediment-water interface using benthic chambers. *Marine Ecology Progress Series* 164 95-105.
- Frankignoulle, M., Bourge, I. , Wollast, R., 1996. Atmospheric CO<sub>2</sub> fluxes in a highly polluted estuary (The Scheldt). *Limnology & Oceanography* 41 365-369.
- Frederiksen, M.S. , Glud, R.N., 2006. Oxygen dynamics in the rhizosphere of *Zostera marina*: A two-dimensional planar optode study. *Limnology and Oceanography* 51 (2), 1072-1083.
- Froelich, P.N., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7), 1075-1090.
- Frost, T. , Upstill-Goddard, R.C., 1999. Air-sea gas exchange into the millennium: progress and uncertainties. *Oceanography and Marine Biology An Annual Review* 37 12-45.
- Gassiat, L., 1989. Hydrodynamique et évolution sédimentaire d'un système lagune-flèche littorale: le Bassin d'Arcachon et la flèche du Cap Ferret. Thèse d'Etat, Université Bordeaux I, 340 pp.
- Gibbs, R.J., 1981. Sites of river derived sedimentation in the ocean. *Geology* 9 77-80.
- Gobert, S., 2002. Variation spatiale et temporelle de l'herbier à *Posidonia oceanica* (L.) Delile. Université de Liège, 207 pp.

- Goodman, J.L., Moore, K.A. , Dennison, W.C., 1995. Photosynthetic responses of eelgrass (*Zostera marina* L.) to light and sediment sulfide in a shallow barrier island lagoon. *Aquatic Botany* 50 (1), 37-47.
- Gras, A.F., Koch, M.S. , Madden, C.J., 2003. Phosphorus uptake kinetics of a dominant tropical seagrass *Thalassia testudinum*. *Aquatic Botany* 76 (4), 299-315.
- Greenwood, J.E., Truesdale, V.W. , Rendell, A.R., 2001. Biogenic silica dissolution in seawater - in vitro chemical kinetics. *Progress In Oceanography* 48 (1), 1-23.
- Gribsholt, B. , Kristensen, E., 2002. Effects of bioturbation and plant roots on salt marsh biogeochemistry: A mesocosm study. *Marine Ecology Progress Series* 241 71-87.
- Grigg, N.J., Boudreau, B.P., Webster, I.T. , Ford, P.W., 2005. The nonlocal model of porewater irrigation: Limits to its equivalence with a cylinder diffusion model. *Journal of Marine Research* 63 (2), 437-455.
- Guerin, F., 2006. Emission de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) par une retenue de barrage hydroélectrique en zone tropicale (Petit-Saut, Guyane Française) : expérimentation et modélisation. Thèse de 3ème cycle, Université Paul Sabatier (Toulouse III), 246 pp.
- Guerin, F., Abril, G., Serca, D., Delon, C., Richard, S., Delmas, R., Tremblay, A. , Varfalvy, L., 2007b. Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems* 66 (1-4), 161-172.
- Hall, O.J. , Aller, R.C., 1992. Rapid, small volume, flow injection analysis for  $\Sigma\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_4^+$  in marine and freshwaters. *Limnology and Oceanography* 37 1113-1119.
- Hansen, J.W. , Lomstein, B.A., 1999. Leakage of ammonium, urea, and dissolved inorganic nitrogen and carbon from eelgrass *Zostera marina* roots and rhizomes during sediment handling. *Aquatic Microbial Ecology* 50 303-307.
- Hanson, R.S. , Hanson, T.E., 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiological Reviews* 60 (2), 439-471.
- Haswell, S.J., 1991. Atomic Adsorption Spectrometry, Theory, Design and Applications. Elsevier, Amsterdam
- Hebert, A.B. , Morse, J.W., 2003. Microscale effects of light on H<sub>2</sub>S and Fe<sup>2+</sup> in vegetated (*Zostera marina*) sediments. *Marine Chemistry* 81 (1-2), 1-9.
- Hemminga, M.A., 1998. The root/rhizome system of seagrasses: an asset and a burden. *Journal of Sea Research* 39 (3-4), 183-196.
- Hemminga, M.A. , Duarte, C.M., 2000. *Seagrass Ecology*. C.U. Press. Cambridge, UK. 298 pp.
- Hemminga, M.A., Koutstaal, B.P., Soelen, J. , Merks, A.G.A., 1994. The nitrogen supply to intertidal eelgrass (*Zostera marina*). *Marine Biology* V118 (2), 223-227.

- Hirota, M., Senga, Y., Seike, Y., Nohara, S., Kunii, H., 2007. Fluxes of carbon dioxide, methane and nitrous oxide in two contrastive fringing zones of coastal lagoon, Lake Nakaumi, Japan. *Chemosphere* 68 (3), 597-603.
- Ho, D.T., Bliven, L.F., Wanninkhof, R., Schlosser, P., 1997. The effect of rain on air-water exchange. *Tellus* 49B 149-158.
- Holmer, M., Carta, C., Andersen, F.O., 2006. Biogeochemical implications for phosphorus cycling in sandy and muddy rhizosphere sediments of *Zostera marina* meadows (Denmark). *Marine Ecology Progress Series* 320 141-151.
- Holmer, M., Kristensen, E., 1994. Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *Marine Ecology Progress Series* 107 177-184.
- Holmer, M., Nielsen, S.L., 1997. Sediment sulfur dynamics related to biomass- density patterns in *Zostera marina* (eelgrass) beds. *Marine Ecology Progress Series* 146 163-171.
- Holmes, E., Sansone, F.J., Rust, T.M., Popp, B.N., 2000. Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: an evaluation based on carbon isotopic ratios. *Global Biogeochemical Cycles* 14 1-10.
- Houghton, J.T., Jenkins, G.J., Ephraim, J.J., 1990. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. C.U. Press. Cambridge. 365 pp.
- Huettel, M., Rusch, A., 2000. Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. *Limnology and Oceanography* 45 (3), 534-549.
- Huettel, M., Ziebis, W., Forster, S., 1996. Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography* 41 (2), 309-322.
- Huettel, M., Ziebis, W., Forster, S., Luther III, G.W., 1998. Advective Transport Affecting Metal and Nutrient Distributions and Interfacial Fluxes in Permeable Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (4), 613-631.
- Hulth, S., Aller, R.C., Gilbert, F., 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1), 49-66.
- Hungate, R.E., 1969. A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. J.R.a.R. Norris, D.W. [eds], in *Methods in Microbiology*, New York, Academic Press, 117-132.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M., Jorissen, F.J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology* 177 (1-2), 111-128.
- IFREMER, 1997. *Etude intégrée du Bassin d'Arcachon*. R.I.D. IFREMER.
- IFREMER, 2001. *L'eutrophisation des eaux marines saumâtres en Europe, en particulier en France*. R.I.p.I.C.Européenne, <http://www.ifremer.fr/envlit/documentation/documents.htm>

- Invers, O., Perez, M. , Romero, J., 1999. Bicarbonate utilization in seagrass photosynthesis: role of carbonic anhydrase in *Posidonia oceanica* (L.) Delile and *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 235 (1), 125-133.
- Invers, O., Romero, J. , Perez, M., 1997. Effects of pH on seagrass photosynthesis: a laboratory and field assessment. *Aquatic Botany* 59 (3-4), 185-194.
- Invers, O., Zimmerman, R.C., Alberte, R.S., Perez, M. , Romero, J., 2001. Inorganic carbon sources for seagrass photosynthesis: an experimental evaluation of bicarbonate use in species inhabiting temperate waters. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 265 (2), 203-217.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The scientific Basis. Contribution of Working Group I to the third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. C.U. Press. Cambridge and New York. 881 pp.
- Isaksen, M.F. , Finster, K., 1996. Sulphate reduction in the root zone of the seagrass *Zostera noltii* on the intertidal flats of a coastal lagoon (Arcachon, France). *Marine Ecology Progress Series* 137 187-194.
- Ivanov, M.V., Pimenov, N.V., Rusanov, I.I. , Lein, A.Y., 2002. Microbial Processes of the Methane Cycle at the North-western Shelf of the Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54 (3), 589-599.
- Iversen, N. , Jorgensen, B.B., 1985. Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak ( Denmark). *Limnology & Oceanography* 30 (5), 944-955.
- Jahne, B., Münnich, K., Bosinger, R., Dutzi, A., Huber, W. , Libmer, P., 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research* 92 1932-1949.
- Jahnke, R.A., Alexander, C.R. , Kostka, J.E., 2003. Advective pore water input of nutrients to the Satilla River Estuary, Georgia, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56 (3-4), 641-653.
- Jahnke, R.A., Nelson, J.R., Marinelli, R.L. , Eckman, J.E., 2000. Benthic flux of biogenic elements on the Southeastern US continental shelf: influence of pore water advective transport and benthic microalgae. *Continental Shelf Research* 20 (1), 109-127.
- Jayakumar, D.A., Naqvi, S.W.A., Narvekar, P.V. , George, M.D., 2001. Methane in coastal and offshore waters of the Arabian Sea. *Marine Chemistry* 74 (1), 1-13.
- Jensen, H.S., Mortensen, P.B., Andersen, F.O., Rasmussen, E. , Jensen, A., 1995. Phosphorus cycling in coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnology and Oceanography* 40 908-917.

- Jensen, S.I., Köhl, M., Glud, R.N., Jørgensen, L.B. , Priemé, A., 2005. Oxic microzones and radial oxygen loss from roots of *Zostera marina*. *Marine Ecology Progress Series* 293 49-58.
- Jezequel, D., Brayner, R., Metzger, E., Viollier, E., Prevot, F. , Fievet, F., 2007. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment porewaters by thin-film based imaging. Thau lagoon (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (3), 420-430.
- Jones Jr., J.B. , Mulholland, P.J., 1998. Methane input and evasion in a hardwood forest stream: Effects of subsurface flow from shallow and deep pathways. *Limnology and Oceanography* 43 (6), 1243-1250.
- Jørgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed: the role of sulphate reduction. *Nature* 296 (5858), 643-645.
- Jørgensen, B.B. , Bak, F., 1991. Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark). *Applied Environmental Microbiology* 57 (847-857),
- Kahlil, M.A.K., Shearer, M.J. , Rasmussen, R.A., 2000. Methane sinks, distribution, and trends. M.A.K. Khalil [eds], in *Atmospheric methane*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg,
- Kaldy, J.E., 2006. Carbon, nitrogen, phosphorus and heavy metal budgets: How large is the eelgrass (*Zostera marina* L.) sink in a temperate estuary? *Marine Pollution Bulletin* 52 (3), 342-353.
- Kaldy, J.E., Eldridge, P.M., Cifuentes, L.A. , Jones, B.W., 2006. Utilization of DOC from seagrass rhizomes by sediment bacteria: <sup>13</sup>C-tracer experiments and modeling. *Marine Ecology Progress Series* 317 41-55.
- Kelley, C., 2003. Methane oxidation potential in the water column of two diverse coastal marine sites. *Biogeochemistry* 65 (1), 105-120.
- Kelley, C.A., Martens, C.S., Chanton, J.P., 1990. Variations in sedimentary carbon remineralization rates in the White Oak River estuary, North Carolina. *Limnology and Oceanography* 35 (2), 372-383.
- Kelley, C.A., Martens, C.S. , Usler III, W., 1995. Methane dynamics across a tidally flooded riverbank margin. *Limnology and Oceanography* 40 (6), 1112-1129.
- Kettunen, A., 2003. Connecting methane fluxes to vegetation cover and water table fluctuations at microsite level: A modeling study. *Global Biogeochemical Cycles* 17 (2), 20-1.
- Kettunen, A., Kaitala, V., Lehtinen, A., Lohila, A., Alm, J., Silvola, J. , Martikainen, P.J., 1999. Methane production and oxidation potentials in relation to water table fluctuations in two boreal mires. *Soil Biology and Biochemistry* 31 (12), 1741-1749.

- King, G.M. , Wiebe, W.J., 1978. Methane release from soils of Georgia salt marsh. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 42 343-348.
- Kitidis, V., Tizzard, L., Uher, G., Judd, A., Upstill-Goddard, R.C., Head, I.M., Gray, N.D., Taylor, G., Duran, R., Diez, R., Iglesias, J. , Garcia-Gil, S., 2007. The biogeochemical cycling of methane in Ria de Vigo, NW Spain: Sediment processing and sea-air exchange. *Journal of Marine Systems*, 5th International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces - Selected papers from the 37th International Liege Colloquium on Ocean Dynamics, 37th International Liege Colloquium on Ocean Dynamics 66 (1-4), 258-271.
- Koretsky, C.M., Meile, C. , Van Cappellen, P., 2002. Quantifying bioirrigation using ecological parameters: A stochastic approach. *Geochemical Transactions* 3 17-30.
- Koretsky, C.M., Van Cappellen, P., DiChristina, T.J., Kostka, J.E., Lowe, K.L., Moore, C.M., Roychoudhury, A.N. , Viollier, E., 2005. Salt marsh pore water geochemistry does not correlate with microbial community structure. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62 (1-2), 233-251.
- Kostka, J.E. , Luther, I., George W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (7), 1701-1710.
- Kremer, J.N., Nixon, S.W., Buckley, B. , Roques, P., 2003. Technical note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange. *Estuaries* 26 (4 A), 985-990.
- Krom, M.D. , Berner, R.A., 1980. The diffusion coefficients of sulfate, ammonium, and phosphate ions in anoxic marine sediments, Long Island Sound. *Limnology and Oceanography* 25 (2), 327-337.
- Kuivila, K.M., Murray, J.W. , Devol, A.H., 1990. Methane production in the sulfate-depleted sediments of two marine basins. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54 403-411.
- Kuwae, T., Kibe, E. , Nakamura, Y., 2003. Effect of emersion and immersion on the porewater nutrient dynamics of an intertidal sandflat in Tokyo Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57 (5-6), 929-940.
- Le Dissez, A., 2006. Modélisation numérique des écoulements tidaux en milieux peu profond. Application à l'étude de l'hydrodynamique du Bassin d'Arcachon. Thèse 3ème cycle, Université Bordeaux 1, pp.
- Lee, K.-S. , Dunton, K.H., 2000. Diurnal changes in pore water sulfide concentrations in the seagrass *Thalassia testudinum* beds: the effects of seagrasses on sulfide dynamics. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 255 (2), 201-214.

- Lee, K.-S. , Dunton, K.H., 1999. Inorganic nitrogen acquisition in the seagrass *Thalassia testudinum*: Development of a whole-plant nitrogen budget. *Limnology and Oceanography* 44 (5), 1204-1215.
- Leloup, J., Loy, A., Knab, N.J., Borowski, C., Wagner, M. , Jørgensen, B.B., 2007. Diversity and abundance of sulfate-reducing microorganisms in the sulfate and methane zones of a marine sediment, Black Sea. *Environmental Microbiology* 9 (1), 131-142.
- Leuschner, C., Landwehr, S. , Mehlig, U., 1998. Limitation of carbon assimilation of intertidal *Zostera noltii* and *Z. marina* by desiccation at low tide. *Aquatic Botany* 62 (3), 171-176.
- Leuschner, C. , Rees, U., 1993. CO<sub>2</sub> gas exchange of two intertidal seagrass species, *Zostera marina* L. and *Zostera noltii* Hornem., during emersion. *Aquatic Botany* 45 (1), 53-62.
- Lewis, B.L., Glazer, B.T., Montbriand, P.J., Luther III, G.W., Nuzzio, D.B., Deering, T., Ma, S. , Theberge, S., 2007. Short-term and interannual variability of redox-sensitive chemical parameters in hypoxic/anoxic bottom waters of the Chesapeake Bay. *Marine Chemistry* 105 (3-4), 296-308.
- Lewis, E. , Wallace, D.W.R., 1998. Program developed for CO<sub>2</sub> system calculations. U. ORNL/CDIAC-105. National laboratory. Departement of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Lidstrom, M.E., 1983. Methane consumption in Framvaren, an anoxic marine fjord. *Limnology & Oceanography* 28 (6), 1247-1251.
- Lillebo, A.I., Flindt, M.R., Pardal, M.A. , Marques, J.C., 2006. The effect of *Zostera noltii*, *Spartina maritima* and *Scirpus maritimus* on sediment pore-water profiles in a temperate intertidal estuary. *Hydrobiologia* 555 175-183.
- Liss, P.S. , Merlivat, L., 1986. Air-sea exchange rates: introduction and synthesis. P. Buat-Ménard [eds], in *The role of air-sea exchanges in geochemical cycling*, Reidel, Dordrecht, 113-127.
- Liss, P.S. , Slater, P.G., 1974. Fluxes of gases across the air-sea interface. *Nature* 247 181-184.
- Madureira, M.J., Vale, C. , Goncalves, M.L.S., 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Marine Chemistry*, 4th International Symposium on the Biogeochemistry of Model Estuaries 58 (1-2), 27-37.
- Magenheimer, J.F., Moore, T.R., Chmura, G.L. , Daoust, R.J., 1996. Methane and carbon dioxide flux from a macrotidal salt marsh, Bay of Fundy, New Brunswick. *Estuaries* 19 (1), 139-145.
- Mariou, V., 2004. Evaluation du potentiel de l'imagerie SPOT 5 dans le Bassin d'Arcachon. Cartographie du milieu lagunaire. U.E. Rapport interne CNRS, 38 pp.
- Marino, R. , Howarth, R.W., 1993. Atmospheric oxygen exchange in the Hudson river: Dome measurements and comparison with other natural waters. *Estuaries* 16 433-445.

- Martens, C.S., 1982. Methane production, consumption, and transport in the interstitial waters of coastal marine sediments. The dynamic environment of the ocean floor 187-202.
- Martens, C.S., Albert, D.B. , Alperin, M.J., 1999. Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernforde Bay, German Baltic Sea. *American Journal of Science* 299 (7-9), 589-610.
- Martens, C.S. , Berner, R.A., 1974. Methane production in the interstitial waters of sulfate depleted marine sediments. *Science* 185 (4157), 1167-1169.
- Marty, D., Bonin, P., Michotey, V. , Bianchi, M., 2001. Bacterial biogas production in coastal systems affected by freshwater inputs. *Continental Shelf Research* 21 (18-19), 2105-2115.
- Marty, D., Caumette, P., Bertrand, J.C., 1997. Use of flow-through systems to study anaerobic microbial processes within coastal lagoon sediment. *Marine Nature* 5 1-13.
- Marty, D., Esnault, G., Caumette, P., Ranaivoson-Rambeloarisoa, E., Bertrand, J.-C., 1990. Denitrification, sulphate reduction and methanogenesis in the upper sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Oceanologica Acta* 13 (2), 199-210.
- Matthews, C.J.D., Saint-Louis, V.L. , Hesslein, R.H., 2003. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental Science and Technology* 37 (772-780),
- McGlathery, K.J., Berg, P., Marino, R., 2001. Using porewater profiles to assess nutrient availability in seagrass-vegetated carbonate sediments. *Biogeochemistry* 56 (3), 239-263.
- McGlathery, K.J., Risgaard-Petersen, N. , Christensen, P.B., 1998. Temporal and spatial variation in nitrogen fixation activity in the eelgrass *Zostera marina* rhizosphere. *Marine Ecology Progress Series* 168 245-258.
- McRoy, C.P., Barsdate, R.J., 1970. Phosphate absorption in eelgrass. *Limnology and Oceanography* 15 (1), 6-13.
- McRoy, C.P., Barsdate, R.J. , Nebert, M., 1972. Phosphorus cycling in an eelgrass (*Zostera Marina* L.) ecosystem. *Limnology and Oceanography* 17 (1), 58-67.
- Mercado, J.M., Niell, F.X., Silva, J. , Santos, R., 2003. Use of light and inorganic carbon acquisition by two morphotypes of *Zostera noltii* Hornem. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 297 (1), 71-84.
- Meysman, F.J.R., Galaktionov, O.S., Gribsholt, B. , Middelburg, J.J., 2006. Bioirrigation in permeable sediments: Advective pore-water transport induced by burrow ventilation. *Limnology and Oceanography* 51 (1 D), 142-156.
- Middelburg, J.J., 1989. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (7), 1577-1581.

- Middelburg, J.J., De Lange, G.J. , van Der Weijden, C.H., 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (3), 759-763.
- Middelburg, J.J. , Herman, P.M.J., 2006. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry* In Press, Corrected Proof
- Middelburg, J.J., Klaver, G., Nieuwenhuize, J., Wielemaker, A., de Haas, W., Vlug, T. , van der Nat, J.F.W.A., 1996. Organic matter mineralization in intertidal sediments along an estuarine gradient. *Marine Ecology Progress Series* 132 157-168.
- Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Iversen, N., Høgh, N., De Wilde, H., Helder, W., Seifert, R. , Christof, O., 2002. Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochemistry* 59 (1-2), 95-119.
- Middelburg, J.J., Vlug, T., Jaco, F. , van der Nat, W.A., 1993. Organic matter mineralization in marine systems. *Global and Planetary Change* 8 (1-2), 47-58.
- Moore, T.R. , Dalva, M., 1993. The influence of temperature and water table position on carbon dioxide and methane emissions from laboratory columns of peatland soils. *J.SOIL SCI.* 44 (4), 651-664.
- Moore, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry* 65 (1-2), 111-125.
- Morin, J. , Morse, J.W., 1999. Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Marine Chemistry* 65 (1-2), 97-110.
- Mortimer, R.J.G., Davey, J.T., Krom, M.D., Watson, P.G., Frickers, P.E. , Clifton, R.J., 1999a. The Effect of Macrofauna on Porewater Profiles and Nutrient Fluxes in the Intertidal Zone of the Humber Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48 (6), 683-699.
- Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Watson, P.G., Frickers, P.E., Davey, J.T. , Clifton, R.J., 1999b. Sediment-Water Exchange of Nutrients in the Intertidal Zone of the Humber Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin* 37 (3-7), 261-279.
- Mountfort, D.O., Kaspar, H.F., Downes, M. , Asher, R.A., 1999. Partitioning effects during terminal carbon and electron flow in sediments of a low-salinity meltwater pond near Bratina Island, McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Applied and Environmental Microbiology* 65 (12), 5493-5499.
- Mullin, J.B. , Riley, J.P., 1955. The spectrophotometric determination of silicate-silicon in natural waters with special reference to sea water. *Analytica Chimica Acta* 12 162-170.
- Murphy, J. , Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 42 31-36.
- Nealson, K.H., 1997. SEDIMENT BACTERIA: Who's there, what are they doing, and what's new? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 25 403-434.

- Neue, H.U. , Roger, P.A., 1994. Potential of methane emission in major rice ecologies. Z. R.G. [eds],in *Climate Biosphere Interaction: Biogenic emissions and environmental effects of climate change*, Jon Wiley and Sons, 65-93.
- Nielsen, P., 1990. Tidal dynamics of the water table in beaches. *Water Resour Res* 26 2127-2134.
- Nielsen, L.B., Finster, K., Welsh, D.T., Donnelly, A., Herbert, R.A., De Wit, R. , Lomstein, B.A., 2001. Sulphate reduction and nitrogen fixation rates associated with roots, rhizomes and sediments from *Zostera noltii* and *Spartina maritima* meadows. *Environmental Microbiology* 3 (1), 63-71.
- O'Connor, D.J., Dobbins, W.E., 1958. Mechanism of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* 123 (641-684),
- O'Donohue, M.J., Moriarty, D.J.W. , MacRae, I.C., 1991. A comparison of methods for determining rates of acetylene reduction (nitrogen fixation) by heterotrophic bacteria in seagrass sediment. *Journal of Microbiological Methods* 13 (3), 171-183.
- Oremland, R.S. , Taylor, B.F., 1977. Diurnal fluctuations of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in the rhizosphere of *Thalassia testudinum*. *Limnology and Oceanography* 22 (3), 566-570.
- Otero, X.L., Ferreira, T.O., Vidal-Torrado, P. , Macias, F., 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *Applied Geochemistry* 21 (12), 2171-2186.
- Papadimitriou, S., Kennedy, H., Rodrigues, R.M.N.V., Kennedy, D.P. , Heaton, T.H.E., 2006. Using variation in the chemical and stable isotopic composition of *Zostera noltii* to assess nutrient dynamics in a temperate seagrass meadow. *Organic Geochemistry* 37 (10), 1343-1358.
- Patterson, D.M., Sebens, K.P. , Olson, R.R., 1991. In situ measurements of flow effects on primary production and dark respiration in reef corals. *Limnology & Oceanography* 36 936-948.
- Perez-Llorens, J.L. , Niell, F.X., 1993. Seasonal dynamics of biomass and nutrient content in the intertidal seagrass *Zostera noltii* Hornem, from Palmones River estuary, Spain. *Aquatic Botany* 46 (1), 49-63.
- Perez-Llorens, J.L. , Niell, F.X., 1995. Short-term phosphate uptake kinetics in *Zostera noltii* Hornem: a comparison between excised leaves and sediment-rooted plants. *Hydrobiologia* V297 (1), 17-27.
- Phillips, R.C. , Menez, E.G., 1988. *Seagrasses*. S.I. Press. 104 pp.
- Plus, M., Chapelle, A., Menesguen, A., Deslous-Paoli, J.-M. , Auby, I., 2003. Modelling seasonal dynamics of biomasses and nitrogen contents in a seagrass meadow (*Zostera*

- noltii Hornem.): application to the Thau lagoon (French Mediterranean coast). *Ecological Modelling* 161 (3), 211-236.
- Plus, M., Deslous-Paoli, J.-M., Auby, I., Dagault, F., 2001. Factors influencing primary production of seagrass beds (*Zostera noltii* Hornem.) in the Thau lagoon (French Mediterranean coast). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 259 (1), 63-84.
- Plus, M., Maurer, D., Stanisiere, J.Y., Dumas, F., 2006. Caractérisation des composantes hydrodynamiques d'une lagune mésotidale, le Bassin d'Arcachon. IFREMER Report RST/LER/AR/06.007 54 pp.
- Polte, P., Asmus, H., 2006. Influence of seagrass beds (*Zostera noltii*) on the species composition of juvenile fishes temporarily visiting the intertidal zone of the Wadden Sea. *Journal of Sea Research* 55 (3), 244-252.
- Raymond, P.A., Cole, J.J., 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries* 24 312-317.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richard, F.A., 1963. The influence of organisms on the decomposition of seawater. In: M.N. Hill (Ed.), *The sea*. Wiley-Interscience, New York 26-77.
- Reeburgh, W.S., Heggie, D.T., 1977. Microbial methane consumption reactions and their effect on methane distributions in freshwater and marine environment. *Limnology and Oceanography* 22 (1), 1-9.
- Reeburgh, W.S., Whalen, S.C., Alperin, M.J., 1993. The role of methylophony in the global methane budget. J.C.M.a.D.P. Kelly [eds], in *Microbial growth on C1 compounds*, Andover, UK, 1-14.
- Rehder, G., Keir, R.S., Suess, E., 1999. Methane in the northern Atlantic controlled by microbial oxidation and atmospheric history. *Geophysical Research Letters* 26 (5), 587-590.
- Reimers, C.E., Stecher, I., Hilmar A., Taghon, G.L., Fuller, C.M., Huettel, M., Rusch, A., Ryckelynck, N., Wild, C., 2004. In situ measurements of advective solute transport in permeable shelf sands. *Continental Shelf Research* 24 (2), 183-201.
- Rejmankova, E., Post, R.A., 1996. Methane in sulfate-rich and sulfate-poor wetland sediments. *Biogeochemistry* 34 57-70.
- Rimmelin, P., 1998. Etude des apports allochtones d'azote inorganique dissous parvenant à un système lagunaire: le Bassin d'Arcachon. *geochemistry*, Université Bordeaux I, 181 pp.
- Rimmelin, P., Dumon, J.-C., Burdloff, D., Maneux, E., 1999. Atmospheric deposits of dissolved inorganic nitrogen in the southwest of France. *The Science of The Total Environment* 226 (2-3), 213-225.

- Rimmelin, P., Dumon, J.-C., Maneux, E., GonCalves, A., 1998. Study of Annual and Seasonal Dissolved Inorganic Nitrogen Inputs into the Arcachon Lagoon, Atlantic Coast (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47 (5), 649-659.
- Riou, A., 1999. Cycle de l'azote à l'interface eau-sédiment dans le Bassin d'Arcachon : rôle des bactéries dans les processus de perte en azote (nitrification-dénitrification). *geochemistry, Université Bordeaux I*, 126 pp.
- Rocha, C., 1998. Rhythmic ammonium regeneration and flushing in intertidal sediments of the Sado estuary. *Limnology and Oceanography* 43 823-831.
- Rocha, C., Cabeçadas, G., Brogueira, M.J., 1995. On the importance of sediment-water exchange processes of ammonia to primary production in shallow areas of the Sado estuary (Portugal). *Aquatic Ecology* V29 (3), 265-273.
- Rocha, C., Madureira, M.J., Caetano, M., 1995. Role of microorganisms in mineralization processes in intertidal surface sediments subject to high temperatures: An incubation experiment. *Aquatic Ecology* V29 (3), 257-263.
- Rodier, J., 1976. L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod. Paris. 364 pp.
- Rusch, A., Huettel, M., 2000. Advective particle transport into permeable sediments: evidence from experiments in an intertidal sandflat. *Limnology and Oceanography* 45 525-533.
- Rusch, A., Huettel, M., Forster, S., 2000. Particulate Organic Matter in Permeable Marine Sands--Dynamics in Time and Depth. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51 (4), 399-414.
- Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37 1460-1482.
- S.M.V.M., 2004. Schéma de Mise en Valeur de la Mer du Bassin d'Arcachon. S. Préf. de la Gironde, 129 pp.
- Sakamaki, T., Nishimura, O., Sudo, R., 2006. Tidal time-scale variation in nutrient flux across the sediment-water interface of an estuarine tidal flat. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67 (4), 653-663.
- Sand-Jensen, K., Gordon, D.M., 1984. Differential ability of marine and freshwater macrophytes to utilize HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>2</sub>. *Marine Biology* 80 (3), 247-253.
- Sand-Jensen, K., Prahl, C., Stokholm, H., 1982. Oxygen release from roots of submerged aquatic macrophytes. *Oikos* 38 349-354.
- Sansone, F.J., Rust, T.M., Smith, S.V., 1998. Methane distribution and cycling in Tomales Bay, California. *Estuaries* 21 (1), 66-77.

- Schütz, H., Seiler, W. , Conrad, R., 1989. Processes involved in formation and emission of methane in rice paddies. *Biogeochemistry* 7 (1), 33-53.
- Short, F.T., 1987. Effects of sediment nutrients on seagrasses: Literature review and mesocosm experiment. *Aquatic Botany* 27 (1), 41-57.
- Simmons, J.D.H., 1992. Importance of submarine ground-water discharge (SGDW) and seawater cycling to material flux across sediment/water interfaces in marine environments. *Marine Ecology Progress Series* 84 173-184.
- Smith, R.D., Pregnall, A.M. , Alberte, R.S., 1988. Effect of anaerobiosis on root metabolism of *Zostera marina* (eelgrass): implications for survival in reducing sediments. *Marine Biology* 98 131-141.
- Smith, S.V., Hollibaugh, J.T., Dollar, S.J. , Vink, S., 1991. Tomales bay metabolism: C---N---P stoichiometry and ecosystem heterotrophy at the land-sea interface. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 33 (3), 223-257.
- Soriano-Sierra, E.J., 1992. Etude écologique des marais salés du Bassin d'Arcachon : structure et évolution des schorres, production et dégradation de leur végétation et échanges de matières particulaires entre les schorres et le bassin. Thèse de 3e cycle, Université Bordeaux I, pp.
- Stapel, J., Aarts, T., van Duynhoven, B., de Groot, J., van den Hoogen, P. , Hemminga, M., 1996. Nutrient uptake by leaves and roots of the seagrass *Thalassia hemprichii* in the Spermonde Archipelago, Indonesia. *Marine Ecology Progress Series* 134 195-205.
- Steele, L.P., Krummel, P.B. , Langenfelds, R.L., 2002. Atmospheric CH<sub>4</sub> concentrations from sites in the CSIRO Atmospheric Research GASLAB air sampling network (October 2002 version). [eds], in *A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analyse Center, Oak Ridge National Laboratory, US Departement of Energy, TN.,*
- Stookey, L.L., 1970. Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron. *Analytica Chemica Acta* 42 779-781.
- Strickland, J.D.H. , Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada *Bulletin* 167 1-31.
- Stumm, W. , Morgan, J., 1981. *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* Wiley, New York
- Stumm, W. , Morgan, J., 1996. *W. Stumm and J.J. Morgan, Aquatic chemistry. (3rd ed.), J. Wiley and Sons, New-York (1996)*
- Sundby, B., 2006. Transient state diagenesis in continental margin muds. *Marine Chemistry 8th International Estuarine Biogeochemistry Symposium - Introduction* 102 (1-2), 2-12.

- Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N. , Mucci, A., 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37 1129-1145.
- Sundby, B. , Silverberg, N., 1985. Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnology and Oceanography* 30 374-382.
- Sundby, B., Vale, C., Cacador, I., Catarino, F., Madureira, M.J. , Caetano, M., 1998. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: Mechanism and rate of formation. *Limnology and Oceanography* 43 (2), 245-252.
- Sundby, B., Vale, C., Caetano, M. , Luther III, G.W., 2003. Redox chemistry in the root zone of a salt marsh sediment in the Tagus Estuary, Portugal. *Aquatic Geochemistry* 9 257-271.
- Thamdrup, B. , Dalsgaard, T., 2000. The fate of ammonium in anoxic manganese oxide-rich marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (24), 4157-4164.
- Thayer, G.W. , Tubbs, J.M., 1984. The ecology of eelgrass meadows of Atlantic Coast: a community profile. U.S. Fish. Wildl. Serv. FWS/OBS 84 1-147.
- Thouzeau, G., Grall, J., Clavier, J., Chauvaud, L., Jean, F., Leynaert, A., ni Longphuir, S., Amice, E. , Amouroux, D., 2007. Spatial and temporal variability of benthic biogeochemical fluxes associated with macrophytic and macrofaunal distributions in the Thau lagoon (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (3), 432-446.
- Touchette, B.W. , Burkholder, J.M., 2000. Review of nitrogen and phosphorus metabolism in seagrasses. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 250 (1-2), 133-167.
- Tréguer, P. , Le Corre, P., 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. Pub. LOC-UBO 110pp.
- Treude, T., Niggemann, J., Kallmeyer, J., Wintersteller, P., Schubert, C.J., Boetius, A. , Jørgensen, B.B., 2005. Anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction along the Chilean continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (11), 2767-2779.
- Truesdale, V.W., Greenwood, J.E. , Rendell, A.R., 2005. In vitro, batch-dissolution of biogenic silica in seawater - the application of recent modelling to real data. *Progress In Oceanography* 66 (1), 1-24.
- UNESCO, 2000. Développement urbain durable en zone côtières. A.d.S. International, CSI info 8, UNESCO, Paris, Madhia, Tunisie, 225 pp.
- Upstill-Goddard, R.C., Barnes, J., Frost, T., Punshon, S. , Owens, N.J.P., 2000. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. *Global Biogeochemical Cycles* 14 (4), 1205-1217.
- Usui, T., Koike, I. , Ogura, N., 1998. Tidal Effect on Dynamics of Pore Water Nitrate in Intertidal Sediment of a Eutrophic Estuary. *Journal of Oceanography* 54 (3), 205-216.

- Van Cappellen, P. , Qiu, L., 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility. *Deep Sea Research II* 44 1109-1128.
- Van Cappellen, P. , Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science* 296 197-243.
- van Lent, F., Nienhuis, P.H. , Verschuure, J.M., 1991. Production and biomass of the seagrasses *Zostera noltii* Hornem. and *Cymodocea nodosa* (Ucria) Aschers. at the Banc d'Arguin (Mauritania, NW Africa): a preliminary approach. *Aquatic Botany* 41 (4), 353-367.
- Verma, A., Subramanian, V. , Ramesh, R., 2002. Methane emissions from a coastal lagoon: Vembanad Lake, West Coast, India. *Chemosphere* 47 (8), 883-889.
- Viaroli, P., Bartoli, M., Bondavalli, C., Christian, R.R., Giordani, G. , Naldi, M., 1996. Macrophyte communities and their impact on benthic fluxes of oxygen, sulphide and nutrients in shallow eutrophic environments. *Hydrobiologia* V329 (1), 105-119.
- Vouve, F., Guiraud, G., Marol, C., Girard, M., Richard, P. , Laima, M.J.C., 2000.  $\text{NH}_4^+$  turnover in intertidal sediments of Marennes-Oleron Bay (France): effect of sediment temperature. *Oceanologica Acta* 23 (5), 575-584.
- Walker, D.I., Campey, M.L. , Kendrick, G.A., 2004. Nutrient dynamics in two seagrass species, *Posidonia coriacea* and *Zostera tasmanica*, on Success Bank, Western Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60 (2), 251-260.
- Wang, Y. , Van Cappellen, P., 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (16), 2993-3014.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97 7373-7382.
- Wasserman, J.C. , Wasserman, M.A.V., 2002. Cu, Fe, Mn, and Zn cycling in seagrass (*Zostera noltii* Hornemann) stands from arcachon Bay (Atlantic French coast). *Mundo & Vida* 3 (2), 67-77.
- Welsh, D.T., 2000. Nitrogen fixation in seagrass meadows: regulation, plant-bacteria interactions and significance to primary production. *Ecology Letters* 3 58-71.
- Welsh, D.T., Bartoli, M., Nizzoli, D., Castaldelli, G., Riou, S.A., Viaroli, P., 2000. Denitrification, nitrogen fixation, community primary productivity and inorganic-N and oxygen fluxes in an intertidal *Zostera noltii* meadow. *Marine Ecology Progress Series* 208 65-77.

- Welsh, D.T., Bourgues, S., De Wit, R. , Auby, I., 1997. Effect of plant photosynthesis, carbon sources and ammonium availability on nitrogen fixation rates in the rhizosphere of *Zostera noltii*. *Aquatic Microbial Ecology* 12 285-290.
- Welsh, D.T., Bourgues, S., De Wit, R. , Herbert, R., 1996. Seasonal variations in nitrogen fixation (acetylene reduction) and sulphate reduction rates in the rhizosphere of *Zostera noltii*: nitrogen fixation by sulfate reducing bacteria. *Marine Biology* 125 619-628.
- Werner, U., Billerbeck, M., Polerecky, L., Franke, U., Huettel, M., van Beusekom, J.E.E. , deBeer, D., 2006. Spatial and temporal patterns of mineralization rates and oxygen distribution in a permeable intertidal sand flat (Sylt, Germany). *Limnology and Oceanography* 51 (6), 2549-2563.
- Whiting, G.J. , Chanton, J.P., 1992. Plant-dependent CH<sub>4</sub> emission in a subarctic Canadian fen. *Global Biogeochemical Cycles* 6 (3), 225-231.
- Wischmeyer, A.G., Del Amo, Y., Brzezinski, M. , Wolf-Gladrow, D.A., 2003. Theoretical constraints on the uptake of silicic acid species by marine diatoms. *Marine Chemistry* 82 (1-2), 13-29.
- Wollast, R., 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources, and sinks. R.F.C. Mantoura, J.M. Martin and R. Wollast (Ed.), *Ocean Margin Processes in Global Change*. 469 pp.
- Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal and in open ocean. In *The Sea: the global coastal ocean*. Wiley and Sun (213-252),
- Woolf, D.K., 2005. Parametrization of gas transfert velocities and sea-state-dependant wave breaking. *Tellus* 57B 87-94.
- Yamamoto, S., Alcauskas, J.B. , Crozier, T.E., 1976. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data* 21 (1), 78-80.
- Zappa, C.J., Raymond, P.A., Terray, E.A. , McGillis, W.R., 2003. Variation in Surface Turbulence and the Gas Transfer Velocity over a Tidal Cycle in a Macro-tidal Estuary. *Estuaries* 26 (6), 1401-1415.



## **ANNEXES**

**ANNEXE A. IDENTIFICATION ET ABONDANCE DE LA MACROFAUNE (> 1mm) DANS UN ESTRAN NON-VEGETALISE (St. N) ET COLONISE PAR UN HERBIER DE *ZOSTERA NOLTII* (St. Z)**

**ANNEXE B. THE DYNAMICS OF PHOSPHORUS IN TURBID ESTUARINE SYSTEMS: EXAMPLE OF THE GIRONDE ESTUARY (FRANCE).**

Jonathan Deborde, Pierre Anschutz, Gwénaëlle Chaillou, Henri Etcheber, Marc-Vincent Commarieu, Pascal Lecroart, and Gwenaël Abril. Article publié en mars 2007 dans *Limnology and Oceanography* Vol. 52(2)

**ANNEXE C. MISSIONS SCIENTIFIQUES, COMMUNICATIONS, POSTERS, COLLABORATIONS ET PUBLICATIONS.**



## MACROFAUNE (identification) DES PLATIERS INTERTIDIAUX VASEUX VEGETALISES (St. Z) ET NON VEGETALISES (St. N) :

### G. Bachelet (com. pers.)

A chaque station, 5 échantillons prélevés au hasard (carottier PVC, diamètre 9,5 cm, 70 cm<sup>2</sup>), sur env. 15 cm de profondeur. Tamisage in situ à sur maille carrée 1 mm sur le vivant. Fixation au formaldéhyde à 4% et coloration au Rose Bengale. Au laboratoire, tri, détermination des organismes au niveau spécifique, comptage des individus, conservation de courte durée dans de l'éthanol à 70°. Evaluation de la biomasse (g PS) après séchage à l'étuve (60°C) pendant 48h et décalcification préalable des mollusques dans de l'HCl à 10%.

Calcul de l'indice de diversité de Shannon H'.

Groupe zoologique	Espèces	Groupe trophique	Mars		Mai		Juillet		Septembre		Décembre	
			N	Z	N	Z	N	Z	N	Z	N	Z
<b>Actiniaria</b>	sp. indéterminée	C	-	0.2	-	-	-	0.6	0.2	1.0	0.4	-
<b>Nemertea</b>	sp. indéterminée	C	-	-	-	-	-	2.6	-	-	-	-
<b>Turbellaria</b>	sp. indéterminée	C	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
<b>Oligochaeta</b>	<i>Tubificoides benedii</i> (Udekem)	B	1.4	76.2	-	5.2	1.2	92.2	1.8	99.2	2.2	21.0
<b>Polychaeta</b>	<i>Aphelochaeta marioni</i> (de Saint Joseph)	D	-	32.0	-	0.6	-	11.4	-	2.8	2.6	3.2
	<i>Capitella capitata</i> (Fabricius)	B	0.2	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Heteromastus filiformis</i> (Clap.)	B	0.2	2.2	-	-	0.8	1.2	-	0.6	-	0.3
	<i>Melinna palmata</i> Grube	D	0.2	4.8	-	0.8	-	0.6	-	0.6	-	0.2
	<i>Platynereis dumerili</i> (Aud. & M. Edw.)	H	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-
	<i>Polydora hoplura</i> Clap.	D/F	-	-	-	-	-	-	-	4.8	-	-
	<i>Pseudopolydora antennata</i> (Clap.)	D/F	-	0.6	-	-	-	0.4	-	0.2	-	1.0
	<i>Pygospio elegans</i> Clap.	D/F	0.8	-	-	0.2	0.2	0.4	-	0.2	-	0.3
	<i>Streblospio shrubsolii</i> (Buchanan)	D/F	-	1.2	-	0.2	-	0.4	-	1.8	0.8	2.2
<b>Gastropoda</b>	<i>Gibbula umbilicalis</i> (da Costa)	D/H	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
	<i>Haminoea navicula</i> (da Costa)	H	0.2	0.4	-	0.2	-	-	-	-	-	0.3
	<i>Hydrobia ulvae</i> (Pennant)	D	53.2	66.4	8.2	122.4	47.4	230.4	86.4	168.6	54.4	107.7
	<i>Limapontia depressa</i> Alder & Hancock	H	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Littorina littorea</i> (L.)	H	-	-	-	0.2	-	0.2	-	-	-	-
<b>Bivalvia</b>	<i>Abra segmentum</i> (Récluz)	D	-	-	-	0.2	-	1.8	-	0.8	-	0.5
	<i>Abra tenuis</i> (Montagu)	D	0.6	0.2	-	1.8	0.2	34.2	8.4	7.8	4.2	-
	<i>Cerastoderma edule</i>	F	-	-	-	-	-	0.6	-	0.2	-	0.3

	(L.)										
	<i>Loripes lacteus</i> (L.)	D	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Macoma balthica</i> (L.)	D/F	-	1.0	-	0.4	-	-	-	-	-
	<i>Mytilus edulis</i> L.	F	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-
	<i>Scrobicularia plana</i> (da Costa)	D/F	-	0.2	-	-	0.2	-	-	-	-
<b>Crustacea</b>	<i>Tapes philippinarum</i> (Adams & Reeve)	F	-	-	-	0.2	-	0.6	-	-	0.5
	<i>Amphilocheus neapolitanus</i> Della Valle	D	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
	<i>Carcinus maenas</i> (L.)	C	-	-	-	-	-	1.2	-	-	-
	<i>Corophium insidiosum</i> Crawford	D	0.4	-	-	-	-	-	2.8	-	0.8
	<i>Crangon crangon</i> (L.)	C	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-
	<i>Idotea chelipes</i> (Pallas)	H	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	<i>Melita palmata</i> (Montagu)	D	0.2	0.2	-	-	-	-	-	0.2	0.4
	Mysidacea indét.	C/D	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
	larves indét.	C/D	0.6	2.2	-	1.2	1.6	0.2	1.0	0.2	0.2
	Shannon Index H'			0.69	2.01	0	0.63	0.58	1.64	0.84	1.48
											1.21

Tableau 1 : Abondance moyenne (/70 cm<sup>-2</sup>) des différents taxons macrofauniques échantillonnés dans le sédiment nu (N) et dans l'herbier à *Zostera noltii* (Z) de mars à décembre 2006. Le groupe trophique de chaque espèce et les valeurs de l'indice de diversité de Shannon H' sont indiqués. Classement des espèces par groupe trophique : filtreurs ou suspensivores (F) : organismes se nourrissant par filtration de matières en suspension dans l'eau ; dépositivores de surface (D) : organismes exploitant les particules nutritives déposées à la surface du sédiment ; dépositivores de subsurface (B) : organismes exploitant la matière organique à l'intérieur du sédiment ; herbivores (H) ; carnivores (C). Quand une espèce peut se nourrir selon différents modes, elle a été équi-répartie dans chacun des groupes trophiques considérés.

Groupe trophique	Mars		Mai		Juillet		Septembre		Décembre	
	N	Z	N	Z	N	Z	N	Z	N	Z
F	0,7	0,8	0	0,4	0,4	0,5	0	1,3	0,9	1,8
D	96,0	56,4	100	94,9	94,6	73,6	97,3	63,8	94,4	82,0
B	3,1	41,7	0	3,9	3,9	24,6	1,8	34,5	3,3	15,2
H	0,7	0,4	0	0,3	0	0,1	0	0	0,6	0,2
C	0,5	0,7	0	0,5	1,1	1,2	0,9	0,4	0,8	0,8

Tableau 2 : Répartition des organismes par groupe trophique, en % de l'abondance moyenne dans le sédiment nu (N) et dans l'herbier à *Zostera noltii* (Z) de mars à décembre 2006.

Article publié dans *Limnology and Oceanography*, volume 52(2), mars 2007 sur les travaux réalisés durant mon stage de Master 2 et mon premier semestre de thèse sur la dynamique biogéochimique du phosphore en milieu estuarien hyper-turbide.

*Limnol. Oceanogr.*, 52(2), 2007, 862–872  
© 2007, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc.

## The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: Example of the Gironde estuary (France)

Jonathan Deborde,<sup>1</sup> Pierre Anschutz, Gwénaëlle Chaillou, Henri Etcheber, Marc-Vincent Commarieu, Pascal Lecroart and Gwenaël Abril

Université de Bordeaux I, UMR CNRS 5805 Environnements Paléoenvironnements OCéaniques (EPOC), 33405 Talence, France

### Abstract

Suspended particles and surface waters were collected in the Gironde estuary (southwestern France) along the salinity gradient. Dissolved inorganic phosphorus (DIP) was analyzed in the filtered surface waters. The suspended particles were sequentially leached to determine five fractions of phosphorus: exchangeable or loosely sorbed P, reactive Fe-bound P, refractory Fe oxide-bound P, P associated with apatite and carbonates, and organic P. Experiments were conducted to determine the effects of temperature, salinity, and DIP concentration on phosphorus sorption/desorption processes. The concentration and distribution of particulate phosphorus was homogeneous along the salinity gradient of the estuary, whereas it was variable in time and space in the freshwater part. DIP showed a rapid desorption of loosely sorbed P at low salinities. Desorption depended on suspended particle concentration, but not on DIP concentration. At high suspended particle concentrations, some exchangeable P remained linked to particles, until suspended particle concentration decreased downstream of the estuary. This delayed desorption of bioavailable P occurs in waters in which the penetration of light is sufficient to support photosynthesis and probably plays a major role in primary production at high salinities. Mineralization of organic phosphorus also releases available phosphorus, but this process is slow relative to the water residence time in the estuary. The budget of DIP, the loss of particulate P from the organic fraction, and the water residence time suggest that the dynamics of P in the Gironde estuary is well explained by the two processes of P release from particles to waters without P uptake.

Eutrophication is a major problem in European river systems because of high release of nitrogen and phosphorus by farming, industrial, and domestic activities. The dynamics of these nutrients and the primary production in estuarine areas are strongly dependent on their availability—in other words, on their biogeochemical cycles (Benitez-Nelson 2000). Nutrients are intensely recycled between organic and inorganic forms within coastal systems (Smith et al. 1991). Estuaries transform phosphorus speciation through biogeochemical processes or purely geochemical processes, which control P evolution and distribution at the land–sea interface. P plays a limiting role for algal blooms in turbid plumes (Herbland et al. 1998). Therefore, it is important to know the processes that control phosphorus inputs and cycling in the coastal environment.

Smith et al. (1991) showed that estuaries are generally heterotrophic and represent therefore a source of dissolved inorganic phosphorus (DIP) to the ocean. Numerous

studies have been devoted to P speciation in estuarine sediments and on the subsequent benthic exchanges (e.g., Sundby et al. 1992; Berner and Rao 1994; Huanxin et al. 1997). These studies have shown that the release of P to the water column was controlled by organic matter mineralization and iron oxide reduction (Anschutz et al. 1998; Coelho et al. 2004; Lillebo et al. 2004). The phosphorus cycle in turbid estuaries is, however, not really understood because dissolved P is not controlled only by benthic exchanges and metabolic processes. Suspended particles probably play a major role in P dynamics. Experimental studies showed that sorption/desorption processes of phosphorus occurred along salinity gradients (e.g., Chase and Sayles 1980; Maher and DeVries 1994; Gardolinski et al. 2004). However, these studies were performed with sediments and not suspended particles, which constitute a large pool of potentially desorbable P in estuaries with an extended and dense estuarine turbid maximum (ETM).

Particulate phosphorus is associated with different solid fractions such as detrital apatite or particulate organic matter. P is also adsorbed or coprecipitated with metallic oxides and carbonate minerals (Froelich et al. 1982). The understanding of P behavior in turbid estuaries requires the knowledge of which forms of phosphorus can be released from suspended particles, and under which conditions. Such was the objective of this study. In the case of the Gironde estuary (southwestern France), we had to identify and quantify the evolution of phosphorus speciation on suspended particles. Sequential extractions are reliable analytical methods that permit us to differentiate P fractions. We carried out a sequential extraction method

<sup>1</sup> Corresponding author (j.deborde@epoc.u-bordeaux1.fr).

### Acknowledgments

We thank the crew of the *Côte d'Aquitaine* for their assistance at sea during sampling and J. Schäfer and G. Blanc for providing us the samples collected during the 3-yr monitoring. We also thank J. J. Middelburg, L. Doucette, and the two anonymous reviewers for editorial and scientific comments.

This study was supported by the GIS-ECOBAG program. M.V.C. benefited from a Ph.D. grant by the Aquitaine Region. Michel Frankignoulle and the BIOGEST project provided additional dissolved inorganic phosphorus data.

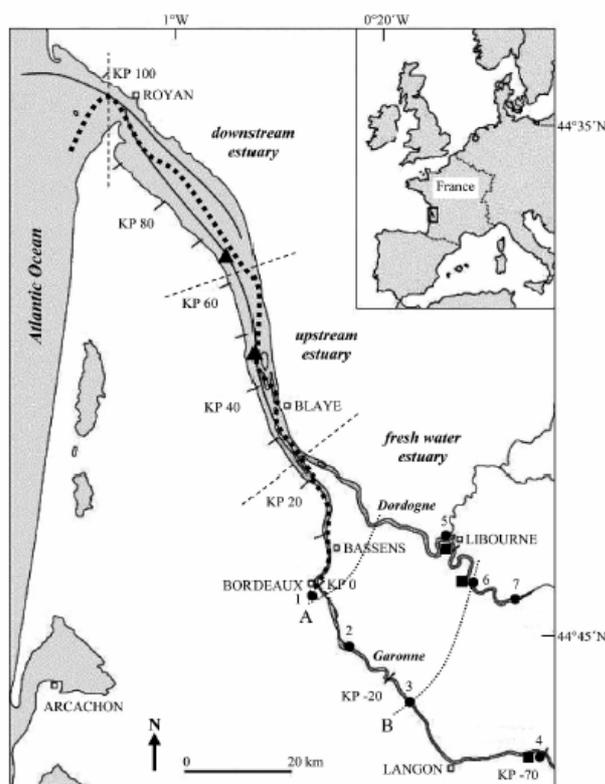


Fig. 1. Geographic location of the Gironde estuarine system and location of sampling sites: GIROX cruises (dotted line), SOGIR cruise (triangle), fluvial stations of the 3-yr monitoring of 2001–2003 (square), and freshwater estuary stations (circles 1–7), which are located between the ETM and the upstream limit of dynamic tide. Upstream limit of saline intrusion is shown by line A. Upstream limit of tidal nodal point is shown by line B. KP, distance in kilometers from the city of Bordeaux; KP-70, upstream limit of dynamic tide.

for suspended particles that we applied to the Gironde estuary. The results have been presented with data of the dissolved fraction. Additionally, experiments in the laboratory, simulating particle transfer in a salinity gradient, have been performed to characterize dissolved particulate exchanges of phosphorus in turbid estuaries.

#### Study area, material, and methods

*The Gironde estuarine system*—The Gironde estuary is the largest estuary of Western Europe. It is formed by the junction of the Garonne and the Dordogne rivers (Fig. 1), which drain a 71,000 km<sup>2</sup> weakly industrialized basin. The mean discharge is 990 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Sottolichio and Castaing 1999). The Gironde estuary forms a macrotidal estuary, with a 1.5–5.5-m tidal range at the mouth (Castaing and Allen 1981). Water residence time in the estuary varies from 20 to 90 d depending on season and the intensity of residual currents (Castaing and Allen 1981). Annual mean solid discharge is estimated at  $2.5 \times 10^9$  kg. About 80% of solid particle load is from the Garonne River (Parra et al. 1999).

Particles have a much longer residence time than waters in the estuary, ~2 yr on average.

The salinity gradient reaches upstream of Bordeaux (Fig. 1). The freshwater estuary, limited by the dynamic tide, extends 70 km upstream. The suspended particle concentrations reach 0.2–1 g L<sup>-1</sup> at the surface of the ETM, and up to 10 g L<sup>-1</sup> at the bottom. The position and extension of the ETM depends on hydrologic conditions and residual currents. During neap tides, a part of the maximum turbidity zone settles, forming anoxic fluid mud layers close to the bottom (Abril et al. 1999, 2000). Because of steep light attenuation in the ETM, primary production is limited in the Gironde estuary, and seasonal phytoplanktonic blooms occur only at high salinities downstream of the ETM (Irigoien and Castel 1997; Veyssy et al. 1998).

*Material and methods*—Surface water samples (–1 m) were collected with a 5-liter Niskin bottle along the salinity gradient from salinity 33 (mouth) to 0.3 (Bordeaux) during three cruises: GIROX 2, 3, 4, in September 2002, June 2003, and September 2003, respectively. Additionally, surface water samples were collected 1 month after a flood event in January 2004 at two sampling stations located in the middle and in the lower estuary (SOGIR cruise). Samples from the freshwater estuary were collected at seven sites, located upstream of the ETM (Fig. 1). The sampling was done during ebb tide in January, February, and March 2004. A previous monitoring of DIP concentrations in the Gironde estuary and tributaries was performed between 1995 and 1996. Suspended particles from the Garonne and Dordogne rivers were collected every month from 2001 to 2003. Particles were separated by centrifuging a large volume of water. Particulate P from these samples was extracted from a whole-rock digestion, which was performed according to Loring and Rantala (1992) with a triacid attack.

Water samples were filtered on 0.45- $\mu$ m cellulose acetate membranes and stored at 4°C in polypropylene bottles before the measurement of DIP concentrations within 24 h by the molybdate blue method (Murphy and Riley 1962). Samples collected during the GIROX 4 cruise and in 2004 were filtered on board on two preweighed filters: one on GF/F filter to evaluate suspended particle concentrations and the other on 0.45- $\mu$ m Millipore Teflon membrane, for sequential extractions of particulate P. Chlorophyll *a* (Chl *a*) concentrations were determined fluorometrically on 90% acetone extracts of particles from freshwater subsamples retained on GF/F filters.

*Sequential extraction*—Different methods have been used to extract P from marine sediments (e.g., Ruttenberg 1992; Anschutz et al. 1998; Tiyaopongpattana et al. 2004). On the basis of these works, we tested an extensive sequential attack to optimize the particulate P analysis of estuarine suspended particles. One sample from the freshwater part of the Gironde estuary was filtered to give several aliquots. Suspended particles were leached separately with each solution as well as sequentially to examine the extraction potential of the solutions. The sequential extraction was done in duplicate for all samples. We noted

Table 1. The sequential extraction procedure for suspended particles. Hours represent the duration of each extraction.

Step	Extractant	Extracted fraction	Chemical reaction
I	H <sub>2</sub> O + HgCl <sub>2</sub> , 3 × 24 h = IDE	Exchangeable or loosely sorbed P	Natural desorption without bacterial activity in artificial water; pH in situ
II	Ascorbate, 24 h	Reactive Fe(III)-bound P	Ascorbic acid reduces reactive Fe oxides and dissolves associated P; pH 8
III	CDB, 4 h	Refractory Fe(III)-bound P	Dithionite reduces remaining Fe(III)-oxides and associated P; pH 7
IV	HCl (1 mol L <sup>-1</sup> ) 16 h	P associated with authigenic, detrital, and biogenic apatite and carbonates	Acid dissolution of all carbonates and apatites
V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18 mol L <sup>-1</sup> ) 16 h	P bound with organic matter	Acid dissolution of organic matter (plankton, humic acids, ...)

good reproducibility, with an error of <10%. We also obtained the same quantity of particulate P for fresh, frozen, and dried samples. We optimized the sequential extraction to five steps (Table 1) as follows.

**Exchangeable or loosely sorbed phosphorus (IDE):** The equilibrium between the suspended particles and the DIP concentrations is controlled by exchange of phosphorus between particles and water. Phosphorus involved in this reaction is qualified as exchangeable phosphorus and is mostly adsorbed phosphate. Aminot and Andrieux (1996) developed a thermodynamically satisfactory procedure called the infinite dilution extrapolation method (IDE), which reproduces the natural conditions of the phosphorus desorption with an increasing dilution of particles and with an inhibition of bacterial activity with HgCl<sub>2</sub>.

**Phosphorus associated with reactive and refractory Fe oxyhydroxides (ascorbate and CDB):** The selective dissolution of amorphous iron oxides and associated P was performed with an ascorbate solution (Anschutz et al. 1998, 2005). Extraction of other Fe(III) phases was carried out with a solution of citrate-dithionite-bicarbonate (CDB; Lucotte and d'Anglejan 1985).

**Phosphorus associated with carbonates and apatite (HCl):** The detrital fraction of P associated with Ca, is commonly extracted by dissolution with 1 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid (Ruttenberg 1992; Berner et al. 1993; Conley et al. 1995). This extractant dissolves also biogenic apatite (fish debris) and authigenic apatite, commonly extracted by ammonium chloride and sodium acetate, respectively. We noted that the suspended particles of the Gironde estuary contained a very low quantity of phosphorus associated with these two extractants, and only 1 mol L<sup>-1</sup> HCl extraction has been used.

**Phosphorus bound with organic matter (organic P):** The organic fraction is commonly extracted by an oxidation at 550°C with 1 mol L<sup>-1</sup> HCl (Ruttenberg 1992; Berner et al. 1993), with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, or by digestion with strong acids (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, or a mixture; Gleyzes et al. 2002). The digestion of the residue in sulfuric acid (97%) was the most reliable and reproducible for our samples.

After the extraction procedure, leaching solutions were clarified by centrifuge and diluted with water or

0.2 mol L<sup>-1</sup> HCl. Extracted phosphorus was measured by colorimetric methods especially adapted for each matrix. The calibration solutions were prepared with blank solution. The analytical error was estimated at <10% from replicate samples. The final concentrations are given in micromoles per gram ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) of suspended sediment. The error on the results became high when the amount of particles on filters was <5 mg, which was not often the case. Iron was analyzed by Flame Atomic Absorption Spectroscopy on samples extracted with ascorbate and CDB.

**Laboratory experiments—**Temperature effect on the phosphorus release: A first experiment was conducted to determine the role of temperature on desorption of phosphorus, without change in any other parameters. A freshwater sample from the Garonne River at Bordeaux that contained 0.121 g L<sup>-1</sup> suspended particles and with an in situ DIP concentration of 1.4  $\mu\text{mol L}^{-1}$  was poisoned with HgCl<sub>2</sub> (40 mg L<sup>-1</sup>) and maintained in the dark at various temperatures for 24 h (2.2, 4, 17.7, 19.5, 28, 35°C) before analysis of DIP.

**Salinity effect on the phosphorus dynamics:** We collected 45 liters of surface freshwater at Bordeaux that contained 0.031 g L<sup>-1</sup> suspended particles. With a centrifuge, we prepared several vials (50 mL) with higher suspended particle concentrations: 3.0, 0.732, 0.5, and 0.083 g L<sup>-1</sup>. An aliquot was poisoned with HgCl<sub>2</sub> for each vial. Samples underwent a continuous increase of salinity by slowly adding concentrated artificial seawater with a peristaltic pump. The salinity of the mixture was continuously controlled with a calibrated conductimeter. The suspensions were continuously stirred with a magnetic mixer and maintained in a ventilated environment to keep a constant partial pressure of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Aliquots were collected with a bypass device. Each mixing experiment was carried out within 4 h, which is approximately the duration of the floodtide in the Gironde estuary. Vials were maintained at laboratory temperature in the dark. The distribution of particulate P was determined at the initial and final steps of the experiments with the sequential extraction on the suspended particles.

In a third experiment with a particle concentration of 0.732 g L<sup>-1</sup>, we also tested the effect of an instantaneous jump of salinity from 0 to 5. First, saline water without DIP

Table 2. Suspended particle matter (SPM), DIP, Chl *a*, phosphorus fractions, and total particulate P concentrations in freshwater estuary sites during winter.

Freshwater estuary sample station	Sampling date	SPM (g L <sup>-1</sup> )	DIP (μmol L <sup>-1</sup> )	Chl <i>a</i> (μg L <sup>-1</sup> )	Phosphorus fraction (μmol g <sup>-1</sup> )					Total P (μmol g <sup>-1</sup> )
					P <sub>IDE</sub>	P <sub>ASC</sub>	P <sub>CDB</sub>	P <sub>HCl</sub>	P <sub>H2SO4</sub>	
1	January	0.121	1.39	1.06	5.0	4.7	5.7	6.4	8.3	30.2
	February	0.025	1.24	0.65	6.3	5.9	9.4	7.9	14.9	44.3
	March	0.006	0.74	4.21	11.7	5.4	10.7	9.5	14.3	51.5
2	January	0.109	1.39	0.89	6.0	5.9	4.3	5.7	8.9	30.9
	February	0.020	1.15	0.49	5.8	5.8	5.4	9.4	7.6	34.0
	March	0.004	0.64	4.02	11.7	4.5	6.0	19.2	19.7	61.1
3	January	0.068	1.35	0.87	6.8	5.2	6.5	4.9	18.1	41.4
	February	0.019	1.15	0.43	5.8	4.3	6.3	11.6	5.9	34.0
	March	0.007	0.64	3.90	6.2	4.1	1.9	14.6	15.6	42.4
4	January	0.078	1.30	1.01	6.4	4.1	4.0	5.7	15.6	35.8
	February	0.010	1.29	0.44	7.7	9.1	7.6	11.6	21.8	58.0
	March	0.004	0.59	3.79	8.7	10.8	7.5	18.5	18.3	63.9
5	January	0.062	0.77	0.62	7.4	8.4	7.4	9.9	30.7	63.9
	February	0.012	0.76	0.34	2.3	5.3	6.3	6.2	10.3	30.4
	March	0.013	0.30	2.37	8.6	6.3	3.2	22.5	20.2	60.9
6	January	0.060	0.72	1.03	5.2	3.9	5.3	8.5	29.4	52.3
	February	0.014	0.66	0.34	6.2	7.6	8.3	13.0	19.2	54.3
	March	0.006	0.30	2.10	4.9	10.7	5.4	14.6	18.7	54.3
7	January	0.019	0.63	0.44	6.1	5.4	5.7	5.1	7.0	29.3
	February	0.019	0.61	0.27	6.2	8.3	10.8	13.4	23.9	62.6
	March	0.004	0.30	2.10	12.8	12.6	8.3	12.1	10.5	56.3

was added, and subsequently, saline water that contained 10 μmol L<sup>-1</sup> of DIP was added to the suspension.

## Results

*Suspended particles*—The suspended particle concentrations of the freshwater estuary increased from the river to Bordeaux in January 2004 (Table 2). In March 2004, precipitation was low, and the river discharge decreased, inducing a decrease in particle concentration down to <0.01 g L<sup>-1</sup>. In September 2003, the ETM was located in the upstream parts of the salinity gradient (Fig. 2) close to Bordeaux. The suspended particle concentrations showed a maximum of 9 g L<sup>-1</sup> in surface waters at Bordeaux (salinity 0.3). The concentration decreased to <1 g L<sup>-1</sup> 20 km downstream of Bordeaux (salinity 5) and fluctuated between 0.15 and 0.7 g L<sup>-1</sup> from this point until salinity 23. They decreased to concentrations <0.065 g L<sup>-1</sup> in the lower estuary.

*Dissolved inorganic phosphorus*—In the freshwater estuary, DIP concentrations remained approximately constant along the sections of the Garonne and the Dordogne rivers for a given period (Table 2). DIP concentrations were about twice as low in March as in January and February 2004. Chl *a* concentrations increased in March, from ~1 μg L<sup>-1</sup> to 4 μg L<sup>-1</sup> in the Garonne River and to 2 μg L<sup>-1</sup> in the Dordogne River. The temporal variability of DIP concentrations in river waters showed no tendency and fluctuated between 5 and 0.8 μmol L<sup>-1</sup>, with an annual average of 1.6 μmol L<sup>-1</sup> for both rivers (Fig. 3). Downstream of Bordeaux, DIP concentration versus salinity keep always the same bell-shaped profiles for all

GIROX cruises, with only slight changes of concentrations (Fig. 2). We noted an increase in the low-salinity zone (0–7). For example, in September 2003, DIP concentration increased from 2.4 μmol L<sup>-1</sup> at Bordeaux (salinity 0) to 3.2 μmol L<sup>-1</sup> (salinity 7). Then, the concentrations decreased irregularly with increasing salinity by dilution and reached 0.6 μmol L<sup>-1</sup> in seawater. These nonconservative profiles indicate an estuarine source of DIP.

*Particulate phosphorus*—Phosphorus speciation in a freshwater estuary: Concentrations of total particulate P from suspended particles of the Garonne and the Dordogne rivers collected between 2001 and 2003 were 33 ± 10 μmol g<sup>-1</sup>, and 44 ± 13 μmol g<sup>-1</sup>, respectively. These values corresponded also to the concentrations of total particulate P averaged for the 4 months before the sampling of particle P in the salinity gradient (May to September 2003). Organic P corresponded to an average of 11 ± 3 μmol g<sup>-1</sup>. Ascorbate, CDB, and IDE each extracted ~15% of total P, which corresponded to an average of 5 ± 1 μmol g<sup>-1</sup> for each fraction (Table 2). The Fe:P ratio from ascorbate extractions ranged between 9 and 30. Iron concentrations extracted by CDB were higher than ascorbate extractions, inducing a high CDB Fe:P ratio of between 10 and 70.

Phosphorus speciation in the saline estuary (ETM: The total particulate P concentrations of the estuarine suspended matter collected in September 2003 was almost constant over the salinity gradient, with values between 20 and 25 μmol g<sup>-1</sup> (Fig. 4). We noted a slight decrease to 17 ± 1 μmol g<sup>-1</sup> at salinities >28. P concentrations of each fraction were fairly constant. The concentrations of P extracted with HCl, CDB,

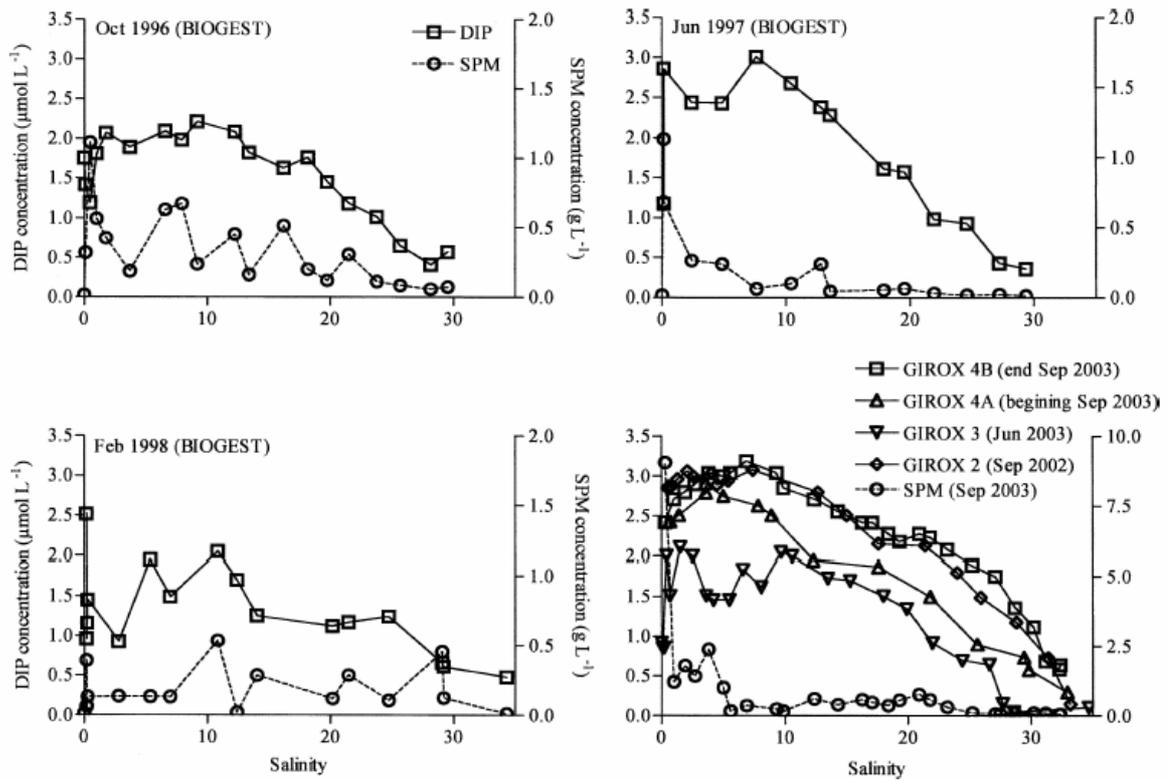


Fig. 2. Dissolved inorganic phosphorus concentrations ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and suspended particle matter (SPM,  $\text{g L}^{-1}$ ) concentrations at the surface along the salinity gradient in the Gironde estuary at different times (data from BIOGEST program and GIROX cruises).

and ascorbate were within the range of values measured for freshwater particles. The IDE and organic P fractions were significantly lower. Exchangeable P extracted by the IDE procedure fluctuated between 2 and  $4.3 \mu\text{mol g}^{-1}$ . The

organic fraction was around  $4.7 \mu\text{mol g}^{-1}$  along the salinity gradient. The Fe:P ratio extracted by ascorbate was remarkably constant between salinities 0 and 28, with  $10 \pm 2$ . In more saline water, the value reached  $13 \pm 1$ . The Fe:P ratio

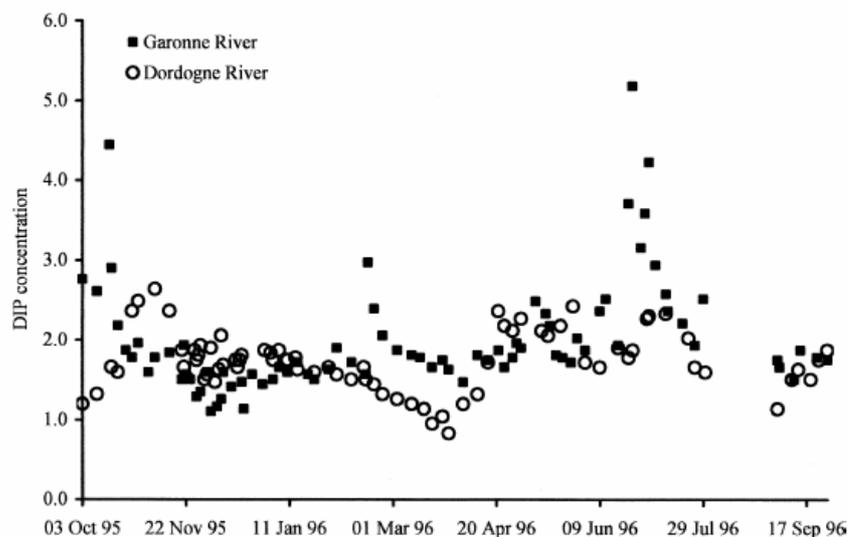


Fig. 3. Dissolved inorganic phosphorus concentrations ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) in Garonne and Dordogne rivers between 1995 and 1996.

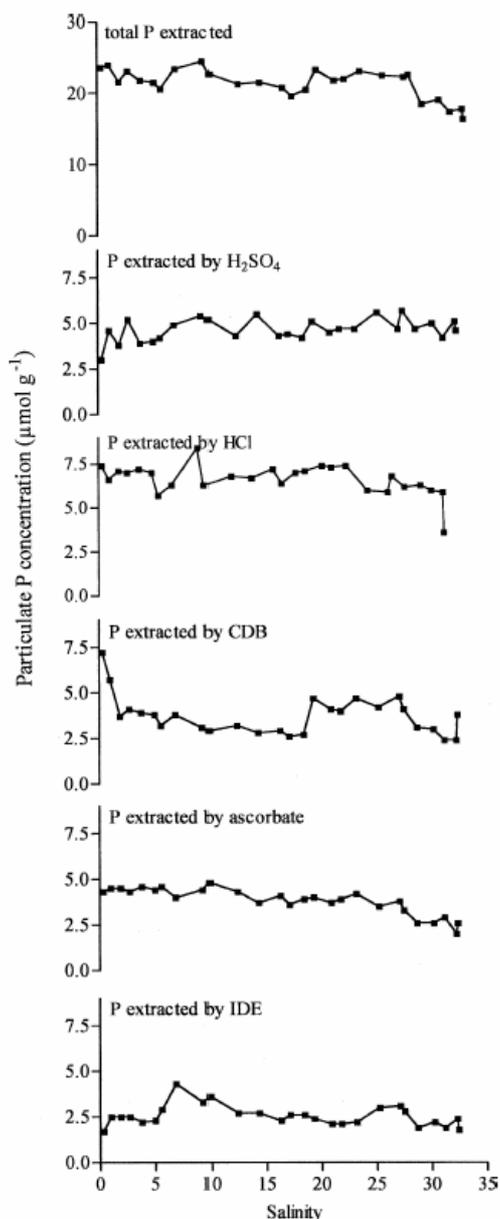


Fig. 4. Concentration of phosphorus ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) extracted from the suspended particles of the Gironde estuary along the salinity gradient (samples of GIROX 4B mission). See Table 1 for the relationship between chemical extraction and the speciation of P.

extracted by CDB was more variable (between 18 and 56) because of greater variability of  $P_{\text{CDB}}$  and to a relatively constant concentration of  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$ .

The samples collected in January 2004 showed a higher total particulate P concentration ( $\sim 30 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) than those collected in September 2003 (Fig. 5). The January 2004 sampling occurred after a huge flood event in December 2003, which brought fresh particles in the

estuary that contained  $>40 \mu\text{mol g}^{-1}$  of total P, explaining the higher particulate P concentrations (Table 3).

Influence of temperature and salinity on phosphorus desorption: During the experiment in which a suspension was maintained at different temperatures for 24 h from  $2.2^\circ\text{C}$  to  $35^\circ\text{C}$ , the DIP concentrations remained at the initial concentration  $1.4 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Therefore, the temperature, as a single variable, has no effect on phosphorus desorption.

The results of the second experiment are shown in Fig. 6. Most of the phosphate desorption occurred at low salinities, which is in agreement with the in situ bell-shaped DIP profile (Fig. 2). For the lowest suspended particle concentrations ( $0.083 \text{ g L}^{-1}$ ), the phosphate was released at salinity  $<5$ . For higher concentrations ( $0.500$ ,  $0.732$ , and  $3.000 \text{ g L}^{-1}$ ), desorption occurred until salinity 15. The observed desorption occurred in  $<2$  h, with and without  $\text{HgCl}_2$ , because each experiment lasted  $<4$  h. The amount of desorbed P increased with particle concentrations (Fig. 7). The particles contained initially  $30 \mu\text{mol g}^{-1}$  of total P and  $7 \mu\text{mol g}^{-1}$  of exchangeable P extracted by the IDE method. Phosphate desorbed from the solid corresponded to an extraction of 35%, 14%, 11%, and 4% of exchangeable P for the experiment with  $0.083$ ,  $0.5$ ,  $0.732$ , and  $3 \text{ g L}^{-1}$  of particles, respectively (Fig. 7).

Phosphorus desorption occurred after the sudden jump in salinity from 0 to 5 (experiment 3). The DIP concentration increased from  $1.9$  to a constant concentration of  $2.4 \mu\text{mol L}^{-1}$  after 2 h (Fig. 8), corresponding to an addition of  $0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . We observed the same kinetics of desorption during mixing with seawater that contained initially  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  of DIP. In that case, the addition of saline water with  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  of DIP corresponded to a direct addition of  $1.1 \mu\text{mol L}^{-1}$  of DIP, which induced the difference between both curves in Fig. 8. The DIP concentrations progressed from  $1.9$  to  $3.0 \mu\text{mol L}^{-1}$  because of mixing and then to  $3.5 \mu\text{mol L}^{-1}$  after 2 h because of phosphorus desorption. P extraction from the particles corresponded again to  $0.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Consequently, the quantity of P desorbed from estuarine particles by the salinity increase was independent on the initial DIP concentration of the water, within the range of DIP concentrations in the experiment.

## Discussion

*Spatial and temporal evolution of particulate phosphorus*—Total P concentrations in particles collected in the freshwater estuary during winter 2004 and from 2000 to 2003 ranged between  $20$  and  $70 \mu\text{mol g}^{-1}$ , with an average of  $33 \pm 3 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Particulate P concentrations are probably linked to the particle size and organic matter content. Fine particles have a high sorption capacity for P (Berner et al. 1993; Maher and DeVries 1994; Bowes et al. 2003). The major form of particulate P was the organic fraction extracted with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . This fraction was higher in March, probably as a result of an intensification of primary production in the river water, which is in agreement with the increasing values of Chl *a* and the DIP decrease during this period (Table 2).

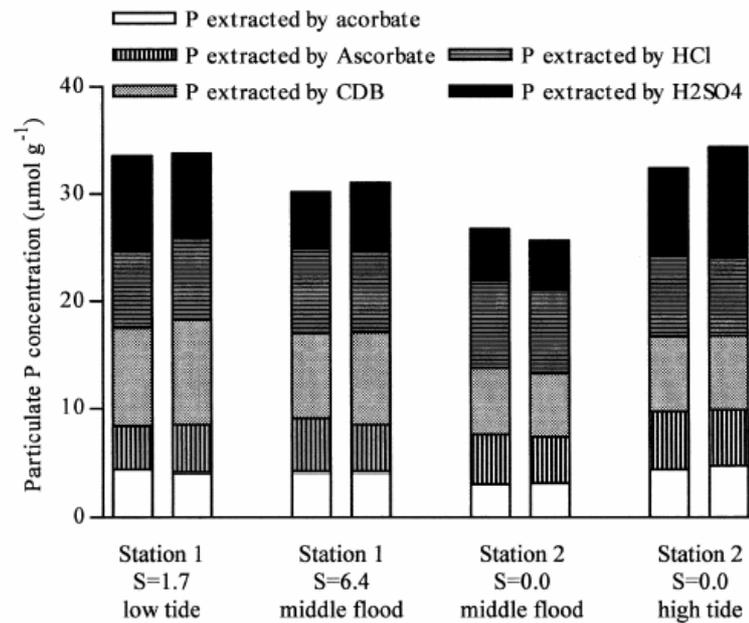


Fig. 5. Particulate phosphorus concentrations ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) of suspended particles of the Gironde estuary collected in January 2004 (SOGIR mission). The measures for Sta. 1 (downstream sampling site) and for Sta. 2 (upstream sampling site) were made in duplicate.

Total particulate P concentrations remained constant in the salinity gradient, as expected in a well-mixed turbid estuary. The concentration was  $23 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$  in September 2003 (Fig. 4) in the 0–28 salinity interval, which represented a net loss of  $\sim 10 \mu\text{mol g}^{-1}$  compared with the mean P concentrations of freshwater particles. This net loss corresponded basically to a decrease of organic P and of the most exchangeable P, whereas P associated with Ca (HCl) and Fe (ascorbate and CDB) remained constant. Organic P extracted with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dropped from a mean value of  $11 \mu\text{mol g}^{-1}$  in river particles to  $\sim 4.7 \mu\text{mol g}^{-1}$  in the saline estuarine particles. The concentration of P extracted with IDE dropped from values generally  $>5 \mu\text{mol g}^{-1}$  to  $2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ . The higher values of total particulate P was measured on the lower and middle estuary during winter 2004 ( $30 \pm 2 \mu\text{mol g}^{-1}$ ; Fig. 5), probably derived from particle input from upstream by the previous flood (with  $\sim 40 \mu\text{mol g}^{-1}$ ; Table 3). At salinities  $>28$ , suspended particle load and particulate P concentration were low. These samples were collected in the plume outside the estuary. These suspended particles originated

probably from an older particle pool that transited earlier through the estuary. The distribution of particulate P appears to be here a tool for segregating several consortia of mixed particles in the salinity gradient.

**DIP release**—The annual average DIP concentration of river waters was  $1.6 \pm 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Fig. 3). DIP concentration reached  $3.0 \pm 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$  within the 0–10 salinity interval (Fig. 4), then it decreased by dilution with seawater toward the mouth of the estuary and dropped to  $0.5 \pm 0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the marine environment (Fig. 4). Such bell-shaped DIP profiles have already been noted in other estuaries (Kaul and Froelich 1984; Fox et al. 1985; Forsgren et al. 1996) and indicate a DIP release along the salinity gradient. This implies global processes of water particle interactions in the salinity gradient. Our experiments on Gironde particles (Figs. 5, 6) showed that the addition of saline water to freshwater induced a fast (minutes to hours) desorption of P, which started at the first contact of particles with saline water. We observed identical kinetics of desorption when the biological activity was inhibited with  $\text{HgCl}_2$ , which shows that the desorption process is purely abiotic. These results agree with the previous works of Chase and Sayles (1980) and Fox et al. (1986), which showed a fast (some hours) enrichment of DIP of  $0.7\text{--}1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , in seawater mixing experiments with Amazon River particles, to reach a final concentration of  $2\text{--}2.5 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the case of high particle concentrations ( $>0.5 \text{ g L}^{-1}$ ).

The proportion of desorbed P from suspended particles with concentrations  $>0.5 \text{ g L}^{-1}$  corresponded to  $<3\%$  of total particulate P and  $<15\%$  of the most exchangeable fraction (IDE extraction). For the experiment at

Table 3. Mean total particulate P concentrations of suspended particles in freshwater estuary stations during the flood of the 05 and 06 December 2003.

Sampling date	Time of day (h)	Total P ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
05 Dec	13:45	27.8
05 Dec	20:40	37.3
06 Dec	10:15	44.2
06 Dec	13:30	41.5
06 Dec	17:15	33.8

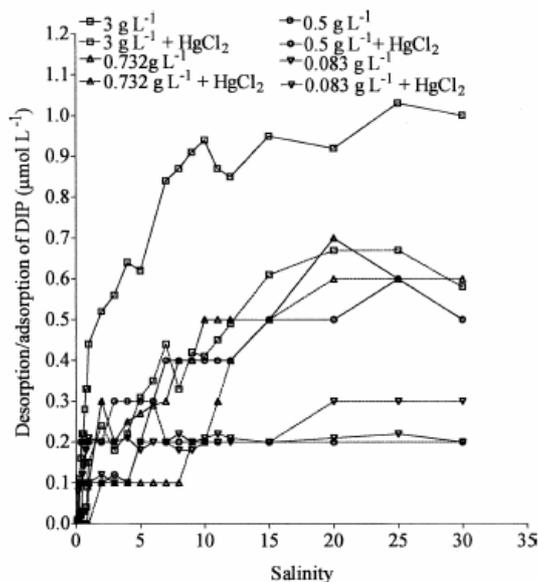


Fig. 6. Desorption/adsorption of phosphorus ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) from suspended particles of the Gironde estuary with a regular increase of salinity during in vitro experiments. Nonpoisoned units are represented with full lines, and poisoned units are represented with dotted lines.

$0.083 \text{ g L}^{-1}$ , particle P speciation at the end of the experiment was not performed because the mass of particles in the 50-mL experimental vial was too low. However, desorbed P was  $2.5 \mu\text{mol g}^{-1}$ , which corresponded to  $\sim 35\%$  of IDE extracted P. Our field data show that estuarine particles have lost  $>50\%$  of their exchangeable P relative to river particles. This suggests that desorbed P came from the IDE-extracted fraction. Froelich (1988) and Suzumura et al. (2000) showed that phosphorus was a very reactive anion that was taken up by particles from freshwater through a complex series of sorption reactions, depending on particle mineralogy. In saline waters, other anions, such as  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , compete for adsorption sites. They replace P on the particle surface,

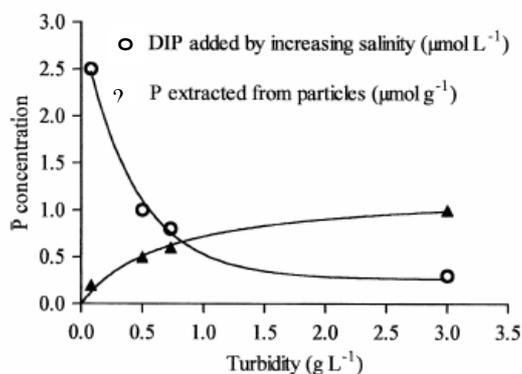


Fig. 7. Quantity of phosphorus desorbed from suspended particles of the Gironde estuary into saline solution ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and extracted from the particulate exchangeable fraction ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) according to the suspended particle concentrations ( $\text{g L}^{-1}$ ).

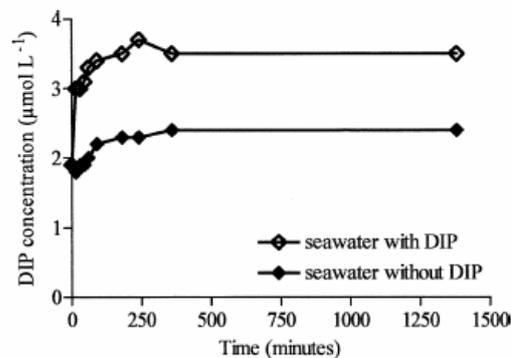


Fig. 8. Kinetics of phosphorus desorption ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) from suspended particles ( $0.732 \text{ g L}^{-1}$ ) during a sudden increase of salinity (jump from salinity 0 to 5) by addition of phosphorus-free saline water and a saline water that initially contained  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  of dissolved inorganic phosphate.

inducing P desorption (Froelich 1988). Desorption of P was not dependent on the initial DIP concentration of saline water within the range of concentrations measured in the Gironde estuary (Fig. 8).

Desorption experiments (Fig. 6) show that particle P release was achieved within a narrow salinity interval (0–3) for low suspended particle concentration and, from salinity 0 to 15, for particle concentrations  $>0.5 \text{ g L}^{-1}$ . The bell-shaped profiles of DIP versus salinity of the Gironde estuary are more regular than the profiles of suspended particles. This suggests that once P is released from particles because of the increasing salinity, it experiences limited resorption because the suspended matter concentration decreases also.

The quantity of DIP released by adding saline water increased with the suspended particle concentration. More P is desorbed from particles when the particle concentration is low (Fig. 7). In other words, some desorbable P remained linked to particles at high suspended matter concentrations. The consequence is that particles of hyperturbid estuaries release rapidly a part of adsorbed P at the boundary between fresh and saline waters. They also release another part downstream, at the boundary between the ETM and less turbid saline waters, often located at salinities  $>15$ . This delayed desorption of bioavailable P in waters where the penetration of light becomes sufficient to support photosynthesis probably plays a major role for primary production in estuarine parts downstream and plumes at sea (Herbland et al. 1998; Coelho et al. 2004).

Phosphorus associated with organic matter fraction represents theoretically a larger source for dissolved P originating from suspended particles than easily desorbable P. Experiments conducted with and without poisoned waters showed identical results of P desorption, which suggests that P was not released from organic matter mineralization within the course of the salt addition (3 h). Organic P follows organic C, which decreases from a mean value of 3.2 wt % in the Garonne River to a fairly constant concentration of 1.5 wt % in the Gironde ETM (Veysy et al. 1998). Organic phosphorus loss must be related to the

Table 4. Quantity of DIP in the Gironde estuarine system. All values are given for each 10-km section in the Gironde estuary. The wet section and water volume for each section are calculated from Jouanneau and Latouche (1981) for an average midtide situation. Salinity and the DIP concentration are deduced from the measures realized in September 2003 and averaged for each section. Total DIP is calculated from the concentration of DIP and from the water volume. Freshwater DIP is deduced from the proportion of freshwater in each section according to the mean salinity. Finally, added DIP is the difference between total DIP and freshwater DIP.

Position (KP)*	Wet section (1,000 m <sup>2</sup> )	Average salinity	Water volume (10 <sup>8</sup> m <sup>3</sup> )	DIP ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Total DIP (10 <sup>3</sup> mol)	Freshwater DIP (10 <sup>3</sup> mol)	Added DIP (10 <sup>3</sup> mol)
0	0	1		1.6			
+10	3	1	0.15	2.71	32	23	9
+20	5	2	0.40	2.8	110	60	50
+30	11	3	0.80	3	232	117	115
+40	21	4	1.60	3	480	227	253
+50	28	6	2.45	3.1	747	325	422
+60	40	12	3.40	2.7	986	357	629
+70	54	17	4.70	2.4	1,199	387	812
+80	85	23	6.95	1.8	1,460	381	1,078
+90	105	29	9.50	1	1,330	261	1,069
+95	90	32	4.88	0.7	414	67	348
			34.8		6,990	2,205	4,785

\* KP, distance in kilometers from the city of Bordeaux.

mineralization of organic matter in the maximum turbidity zone (Bernier and Rao 1994; Abril et al. 2002). The average molar C P ratio of river organic particles was 242. It increased to 266 in the estuary. We deduce that the mineralized part has a C P ratio of 225. This ratio is far above the Redfield ratio of 106, which indicates a continental origin for mineralized organic matter.

The shape of the DIP profile depends on the water residence times of waters and suspended matter. Table 4 presents the volume of water and the quantity of DIP for each 10-km section in the Gironde estuary. The volumes of water are given for an averaged midtide situation. The September 2003 conditions are used for salinities and DIP concentrations as a function of position. The total amount of DIP between Bordeaux and the mouth of the estuary is  $\sim 7 \times 10^6$  mol. Column 7 of Table 4 represents the amount of DIP from direct input of freshwater. Values have been calculated from the proportion of freshwater in each section, with the use of salinity, with a mean concentration of the freshwater end member of  $1.6 \text{ mol L}^{-1}$ . Freshwater DIP represents 30% of total DIP. The difference between total DIP and freshwater DIP (i.e., DIP released from particles [column 8 of Table 4]) corresponds to  $4.8 \times 10^6$  mol. The mean annual discharge of suspended matter of fluvial origin is  $2.5 \times 10^9$  kg (Jouanneau and Latouche 1981). According to our data, it corresponds to an input of  $83 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$  of particulate P (that contains  $33 \mu\text{mol g}^{-1}$  of P). We observed that  $\sim 10 \mu\text{mol g}^{-1}$  of P was lost by the particles between the Garonne River and the saline estuary (i.e.,  $25 \times 10^6 \text{ mol yr}^{-1}$ ). The ratio between added DIP ( $4.8 \times 10^6$  mol) and the annual loss of particulate P represents 0.19 yr, or 69 d. This time can be compared with the residence time of freshwater in the estuary. The volume of freshwater end member is  $1.38 \times 10^9 \text{ m}^3$ . It is supplied during 69 d when the discharge is  $230 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . This value is low compared with the mean annual discharge, but it corresponds to the conditions in summer 2003, consistent with the above calculation. The

match between the budget of DIP, the loss of particulate P, and the water residence time suggests that the dynamics of P in the Gironde estuary is well explained by processes of P release from particles to water, without P uptake. Fluxes of P from the consolidated bottom sediment should be taken into account. However, organic carbon budgets have shown that <10% of organic matter input is mineralized into sediment, whereas 50% is mineralized in the ETM (Etcheber 1986), which suggests that benthic fluxes of DIP must be much lower than P released in the ETM.

P lost by the particles between the Garonne River and the saline estuary originates from the exchangeable fraction and the mineralization of the organic fraction. The experimental study shows that most of the P desorption occurred within the salinity range 0–12. Metabolic carbon release, and therefore metabolic P release, occurs mostly in the ETM (Abril et al. 2002), which is predominantly located within the same salinity range. Mass budget calculations show that this salinity range contains only 30% of added DIP (Table 4), even if it corresponds to the region in which DIP concentrations are maximal. Therefore, most of the added DIP is transferred toward the lower estuary.

One of the major processes of dissolved phosphorus release in pore water of sediment is iron oxide reduction below the oxic layer (Sundby et al. 1992; Fang 2000; Bowes et al. 2003). Anaerobic diagenetic processes, such as denitrification and manganese oxide reduction, occur periodically in the ETM of hyperturbid estuaries like the Gironde estuary (Abril et al. 1999). Ascorbate-extracted Fe shows no variations along the salinity gradient, which suggests that Fe oxide reduction and subsequent dissolved P release from suspended particles does not occur. The ascorbate Fe:P molar ratio of 10 all along the estuary is within the value noted for several oxic marine sediments (Anschutz et al. 1998) and is interpreted as a sorption equilibrium between phosphate and ascorbate-extractable Fe phases. The salinity gradient apparently does not alter this equilibrium.

Particulate P in the ETM is almost uniform, and the different fractions are homogeneous. Homogenization is due to the high residence time of particles, mixing, and low reactivity of most of particulate P. A part of particulate P is, however, reactive and is transferred to the dissolved fraction in the upper part of the salinity gradient in the maximum turbidity zone. Desorption of P and organic matter mineralization are responsible for the bell-shaped profile of DIP versus salinity. Abiotic desorption of most exchangeable P occurs once freshwater particles encounter saline waters. The proportion of P desorbed relative to exchangeable P depends on suspended matter concentration, and not on dissolved P concentration. At high suspended matter concentration, available P remains adsorbed on particles. Therefore, some exchangeable P is available for release downstream of the ETM and probably controls the P limitation of primary production in the Gironde plume (Herbland et al. 1998). The observation of a similar distribution of DIP in other turbid estuaries suggests that the same processes regulate the DIP concentrations. A great part of organic phosphorus is mineralized into the maximum turbidity zone. This process of DIP formation is slower than abiotic desorption but faster than particle residence time within the estuary. Therefore, water in contact with particles is renewed during organic P mineralization, and resulting DIP is diluted into a large volume of water and transferred toward the lower estuary and coastal ocean.

The phosphorus distribution in coastal areas has been used to define the autotrophy/heterotrophy balance, with the LOICZ method (Smith et al. 1991). This method presumes that phosphorus enters solely in reactions of biological uptake by primary production and of release during organic matter mineralization. The determination of carbon balance via phosphorus budget is made with the use of the Redfield ratio of the organic matter (C:P = 106/1). Our results suggest that the LOICZ method cannot be applied directly in turbid estuaries like the Gironde because a large part of phosphorus dynamics is controlled by purely abiotic particle-water exchanges. Actually, the LOICZ modeling procedure applied to DIP concentrations in systems receiving high loads of suspended particulate matter leads to a significant overestimation of net ecosystem production (Gazeau et al. 2005).

### References

- ABRIL, G., H. ETCHEBER, P. LE HIR, P. BASSOULET, B. BOUTIER, AND M. FRANKIGNOULLE. 1999. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1304–1315.
- , M. NOGUEIRA, H. ETCHEBER, G. CABEÇADAS, E. LEMAIRE, AND M. J. BROGUEIRA. 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **54**: 241–262.
- , S. A. RIOU, H. ETCHEBER, M. FRANKIGNOULLE, R. DE WIT, AND J. J. MIDDELBURG. 2000. Transient, tidal time-scale, nitrogen transformations in an estuarine turbidity maximum-fluid mud system (the Gironde, south-west France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **50**: 703–715.
- AMINOT, A., AND F. ANDRIEUX. 1996. Concept and determination of exchangeable phosphate in aquatic sediments. *Water Res.* **30**: 2805–2811.
- ANSCHUTZ, P., K. DEDIEU, F. DESMAZES, AND G. CHAILLOU. 2005. Solid speciation, oxidation state, and reactivity of manganese in marine sediments. *Chem. Geol.* **281**: 265–279.
- , S. ZHONG, B. SUNDBY, A. MUCCI, AND C. GOBEL. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* **43**: 53–64.
- BENITEZ-NELSON, C. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Sci. Rev.* **51**: 109–135.
- BERNER, R. A., AND J.-L. RAO. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary. implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**: 2333–2339.
- , K. C. RUTTENBERG, E. D. INGALL, AND J.-L. RAO. 1993. The natural of phosphorus burial modern marine sediments, p. 365–378. *In* R. Wollast, F. T. Mackenzie, and L. Chou [eds.], *Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*. Springer Verlag, Berlin.
- BOWES, M. J., W. A. HOUSE, AND R. A. HODGKINSON. 2003. Phosphorus dynamics along a river continuum. *Sci. Total Environ.* **313**: 199–212.
- CASTAING, P., AND G. P. ALLEN. 1981. Mechanisms controlling seaward escape of suspended sediment from the Gironde: A macrotidal estuary in France. *Mar. Geol.* **40**: 101–118.
- CHASE, E. M., AND F. L. SAYLES. 1980. Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **11**: 383–391.
- COELHO, J. P., M. R. FLINDT, H. S. JENSEN, A. I. LILLEBO, AND M. A. PARDAL. 2004. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: Relation to eutrophication and annual P-fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **61**: 583–590.
- CONLEY, D. J., W. M. SMITH, J. C. CORNWELL, AND T. R. FISHER. 1995. Transformation of particle-bound phosphorus at the land-sea interface. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **40**: 161–176.
- ETCHEBER, H. 1986. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien: Comportement, bilan, propriétés. *Cas de la Gironde*. *Mem. Inst. Géol. Bassin Aquitain*. 379 p.
- FANG, T. H. 2000. Partitioning and behaviour of different forms of phosphorus in the Tanshui estuary and one of its tributaries, northern Taiwan. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **50**: 689–701.
- FORSGRÉN, G., M. JANSSON, AND P. NILSSON. 1996. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **43**: 259–268.
- FOX, L. E., S. L. SAGER, AND S. C. WOFSEY. 1985. Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. *Limnol. Oceanogr.* **30**: 826–832.
- , AND ———. 1986. The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**: 783–794.
- FRÖLICH, P. N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.* **33**: 649–668.
- , M. L. BENDER, N. A. LUEDTKE, G. R. HEATH, AND T. DE VRIES. 1982. The marine phosphorus cycle. *Am. J. Sci.* **282**: 474–511.
- GARDOLINSKI, P. C., P. J. WORSFOLD, AND I. D. MCKELVIE. 2004. Seawater induced release and transformation of organic and inorganic phosphorus from river sediments. *Wat. Res.* **38**: 688–692.

- GAZEAU, F., AND OTHERS. 2005. Net ecosystem metabolism in a micro-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark): Evaluation of methods. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **301**: 23–41.
- GLEYZES, C., S. TELLIER, AND M. ASTRUC. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends Anal. Chem.* **21**: 451–467.
- HERBLAND, A., D. DELMAS, P. LABORDE, B. SAUTOUR, AND F. ARTIGAS. 1998. Phytoplankton spring bloom of the Gironde plume waters in the Bay of Biscay: Early phosphorus limitation and food-web consequences. *Oceanol. Acta* **21**: 279–291.
- HUANIN, W., B. J. PRESLEY, AND D. J. VELINSKY. 1997. Distribution and sources of phosphorus in tidal river sediments in the Washington, DC, area. *Environ. Geol.* **30**: 224–228.
- IRIGOIEN, X., AND J. CASTEL. 1997. Light limitation and chlorophyll distribution in a highly turbid estuary: The Gironde (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **44**: 507–517.
- JOUANNEAU, J. M., AND C. LATOUCHE. 1981. The Gironde estuary. In H. Fuchtbauer [ed.], *Sedimentology*, v. 10. Stuttgart.
- KAUL, L. W., AND P. N. FROELICH. 1984. Modelling estuarine nutrient geochemistry in a sample system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**: 1417–1433.
- LILLEBO, A. I., J. M. NETO, M. R. FLINDT, J. C. MARQUES, AND M. A. PARDAL. 2004. Phosphorus dynamics in a temperate intertidal estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **61**: 101–109.
- LORING, D. H., AND R. T. T. RANTALA. 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediment and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* **32**: 235–283.
- LUCOTTE, M., AND B. D'ANGLEJAN. 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chem. Geol.* **48**: 257–264.
- MAHER, W. A., AND A. DE VRIES. 1994. The release of phosphorus from oxygenated estuarine sediments. *Chem. Geol.* **112**: 91–104.
- MURPHY, J., AND J. P. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **27**: 31–36.
- PARRA, M., P. CASTAING, J. M. JOUANNEAU, F. GROUSSET, AND C. LATOUCHE. 1999. Nd-Sr isotopic composition of present day sediments from the Gironde estuary and its draining basins and West-Gironde mud patch (SW France). *Cont. Shelf Res.* **19**: 135–150.
- RUTTENBERG, K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37**: 1460–1482.
- SMITH, S. V., J. T. HOLLIBAUGH, S. J. DOLLAR, AND S. VINK. 1991. Tomales Bay metabolism: C-N-P stoichiometry and ecosystem heterotrophy at the land sea interface. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **33**: 223–257.
- SOTTOLICHO, A., AND P. CASTAING. 1999. A synthesis on seasonal dynamics of highly-concentrated structures in the Gironde estuary. *Earth Planet. Sci.* **329**: 795–800.
- SUNDBY, B., C. GOBEIL, N. SIVERBERG, AND A. MUCCI. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37**: 1129–1145.
- SUZUMURA, M., S. UEDA, AND E. SUMI. 2000. Control of phosphate concentration through sorption and desorption processes in groundwater and seawater mixing at sandy beaches in Tokyo Bay, Japan. *J. Oceanogr.* **56**: 667–673.
- TIYAPONGPAITANA, W., P. PONGSAKUL, J. SHIOWATANA, AND D. NACAPRICHIA. 2004. Sequential extraction of phosphorus in soil and sediment using a continuous-flow system. *Talanta* **62**: 765–771.
- VEYSSY, E., H. ETCHEBER, R. G. LIN, P. BUAT MENARD, AND E. MANEUX. 1998. Seasonal variation and origin of particulate organic carbon in the lower Garonne River at La Réole (France). *Hydrobiologia* **391**: 113–126.

Received: 24 January 2006  
 Accepted: 22 September 2006  
 Amended: 16 October 2006



---

**MISSIONS SCIENTIFIQUES**

---

- Sept. 2007*    **Mission PNEC-Bentidal-Meso (9 jours):** étude géochimique et microbiologique d'une zone intertidale et subtidale du Bassin d'Arcachon, ville de Cassy, France. Projet soutenu par le PNEC "Modes de fonctionnement des systèmes semi-fermés du littoral atlantique".
- Fév. 2007*    **Campagne CARBAMA (21 jours, Obidos-Macapa):** étude géochimique (dynamique des sels nutritifs) et du cycle du carbone (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, DIC, DOC, POC, Chloro-a, Lipides, d<sup>13</sup>C) du système hydrique amazonien (Brésil).
- Juin 2006*    **Campagne FORCLIM-PECH1 (5 jours):** étude géochimique et écologique de turbidites récentes et de la colonne d'eau dans le Canyon de Capbreton, (France) Projet soutenu par l'ANR Forclim. "Côte de la Manche"
- Mai 2006*    **Mission PNEC-Bentidal-Meso (7 jours):** étude géochimique et microbiologique d'une zone intertidale et subtidale du Bassin d'Arcachon, ville de Cassy, France. Projet soutenu par le PNEC "Modes de fonctionnement des systèmes semi-fermés du littoral atlantique".
- Sept. 2005*    **Mission Bentidal-Meso (3 jours) :** étude géochimique d'une zone intertidale d'une plage sableuse. Plage de Wimereux, France. Projet du PNEC "Modes de fonctionnement des systèmes semi-fermés du littoral atlantique".
- Août 2005*    **Campagne FORAMPROX 3 (6 jours):** étude géochimique et écologique de turbidites récentes dans le Canyon de Capbreton (France) Projet soutenu par le PNEC, Programme National "Environnement Côtier" ART-1. "Côte de la Manche"
- Mars 2005*    **Mission PNEC-Bentidal-Meso (8 jours):** étude géochimique et microbiologique d'une zone intertidale et subtidale du Bassin d'Arcachon, ville de Cassy, France. Projet soutenu par le PNEC "Modes de fonctionnement des systèmes semi-fermés du littoral atlantique".
- Mai 2004*    **Campagne FORAMPROX 2 (4 jours):** étude géochimique et écologique de turbidites récentes dans le Canyon de Capbreton (France) Projet soutenu par le PNEC, Programme National "Environnement Côtier" ART-1. "Côte de la Manche"

- Sept. 2003*     **Campagne GIROX 4B (3 jours):** étude géochimique (dynamique des sels nutritifs, métaux traces), échantillonnage en continu sur l'estuaire de la Gironde. "Côte d'Aquitaine"
- Juill. 2003*     **Campagne PICABIA - SEDICAR (11jours):** Carottages, paléoclimatologie, Bordeaux-Lisbonne-Canaries, et **Université flottante** à bord du Marion Dufresne, IPEV.

## COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

---

- G. Abril, M-P. Bonnet, L.F. Artigas, T. Meziane, L.R. Takiyama, M.F. Landim de Souza, J. **Deborde**, F. Guérin, F. Mathieu, P. Moreira-Turcq, J-M. Martinez, C. Nérot, M.A. Macêdo Silva and P. Seyler. Biogeochemistry of carbon and atmospheric exchanges in Amazon River and Estuary: Preliminary results of CARBAMA-1 Cruise (Jan/Feb 2007). ECOLAB Conference, August 2007, Macapà, Brazil.
- Deborde J.**, Anschutz P. et Abril G. 2007. Processus biogéochimiques des zones intertidales des systèmes lagunaires : Lagune d'Arcachon (SW France). Journées thésards 2007, 15-16 mars 2007. Station Marine d'Arcachon.
- Deborde J.**, Anschutz P., Commarieu MV, Lacroart P. et Abril G. 2006. Echanges sédiments-eau à marée basse dans le Bassin d'Arcachon. Séminaire "Journée autour du Bassin d'Arcachon" 13 décembre 2006. Station Marine d'Arcachon.
- Anschutz P., **Deborde J.**, Chaillou G., Commarieu M-V, Abril G. 2006. La dynamique des sels nutritifs en système estuarien turbide: exemple de l'estuaire de la Gironde (France). Séminaire "Rencontres autour de l'estuaire" 3 novembre 2006. CEMAGREF, Bordeaux-Cestas (France).
- P. Anschutz, J. **Deborde**, G. Abril, P. Lacroart. 2006. Echanges dissous entre l'eau et le sédiment durant un cycle de marée et un cycle saisonnier sur l'estran du Bassin d'Arcachon. Colloque PNEC, juin 2006, Nantes (France).
- Deborde J.**, Anschutz P., Lacroart P. 2006. Processus biogéochimiques benthiques des zones intertidales : systèmes lagunaires et plages sableuses. 5<sup>ème</sup> Journée de l'Ecole Doctorale SVGSE, 7 avril 2006, Université Bordeaux 1, Talence (France).

- Deborde J.**, Anschutz P., Lecroart P. 2006. Processus biogéochimiques benthiques des zones intertidales : systèmes lagunaires et plages sableuses. Journées thésards 2006, Université Bordeaux 1, Talence (France).
- Deborde J.**, Anschutz P., Chaillou G., Commariou M-V, Abril G. 2005. La dynamique du Phosphore en système estuarien turbide: exemple de l'estuaire de la Gironde (France). Séminaire "Rencontres autour de l'estuaire" 18 octobre 2005. EPOC, Université Bordeaux1, Talence (France).
- Deborde J.**, Anschutz P., Abril G., Chaillou G., Commariou M-V, 2005. Dynamics of phosphorus in the turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France). ASLO summer 2005meeting, June 19-24, 2005, Santiago de Compostela (Spain).
- Commariou M.V., Abril G., Anschutz P. Guerin F., **Deborde J.**, 2005. Seasonal variability of oxygen and p CO<sub>2</sub> in the Garonne and Dordogne tidal rivers, at the entrance of the Gironde estuarine turbidity maximum (SW France). ASLO summer 2005meeting, June 19-24, 2005, Santiago de Compostela (Spain).

## POSTERS

---

- Deborde J.**, Abril G, Canton M., Guérin F., Poirier D., Boucher G., Thouzeau G., Marty D., Anschutz P. 2007. Methane sources, sinks, and atmospheric fluxes in a temperate tidal lagoon. IMBER/LOICZ Continental Margins Open Science Conference, 17-21 September 2007, Shanghai, China.
- Deborde J.**, Abril G., Mouret A., Anschutz P., 2007. Impacts of eelgrass meadow dynamics on phosphorus and iron cycling in temperate lagoon systems. Gordon Research Conference 2007, 5-10 August, 2007, Tilton School, New Hampshire, USA.
- Mouret A., Chaillou G., **Deborde J.**, Anschutz P. 2007. Oxygen and organic carbon fluxes in sediments of the Bay of Biscay. Gordon Research Conference 2007, 5-10 August, 2007, Tilton, New Hampshire, USA.
- Mouret A., Anschutz P., Chaillou G., C. Hyacinthe, **Deborde J.**, Lecroart P., Jorissen F., Schmidt S., Jouanneau J.-M. 2007. Early diagenesis of manganese and the sediment accumulation rate. EGU General Assembly 2007, 15-20 April, 2007, Vienna, Austria.

- Deborde J.**, Mouret A., Abril G., Anschutz P., Jézéquel D., Bachelet G. 2007. Impact of *Zostera noltii* meadow dynamics on iron and phosphorus cycling in a tidal mudflat. EGU General Assembly 2007, 15-20 April, 2007, Vienna, Austria.
- Deborde J.**, Carasco A., Abril G., Commarieu M-V et Anschutz P., 2006. Effet d'un herbier de *Zostera noltii* sur les processus biogéochimiques d'un platier intertidal du Bassin d'Arcachon (France). Colloque PNEC, juin 2006, Nantes (France).
- P. Anschutz, J. **Deborde**, G. Abril, P. Lecroart, F. Guerin, L. Denis, M. Rauch, G. Boucher, A. Migné, D. Davoult, N. Spilmont. 2006. Processus biogéochimiques benthiques dans les sédiments intertidaux perméables. Colloque PNEC, juin 2006, Nantes (France).
- Deborde J.**, Anschutz P. Carasco A., Commarieu M-V., and Abril G. 2006. Sediment-Water Column Exchanges during a Tidal Cycle in a Macrotidal Lagoon: The Arcachon Bay (SW-France). The 2006 Ocean Sciences Meeting (ASLO/AGU), February 20-24, 2006, Honolulu, Hawaii (USA).
- Anschutz P., **Deborde J.**, Abril G., Deflandre B., Chaillou G., Sundby B., 2005. Sediment-water column exchanges at low tide in the Arcachon Lagoon (SW France). ASLO summer 2005meeting, June 19-24, 2005, Santiago de Compostela (Spain).
- Deborde J.**, Anschutz P., Abril G., 2004. Dynamics of phosphorus in the turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France). 38<sup>th</sup> ECSA Symposium co-organised by the Seine-Aval Programme, 13-17<sup>th</sup> September 2004, Rouen (France).

## COLLABORATIONS / PUBLICATIONS

---

- Deborde J.**, Abril G, Guérin F., Poirier D., Boucher G., Thouzeau G., Marty D., and Anschutz P. 2007. Methane sources, sinks, and atmospheric fluxes in a temperate tidal lagoon. *In Preparation*
- Deborde J.**, Abril G, Mouret A., Jézéquel D, Thouzeau G., Clavier J., Bachelet G., Anschutz P. 2007. Impacts of seasonal dynamics of a *Zostera noltii* meadow on iron and phosphorus cycling in a tidal mudflat (Arcachon Bay, France). *Accepted in Marine Ecology Progress Series*.

**Deborde J.**, Anschutz P., Auby I., Glé C., Commarieu M-V, Maurer D., Lecroart P., Abril G. 2007. Role of the tidal pumping on nutrient cycling in a temperate lagoon (Arcachon Bay, France). *Accepted in Marine Chemistry*

Mouret A., Anschutz P., Chaillou G., **Deborde J.**, Lecroart P., Jorissen F., Schmidt S., Jouanneau J-M. 2007. Early diagenesis of manganese and the sediment accumulation rate. *Submitted*

**Deborde J.**, Anschutz P., Chaillou G., Etcheber H., Commarieu M-V, Lecroart P., and Abril G. 2007. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France). *Limnology and Oceanography* 52(2), 862-872.

Commarieu M-V., Abril G., Anschutz P., **Deborde J.**, Chaillou G., and Echeber H. 2006. In vitro simulation of oxic/suboxic diagenesis in an estuarine fluid mud submitted to redox oscillations. *In preparation*

## **EXPERIENCE DE JOURNAL REVIEWER**

---

Reviewer pour *Journal of Environmental Management* (depuis Septembre 2007).

